

文章编号:0253-4339(2013)02-0066-04

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2013.02.066

以甘油作为保护剂的猪肾热物性参数实验研究

安娜¹ 诸凯¹ 王雅博² 王艳娇¹

(1 天津商业大学天津市制冷技术重点实验室 天津 300134; 2 天津大学环境科学与工程学院 天津 300072)

摘要 以活体猪肾低温保存为目的而进行的生物传热实验研究,利用差示扫描量热仪实验研究了-80℃~20℃之间不同甘油浓度对猪肾脏冰点、潜热、表观比热的影响;利用热常数分析仪获得了-40℃~20℃区间不同甘油质量分数对导热系数影响。实验发现:随甘油质量分数的增加,融化温度区向低温方向偏移,冰点逐渐降低,且潜热值逐渐减小。表观比热值的变化趋势大体分为三个阶段,相变前,随甘油含量的增加,表观比热值逐渐增大;在相变区,随甘油含量的增加,表观比热值显著减小;相变后,随着甘油含量的增加,表观比热值变小。而且随着甘油含量的增加,导热系数逐渐变小。通过分析研究各区间热特性参数变化的原因,可为冰温保存肾器官提供理论依据。

关键词 甘油;猪肾脏;热物性参数;DSC

中图分类号:R318.1; TB61⁺1

文献标识码:A

Experimental Study on Thermal Properties of Porcine Kidney added Glycerol as Cryoprotective Agent

An Na Zhu Kai Wang Yabo Wang Yanjiao

(1. Tianjin University of Commerce, Tianjin Key Laboratory of Refrigeration, Tianjin, 300134, China; 2. School of Environmental Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

Abstract In order to preserve porcine kidney at cryobiological relevant temperatures, the effects of different concentrations of glycerol on the freezing point, apparent specific heat, the latent heat of porcine kidney were investigated between -80 ~ 20℃ by using Differential Scanning Calorimeter (DSC). Thermal constant Analyzer (Hot Disk) was used to measure the thermal conductivity of porcine kidney in varying mass fraction of glycerol. Results show that as the mass fraction of glycerol increases, the thawing phase transition range of porcine kidney shift to the lower temperature range, the freezing point and the apparent latent heat both decrease. The change of apparent specific heat can be divided into three phases. Before the phase change, apparent specific heat increase with the increases of mass fraction of glycerol; in phase - change region, apparent specific heat is significantly reduced as the mass fraction of glycerol increases; and after the phase change, apparent specific heat are lower for higher glycerol mass fraction. And the thermal conductivity goes down as glycerol mass fraction increases. The thermal characteristics can provide theoretical basis for organ cryopreservation.

Keywords glycerol; porcine kidney; thermal properties; DSC

近年来,冰温保存研究引起了众多学者的关注^[1-3]。由于大器官(移植)保存的特殊性,贯用的低温保存方法无法适宜。将器官置于零度范围并使保存时间尽量延长,是课题的研究目的,其中与保存手段密切相关的生物热参数的研究,就显得非常重要。研究表明复杂生物组织在结冰点间的温度区域内可以使细胞活性降低而不致遭到破坏^[4]。甘油作为一种渗透性保护剂,能够使结晶过程延缓,抑制冷冻过程,缓解冷却过程中出现的渗透压效应等,可能使冷冻保护剂对生物组织的热物性产生影响。与此同时

传热模型建立的准确性也依赖于热物性参数的正确获取。与复杂生物组织相变直接相关的热物性参数主要是导热率和比热容。目前,胡^[4]、鲁^[5]以及杨^[6]测得了单一生物组织的冰点、相变潜热、比热以及导热等特性参数,但甘油的加入对生物组织物性参数的影响还不明确。

以猪肾脏组织为研究对象,采用DSC对添加低温保护剂(甘油)后对猪肾组织的冰点、比热、导热、相变潜热等四个参数进行检测,通过分析研究,为数值模拟计算肾脏三维温度场提供物性参数。

基金项目:国家自然科学基金(51076117)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51076117).)

收稿日期:2012年6月6日

1 实验研究

1.1 实验材料

新鲜猪肾,将猪肾分别切成大、小块组织,分别浸泡在甘油(分析纯)质量分数为0%、10%、20%、30%、40%、50%六组磷酸盐缓冲液中待用,放入4℃冰箱中密封保存待用,24h浸泡保证了甘油充分扩散到组织中。

1.2 实验设备

选用TA-Q1000型差示扫描量热仪(美国TA公司),该设备用高纯钢对仪器进行温度校准,用标准材料蓝宝石校准出热容。FA114型电子分析天平(上海海康电子仪器厂,精度0.1mg),Hot Disk TPS2500S型热常数分析仪(瑞典凯戈纳斯有限公司,精度±3%),H-TH-1BT程式恒温恒湿实验箱(上海千塔机电科技有限公司)。

1.3 实验方法

1)取出质量为9~14mg的小块肾组织,用铝坩锅压封后用于DSC实验,记录样品在不同过程中热流曲线,将实验过程分为两组:

“不预核处理”组和“预核处理”(过冷和再加热到冰点)组,以40%甘油浓度为例,温度程序为:

5℃/min → -90℃ → 5℃/min → 25℃

“预核”:

5℃/min → -30℃ → 5℃/min → -20℃ → 恒温3min → 5℃/min → -90℃ → 5℃/min → 25℃

2)取出待用大块肾组织,滤纸吸去表面多余溶液,将样品置于恒温箱中,用于热常数分析实验,记录样品在不同温度下的导热值。

2 结果与分析

2.1 预核和不预核过程的DSC曲线

降温时,溶液只有先过冷到其平衡冻结点以下的某个温度,溶液中的水才开始冻结,溶液的平衡冻结点与成核温度之差称为溶液冻结的过冷度。预先成核过程是指先经历过冷然后再加热到冰的融化点温度^[8],在此温度下恒温3min,能保证有少量冰核的存在,经历此过程后排除了样品的过冷影响。选用5℃/min的升降温速率,可认为系统经历准平衡变化过程^[9]。“预核”和慢速将保证实验在降温过程中冰晶可以有足够的时间充分生长,有最大化的结晶过程^[10]。

图1和图2为甘油质量分数为40%时肾组织分别经历“预核过程”和“不预核过程”相变的DSC热

分析图。由于受样品量和升、降温速率的影响,放热峰和吸热峰都有一定的宽度,融化并不是冻结的逆过程,融化峰形变宽,其融化潜热与冻结潜热相当。图1、2中组织的冻结相变温度分别为-30.59℃、-30.79℃,融化相变温度分别为-18.01℃、-19.30℃。研究显示不预核过程中水的结晶温度和冰的融化温度略低于预核过程的。

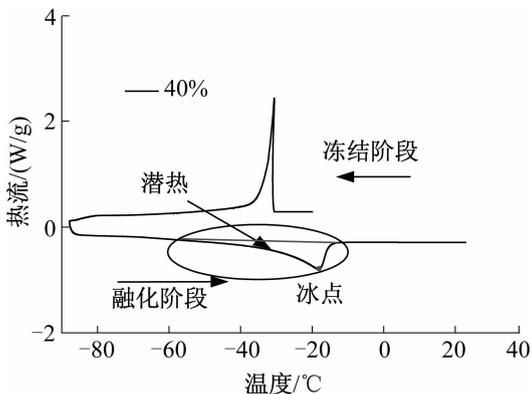


图1 预核过程的DSC曲线

Fig. 1 DSC thermogram with pre-nucleation

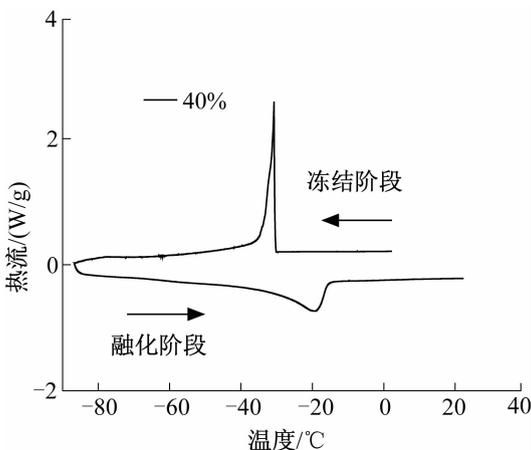


图2 不预核过程的DSC曲线

Fig. 2 DSC thermogram without pre-nucleation

2.2 不同甘油质量分数对冰点和潜热的影响

不同甘油质量分数的融化相变温度和潜热的DSC数据如表1所示,将升温过程^[7]相变前后基线的切线与吸热峰所围成的面积确定为融化潜热,将相变峰温确定为冰点。随着甘油渗透到肾组织及细胞,融化温度区向低温方向偏移,且峰值逐渐变小。猪肾组织的融化相变区从-3.15~-0.22℃偏移至-37.70~-19.80℃。猪肾组织的冰点由最初的-0.53℃(0%)降低到-26.79℃(50%),融化潜热从265.37J/g(0%)降低到82.80J/g(50%)。其主要原因是甘油水合性质中的官能团(羟基)与水之间以氢键的形式键合,成为不冻水,使得溶液变

得粘稠,从而使水溶液中受扩散制约的冰晶生长过程变缓;其次随着甘油质量分数的增加,占据了本该参与相变的纯水的份额,使冻结融化过程中可冻结融化的水含量减小,其次甘油的添加降低了融化所需能量,改善了肾组织的传热条件,这些共同导致了融化潜热的降低。

表1 不同甘油质量分数的融化相变温度和融化潜热

Tab. 1 The thawing phase transition temperature and latent heat of porcine kidney with different glycerol mass fraction

甘油质量 分数/%	融化相变温度/°C			融化潜热/ (J/g)
	起始	峰温(冰点)	终温	
0	-3.15	-0.53	-0.22	265.37
10	-9.17	-3.26	-1.43	168.56
20	-17.96	-10.17	-3.72	113.54
30	-21.01	-12.62	-5.72	103.62
40	-27.34	-18.01	-11.60	92.71
50	-37.70	-26.79	-19.80	82.80

2.3 不同甘油质量分数对表观比热值的影响

通过 DSC 分析软件可获取 -80 ~ 20°C 之间的温度区间的表观比热值。图 3 是甘油质量分数为 10% ~ 50% 的肾组织表观比热随温度变化的曲线。图 3 中,当甘油质量分数一定时,由于不同浓度肾组织的冰点不同,在低温区(-80°C ~ 冰点),随着温度的升高,肾组织的表观比热值逐渐增大。在融化相变区,随温度升高,组织中的冰晶吸热融化成液态水,表观比热值随相变吸热量的增大而显著增大,相变的结束(0°C ~ 20°C),吸热值逐渐减小,表观比热值也显著减小,逐渐向液态值靠近。相变结束后,冰晶完全转变成液态水,升温也不在受融化潜热的影响,随着温度升高,表观比热值变化不大。

图 4 中融化相变区表观比热值从 46.28 J/(g·°C)(0%)减小到 6.22 J/(g·°C)(50%),这时主要取决于融化潜热的大小。由于甘油的加入,官能团羟基与水形成氢键转化为结合水,使参与融化相变的自由水含量减少,从而使融化潜热随甘油含量的增加向低温区下降。相变前,图中显示出甘油质量分数为 0%、10%、20% 的表观比热值较接近于水在相应温度下的,30%、40% 和 50% 则显示出较高的表观比热值,这与甘油含量越少,可冻结水率越多,而使表观比热值在相同温度下越接近于水的表观比热值^[11]道理是一致的。相变后,随着甘油含量的增加,相同温度下的表观比热值变小,主要是由于水比热值(4.2 J/(g·°C))和甘油比热值(2.4 J/(g·°C))的差异有关,

但温度对表观比热的影响不大。

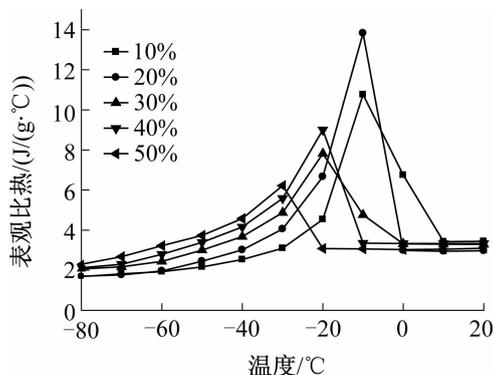


图3 不同甘油质量分数肾组织的表观比热值
Fig. 3 Apparent specific heat of porcine kidney with different glycerol mass fraction

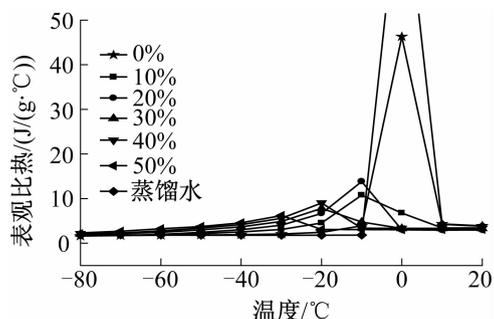


图4 不同甘油质量分数及蒸馏水表观比热值
Fig. 4 Apparent specific heat of porcine kidney and distilled water with different glycerol mass fraction

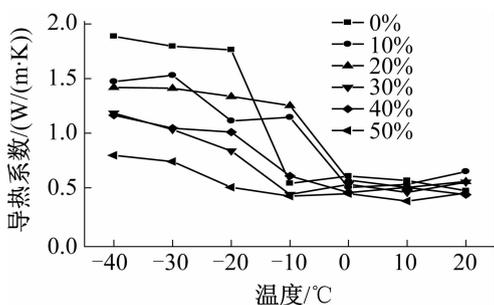


图5 不同甘油质量分数的导热值
Fig. 5 Thermal conductivity of porcine kidney with different glycerol mass fraction

2.4 不同甘油质量分数对导热系数的影响

利用热常数仪分析软件,读取了 -40°C ~ 20°C 之间温度区间的导热系数,图 5 显示了不同甘油质量分数的导热值。当甘油质量分数一定时,肾组织的导热系数随温度的降低而升高,主要是溶液系统中结晶水比热随温度减小而不断增大的缘故。随甘油含量的增加使得曲线下移,这是由于甘油的导热系数低和不冻结水含量的增加造成的。图中导热系数在融化相变区显著增大,由实验数据可以推断水结冰的过程将

会增加导热值,这也与冰的导热系数是水的4倍相一致^[5]。实验所得数据和已有的兔肾、牛肾皮质数据^[12]比较数量级一致。

3 结论

1)通过测量“预核”和“不预核”两种不同程序的肾组织相变的热流曲线,得到不预核过程组织的融化温度略低于预核过程的结论,组织经历“预核”过程后,数据的稳定性要优于“不预核”过程。

2)分析了“预核”过程中,不同甘油浓度时冰点和潜热变化的原因,随着甘油浓度的增加,融化温度区向低温方向偏移,冰点逐渐降低,潜热逐渐减小。

3)分析了 $-80^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 温度区间内表观比热值变化的趋势,即当甘油质量分数一定时,相变前,随着温度的升高,组织的表观比热值逐渐增大;相变时,表观比热随温度增加显著增大;相变后,表观比热基本不随温度变化。相变前,组织的表观比热值随甘油量的增加而增大;相变时,随着相变潜热的降低,组织的表观比热值随甘油量的增加而减小;相变后,随甘油量的增加,相同温度下的表观比热值减小。

4)分析了 $-40^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 温度区间内不同甘油质量分数对导热系数的影响,得到了当质量分数一定时,导热系数随温度的降低而升高,随甘油质量分数的增加,导热系数逐渐减小的变化规律。

参考文献

[1] Soltys K, Batta A, Koneru B. Successful nonfreezing, subzero preservation of rat liver with 2,3-butenediol and type I antifreeze protein[J]. J Surg Res, 2001, 96(1):30-34.

[2] Matsuda H, Yagi T, Matsuoka J, et al. Subzero Nonfreezing Storage of Isolated Rat Hepatocytes in University of Wisconsin Solution[J]. Transplantation, 1999, 67(1):186-191.

[3] Yoichi Matsui, Tu Wei, Masaki Kaibori, et al. A Novel Conception for Liver Preservation at a Temperature Just Above Freezing Point[J]. Journal of Surgical Research, 1999, 81(2):216-223.

[4] 胡银平,童明伟,严嘉,等. 离体生物组织相变潜热的DSC测试[J]. 重庆大学学报, 2006, 29(11):62-65. (Hu Yinping, Tong Mingwei, Yan Jia, et al. Measurement for latent heat of tissues in vitro with DSC [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2006, 29(11):62-65.)

[5] 鲁长新,赵思明,熊善柏. 鲢鱼肉相变区间的热特性研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6):39-43. (Lu Changxin, Zhao Siming, Xiong Shanbo. Thermophysical properties of

silver carp meat during phase transition[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(6):39-43.)

[6] 诸凯,杨爱,王雅博,等. 肾脏冰温保存冷灌注过程中的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(4):644-646. (Zhu Kai, Yang Ai, Wang Yabo, et al. Experimental study on cold irrigation in kidney ice-temperature preservation [J]. Journal of engineering thermophysics, 2010, 31(4):644-646.)

[7] J H Choi, J C Bischof. A quantitative analysis of the thermal properties of porcine liver with glycerol at subzero and cryogenic temperatures[J]. Cryobiology, 2008, 57(2):79-83.

[8] 高才,周国燕,胥义,等. 乙二醇和丙三醇水溶液冻结特性的研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(2):123-128. (Gao Cai, Zhou Guoyan, Xu Yi, et al. Freezing Properties of EG and glycerol aqueous solutions Studied by DSC [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(2):123-128.)

[9] M L Shepard, C S Goldston, F H Cocks. The $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ -glycerol phase diagram and its application in cryobiology[J]. Cryobiology, 1976, 13(1):9-23.

[10] P Boutron. Comparison with the theory of kinetics and extent of ice crystallization and of the glass-forming tendency in aqueous cryoprotective solutions[J]. Cryobiology, 1986, 23(1):88-102.

[11] W B Bald, J Fraser. Cryogenic surgery[R]. Reports on Progress in Physics 1982, 45(1):1381-1434.

[12] H Zhang, S Cheng, L He, et al. Determination of thermal conductivity of biomaterials in the temperature range 233 - 313 K using a tiny detector made of a self-heated thermistor [J]. Cell Preservation Technology, 2002, 1(2):141-147.

通信作者简介

诸凯,男(1956-),教授,天津商业大学天津市制冷技术重点实验室,13821513433, E-mail: zhukai210@tju.edu.cn。研究方向:传热传质过程机理的研究、生物传热、高热流密度器件冷却技术的研究。现在进行的研究项目有:国家自然科学基金项目——冰温应用于复杂生物组织保存的热质传递机理探索研究。

About the corresponding author

Zhu Kai (1956-), male, Ph. D./lecturer, Tianjin University of Commerce, Tianjin Key Laboratory of Refrigeration, 13821513433, E-mail: zhukai210@tju.edu.cn. Research fields: mechanism research for heat and mass transfer, research for biological heat transfer, technology research for cooling high heat flux device. The author takes on project supported by the Natural Science Foundation of China; The heat and mass transfer research of mechanism for complex bio-tissue preserved at subzero nonfreezing temperature.