

麒麟菜多糖的研究*

II 琼枝多糖溶液的流变性质

郑淑贞 林瑞洵 庞建昌 陈世雄

(中国科学院广州化学研究所)

提 要

本文研究了琼枝多糖溶液的流变性质,观察到琼枝多糖溶液其切变应力 τ —切变速率 D , $\lg D - \lg \tau$, $D - \eta$ 关系以及稠度指数和流动行为指数,在 $50^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ 温度间,出现突跃性的变化。按 Arrhenius 方程式: $\eta = Ae^{\eta/RT}$,在 $\ln \eta - 1/T$ 关系图中, $30 - 50^{\circ}\text{C}$ 和 $60 - 80^{\circ}\text{C}$ 分成两条斜率不同的直线,说明在上述两个温度范围内,同一多糖溶液各具有不同的流动活化能,即在 $50^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ 之间溶液的流动活化能发生变化。琼枝多糖溶液由于稠度指数在 $50 - 60^{\circ}\text{C}$ 之间有突跃性下降,使得琼枝多糖在作为增稠剂或稳定剂时,使用温度应尽量避免超过 50°C 。琼枝多糖比海藻酸钠和具有水解度20%、分子量 2.1×10^6 的部分水解聚丙烯酰胺,具有较高的增稠能力,是一种较好的增稠剂。

我们曾经对琼枝多糖的物理和化学性质作了报道,并对其分子结构进行了讨论^[1]。显然,琼枝多糖与从角叉菜和麒麟菜属其它种类分离得到的多糖有些不同,而这些不同,必然也带来溶液性质的差异。

由于海藻多糖的应用主要是用其水溶液形式,我们探讨了水溶液的流变性质,今后还将对其水溶液的其它粘性行为及其聚电解质特性进行探讨。从角叉菜分离的多糖溶液的性质,如溶液的粘性行为,聚电解质特性等,文献已有报导^[2-7]。然而琼枝多糖溶液性质的研究,国内外仍未见报导。本文的研究,期望能为琼枝多糖的合理使用提供依据。

实 验 方 法

1. 琼枝多糖的提取:原料为我国海南岛琼海养殖场人工养殖的琼枝(*Eucheuma gelatinosae*)。1978年秋采集。提取方法见参考文献[1]。

2. 溶液的配制:称取所需量干燥的琼枝多糖,放于容量瓶中,加蒸馏水浸泡过夜。然后在 $97 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟,适当振荡至溶液中不存在肉眼可见的凝胶块。在温度未低于 40°C 时,移入粘度测定仪容器中进行粘度测定。

3. 海藻酸钠:化学纯,温州助剂厂出品。

* 本文的粘度数据,由我所杨蔚文同志协助测定,特致谢意。

4. 粘度测定:

仪器: Rheotest-2 旋转粘度计。

切变速率: 3.00, 5.40, 9.00, 16.00, 27.00, 48.60, 81.00, 145.8, 243.0, 437.4, 729.0, 1312 (sec^{-1})。

温度: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C。

结果与讨论

1. 切变速率 D 和切变应力 τ 的关系。

图 1—4 分别为琼枝多糖浓度为 1%, 1.5%, 1.7%, 2.0% 的水溶液, 在温度为 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C 时切变速率 D 和切变应力 τ 的关系图。

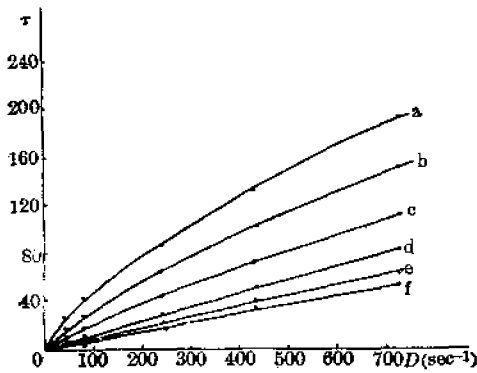


图 1 琼枝多糖溶液的 $D-\tau$ 图
(浓度 1.0%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

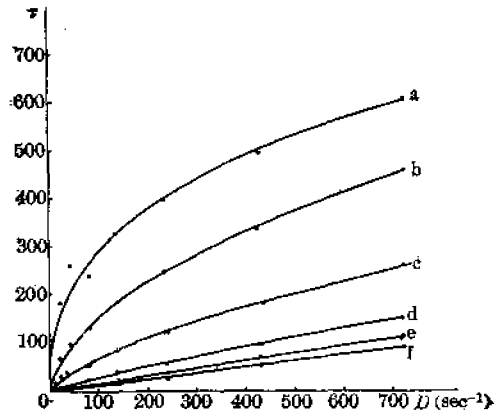


图 2 琼枝多糖溶液的 $D-\tau$ 图
(浓度 1.5%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

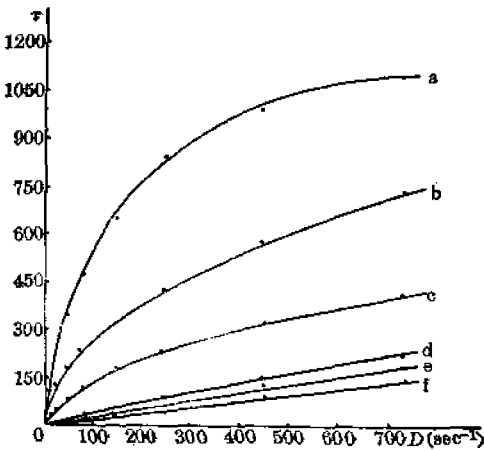


图 3 琼枝多糖溶液的 $D-\tau$ 图
(浓度 1.7%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

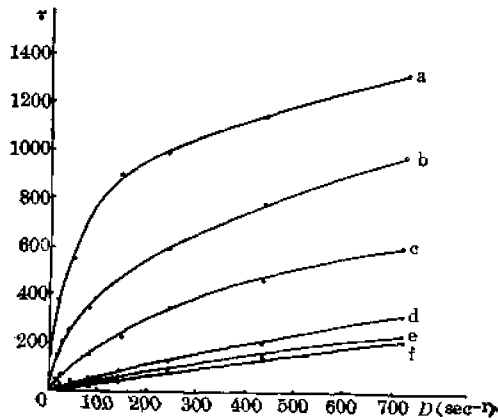


图 4 琼枝多糖溶液的 $D-\tau$ 图
(浓度 2.0%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

从图中可以清楚地看到,在较低温度下,溶液呈假塑性流体的性质,随着温度的升高,溶液的性质越向牛顿流体接近,同时,浓度越低,随着温度的升高越接近牛顿流体的性质越明显。在不同浓度的 $D-\tau$ 关系图中,存在一个共同的现象,即在温度为 $50-60^{\circ}\text{C}$ 时,溶液的性质有一个比较明显的变化。在 50°C 以下时,溶液是典型的假塑性流体,而高于 60°C 时,溶液的性质却接近于牛顿流体。

2. 浓度和温度对溶液稠度指数 K 和流动行为指数 n 的影响。

假塑性流体的性质,一般可用经验式来表征:

$$\tau = KD^n$$

式中 D 为切变速率, τ 为切变应力, K 、 n 均为常数, K 为稠度指数, n 为流动行为指数。 K 可以用来衡量被研究物质的增稠能力,而 n 则用来表征溶液偏离牛顿流体的多少,也表征其抗剪切能力的大小。作 $\lg D-\lg \tau$ 图可得一直线,从直线的截距和斜率可得 K 和 n 值。但 $\lg D-\lg \tau$ 不是在所有的 D 范围内都成唯一的一条直线,而是 D 在 1—2 个数量级范围内有一组 K 、 n 值。在本工作中,我们所取的切变速率 D 是在 $48.6-1312 \text{ sec}^{-1}$ 范围。

在图 4—8 中可以看到,琼枝多糖溶液具有浓度增加,温度下降、 K 值上升的一般大分子增稠剂的性质。 K 在温度低于 60°C 时随温度变化较大,而温度高于 60°C 以后, K 值变化较小。

在浓度较高,温度较低时, n 值较低,也就是说,在高浓度和低温时,溶液具有较显著的非牛顿流体的特征,在同一浓度下,随着温度的升高, n 值升高,并逐渐趋近于 1,当温度在 60°C 以上, n 值可达 0.9 以上。

在 4 个不同多糖浓度下,不同温度时的 K 、 n 值列于表 1。

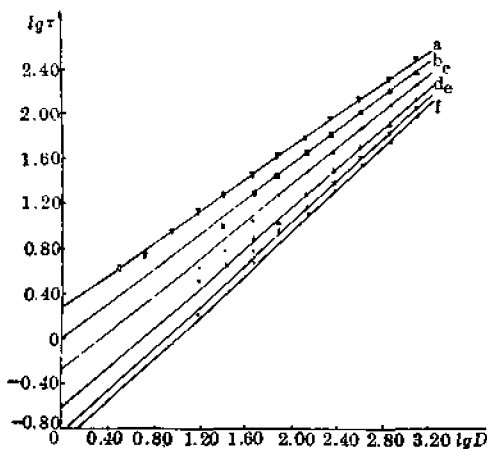


图5 琼枝多糖溶液的 $\lg D-\lg \tau$ 图
(浓度 1.0%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

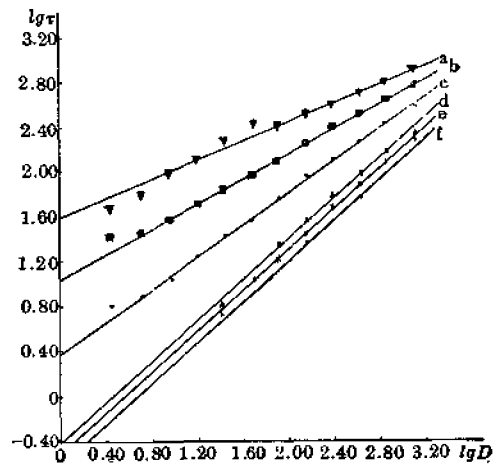


图6 琼枝多糖溶液的 $\lg D-\lg \tau$ 图
(浓度 1.5%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

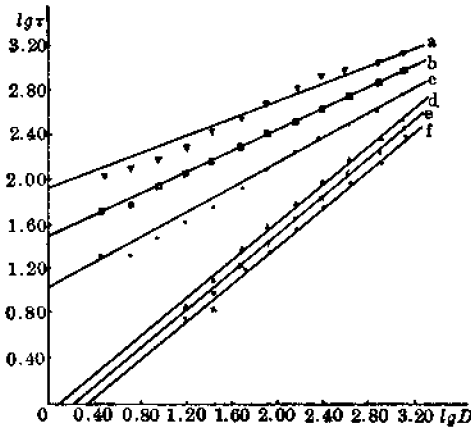


图7 琼枝多糖溶液的lg D—lg τ图
(浓度 1.7%)

a: 30℃ b: 40℃ c: 50℃ d: 60℃ e: 70℃ f: 80℃

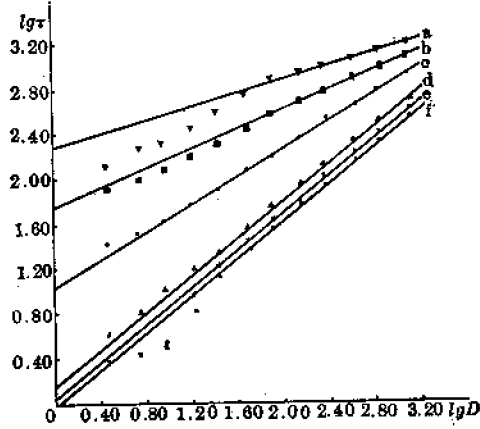


图8 琼枝多糖溶液的lg D—lg τ图
(浓度 2.0%)

a: 30℃ b: 40℃ c: 50℃ d: 60℃ e: 70℃ f: 80℃

表1 在4个不同多糖浓度下,不同温度时的K、n值

浓度 (W/V%)	温度 (℃)		30	40	50	60	70	80
	K	n						
1.0	K		1.905	1.00	0.53	0.25	0.15	0.12
	n		0.70	0.76	0.81	0.87	0.92	0.92
1.5	K		39.81	10.96	2.40	0.40	0.32	0.25
	n		0.42	0.56	0.72	0.90	0.91	0.91
1.7	K		83.18	30.20	10.72	0.81	0.63	0.50
	n		0.39	0.48	0.55	0.85	0.85	0.85
2.0	K		199.53	57.54	10.96	1.45	1.12	0.95
	n		0.29	0.43	0.61	0.82	0.82	0.82

3. 粘度(η)和切变速率(D)的关系。

图9—12为溶液粘度 η 和切变速率 D 的关系,在高浓度和低温下,切变速率对体系粘度的影响很大,粘度显示了对剪切的敏感性,但是随着浓度的下降,剪切对粘度的影响变小,而温度的影响增大。随着温度的上升,剪切对粘度的影响减小,当温度高于 60℃ 时,体系的粘度几乎不受切变速率的影响而呈现牛顿流体的特征。

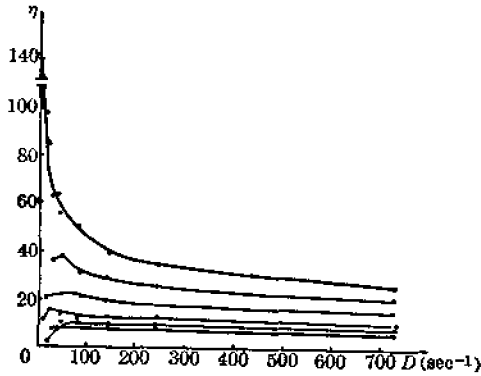


图9 琼枝多糖溶液的 $D-\eta$ 图
(浓度 1.0%)

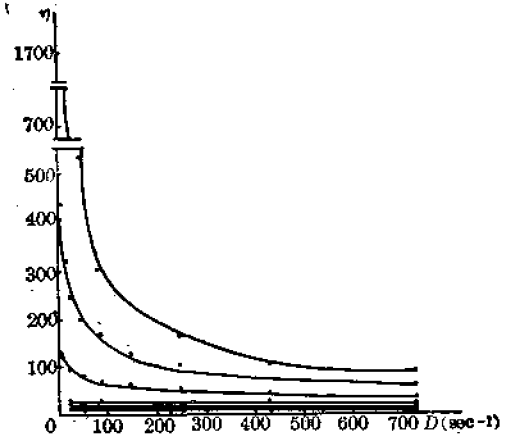


图10 琼枝多糖溶液的 $D-\eta$ 图
(浓度 1.5%)

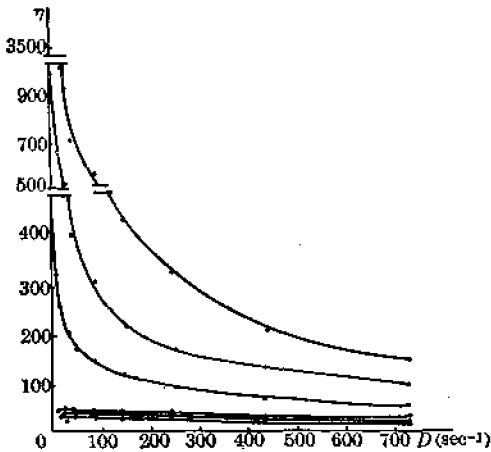


图11 琼枝多糖溶液的 $D-\eta$ 图
(浓度 1.7%)

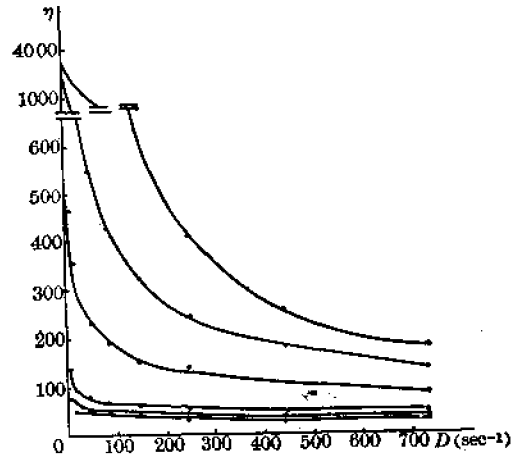


图12 琼枝多糖溶液的 $D-\eta$ 图
(浓度 2.0%)

4. 粘度和温度的关系及溶液的流动活化能

从切变速率 D 对切变应力 τ 的关系及 $\lg D - \lg \tau$ 关系以及 $\eta - D$ 的关系图中, 均可看出, 琼枝多糖水溶液体系在温度为 50°C 至 60°C 时溶液的性质发生了突跃性的变化, 这个变化, 还可以从溶液的流动活化能变化来考察。粘度和温度的关系, 可依从于 Arrhenius 方程式^[8]:

$$\eta = Ae^{U/RT}$$

式中 η 为粘度; A 为常数; U 为流动活化能; T 为绝对温度; R 为气体常数。

图 13—16 是不同浓度的琼枝多糖水溶液的 $\ln \eta - 1/T$ 关系图。显然, 在所研究的浓度范围内, $\ln \eta - 1/T$ 图在 $30^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ 温度范围内分成两条斜率不同的直线, 即 60°C 以上是一条直线, 50°C 以下又成一条直线, 两条直线斜率不同, 60°C 以上的直线斜率小于 50°C 以下直线的斜率。表 2 为计算得到的各不同浓度的琼枝多糖溶液的流动活化能。

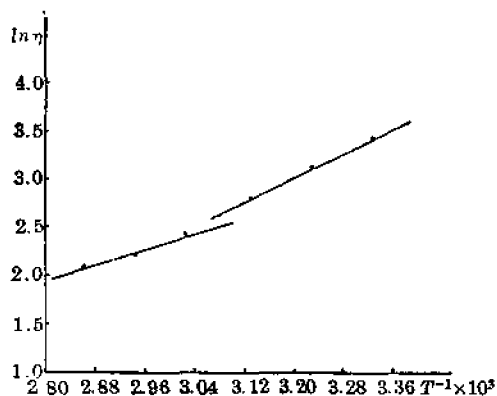


图13 琼枝多糖溶液的 $1/T-\ln \eta$ 图
(浓度 1.0% $D=437 \text{ sec}^{-1}$)

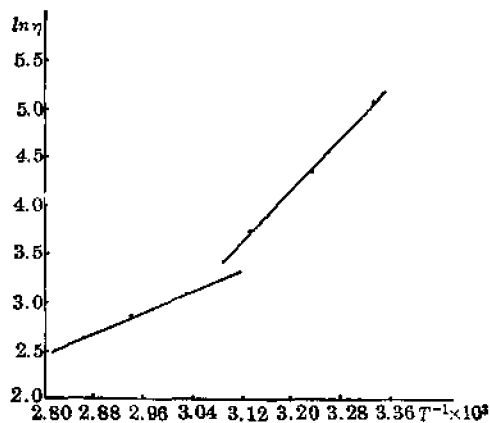


图14 琼枝多糖溶液的 $1/T-\ln \eta$ 图
(浓度 1.5% $D=437 \text{ sec}^{-1}$)

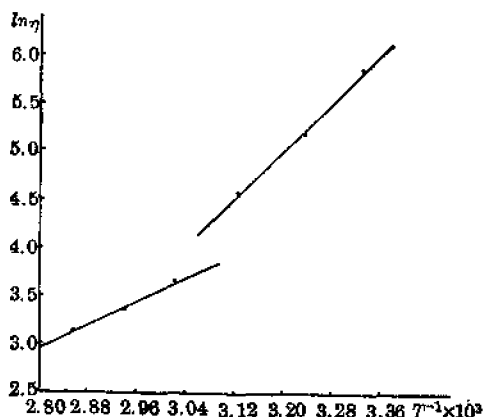


图15 琼枝多糖溶液的 $1/T-\ln \eta$ 图
(浓度 1.7% $D=243 \text{ sec}^{-1}$)

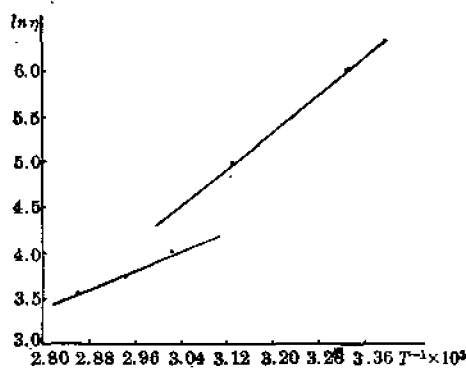


图16 琼枝多糖溶液的 $1/T-\ln \eta$ 图
(浓度 2.0% $D=244 \text{ sec}^{-1}$)

表2 不同温度范围的琼枝多糖水溶液的流动活化能(单位:千卡/克分子)

浓度 (%) \ 温度范围 (°C)	1	1.5	1.7	2.0
30—50	6.00	13.40	12.70	10.40
60—80	4.36	5.76	6.00	5.06

5. 与海藻酸钠水溶液流变性质的比较

图17—20分别为海藻酸钠在浓度为3.0%时在不同温度下的 $\tau-D, \lg \tau-\lg D, \eta-D$ 及 $\ln \eta-1/T$ 的关系图。

可以看到,海藻酸钠溶液在所研究的浓度及温度范围内属假塑性流体,其溶液的性质随着温度的增高而接近于牛顿流体。稠度指数 K ,尤其是流动行为指数 n 在所研究的温

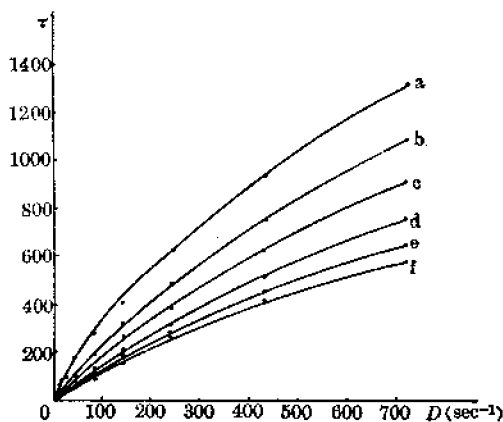


图 17 海藻酸钠溶液的 $D-\tau$ 图
(浓度 3.0%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

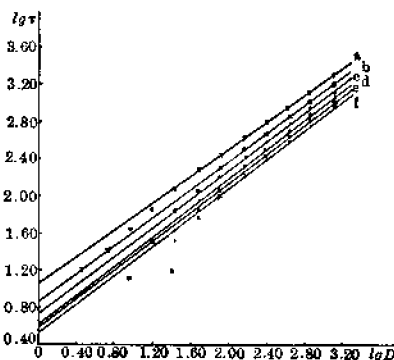


图 18 海藻酸钠溶液的 $\lg D-\lg \tau$ 图
(浓度 3.0%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

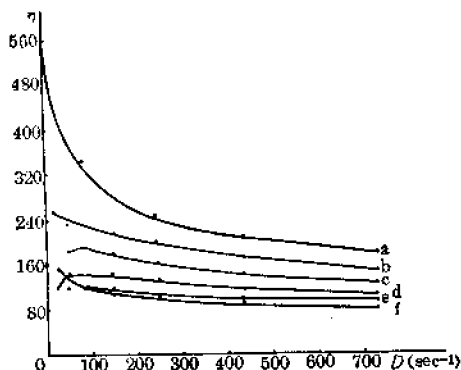


图 19 海藻酸钠溶液的 $D-\eta$ 图
(浓度 3.0%)

a: 30°C b: 40°C c: 50°C d: 60°C e: 70°C f: 80°C

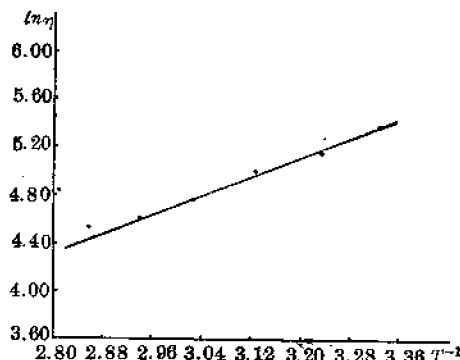


图 20 海藻酸钠溶液的 $1/T-\ln \eta$ 图
(浓度 3.0% $D=437 \text{ sec}^{-1}$)

度范围内变化均不大(见表 3)。但是,其溶液性质随着温度升高而变化的过程中;在本文所探讨的温度范围内(即 30—80°C)在 50—60°C 之间没有出现性质变化的突跃。其 $\ln \eta-1/T$ 在 30°C 至 80°C 之间基本为一直线,其表观流动活化能为: 3.92 千卡/克分子。这一点和琼枝多糖溶液是明显不同的。

表 3 海藻酸钠在不同温度下的 K, n 值

浓 度 (W/V%)	温 度 (°C)						
	K	30	40	50	60	70	80
3.0	K	12.02	8.32	5.50	4.17	3.80	3.47
	n	0.72	0.73	0.77	0.79	0.78	0.78

结 论

1. 琼枝多糖水溶液在温度低于 50°C 时属典型的假塑性流体, 而高于 60°C 则接近于牛顿流体。温度低于 50°C 时温度对溶液稠度指数的影响较大, 高于 60°C 时这种影响大大减少。从 $D-\tau$, $\lg D-\lg \tau$, $\eta-D$ 图均可明显看到, 溶液的性质在 50—60°C 之间有一个突跃性变化, 而从 $\ln \eta-1/T$ 图中, 发现 50°C 以下和 60°C 以上分成两条不同斜率的直线, 即溶液具有不同的流动活化能。在 50—60°C 间溶液性质所表现的突跃性变化, 在海藻酸钠水溶液中没有发现。溶液性质在这个温度范围内的突跃, 其原因尚有待进一步探索。

2. 由于琼枝多糖溶液在温度为 50—60°C 时性质的突跃性变化, 使其在温度高于 60°C 时, 增稠能力大大下降, 溶液的这个性质, 使琼枝多糖在用于作为增稠和稳定剂时, 使用温度应尽量低于 60°C。

3. 琼枝多糖的增稠能力比海藻酸钠高很多, 如 30°C 时 2% 浓度的琼枝多糖溶液稠度指数 K 已达 199.53, 而 3% 浓度的海藻酸钠溶液才 12.02, 高了一个数量级以上。和常用的合成聚电解质, 如部分水解聚丙烯酰胺相比较, 20% 水解度的部分水解聚丙烯酰胺(分子量 2.1×10^6) 在 30°C 浓度为 1.81% 时, 稠度指数 K 为 56.2^[3], 而浓度为 1.7% 的琼枝多糖 30°C 时 K 值为 83.18, 这说明琼枝多糖的增稠能力是很强的, 是一个较好的增稠剂和稳定剂。

参 考 文 献

- [1] 郑淑贞等, 1983. 麒麟菜多糖的研究, I, 琼枝多糖的性质及其红外光谱。水产学报 7(4): 325—330。
- [2] 林瑞洵、伍宜池, 1980. 部分水解聚丙烯酰胺溶液的流变性质, I, 水解度对稠度指数 K' 和流动行为指数 n' 的影响。化学通讯, 1: 37—42。
- [3] 布施恒明, 1979. 寒天のゲル化性。New Food Industry 21(1): 49—54。
- [4] 阿部铁弥、小松衣彦、福地坦, 1974. 懸濁化劑 Carrageenan 水溶液の粘性挙動。薬劑学, 34(3): 105—112。
- [5] 泽山茂、川端晶子、岡部道子、杉二朗, 1978. カテゴリーナン水溶液の粘度および水ゲルの物性について。農化, 52(9): 409—415。
- [6] Attia M. Elfak, Geoffrey Pass and Glyn O. Phillips, 1979. The Effect of Shear Rate on the Viscosity of Solution of Sodium Carboxymethylcellulose and K-Carrageenan J. Sci. Food Agric., 30: 724—730。
- [7] M. Rinaudo, A. Karimian and M. Milas, 1979. Polyelectrolyte Behavior of Carrageenan in Aqueous Solution. Biopolymer, 18: 1673—1683。

STUDIES ON THE POLYSACCHARIDE FROM EUSHEUMA II. RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYSACCHARIDE SOLUTION FROM *EUCHEUMA GELATINAE*

Zheng Shuzhen, Lin Ruxun, Pang Jianchang and Chen Shixiong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

Studies on rheological properties of polysaccharide solution from *Eucheuma gelatinae* were carried out. A sudden change on the relations of the the shear stress τ vs shear rate D , $\lg D$ vs $\lg \tau$, D vs η and the thickness index and flowing behavior index of the polysaccharide solution was observed at temperature 50—60°C.

It was found that the slope of the plot line of $\ln \eta$ vs $1/\tau$ based on the Arrhenius equation: $\eta = A \cdot e^{\eta/RT}$ at the temperature ranges of 30—50°C was differ from that of 60—80°C. It was showed that the flowing activation energy at 30—50°C was different from 60—80°C, the change of flowing activation energy occurred at 50—60°C.

Because of the suddenly reducing on the thickness index of the polysaccharide solution at 50—60°C as pointed out above, the application temperature over 50°C must be avoided in using the polysaccharide as a thickner and stablizer.

It was found that thickness of the polysaccharide was higher than sodium alginate and partial hydrolytic polyacrylamide (with a hydrolytic degree of 20% and a molecular weight of 2.1×10^6) and the polysaccharide from *Eucheuma gelatinae* was a good thickener.