

文章编号:1673-1689(2006)06-0093-04

## 凉粉草胶稀溶液的性质

冯涛, 顾正彪\*, 金征宇

(江南大学 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036)

**摘要:**研究了凉粉草胶多糖在 20~40 °C 之间特性粘度对温度的敏感性, 计算得其稀溶液的临界线团交叠值  $C^*[\eta]$  平均为 1.13, 半稀释区斜率  $b$  为 0.8~1.2, 与其他多糖进行了比较。结果表明: 凉粉草胶多糖的特性粘度在所测温度区域内的变化不敏感; 凉粉草胶多糖在水溶液中, 分子链构象可能为刚性杆状结构。

**关键词:**凉粉草胶多糖; 临界线团交叠值; 特性粘度

**中图分类号:**TS 236.9

**文献标识码:**A

### Study of Solution Properties of *Mesona blumes* Gum's Dilute Domain

FENG Tao, GU Zheng-biao, JIN Zheng-yu

(Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

**Abstract:** The effect of temperature (20~40 °C) on the *Mesona Blumes* gum intrinsic viscosity was investigated, the critical coil overlap of its dilute domain was calculated as 1.13, and the slope of its semi-dilute domain was between 0.8~1.2, through comparing these results with other polysaccharides. The result showed that, it was concluded that the intrinsic viscosity of MBG was not sensitive to the temperature changes and the conformation of MBG's molecular chain in its water solution was probably rigid rod-like structure.

**Key words:** *Mesona blumes* gum; critical coil overlap; intrinsic viscosity

凉粉草 (*Mesona blume*) 又名仙人草、仙草、仙人冻、蕹草, 为唇形科仙草属一年生草本植物, 目前中国有 3 种, 分别为 *M. chinensis* Benth, *M. parviflora* (Benth) Brea, *M. procumbens* Hemsl, 分布于我国的广东、福建、广西、江西、海南、浙江、台湾和云南等地区, 其他国家如印度、印度尼西亚、马来西亚也有分布<sup>[1]</sup>。

凉粉草胶 (*Mesona blume* Gum, 以下简称 MBG) 是凉粉草中含有的一种具有凝胶性的多糖。将凉粉草用水煎熬数小时, 过滤, 取它们的胶质, 加入适量的淀粉再煮熟, 待冷却之后, 则结成黑褐色半透明的糕状。这就是人们俗称的凉粉, 深受广

东、广西、福建、台湾等地区人们的喜爱<sup>[2]</sup>。

多糖胶的无限稀溶液可以看作这样一个系统, 在这个系统中每个多糖线团之间彼此相距很远, 可以作互相不受干扰的自由运动<sup>[3-5]</sup>。这种多糖胶溶液的流变特性可以看作单个高分子的溶液性质的总和。在无限稀的溶液内, 不同高分子之间在流变学行为上的差别本质上来源于这些高分子在溶液中的水合动力学体积的差异, 反过来, 这又与溶液中高分子链的大小 (伸展或收缩) 和构象 (柔性线团或刚性杆状) 高度相关<sup>[3]</sup>。

为了评价单个高分子对整个溶液流变学性质的作用, 测定该高分子溶液的上述参数值, 一般要

收稿日期: 2005-11-21; 修回日期: 2006-04-17.

作者简介: 冯涛 (1978-), 男, 湖北松滋人, 食品科学与工程博士研究生; \* 为通讯作者.

选取稀溶液作为研究对象<sup>[3-5]</sup>。至今,在无限稀的溶液中,对凉粉草胶溶液性质的研究还较少见。本研究的目的在于计算凉粉草胶溶液在不同温度下的线团交叠值,并推测其在稀溶液或半稀溶液中可能的分子构象。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

乌氏粘度计(NO.36,毛细管内径0.6~0.7 mm,粘度计常数0.011 23 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>),上海亚太技术玻璃公司制造;凉粉草胶,购自福建。

### 1.2 4个参数的定义

在 高 分 子 溶 液 中,一 般 用 以 下 参 数 对 高 分 子 的 分 子 构 象 进 行 预 测:

$C^*$  为 临 界 交 叠 浓 度,是 高 分 子 溶 液 从 无 限 稀 逐 渐 增 加 到 相 互 碰 撞 的 状 态 出 现 时 高 分 子 溶 液 的 质 量 浓 度,是 溶 液 稀 释 区 到 半 稀 释 区 的 转 折 点;

$C[\eta]$  为 线 团 交 叠 参 数,是 高 分 子 在 溶 液 中 所 占 据 空 间 的 程 度;

$C^*[\eta]$  为 临 界 线 团 交 叠 值,表 示 多 糖 分 子 链 刚 好 发 生 缠 绕 时 对 应 的  $C[\eta]$ ,一 般 多 糖 分 子 链 在 溶 液 中 呈 柔 性 构 象 时,刚 好 发 生 缠 绕 时 对 应 的  $C[\eta]$  近 似 等 于 4;

$\eta_{sp} = aC^b$ ,指 数  $b$  定 义 为 稀 释 区 与 半 稀 释 区 高 分 子 溶 液 的 比 粘 度 对 浓 度 的 双 对 数 曲 线 线 性 回 归 的 斜 率,其 大 小 可 以 衡 量 高 分 子 在 溶 液 中 构 象 的 刚 柔 性。

### 1.3 不同温度下凉粉草胶溶液的线团交叠值测定及分子链构象的推测

将一定质量的凉粉草胶溶于去离子水中,以乌氏粘度计在 20、30 °C 及 40 °C 下测其比粘度,结果如图 1~3 所示。凉粉草胶溶液的比粘度随浓度上升而上升,且图形上有两个斜率不同的区域。二区域的交点所对应的浓度称为临界交叠浓度(critical concentration)。在转折点以前的区域称为稀释区(dilute domain),此时由于溶液浓度极低,分子与分子之间的相互作用并不显著,因此可由稀释区的斜率求得特性粘度<sup>[6]</sup>。转折点以后的区域称半稀释区(semi-dilute domain)或缠绕区(entangled domain),此区由于分子与分子间的缠绕情形迅速增加,斜率快速上升。再将该胶溶液在不同温度下所得的比粘度与(质量浓度×特性粘度)取双对数作图后,求得稀释区及缠绕区的斜率和该胶溶液的线团交叠值(Coil overlap=临界交叠浓度  $C^* \times$  特性粘度 $[\eta]$ )。

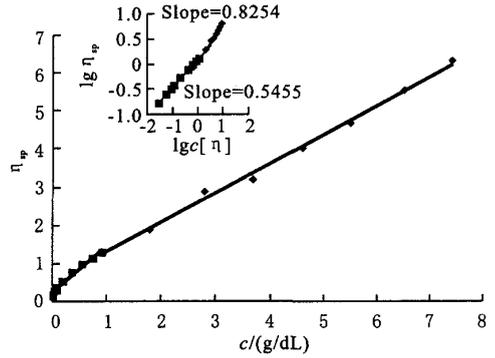


图 1 凉粉草胶溶液在 20 °C 时的比粘度对质量浓度及比粘度对(质量浓度×特性粘度)的双对数图

Fig. 1 Double log plot of Specific viscosity vs concentration or (concentration × intrinsic viscosity) for MBG solutions at 20 °C

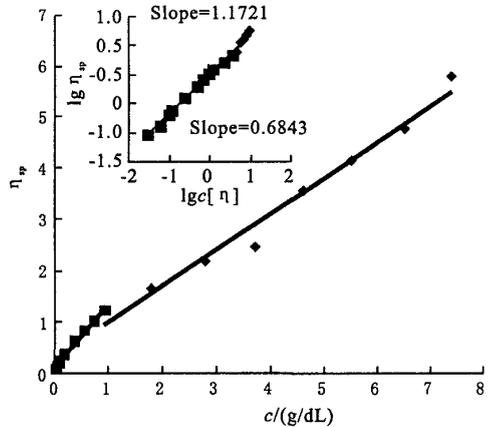


图 2 凉粉草胶溶液在 30 °C 时的比粘度对质量浓度及比粘度对(质量浓度×特性粘度)的双对数图

Fig. 2 Double log plot of Specific viscosity vs concentration or (concentration × intrinsic viscosity) for MBG solutions at 30 °C

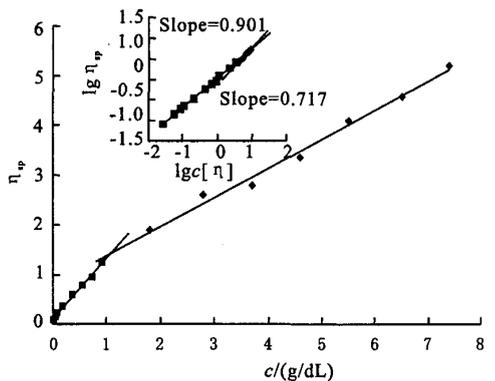


图 3 凉粉草胶溶液在 40 °C 时的比粘度对质量浓度及比粘度对(质量浓度×特性粘度)的双对数图

Fig. 3 Double log plot of Specific viscosity vs concentration or (concentration × intrinsic viscosity) for MBG solutions at 40 °C

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度下凉粉草胶溶液的线团交叠值的测定

按 1.3 的方法,可以得到图 1~3。可以从上面 3 个图中分别计算出特性粘度  $[\eta]$  (dL/g), 临界交叠浓度  $C^*$  (g/dL), 临界线圈交叠值  $C^*[\eta]$ , 稀释区和半稀释区的斜率  $b$ , 见表 1。

表 1 温度对凉粉草胶溶液特性粘度及线团交叠参数的影响

Tab. 1 Influence of temperature on intrinsic viscosity and coil overlap parameter of MBG

温度/ °C	$[\eta]$ / (dL/g)	$C^*$ / (g/dL)	线团交叠值 ( $C^*[\eta]$ )	斜率	
				稀释区	半稀释区
20	1.212 5	0.92	1.115 5	0.545 5	0.825 4
30	1.256 1	0.92	1.155 6	0.684 3	1.172 1
40	1.216 2	0.92	1.118 9	0.717	0.901

### 2.2 凉粉草胶溶液中多糖分子链构象的预测

为了预测溶液中凉粉草胶多糖的分子构象,将其线团交叠值和溶液半稀释区斜率分别与其他常见多糖进行比较,见表 2、3。

表 2 常见多糖胶的临界线团交叠值及其在溶液中分子链构象的预测

Tab. 2 Critical coil overlap parameter of common polysaccharide gums and estimate of their chain conformation in solution

多糖	临界线团交叠值	分子构象	参考文献
$\lambda$ -卡拉胶	3.0~4.0	线团缠绕	[8]
高甘露糖海藻酸盐	3.0~4.0	线团缠绕	[8]
羧甲基直链淀粉	3.0~4.0	线团缠绕	[8]
黄原胶	3.0~4.0	线团缠绕	[8]
透明质酸盐	0.8~2.5	杆状结构	[8]
直链淀粉	0.8~2.5	杆状结构	[9]
刺槐豆胶	0.8~2.5	杆状结构	[10]
瓜尔豆胶	0.8~2.5	杆状结构	[11]
凉粉草胶	1.13	杆状结构	本实验

从表 2 可知,凉粉草胶的临界线团交叠值平均为 1.13,介于水中分子构象为杆状结构多糖的 0.8~2.5 之间,因此可以推测凉粉草胶在该溶剂体系的分子构象为杆状结构;由表 3 可知,凉粉草胶溶液半稀释区的斜率比直链淀粉溶液的还小,而直链

淀粉在溶液中的分子构象为刚性杆状构象,因此可以推测凉粉草胶在去离子水中的分子构象为刚性杆状,这也进一步证明了前面由临界线团缠绕值推测的凉粉草胶在去离子水中的分子构象呈刚性杆状的结论<sup>[4-5]</sup>。另外,凉粉草胶溶液的比粘度虽然会因为温度上升而下降,但其特性粘度在所测的范围内并未随温度的变化而有明显的改变,这可能是由于温度虽然增加了分子的动能而使粘度下降,但对分子的构象或水合半径却没有显著的影响,因而不影响凉粉草胶溶液的特性粘度。这可能预示着凉粉草胶的表现粘度对温度的敏感性不强<sup>[4-5]</sup>。

表 3 常见多糖胶溶液半稀释区的斜率

Tab. 3 Slope of semi-dilute domain of common polysaccharide gum solutions

多糖胶	溶液浓缩区斜率	参考文献
海藻酸盐	3.2~4.1	[8][12]
$\iota$ -卡拉胶	3.2~3.5	[13][7]
糊精	2.2~3.6	[8]
刺槐豆胶	3.6~3.9	[11]
果胶	3.3	[14]
黄原胶	3.9~5.0	[15]
瓜尔胶	3.5~5.1	[16][17]
直链淀粉	1.9	[9]
凉粉草胶	0.8~1.2	本实验

## 3 结论

1) 作者首次从高分子物理的角度,对凉粉草胶溶液在不同温度下的线团交叠值进行了计算,并利用该值对凉粉草胶多糖的分子链构象进行了推测。

2) 通过测定 20、30、40 °C 下凉粉草胶水溶液的比粘度,计算得出凉粉草胶水溶液的平均临界线圈交叠值为 1.13,在常见多糖水溶液如直链淀粉、刺槐豆胶、瓜尔豆胶的临界线圈交叠值 0.8~2.5 的范围内;另外,计算出凉粉草胶水溶液半稀释区的斜率在 0.8~1.2,低于直链淀粉水溶液的 1.9。据此两点,可初步推断凉粉草胶在水溶液中多糖分子链的构象呈刚性杆状的结构,与直链淀粉多糖的分子链构象相似。

3) 凉粉草胶溶液在此温度范围内的特性粘度相差不大,预示在此温度范围内凉粉草胶的表现粘度的稳定性较好。

## 参考文献:

- [1] 谌国莲,孙远明,黄晓钰,等. 中国凉粉草资源的研究与利用[J]. 农牧产品开发, 2000, 7(5): 6-8.
- [2] 黄健豪,赵为康. 利乐无菌纸盒包装凉粉的研制[J]. 广州食品工业科技, 1998, 14(3): 42-44.
- [3] Lapasin R, Prici S. Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Application[M]. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995: 250-494.
- [4] Mitchell J R. Rheology of polysaccharides solutions and gels[M]. Boston: Butterworth, 1979: 51-91.
- [5] Ross-Murphy S B. Biophysical Methods in Food Research[M]. UK: Blackwell Scientific Publications, 1984: 138-199.
- [6] Lai L S, Tung J, Lin P S. Solution properties of hsian-tsaio (*Mesona procumbens* hemsl) leaf gum[J]. **Food Hydrocolloids**, 2000, 14: 287-294.
- [7] Lai Lih-Shiuh, Chiang Hsin-Fang. Rheology of decolorized hsian-tsaio leaf gum in the dilute domain[J]. **Food Hydrocolloids**, 2002, 16: 427-440.
- [8] Morris E R, Cutler A N, Ross-Murphy S B, et al. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharides solution[J]. **Carbohydrate Polymer**, 1981, 1(1): 5-21.
- [9] Ellis H S, Ring S G. A study of some factors influencing amylose gelation[J]. **Carbohydrate Polymer**, 1985, 5(5): 201-213.
- [10] Shatwell K P, Sutherland I W, Ross-Murphy S B. Influence of acetyl and pyruvate substituents on the solution properties of xanthan polysaccharide[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 1990, 12(2): 71-78.
- [11] Doubier J L, Launay B. Rheology of galactomannan solutions; comparative study of guar gum and locust bean gum[J]. **Journal of Texture Study**, 1981, 12(2): 151-172.
- [12] Seale R, Morris E R, Rees D A. Interactions of alginates with univalent cations[J]. **Carbohydrate Research**, 1982, 110: 101-112.
- [13] Pereira M C, Wyn-Jones E, Morris E R. Characterization of interchain association in polysaccharide solutions by ultrasonic relaxation and velocity[J]. **Carbohydrate Polymer**, 1982, 2(2): 103-113.
- [14] Axelos M A V, Thibault J F. Structure of citrus pectins and viscometric study of their solution properties[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 1989, 11: 186-191.
- [15] Gravanis G, Milas M, Clark-Sturman A J. Rheological behavior of a succinolycan polysaccharide in dilute and semi-dilute solution[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 1990, 12: 201-206.
- [16] Robinson G, Ross-Murphy S B, Morris E R. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan[J]. **Carbohydrate Research**, 1982, 107: 17-32.
- [17] Cleland R L, Wang J L. Ionic polysaccharides. III. Dilute solution properties of hyaluronic acid fractions [J]. **Biopolymers**, 1970, 9(7): 799-810.

(责任编辑:秦和平,杨萌)

(上接第62页)

- [6] Martin A H, Bos M A, van Vliet T. Interfacial rheological properties and conformational aspects of soy glycinin at the air/water interface [J]. **Food Hydrocolloids**, 2002, 16: 63-71.
- [7] Nagano T, Hirotsuka M, Mori H. Dynamic viscoelastic study on the gelation of 7S globulin from soybeans[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1992, 40: 941-948.
- [8] MacRitchie F. Protein adsorption/desorption at fluid interfaces[J]. **Colloids Surfaces**, 1989, 41: 25-31.
- [9] Ward A F H, Tordai L. Time dependence of boundary tensions of solutions. I. The role of diffusion in time effects[J]. **Journal of Chemistry and Physics**, 1946, 14: 453-461.
- [10] Rodriguez Patino J M, Carrera C, Molina S, et al. Adsorption of soy globulin films at the air water interface[J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2004, 43: 1681-1689.
- [11] Rodriguez Patino J M, Rodriguez Nino Ma, Carrera C. Adsorption of whey protein isolate at the oil-water interface as a function of processing conditions: a rheokinetic study[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999, 47: 2241-2248.

(责任编辑:秦和平,杨萌)