

# 外加盐对凉粉草胶溶液的耐盐性和分子链刚性度的影响

冯 涛, 顾正彪\*, 金征宇

(江南大学食品学院, 无锡 214036)

**摘 要:** 在有盐环境下贮藏和加工凉粉草胶必须了解其多糖分子对盐的敏感性, 该文绘制了凉粉草胶多糖在不同离子强度 NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液中的 Huggins' 图, 分别计算其分子链在这 4 种离子溶液中的耐盐度 *S*、链刚性度 *B* 等值, 结果发现: 凉粉草胶多糖在 4 种离子溶液中, 其耐盐性由强到弱的顺序为: K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup>, 其分子链的构象在 4 种离子溶液中由柔到刚的顺序为: K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup>, 这说明凉粉草胶多糖适合在 KCl 溶液中贮藏和加工。与其他多糖分子链在 NaCl 溶液中的 *B* 值比较后发现, 凉粉草胶多糖的分子链构象较海藻酸钠要刚, 较黄原胶要柔, 这说明凉粉草胶比黄原胶更适合在 NaCl 溶液中贮藏和加工。

**关键词:** 凉粉草胶多糖; 刚性; 柔性; 耐盐度; 链刚性度

**中图分类号:** TS201.2; TS202.3

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1002-6819(2007)1-0246-04

冯 涛, 顾正彪, 金征宇. 外加盐对凉粉草胶溶液的耐盐性和分子链刚性度的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(1): 246-249.

Feng Tao, Gu Zhengbiao, Jin Zhengyu. Influence of adding salt on the salt tolerance of *Mesona Blumes* gum and its molecular chain stiffness [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(1): 246-249. (in Chinese with English abstract)

## 0 引 言

植物多糖胶是农产品深加工中的一个重要方向, 是国际大宗工业原料, 年总产量超过 100 万 t, 年贸易额逾 50 亿美元, 2004 年中国进口量约为 10 万 t, 近 5 年内, 中国对植物多糖胶的需求量年递增 10% 以上。植物多糖胶具有一般多糖的功能特性, 又具有独特的流变性, 被广泛用作增稠剂、稳定剂、胶凝剂、絮凝剂等应用于食品医药、石油钻采、纸浆造纸等行业<sup>[1]</sup>。

凉粉草胶 (*Mesona Blume* Gum, MBG) 是凉粉草 (*Mesona Blume*) 中含有的一种具有胶凝性的多糖<sup>[2]</sup>。据不完全统计, 中国凉粉草的栽培面积约 0.6~1 万 hm<sup>2</sup>, 其中以福建和广东栽培面积最大, 凉粉草已经成为中国南方一些地区出口创汇的农产品, 主要出口到新加坡、马来西亚等地。凉粉草全草干样中 MBG 含量约 16% 左右, 目前对凉粉草的利用, 主要还是采用对其萃取所得的粗胶质制成各类商品, 应用于食品加工方面, 主要是制作传统的凉粉冻、凉粉茶、饮料等, MBG 的深加工产品未见报道<sup>[3]</sup>。

在 MBG 的加工、储藏和应用过程中, 涉及许多有盐环境, 在盐离子的作用下, 胶的流变学性质可能会发生变化。为了解其变化规律, 需要考察 MBG 在不同离子类型、离子强度下的耐盐性。

多糖胶的无限稀溶液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>[4-6]</sup>。高分子溶液的流变学性质随外加盐的变化, 源于这些高分子在溶液中的水合动力学体积的变化, 而这又与溶液中高分子链的大小(伸展还是收缩)和所选择的构象(柔性线团还是刚性杆状)高度相关<sup>[4]</sup>。为了具体评价这一变化程度, 测定该高分子溶液的上述参数值, 一般要选取

稀溶液作为研究对象。

有关壳聚糖耐盐性的研究已有报道<sup>[7]</sup>, 但对 MBG 的研究还很少见, 本文借助乌氏粘度计绘制 Huggins' 图, 以高分子物理为基础, 研究了不同离子强度和离子类型对 MBG 耐盐度和链刚性度的影响, 也为计算和比较其他多糖胶的耐盐度提供了一种简单的研究方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和材料

凉粉草胶, 购自福建; 乌氏粘度计(No. 36, 毛细管内径 0.6~0.7 mm, 粘度计常数 0.01123 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>), 上海亚太技术玻璃公司。

### 1.2 耐盐度 *S* 和链刚性度 *B* 的计算

耐盐度 *S* (Stiffness parameter, mol<sup>0.5</sup> · L<sup>-0.5</sup> · mL/g), 指高分子溶液在外加盐离子存在条件下其分子链抵抗盐离子效应的能力, 与离子强度和 高分子溶液浓度及高分子的分子量有关, 其值越大则链的耐盐性能越好, 链越柔。

离子强度、特性粘度与分子量与高分子电解质的链刚性参数之间的关系可以由下式表示<sup>[3]</sup>

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + SI^{-0.5} \quad (1)$$

式中  $[\eta]$ ——特性粘度, mL/g;  $[\eta]_{\infty}$ ——离子强度无穷小时的特性粘度, mL/g; 离子强度  $I(\text{mol/L}) = \frac{1}{2} \sum Cn^2$ ;  $C$ ——离子摩尔浓度;  $n$ ——离子价数;  $S$ ——耐盐度, mol<sup>0.5</sup> · L<sup>-0.5</sup> · mL/g。

链刚性度 *B* (Chain stiffness, mol<sup>0.5</sup> · L<sup>0.5-v</sup> · g<sup>-1</sup>), *B* 值的大小与分子量无关, 与离子类型和强度有关, 反映了高分子的分子链在外加盐存在的条件下抵抗盐离子效应的能力, 其值越大, 链越柔, 它优越于 *S* 之处在于利用 *B* 值比较不同高分子在溶液中的刚性时, 不需要考虑彼此间分子量的差异<sup>[8,9]</sup>。

由特性粘度与离子强度二次方根倒数的图形的斜率可求出

收稿日期: 2005-12-04 修订日期: 2006-03-30

作者简介: 冯 涛(1978-), 男, 湖北松滋人, 博士生, 主要从事农产品深加工方面的研究。无锡 江南大学食品学院, 214036

\*通讯作者: 顾正彪(1965-), 男, 江苏阜宁人, 博士, 博士生导师, 主要从事淀粉资源深加工方面的研究。无锡 江南大学食品学院, 214036。Email: ggzb@sohu.com

耐盐度  $S$ , 图形的截距就是离子强度无穷小时的特性粘度  $[\eta]_{\infty}$ 。耐盐度可再代入下式而求出链刚性度

$$S = B([\eta]_{0.1})^{\nu} \quad (2)$$

式中  $[\eta]_{0.1}$ ——离子强度 0.1 mol/L 时溶液的特性粘度;  $B$ ——链刚性度,  $\text{mol}^{0.5} \cdot \text{L}^{0.5-\nu} \cdot \text{g}^{-\nu}$ ;  $\nu$  是与分子量有关的参数, 对大多数多糖类分子而言,  $\nu$  值的范围大约在 1.2~ 1.4 之间<sup>[3]</sup>。

### 1.3 凉粉草胶耐盐度和链刚性参数的测定

为进一步了解离子种类及强度对凉粉草胶稀溶液流变性质的影响, 分别在不同的胶浓度、离子强度和离子类型条件下, 对胶溶液的比粘度进行了测定, 将所得凉粉草胶溶于含有 5~ 100 mmol/L 氯化钠或氯化钾的水溶液中, 0.17~ 0.68 mmol/L 的氯

化钙或氯化镁的溶液中(为了使二价阳离子胶溶液中的粘度与一价阳离子胶溶液中的粘度保持相当, 选择二价阳离子溶液的浓度应比一价阳离子溶液的要低得多)。于 20℃ 下, 以乌氏粘度剂测其比粘度, 并以 Huggin's 的方法分析所得数据<sup>[4]</sup>。将凉粉草胶在不同离子类型和强度下所得的特性粘度, 按上述方法分析, 并以  $\nu = 1.3$  来估算不同离子类型和强度下的链刚性度。

## 2 结果与分析

### 2.1 离子强度和离子类型对凉粉草胶比浓粘度的影响

按 1.3 的方法, 以比浓粘度和胶溶液浓度作图, 可以得到图 1~ 4。

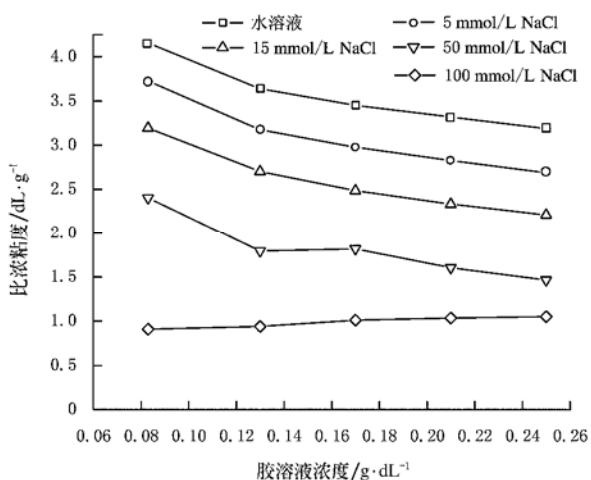


图 1 凉粉草胶在水溶液和不同浓度氯化钠溶液中的 Huggins' 图

Fig. 1 Huggins' plots of MBG in water and NaCl solution

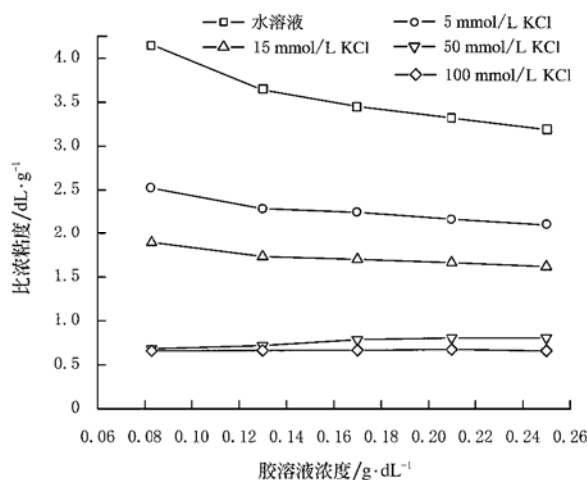


图 2 凉粉草胶在水溶液和不同浓度氯化钾溶液中的 Huggins' 图

Fig. 2 Huggins' plots of MBG in water and KCl solution

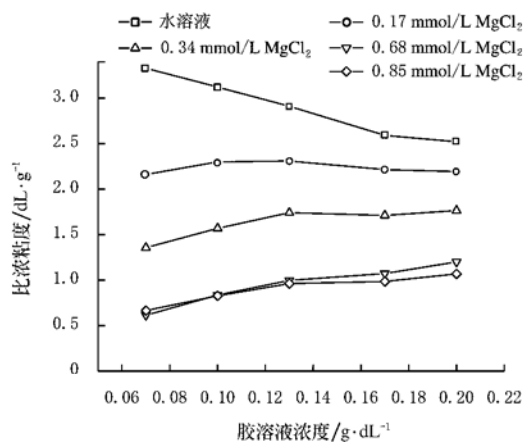


图 3 凉粉草胶在水溶液和不同浓度氯化镁液中的 Huggins' 图

Fig. 3 Huggins' plots of MBG in water and MgCl<sub>2</sub> solution

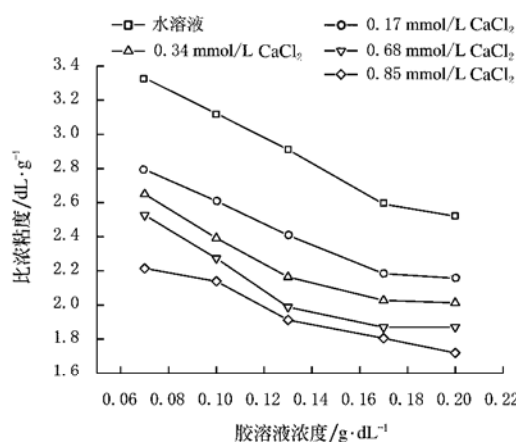


图 4 凉粉草胶在水溶液和不同浓度氯化钙溶液中的 Huggins' 图

Fig. 4 Huggins' plots of MBG in water and CaCl<sub>2</sub> solution

结果发现, 凉粉草胶的比浓粘度受离子类型和离子强度的显著影响。当离子强度很低时, 电滞效应 (electroviscous effect) 较为明显, 凉粉草胶分子具有一个较为伸展和柔性的构象, 具有较高的比浓粘度。当离子强度增大, 带正电荷离子浓度(由于凉

粉草胶分子上的醛酸基团带负电荷, 因此正离子为其反离子) 增加, 由于电荷屏蔽效应使得胶分子在溶液中的链长缩短, 因而具有较低的比浓粘度。二价阳离子比一价阳离子对凉粉草胶粘度的电滞效应更为明显。这可能与凉粉草胶溶液中高含量的醛酸

基与二价阳离子相互作用有关,使得胶分子链长的收缩加剧,胶溶液的比浓粘度下降。

2.2 离子强度和离子类型对凉粉草胶耐盐度和链刚性的影响  
以胶的特性粘度和离子强度平方根的倒数作图,得图5~6。

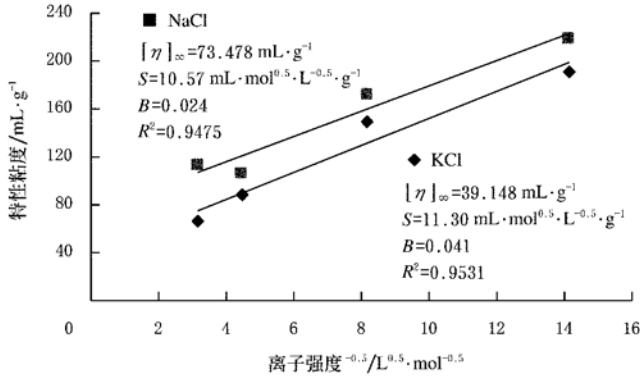


图5 凉粉草胶的NaCl和KCl溶液的特性粘度与离子强度平方根倒数的曲线图

Fig. 5 Plot between intrinsic viscosity of MBG in NaCl and KCl solution and inverse square root of ionic strength

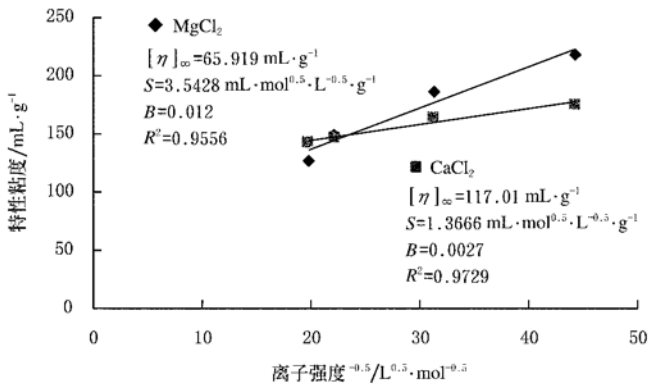


图6 凉粉草胶的CaCl₂和MgCl₂溶液的特性粘度与离子强度平方根倒数的曲线图

Fig. 6 Plot between intrinsic viscosity of MBG in CaCl₂ and MgCl₂ solution and inverse square root of ionic strength

从图5,图6可以计算出4种离子在离子强度为0.1 mol/L时的 $[\eta]_{0.1}$  ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )值,离子强度无穷小时的 $[\eta]_{\lim_{I \rightarrow 0}}$  ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ),耐盐度S和链刚性度B。

表1 凉粉草胶在NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂溶液中的链刚性参数表

离子种类	$[\eta]_{0.1}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$[\eta]_{\lim_{I \rightarrow 0}}$	S值	B值	
	预计值	测试值	$/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$/\text{mL} \cdot \text{mol}^{0.5} \cdot \text{L}^{-0.5} \cdot \text{g}^{-1}$	
Na <sup>+</sup>	106.91	113.32	73.478	10.57	0.024
K <sup>+</sup>	74.87	66.42	39.148	11.30	0.041
Mg <sup>2+</sup>	77.12	—	65.92	3.5428	0.012
Ca <sup>2+</sup>	121.3	—	117.0	1.3666	0.0027

添加K<sup>+</sup>的凉粉草胶溶液的耐盐度S为11.30 mL·(mol/L)<sup>0.5</sup>·g<sup>-1</sup>,链刚性度B为0.041,添加Na<sup>+</sup>的凉粉草胶溶液的耐盐度S为10.57 mL·(mol/L)<sup>0.5</sup>·g<sup>-1</sup>,链刚性度B为0.024,表明凉粉草胶多糖的分子链对K<sup>+</sup>的耐盐性比Na<sup>+</sup>好,根据B越大链越柔的经验规律,凉粉草胶多糖的分子链在NaCl溶液中的构象要比在KCl溶液中的刚性更强。

一价阳离子与阴离子多糖之间是在水分子的参与下发生的一种间接作用,形成(阴离子多糖—一价阳离子—水—一价阳离子—阴离子多糖)<sub>n</sub>的结构,阴离子多糖醛酸基团之间的静电斥力的屏蔽效应则主要由一价阳离子产生<sup>[10]</sup>。由于Na<sup>+</sup>的平均水合数3.5比K<sup>+</sup>的3.0高,Na<sup>+</sup>的离子半径0.097 nm比K<sup>+</sup>的0.133 nm低<sup>[11]</sup>,小分子电解质中的阳离子半径越小,水合数越少,对凉粉草胶分子链上的阴离子屏蔽作用越大,而凉粉草胶在无盐溶液中由分子链上阴离子基团相互排斥引起的伸展也因此受到削弱而收缩变紧。这种影响是由阴离子半径与阳离子水合程度共同作用的结果,尽管Na<sup>+</sup>的平均水合数比K<sup>+</sup>的高,但离子半径在一价的阳离子溶液中起主要作用,因此凉粉草胶在Na<sup>+</sup>溶液中的分子链要比在K<sup>+</sup>溶液中的收缩得更紧一些,在构象上就要表现得刚性更强一些。

添加Ca<sup>2+</sup>的凉粉草胶溶液的耐盐度S为1.3666 mL·mol<sup>0.5</sup>·L<sup>-0.5</sup>·g<sup>-1</sup>,链刚性度B为0.0027,添加Mg<sup>2+</sup>的凉粉草胶溶液的耐盐度S为3.5428 mL·mol<sup>0.5</sup>·L<sup>-0.5</sup>·g<sup>-1</sup>,链刚性度B为0.012,说明凉粉草胶多糖的分子链对Mg<sup>2+</sup>的耐盐性比Ca<sup>2+</sup>好,其分子链在CaCl₂溶液中的构象要比在MgCl₂溶液中的刚性更强一些。

二价阳离子可以直接与阴离子多糖醛酸基团配位络合<sup>[10]</sup>,形成(阴离子多糖—阳离子—阴离子多糖)<sub>n</sub>的结构,Ca<sup>2+</sup>平均水合数6和Mg<sup>2+</sup>相同,Ca<sup>2+</sup>的离子半径0.106 nm比Mg<sup>2+</sup>的0.066 nm高<sup>[7]</sup>,由于镁离子比钙离子半径小,配位络合能力也比钙离子的强,相邻多糖分子链之间的距离要比在钙离子溶液中的小,虽然分子链内醛酸基团之间的排斥效应受到削弱,但是分子链间醛酸基团之间的排斥作用增强,由于此时后者占据主要优势,使收缩变紧的分子链松弛的趋势增强,相反,在钙离子溶液中相邻多糖分子链链间距大一些,其链间排斥效应不如镁离子显著,使收缩变紧的分子链松弛的趋势不如在镁离子中显著,表现出刚性更强的分子链构象。

表2 凉粉草胶与常见多糖胶在NaCl溶液中链刚性度B值的比较

Table 2 Comparison of chain stiffness B values of MBG with common gums in NaCl solution

多糖	B值
海藻酸钠	0.031~0.065
卡拉胶	0.053~0.1
壳聚糖	0.043~0.1
果胶(DS(取代度)≤0.78)	0.026~0.044
黄原胶(由莱豆根瘤菌所产生)	0.0615~0.00662
果胶(DS(取代度)=0.89)	0.005
鼠李聚糖胶	0.004
文莱胶	0.006
凉粉草胶	0.024

为了判别凉粉草胶多糖分子对盐的敏感性与其他多糖之间的差别,将其他多糖分子链在 NaCl 溶液中的  $B$  值同凉粉草胶的  $B$  值列表比较如表 2<sup>[4]</sup>。

与其它多糖相比,凉粉草胶多糖分子在 NaCl 溶液中的链刚性度比海藻酸钠、卡拉胶、壳聚糖、 $DS \leq 0.78$  的果胶都小,根据  $B$  值越大链越柔,说明凉粉草胶在 NaCl 溶液中的分子链刚性比这几种多糖的都强,也就是说凉粉草胶多糖的耐盐性不如以上多糖;比黄原胶(由莱豆组根瘤菌所产生)、 $DS = 0.89$  果胶、鼠李聚糖胶和文莱胶的都大,说明其刚性比这几种多糖的都弱,也就是说凉粉草胶多糖的耐盐性比以上多糖的要好<sup>[8,9]</sup>。

### 3 结 论

1) 凉粉草胶的比浓粘度受离子类型和离子强度的显著影响,二价阳离子比一价阳离子对凉粉草胶粘度的电滞效应更为明显;

2) 凉粉草胶多糖的分子链对  $K^+$  的耐盐性比  $Na^+$  好,其分子链在 NaCl 溶液中的构象要比在 KCl 溶液中的刚性更强一些。凉粉草胶多糖的分子链对  $Mg^{++}$  的耐盐性比  $Ca^{++}$  好,其分子链在  $CaCl_2$  溶液中的构象要比在  $MgCl_2$  溶液中的刚性更强一些;

3) 与其它多糖相比,凉粉草胶多糖分子在 NaCl 溶液中的耐盐性不如海藻酸钠、卡拉胶、壳聚糖、 $DS \leq 0.78$  的果胶,但比黄原胶(由莱根组根瘤菌所产生)、 $DS = 0.89$  果胶、鼠李聚糖胶和文莱胶的好;

4) 计算和比较多糖胶分子在不同离子类型、离子强度溶液中的耐盐度,可以为在有益的环境下加工、储藏和应用含有多糖

胶的农产品提供一定的参考依据。

#### [参 考 文 献]

- [1] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 26.
- [2] 湛国莲, 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.
- [3] 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.
- [4] Lapasin R, Priel S. Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Application[M]. UK: Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995: 250- 494.
- [5] Mitchell J R. Rheology of polysaccharides solutions and gels[M]. USA: J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell., Butterworth, Boston, 1979: 51- 91.
- [6] Ross-Murphy S B. Biophysical Methods in Food Research[M]. UK: Blackwell Scientific Publications, 1984: 138- 199.
- [7] 蒋文华, 韩世钧. 粘度法研究壳聚糖对外加盐的敏感性[J]. 高分子学报, 1998, 42(5): 567- 572.
- [8] Lai L S, Tung J, Lin P S. Solution properties of hsiantso (Mesona procumbens hemsl) leaf gum[J]. Food Hydrocolloids, 2000, 14(4): 287- 294.
- [9] Lai Lih-Shiuh, Chiang Hsin-Fang. Rheology of decolorized hsiantso leaf gum in the dilute domain[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(5): 427- 440.
- [10] Oliveira J D, Silva D A, de Paula, et al. Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisiliquum* gum exudate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2001, 29(1): 35- 44.
- [11] 景 燕, 贾永忠, 马培华. 固体电解质  $Li_{1-x}M_x^{n+}N_2Cl_3$  ( $M = Na, Mg, Al$ ) 的合成及表征[J]. 无机化学学报, 2000, 16(6): 921- 927.

## Influence of adding salt on the salt tolerance of *Mesona Blumes* gum and its molecular chain stiffness

Feng Tao, Gu Zhengbiao<sup>\*</sup>, Jin Zhengyu

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** It's necessary to investigate the sensitivity of *Mesona Blume* gum (MBG) to salt for storing and processing MBG under the salt solution. Huggins' curves of MBG in different ionic strength of NaCl, KCl,  $MgCl_2$  and  $CaCl_2$  solutions were plotted. Also  $S$  (stiffness parameter) and  $B$  (chain stiffness) values of MBG molecular chain in the four ionic solutions were calculated respectively. Results show that the salt tolerance order of MBG in such four ionic solutions is  $K^+ > Na^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$ , from strong to weak. The molecular chain conformation order of MBG from flexible to rigid is  $K^+ > Na^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$ , which was suggested that MBG would be suitable to store and process under KCl solution. After comparing  $B$  (chain stiffness) value of MBG with that of other polysaccharides in NaCl solution, it is concluded that the molecular chain conformation of MBG is more rigid than that of sodium alginate, but is more flexible than that of xanthan gum, which is indicated that MBG would be more suitable to store and process in NaCl solution than xanthan gum.

**Key words:** *Mesona Blumes* gum; rigidity; flexibility; salt tolerance; chain stiffness