

·快报·

酪蛋白氢氧化钠稀溶液的粘度研究*

李 艺^{1,2} 蔡正春¹ 杨 琥¹ 是 炜² 张 宇² 徐健锋² 程镭时^{1,3**}

(¹南京大学化学化工学院 南京 210093) (²苏州大学材料工程学院 苏州 215006)

(³华南理工大学材料科学院高分子研究所 广州 510641)

关键词 酪蛋白, 粘度, 吸附

酪蛋白(casein)的溶液性质由于其重要的工业应用价值吸引了广泛的关注,但是在以往酪蛋白稀溶液的粘度研究中忽略了界面效应对粘度测定的影响^[1-8],而界面效应对大分子稀溶液粘度行为的巨大作用已得到证实并日益受到重视^[9-12].本文研究了20~45℃之间酪蛋白氢氧化钠稀溶液的粘度的浓度依赖性.用我们提出的粘度理论,揭示了溶液粘度的所谓“异常变化”,实质上就是蛋白质吸附在毛细管壁上的后果.所得粘度参数不仅反映了蛋白质分子在溶液中的尺寸随温度的变化,而且还可以得到蛋白质分子在毛细管壁上吸附状态的信息.

1 原料和仪器

干酪素,酪蛋白俗名,化学纯,南京华康科技公司化学试剂厂.水分 $\leq 10.0\%$.乌氏粘度计(自制),玻璃毛细管直径为0.203mm.精密恒温槽,精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$,JWC-52型,上海思尔达科学仪器有限公司.

2 粘度测量

粘度计先经充分清洗(热铬酸洗液浸泡后再用热二次蒸馏水反复清洗,再用超声波清洗),在普通烘箱中于125℃干燥待用.在溶液配制和测量粘度时采用了称重和逐步加浓溶液的方法.首先测量已知重量的溶剂(0.1 mol/L 氢氧化钠溶液)在粘度计中的流过时间 t_0 ,再用称量法逐次向粘度计内加入同样在0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中配制的酪蛋白浓溶液(母液),依次测量粘度计中各个浓度溶液的流过时间 t_s, t_s 与 t_0 的比值即视作相对粘度.忽略动能校正.重量浓度再经密度校正后得到重量-体积浓度.在20、30、35、40和

45℃下溶剂在粘度计中的流过时间 t_0 分别为415.77、331.53、304.27、280.07和255.87 s.

3 讨论

酪蛋白在0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中的粘度变化如图1和图2所示.酪蛋白溶液的相对粘度随着浓度的增加而增大,但是线性回归线均不通过原点(0,1),这一事实显示在酪蛋白的氢氧化钠溶液的粘度测量过程中存在系统误差.从图2可见,比浓增比粘度曲线远远偏离了直线,在低浓度区出现了上弯现象.这使得经典的利用熟知的Huggins公式,将比浓增比粘度对浓度曲线线性外推得到特性粘数的方法不再可行了.我们认为,这种粘度异常现象是由于测量粘度过程中溶质吸附在粘度计毛细管内壁上引起的,同时在低浓度区溶液的实测浓度会因为粘度计器壁吸附而减小,也会改变比浓增比粘度的数值进而影响到粘度曲线的形状.为了处理低浓度区的异常粘度数据,我们利用以前提出的包含界面效应校正和浓度校正的粘度方程^[9-12]

$$\eta_{r,\text{exp}} = (1 + [\eta] \cdot c + 6 \cdot K_m \cdot [\eta] \cdot c^2) \cdot \left(1 + k \cdot \frac{c}{c_a + c}\right) \quad (1)$$

$$c = c_0 \cdot \left(1 - \frac{A}{c_a + c_0}\right) \quad (2)$$

式中 $[\eta]$ 是高分子的特性粘数, K_m 是表观自缔合常数,它与Huggins参数 K_H 在数值上可以通过 $[\eta]$ 而互换.

$$K_m = \frac{1}{6} \cdot k_H [\eta] \quad (3)$$

k 是毛细管管壁吸附饱和后溶剂流过时间与干净粘度计中溶剂流过时间相比的增量分数,从 k 可

* 2006-11-30 收稿,2006-12-11 修稿;国家自然科学基金重点(基金号 50633030)、国家自然科学基金(基金号 20474026)及苏州大学校青年基金(基金号 Q3115401)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: rscheng@nju.edu.cn

计算出有效吸附层厚度 b_{eff} .

$$b_{\text{eff}} = R \cdot (1 - (1 + k)^{-\frac{1}{4}}) \tag{4}$$

c_a 是溶液所接触粘度计的一半被溶质吸附时的溶液浓度, A 是与吸附容量有关的参数, c_0 是溶液的初始浓度. 将实验粘度数据进行计算机拟合处理后, 得到的粘度参数列在表 1 中, 并将计算出的 η_{sp}/c_0 也一同画到图 2 上, 实验线与计算线很好地吻合.

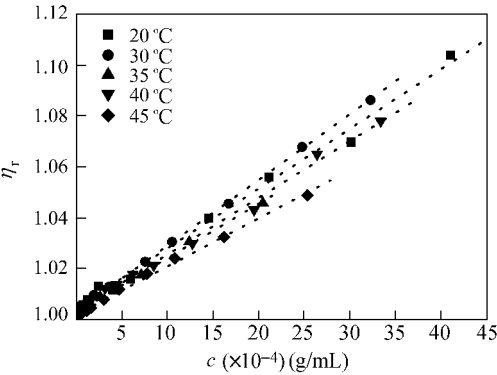


Fig. 1 Plots of relative viscosity versus concentration for casein in 0.1 mol/L NaOH solution

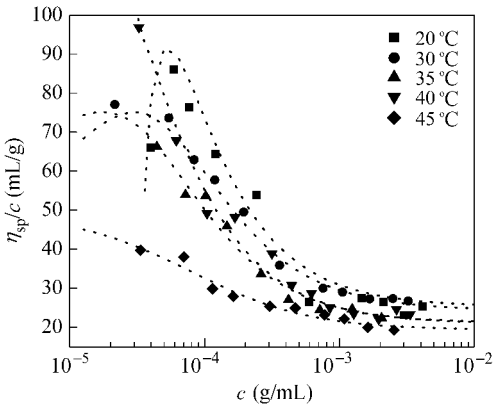


Fig. 2 Plots of reduced viscosity versus concentration for casein in 0.1 mol/L NaOH solution

分析得到的粘度参数, 在 20 ~ 45℃ 温度范围内, 酪蛋白的特性粘数随着温度降低而增大, 但是数值变化很小, 由于特性粘数与大分子在溶液中的尺寸密切相关, 表明随着温度的降低, 氢氧化钠溶液中的酪蛋白分子的尺寸增加, 但是分子链的膨胀程度并不大. 酪蛋白属于天然聚两性电解质, 其离解能力同时受到大分子上的酸性基团和碱性基团的影响, 使得大分子链周围的抗衡离子数在一定浓度范围内基本保持不变, 抑制了分子内作用力的变化, 从而降低了分子链收缩或伸展的幅

度.

Table 1 Viscosity parameters of casein in 0.1 mol/L NaOH solution measured in glass capillary viscometer at different temperatures

Temperature (°C)	k	b_{eff} (nm)	$[\eta]$ (mL/g)	$c_a \times 10^5$ (g/mL)	$A \times 10^5$ (g/mL)	K_m
20	0.00665	336.09	25.08	1.0	4.0	0
30	0.00613	309.91	24.14	4.0	3.0	0
35	0.00437	221.17	21.02	3.0	2.0	0
40	0.00412	208.55	20.85	2.0	0.07	0
45	0.00239	121.11	19.29	8.0	0.02	0

随着温度降低, 参数 A 的数值增大, 说明溶质在器壁的吸附量增大. 从界面参数 k 计算出的有效吸附层厚度 b_{eff} 的数值列在表 1 中. 随着温度降低, 吸附层的厚度增加. 我们将参数 A 和计算值 b_{eff} 随温度的变化进行了比较, 如图 3 所示. 吸附层的厚度基本上随吸附量的增加而增大, 尤其是当温度低于 35℃ 后, 吸附层厚度随吸附量几乎成比例的变化, 说明分子在界面上出现了多层吸附. 文献报道酪蛋白酸钠在水溶液中以无规线团存在^[6], 表明它是一种柔性大分子. 这种“软蛋白”是比较容易吸附到界面上去的, 从 A 的数值几乎与我们实验的浓度下限相当也证明了这一点, 因此我们从吸附的观点来考察酪蛋白稀溶液的粘度异常是有据可依的. 有效吸附层厚度远大于分子在溶液中的实际尺寸, 我们猜测是由于吸附的酪蛋白分子和溶液中流动的酪蛋白分子之间存在库仑斥力, 加大了它们之间的距离. 参数 K_m 在所有温度下都为零, 这表明在极稀的浓度区间 ($\eta_r < 1.12$) 内, 酪蛋白分子仍处于孤立状态, 分子之间由于库仑斥力不能缔合.

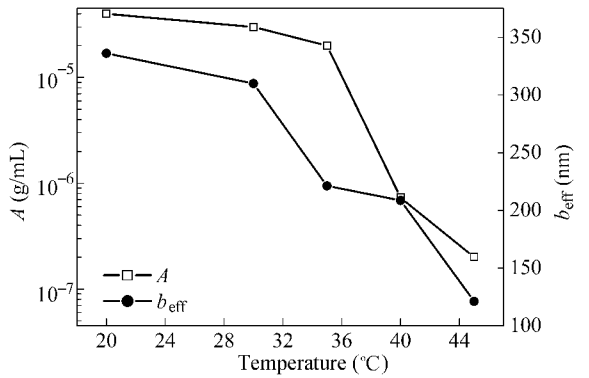


Fig. 3 Comparison of adsorption amount and adsorption layer thickness for casein on the inner wall of glass capillary

综上所述, 酪蛋白的氢氧化钠溶液的比浓增比粘度曲线在低浓度区出现的上弯是由于溶质吸

附到玻璃毛细管内壁引起的界面现象.当温度改变后,酪蛋白在溶液中的尺寸变化很小,但是在界面的吸附状况发生了有规律的变化.温度降低吸

附量增大,吸附层厚度增加.且吸附层的厚度远大于分子在溶液中的尺寸,说明分子间的静电排斥仍然占主导作用.

REFERENCES

1 Robertson T B. The Physical Chemistry of the Proteins. New York :Longmans, Green, 1918. 551 ~ 559

2 Sackur O Z. Physikal Chem, 1902, 12 : 672 ~ 680

3 Zoller H F. The Journal of General Physiology, 1921, 2 : 635 ~ 653

4 Maynard L A. J Physical Chem, 1919, xxiii : 145 ~ 153

5 Sutermeister E, Browne F L. Casein and Its Industrial Application. New York :Reinhold Publishing Corporation, 1939. 92 ~ 94

6 Lu Rongrong(卢蓉蓉), Lin Jinzi(林金资), Zhang Guonong(张国农). Science and Technology of Food Industry, 2001, 22 (6) : 19 ~ 20

7 Konstnce R P. J Food Sci, 1991, 56(2) : 556 ~ 559

8 Kinsella J E. Food Chem, 1981, 7 : 273 ~ 288

9 Cai Jiali(蔡佳利), Bo Shuqin(薄淑琴), Qin Wen(秦汶), Yan Xiaohu(严小虎), Cheng Rongshi(程镨时). Appl Chem(应用化学), 2001, 18 (5) : 377 ~ 380

10 Pan Y, Cheng R S. Chinese J Polym Sci, 2000, 18(1) : 57 ~ 67

11 Cheng R S, Yan X H. J Appl Polym Sci, Appl Polym Symposium, 1991, 48 : 123 ~ 132

12 Cheng R S, Shao Y, Liu M, Lu R. Chin J Polym Sci, 1998, 17(1) : 27 ~ 32

DETERMINTION OF THE VISCOSITY FOR CASEIN IN DILUTE NaOH SOLUTIONS

LI Yi^{1,2}, CAI Zhengchun¹, YANG Hu¹, SHI Wei², ZHANG Yu², XU Jianfeng², CHENG Rongshi^{1,3}

(¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Material Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

(³ College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract Viscosities of casein in dilute 0.1 mol/L NaOH solutions at different temperatures were carefully measured. The upward phenomena of the apparent viscosity of casein in NaOH solutions was attributed to the adsorption of the solute on the inner wall of the glass capillary, and a corrected viscosity equation was used to deal with the obtained viscosity data. Five viscosity parameters have been obtained to describe the state of casein molecules in the solution and on the interface. It seemed that the size of casein molecules in solution changed little with temperature, and the adsorption layer thickness varied regularly with the adsorption amount.

Key words Casein, Viscosity, Adsorptionbility