

泥鳅体表黏液的流变行为*

刘德明 陶鑫峰 王一飞 蔡斌 杜森** 郑强

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 研究了无鳞鱼——泥鳅的体表黏液流变行为,发现黏液的稳态流动存在着3个不同区域:第一区域内,黏度随剪切速率($\dot{\gamma}$)变化不显著,呈现牛顿流动行为;第二区域内,随 $\dot{\gamma}$ 增大,黏度下降,呈现非牛顿行为;第三区域内,随 $\dot{\gamma}$ 继续增大,黏度又基本保持不变.黏液表观黏度(η_a)与 $\dot{\gamma}$ 的关系可用 Carreau 模型很好地拟合,其增比黏度(η_{sp})与浓度(c)的关系为 $\eta_{sp} \propto c^{1.5}$,表明黏液处于亚浓缠结区域.在测试频率(ω)范围内,黏液的动态储能模量(G')大于动态损耗模量(G''),表明与黏性相比较,弹性占优,且 G' 及 G'' 随 ω 变化不显著.存在一临界温度(35℃),当低于35℃时,黏液黏度随温度变化不显著,当高于35℃时,黏液变性,表现出不同的流变行为.

关键词 泥鳅, 黏液, 流变行为

鱼类体表黏液是由鱼类皮肤衍生出来的腺体分泌物.黏液的作用主要体现为(1)保护鱼体不受寄生虫、病菌、病原体和其它有害物的侵袭^[1,2]; (2)凝结和沉淀水中的悬浮物质,为鱼本身创造一个相对较好的环境; (3)调节鱼的渗透压; (4)润滑鱼的体表,减少与水的摩擦,使鱼体游动阻力减小,鱼体付出较小的能量,即可获得较高的运动速度,并有利于钻泥活动等.很多学者认为,鱼类黏液的减阻源于黏液特殊的流变响应^[3,4].目前,国内外体表黏液的研究虽有开展,但主要集中于杀菌免疫、抗病原体 and 抗凝血性等方面^[2,5~10],对黏液的特征流变响应机制尚不完全清楚,针对鱼类黏液减阻方面的深入研究鲜见报道.本文拟考察一种无鳞鱼——泥鳅体表黏液的流变特性,为研制新型润滑、减阻材料提供理论参考.

泥鳅主要栖于湖泊、沼泽、池塘、水田和沟渠中,喜居于静水底层和富有植物碎屑的淤泥表层.对环境适应力强,除西部高原地区外,全国南北各地均有分布.其体表覆盖着一层透明的黏稠状液体,主要成分是水 and 透明质酸(HA)^[11],实际上是聚电解质 HA 的水溶液.此外,黏液中还含有少量的蛋白质、多肽、氨基酸、核酸等,这些物质分散于 HA 水溶液中,与 HA 分子间有较强的相互作用,对于 HA 分子物理交联网络的形成也有重要贡献^[12].由于这些少量物质中大多有生物活性,易

受外界影响,而导致 HA 的网络结构易随浓度、时间、温度、剪切速率等外界条件发生变化,将显示出不同的流变响应.

1 实验部分

1.1 实验材料

泥鳅为市场自购,用大气环境中陈放的自来水养殖于插有氧气棒的泡沫箱中,每天换水1~2次.养殖1~2天后,将泥鳅放入自封袋中,把带人的水珠擦干.轻轻揉压,使其分泌黏液,用一次性吸管吸取自封袋中的黏液,置于称量瓶中待用.黏液的浓度用黏液中固体物质的质量分数(c_w)求得,具体方法是将一定重量(w_1)的黏液,放入烘箱(温度设为50℃)中至恒重,其重量为 w_2 ,则 c_w 为

$$c_w = \frac{w_2}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

得到的 c_w 均低于1%.因此可以认为,黏液的浓度(c , g/L)与 c_w 的关系为 $c \approx 1000 c_w$. 本文提取的泥鳅黏液未做进一步处理、分离.

1.2 实验设备

采用 AR-G2 流变仪(美国 TA 公司)对泥鳅体表黏液的流变行为进行测试.将提取的适量黏液置于流变仪夹具间,采用锥板夹具(锥角2°,直径40 mm),在设定温度、设定频率或应变下进行测试.

* 2009-10-29 收稿, 2009-12-03 修稿; 国家自然科学基金项目(基金号 20674072)和浙江省科技计划项目(项目号 2008C23089)资助;

** 通讯联系人, E-mail: dumiao@zju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 泥鳅体表黏液流变特性的时间依赖性

室温下静置观察泥鳅体表黏液,发现脱离活体后的黏液随时间延长颜色逐渐加深.为确保测试过程中黏液的性质不发生显著变化,首先对黏液在 20℃ 下进行了动态时间扫描(应变为线性黏弹区内).图 1 给出了复数黏度(η^*)、动态储能模量(G')、动态损耗模量(G'')与时间的变化.可以看出, η^* 、 G' 、 G'' 均随时间延长而有所降低,但降低幅度不明显.20℃ 时,2.5 h 内 η^* 、 G' 、 G'' 降低幅度不到半个数量级,表明体表黏液的性质未发生显著变化.此后,每一泥鳅黏液样品的测试均在 2.5 h 内完成.

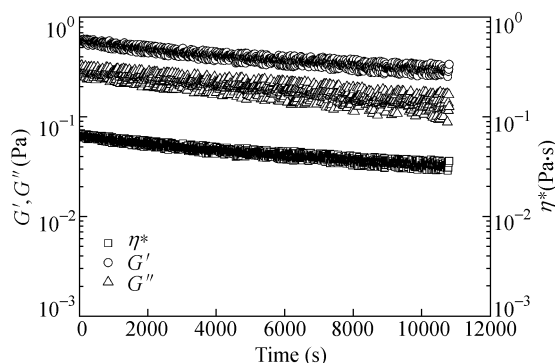


Fig. 1 Dynamic time scan of loach surface mucus ($c = 2.5$ g/L) at 20℃

2.2 浓度对黏液黏度的影响

黏液浓度与提取黏液时的含水量有关.由于每次提取黏液时得到的含水量不相等,使每次获得的黏液浓度不同.图 2 为黏液的稳态剪切曲线.可以看到,与高分子浓溶液相似,体表黏液的稳态剪切曲线大致可分为 3 个区域:黏度在低剪切速率($\dot{\gamma}$)下变化不显著,为第一牛顿区,此时的表观黏度(η_a)即为零切黏度(η_0);随着 $\dot{\gamma}$ 进一步增加, η_a 下降,黏液发生剪切变稀现象,为非牛顿区; $\dot{\gamma}$ 继续增大, η_a 变化趋缓,为第二牛顿区.随着浓度的升高,黏液发生剪切变稀时的临界剪切速率($\dot{\gamma}_c$)稍有降低,而第二牛顿区出现的临界剪切速率稍有升高,由于受仪器测试范围的限制,浓度为 5.4 g/L 的泥鳅黏液,其第二牛顿区在测试范围内未能出现.

从图 2 中取不同浓度黏液的 η_0 ,求得增比黏度(η_{sp}).图 3 给出了 η_{sp} 与浓度(c)的关系.可见, η_{sp} 与 c 的关系为 $\eta_{sp} \propto c^{1.5}$.根据 Colby 等^[13,14]用

流变学方法给出的聚电解质溶液在无盐情况下,稀溶液、亚浓非缠结溶液以及亚浓缠结溶液的 η_{sp} 与 c 的标度关系分别为 $\eta_{sp} \propto c$ 、 $\eta_{sp} \propto c^{1/2}$ 与 $\eta_{sp} \propto c^{3/2}$,经比较可知,尽管泥鳅体表黏液是以 HA 为主并含少量蛋白质及核酸等物质的混合水溶液,但仍表现出高分子亚浓缠结溶液的特性.

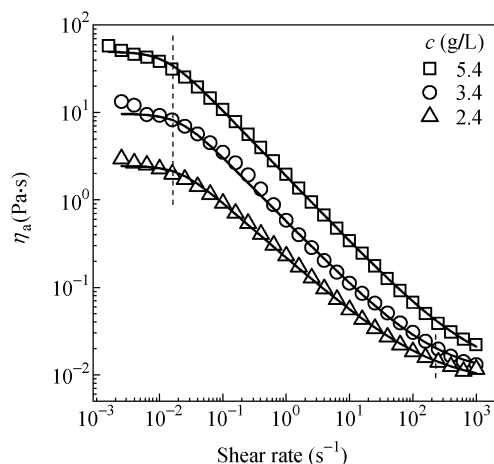


Fig. 2 Apparent viscosity of loach surface mucus with different concentration as a function of shear rate at 20℃
The solid lines are the Carreau model's predictions.

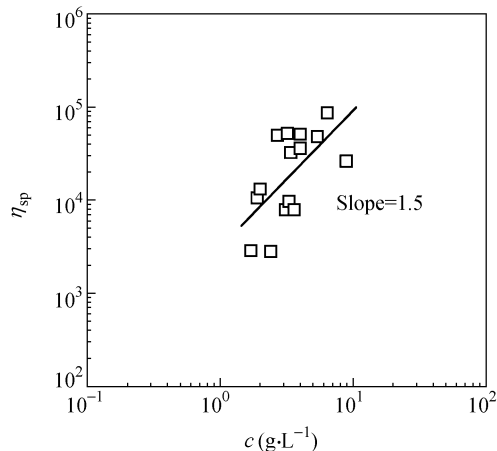


Fig. 3 Concentration dependence of specific viscosity of loach surface mucus at 20℃

常用来表示聚物流体从第一牛顿区域到第二牛顿区域的黏度变化(适用范围很宽)的 Carreau 模型^[15]为:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (\tau \cdot \dot{\gamma})^2)^{n/2}} \quad (2)$$

式中, η_0 为零剪切黏度, η_{∞} 为无限剪切黏度, τ 为特征时间, n 为速率因子, τ 与 n 均不随 $\dot{\gamma}$ 而改变.图 2 中的实线为 Carreau 模型的拟合曲

线. 可见, Carreau 模型可很好地拟合实验数据. 表 1 列出了用该模型计算上述 3 种泥鳅黏液体系的 η_0 、 τ 及 n . 可以看出, 随浓度增加, n 和 τ 均增加, 表明浓度越高的黏液, 其黏度对 $\dot{\gamma}$ 越敏感, 这与高分子亚浓缠结溶液的流变特性相符^[16].

Table 1 η_0 , τ and n of loach surface mucus with various concentrations basing on the Carreau model

c (g/L)	η_0 (Pa·s)	τ (s)	n
2.4	2.5	46	0.64
3.4	9.7	47	0.74
5.4	50	79	0.75

2.3 频率对黏液动态流变行为的影响

图 4 给出了不同浓度黏液的 G' 和 G'' 与频率 (ω) 的关系. 可以看出, 对于 $c = 5.4$ g/L 的黏液, 在测试范围内 G' 均高于 G'' , 表明其弹性成分占主导, 且随着 ω 的降低, G' 下降仅约 1 个数量级, G'' 下降幅度更小, 表现出缠结网络的特征流变响应. 随着黏液浓度的降低, G' 及 G'' 的下降幅度逐渐增大, 表明缠结程度的降低. 此外, 随着 ω 的降低, G' 与 G'' 出现交点, 此后 $G'' > G'$, 黏液逐渐体现出更多的黏性, 且随着黏液浓度的降低, 该交点向高 ω 方向移动. 如浓度为 3.4 g/L 的黏液, 交点对应的频率为 0.02 rad/s, 而浓度为 2.4 g/L 的黏液, 交点频率增至 0.11 rad/s. 根据仪器参数, ω 为 0.01 ~ 100 rad/s 时所对应的 $\dot{\gamma}$ 约 0.3 ~ 3000 s^{-1} . 也即是说, 假设黏液的厚度为 1 mm, 水为静止态, 则鱼的游速约为 0.0003 ~ 3 m/s. 通常, 泥鳅的游速正是此范围.

2.4 温度对黏液流变行为的影响

泥鳅适宜生存的水温为 15 ~ 30℃, 最佳生存温度为 23 ~ 28℃. 当水温超过 30℃ 时, 泥鳅钻入泥中避暑、栖息; 水温低于 5℃ 时, 泥鳅钻入泥中冬眠. 当水温低于 10℃ 或超过 30℃ 时, 泥鳅则处于少食或停食状态^[17]. 泥鳅在不同温度范围内处于不同的状态, 其黏液也将呈现相应的流变响应.

为了比较黏液与聚电解质或电中性聚合物水溶液的差异, 本文选择聚电解质透明质酸钠 (NaHA)、电中性聚合物聚氧化乙烯 (PEO) 浓水溶液 (处于亚浓缠结区) 进行对比. 图 5 给出了泥鳅黏液、NaHA 水溶液和 PEO 水溶液的温度循环扫描曲线, 即从低温到高温的扫描结束后, 即刻进行从高温到低温的扫描. 可见, 在测试范围内, 从低温到高温与高温到低温扫描的 NaHA 水溶液及 PEO 水溶液的 η^* 结果基本重合, 且 η^* 随温度的

变化符合 Arrhenius 公式, 即 $\lg \eta^* \propto 1/T$ (本文未给出该关系图). 但对黏液两次扫描的结果差别较大, 从高温到低温扫描时的 η^* 远低于从低温到高温时的 η^* . 当从低温到高温扫描时, 在较低温度下, 随温度升高 η^* 无明显变化; 当温度较高时, η^* 随温度的变化幅度加大, 由图 5(a) 可知, 该临界温度 (T_c) 约为 35℃, 称之为黏液的“变性温度”. 黏液流变行为的变化应与泥鳅适宜生存的温度范围密切相关. 将 5 条健康的泥鳅装在盛有水的保鲜袋内, 然后悬于恒温水浴槽中, 当温度低于 33℃ 时, 连续观察 1 h, 泥鳅无异常表现, 在 33 ~ 35℃ 范围内, 一部分泥鳅呈现不适, 甚至有些泥鳅腹部上翻, 且随温度升高不适愈加强烈, 但仍能游动, 未出现死亡; 将温度升到 35℃, 连续观察 1 h, 所有泥鳅的腹部均上翻, 有的甚至鱼体变得硬挺, 待保鲜袋内的水冷却至室温, 1 条泥鳅死亡, 4 条泥鳅又慢慢苏醒; 在 37℃ 恒温水浴中, 全部泥鳅很快死亡, 即使将水冷却到室温也不能复活. 由此可以推断, 泥鳅生存的临界温度约为 35℃, 这与黏液流变行为发生变化的临界温度一致 (图 5a).

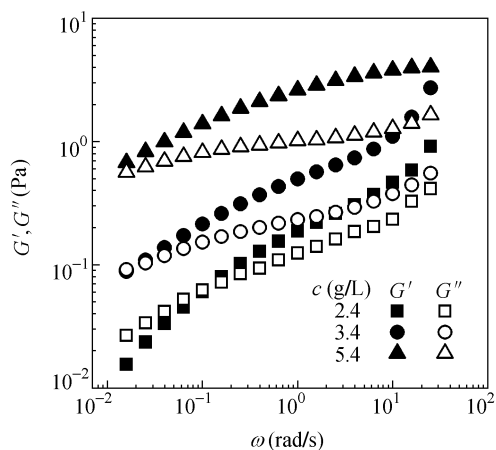


Fig. 4 Frequency dependence of dynamic storage modulus (G') and dynamic loss modulus (G'') of loach surface mucus with various concentrations at 20℃

通过比较黏液与 NaHA 水溶液、PEO 水溶液的 G' 和 G'' 随温度的变化趋势 (图 5b、c) 可以看出, 升温过程中黏液的 G'' 无明显变化, 而 G' 变化趋势与 η^* 相近, 在 35℃ 也存在转折. G' 的大小主要反映体系内大分子网络结构的形成与破坏, 黏液流变行为的变化主要体现在黏液内网络结构的破坏. 从低温到高温扫描过程中, 黏液网络结构被破坏; 当再进行从高温到低温扫描时, 原来的交联

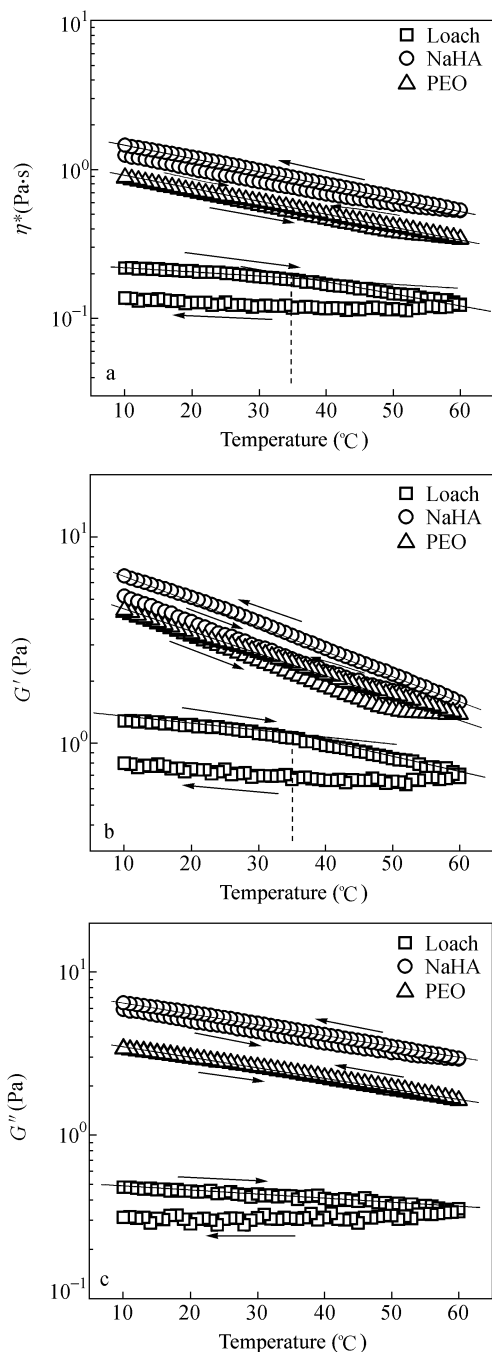


Fig. 5 Dependence of η^* (a), G' (b) and G'' (c) on the temperature for loach surface mucus ($c = 4.5$ g/L), PEO ($c = 8.5$ g/L, $M_w = 4 \times 10^6$) and NaHA ($c = 5.5$ g/L, $M_w = 1.4 \times 10^6$) aqueous solution

网络不能重建,使得 η^* 、 G' 和 G'' 与从低温到高温扫描的结果不同. 值得注意的是,当温度高于 35°C 后,黏液的 η^* 、 G' 和 G'' 随温度的变化趋势与 NaHA 水溶液相似. 可以推断,黏液内网络结构的破坏主要缘于 HA 分子与蛋白质(及多肽、氨基酸、核酸等)间相互作用的破坏. 蛋白质等物质的

含量虽较低,但其上的一些基团易与 HA 形成氢键,在 HA 分子间起桥梁作用,形成物理交联. 温度升高使蛋白质与 HA 间的相互作用被破坏,即使温度再行降低,这种相互作用也不能回复. 可以推断,黏液的变性造成了由高温向低温与由低温向高温扫描时两条曲线的差别.

图 6 给出了黏液在变性前后的稳态剪切行为,发现黏液在变性后(45°C 和 60°C)未呈现与变性前(10°C 、 25°C)相应的 3 个区域,且 Carreau 模型不能对其实验数据进行很好地拟合,这也从一个侧面反映了黏液在变性后与变性前呈现不同的流变响应. 较高温度下,由于分子热运动,蛋白质已不能在 HA 分子间起桥梁作用,部分 HA 网络被破坏,此时的黏液甚至是非均相的. 需要指出的是,通常蛋白质的变性温度为 $50 \sim 70^\circ\text{C}$,而泥鳅体表黏液的变性温度低于该温度,其原因尚需进一步深入研究.

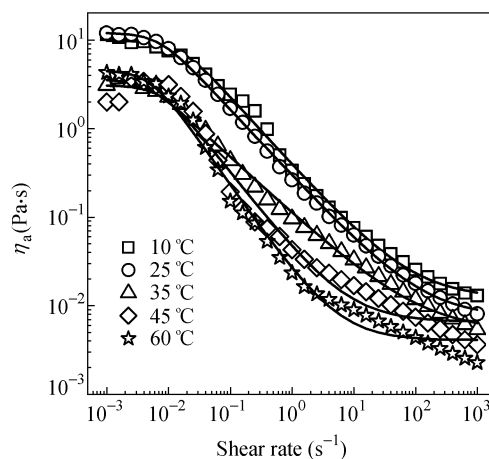


Fig. 6 Apparent viscosity of loach surface mucus ($c = 1.7$ g/L) as a function of shear rate at different temperatures. The solid lines are the Carreau model's predictions.

2.5 剪切历史对体表黏液流变行为的影响

以上结果已表明,泥鳅体表黏液属亚浓缠结高分子溶液,当从低 $\dot{\gamma}$ 到高 $\dot{\gamma}$ 进行测试时,出现较明显的 3 个区域,即第一牛顿区、非牛顿区、第二牛顿区. 当该测试结束后,立即进行从高 $\dot{\gamma}$ 到低 $\dot{\gamma}$ 的反向稳态剪切测试,结果见图 7. 尽管在非牛顿区域的两次测试数据基本重合,但在从高 $\dot{\gamma}$ 到低 $\dot{\gamma}$ 的测试中未出现明显的第一牛顿区,其低 $\dot{\gamma}$ 区域的 η_a 甚至高于从低 $\dot{\gamma}$ 到高 $\dot{\gamma}$ 测试时的结果,为探其原因,对处于亚浓缠结区的 NaHA、PEO 水溶液进行了相同的测试(见图 7). 可以看出,两种单一聚合物的水溶液从低 $\dot{\gamma}$ 到高 $\dot{\gamma}$ 与从高 $\dot{\gamma}$ 到低 $\dot{\gamma}$

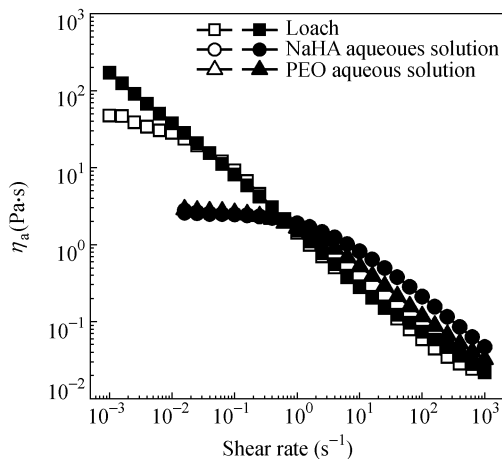


Fig. 7 Apparent viscosity of loach surface mucus ($c = 3.5$ g/L), NaHA ($c = 5.5$ g/L, $M_w = 1.4 \times 10^6$) and PEO ($c = 8.5$ g/L, $M_w = 4 \times 10^6$) aqueous solution as a function of shear rate at 20°C

The data were obtained under increasing (open symbols) and decreasing (solid symbols) shear rate.

测试的结果完全重合. 对于 NaHA、PEO 水溶液体系而言, 分子链间主要为缠结网络, 在从高 $\dot{\gamma}$ 到低 $\dot{\gamma}$ 的测试时, 这种缠结网络在低 $\dot{\gamma}$ 可以回复. 针对体表黏液的两次测试结果在低 $\dot{\gamma}$ 区域不重合的现

象, 结合 NaHA、PEO 水溶液的测试结果, 我们认为这种不重合应与体表黏液内 HA 分子间的解缠结无关, 而是由于较强的剪切破坏了蛋白质的桥梁作用, 且这种桥梁作用在低 $\dot{\gamma}$ 下未能回复, 此时的黏液实际上为非均相体系. Colby 等在研究 HA 与牛血清白蛋白间的相互作用时, 也得到了类似的结果^[18].

3 结论

(1) 泥鳅体表黏液的稳态流动曲线分为 3 个区域, 在第一区域内, η_a 随 $\dot{\gamma}$ 变化不显著, 为第一牛顿区; 在第二区域内, 随 $\dot{\gamma}$ 的增加, η_a 下降, 为非牛顿区域; 第三区域内, 随 $\dot{\gamma}$ 继续增大, η_a 变化再次变得不明显, 为第二牛顿区. η_a 与 $\dot{\gamma}$ 的关系可用 Carreau 模型较好地拟合.

(2) 黏液 η_{sp} 与 c 的关系为 $\eta_{sp} \propto c^{1.5}$, 表明黏液处于亚浓缠结区域. 在测试 ω 范围内, $G' > G''$, 表明黏液呈现出更多的弹性, 且 G' 及 G'' 变化随 ω 变化不明显.

(3) 黏液存在一临界温度 (约 35°C), 低于此温度, 黏度随温度变化不明显; 高于此温度, 黏液变性, 表现出不同的流变响应.

REFERENCES

- 1 Zhao Liansheng (赵连胜). Aquatic Product of Hei Longjiang (黑龙江水产), 2002, (6): 47 ~ 48
- 2 Subramanian S, Ross N W, MacKinnon S L. Comp Biochem Physiol, Part B, 2008, 150(1): 85 ~ 92
- 3 Webb P W. Scientific American, 1986, (2): 58 ~ 68
- 4 Scherge M, Gorb S S. Biological Micro-and Nanotribology: Nature's Solutions. Beijing: China Machine Press, 2004. 68 ~ 78
- 5 Negus V E. Acta Oto-laryngologica, 1963, 56: 204 ~ 214
- 6 Ingram G A. Journal of Fish Biology, 1980, 16(1): 23 ~ 60
- 7 Shephard K L. Advanced Drug Delivery Review, 1993, 11: 403 ~ 417
- 8 Raeder I L U, Paulsen S M, Smalas A O, Willassen N P. Microbial Pathogenesis, 2007, 42(1): 36 ~ 45
- 9 Park C B, Lee J H, Park I Y, Kim M S, Kim S C. Febs Letters, 1997, 411(2-3): 173 ~ 178
- 10 Qin C G, Huang K X, Xu H B. Journal of Nutritional Biochemistry, 2002, 13(10): 592 ~ 597
- 11 Qin Chuanguang (钦传光), Han Dingxian (韩定献), Dong Xianzhi (董先智), Huang Kaixun (黄开勋), Xu Huibi (徐辉碧). Food Science (食品科学), 2002, 23(2): 123 ~ 126
- 12 Ribitsch G, Schurz J, Ribitsch V. Colloid Polym Sci, 1980, 258: 1322 ~ 1334
- 13 Boris D C, Colby R H. Macromolecules 1998, 31(17): 5746 ~ 5755
- 14 Dou S C, Colby R H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2006, 44(14): 2001 ~ 2013
- 15 Carreau P J, De Kee D C R, Chhabra R P. Rheology of Polymeric Systems: Principles and Application. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1997. 38 ~ 41
- 16 Teraoka I. Polymer Solution: An Introduction to Physical Properties. New York: John Wiley & Sons Inc, 2002. 277 ~ 322
- 17 Chen Hui (陈辉). Fishery Guide to be Rich (渔业致富指南), 2006, (1): 42 ~ 43
- 18 Oates K M N, Krause W E, Colby R H. Mat Res Soc Symp Proc, 2002, 711: 53 ~ 58

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF LOACH SURFACE MUCUS

LIU Deming, TAO Xinfeng, WANG Yifei, CAI Bin, DU Miao, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University,

Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027)

Abstract The rheological behavior of loach surface mucus was investigated in this paper. The steady shear curves of loach surface mucus can be divided into three regions. The initial shear-independent value attained in the low shear horizontal region of such plots is known as the zero shear or Newtonian viscosity (η_0), which is called as the first Newtonian region. Subsequent decrease in viscosity with increasing shear rate ($\dot{\gamma}$) maybe attributed to progressive breakdown of intermolecular network character, which is called as shear thinning phenomenon. With $\dot{\gamma}$ increasing further, viscosity of loach surface mucus becomes shear-independent again. This region is the second Newtonian region. The relationship between apparent viscosity (η_a) of loach surface mucus and $\dot{\gamma}$ can be well described by the Carreau model. The relationship between specific viscosity (η_{sp}) and concentration (c) follows $\eta_{sp} \propto c^{1.5}$, which is in excellent agreement with that of semidilute entangled polyelectrolyte aqueous solution without salt, suggests it is in the semidilute entangled regime. In the tested angle frequency (ω) region, the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') neither changes a lot with ω . $G' > G''$ suggests the loach surface mucus exhibits more elasticity than viscosity. There is a critical temperature, 35°C , for loach surface mucus. Below 35°C , η_a of loach surface mucus changes little with temperature. Above 35°C , the loach surface mucus appears heat-denature and exhibits thoroughly different rheological responses.

Keywords Loach, Mucus, Rheological behavior