

· 研究简报 ·

浊点滴定法确定香云多糖溶液的 θ 组成*

郑昌仁 钱晓茵** 王海波

(南京化工学院化工系)

傅庭治 欧惠春

(南京大学生物系)

关键词 多糖、香菇、云芝、浊点滴定、 θ -溶剂

香云多糖是由香菇 (*Lentinus edodes*) 和云芝 (*Polystictus Versicolor*) 菌丝体中提取而得。近年研究表明, 具有抑癌作用^[1]。关于香云多糖的药理作用和元素分析已有不少报道^[2], 但对其结构及形态与药理间的作用关系了解甚少。本文以香云多糖稀溶液, 采用 Elias 浊点滴定法^[3], 取微浊点为溶液的浊点^[4], 确定了香云多糖溶液的 θ 组成。

1. 仪器及样品

香云多糖为南京大学生物系提取, 丙酮、乙醇为 AR 级, 蒸馏水重蒸。超级恒温水浴 501 型, 阿贝折射仪 WZS-1 型。

2. 样品分级

香云多糖经水溶解后, 置 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 恒温, 以乙醇为沉淀剂, 采用逐步分级法, 依次共得 6 个级分, 再经真空干燥至恒重。

3. 溶剂和沉淀剂的选择

选择合适的温度范围内, 对浊点组成滴定^[5]。由于香云多糖不溶于一般有机溶剂, 故用水溶性的多糖溶液。对沉淀剂的选择, 采用经验试验方法, 经乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃、乙二醇、丙二醇、乙醚、环己酮等逐一进行测定, 前 4 种可做为沉淀剂。试验证明, 丙酮在浊点附近折射率改变明显, 故本文以丙酮为沉淀剂。

4. 溶液的制备

香云多糖较难溶解, 需放置 8 小时左右, 但时间过长, 则有混浊现象发生。过滤除去不溶部分, 将不溶物烘干称重, 计算真实浓度。

5. 浊点滴定

在 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 用丙酮滴定。当丙酮每消耗 1—2 毫升时取样一次, 测定其折射率。同时记录丙酮消耗体积。实验开始后, 随丙酮的滴加, 溶液的折射率直线上升, 当溶液对光摇动, 即可观察到有非常细小的混浊物存在。再小心滴加, 每隔 0.5 毫升或小于 0.5 毫升取样一次, 测定折射率。在折射率出现转折后, 继续滴加丙酮, 而折射率却继续直线上升, 此时的直线斜率不同于初始时直线的斜率。取微浊点为浊点, 由此点所消耗的丙酮体积计算丙酮的体积分数 ϕ_1 和聚合物的体积分数 ϕ_2 。

6. 数据处理

在 高分子稀溶液中, 聚合物的分子量愈高, 引起相分离所需的沉淀剂越少, Elias 等^[3]发现, 在初始相分离时, 沉淀剂的体积分数 ϕ_1 对聚合物浓度 C_2 有下列依赖关系

$$\phi_1 = A' - B\phi_2 \ln C_2 \quad (1)$$

* 曾在中国化学会第三届溶液化学、化学热力学、热化学及热分析学术会议宣读, 本刊于 1986 年 10 月 9 日收到。

** 现在中国科学院化学研究所。

表 1 6-2 号香云多糖水溶液的丙酮滴定数据

C_0 (g/ml)	0.006216										
V_3 (ml)	0.00	2.00	4.00	5.00	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	9.00	10.00
n_D^{25}	1.3337	1.3428	1.3495	1.3522	1.3542	1.3550	1.3556	1.3565	1.3571	1.3580	1.3590
$V_3/(V_1+V_2+V_3)$ (%)	0.00	16.7	28.6	33.3	37.5	39.4	41.2	42.9	44.4	47.4	50.00
ϕ_3 (%)	41.5										
ϕ_2	1.93×10^{-3}										

表 2 浊点测定数据汇总

编号	ϕ_3 (%)	$\phi_2 \times 10^{-3}$	$\log \phi_2$	编号	ϕ_3 (%)	$\phi_2 \times 10^{-3}$	$\log \phi_2$
1	32.0	4.57	-2.34	5	39.5	1.32	-2.88
	33.0	4.14	-2.37		40.0	4.58	-2.34
	35.0	2.42	-2.62		41.0	3.62	-2.44
	37.5	1.25	-2.90		44.5	2.24	-2.65
2	34.0	3.46	-2.46		47.5	1.09	-2.96
	35.5	2.64	-2.58	6	41.0	2.50	-2.60
	37.5	1.60	-2.80		41.5	1.93	-2.71
	39.0	1.01	-2.99		44.5	1.28	-2.89
3	35.0	2.71	-2.57		45.0	9.58	-3.02
	37.5	2.27	-2.64				

在给定温度下,其溶剂、高聚物、沉淀剂所组成的三组分体系中, A' 和 B_ϕ 为常数。

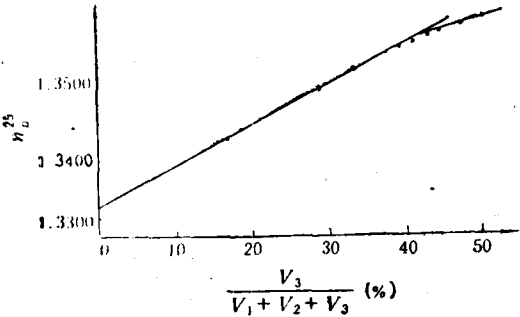


图 1 6-2 号香云多糖溶液转折率的转折点

这样热力学更常用的 ϕ_2 代替了 C_2 , 而不改变斜率 B_ϕ , Elias 发现 (4) 式中截距 A 代表 θ 溶剂中非溶剂的体积分数 ϕ_3^0 [6]。如果高聚物的密度接近于 1, 而且斜率 B_ϕ 较小时, 公式 (4) 与 (1) 可以认为是等价的。统计热力学的处理证实上述经验公式是正确的 [7,8]。浊点的测定结果见表 1、2 及图 1、2。

7. 香云多糖 θ 溶剂的确定

香云多糖 5 个级份样品的 θ 溶剂组成见图 2 所示。 由此得到在 25℃ 时; 体积比为

Cornet 等 [4] 对 Elias 经验式进行了修正。 他们借助于纯溶质密度 ρ_2 将重量浓度转换成相应的体积分数 ϕ_2 :

$$\phi_2 = C_2 / \rho_2 \tag{2}$$

则有:

$$\phi_3 = (A' - B_\phi \ln \rho_2) - B_\phi \ln \phi_2 \tag{3}$$

$$\phi_3 = A - B_\phi \ln \phi_2 \tag{4}$$

式中 ϕ_3 、 ϕ_2 分别为浊点时非溶剂、聚合物的体积分数, A 为 θ 溶剂中非溶剂的体积分数 ϕ_3^0 ; B_ϕ 对一定体系为常数。

89:11的水-丙酮溶液为香云多糖的 θ 溶剂。由 $\phi_3 = f(\lg \phi_2)$ 图中可以看出,图形的线性关系较好,这说明采用水-丙酮体系为香云多糖的 θ 溶剂是可行的。

确定 θ 溶剂的组成,文献报道大多是高聚物的有机溶剂体系^[9]。对于水溶性高分子,尤其是天然高分子,用此法确定 θ 组成,是一种初步尝试,另文工作^[11]。已求得 $\alpha = 0.509$,这说明本确定 θ 条件是正确的。在上述 θ 条

件确定后,根据 Flory 的定义^[11]求出表征香云多糖分子链形态结构参数,可参见文献[11]。

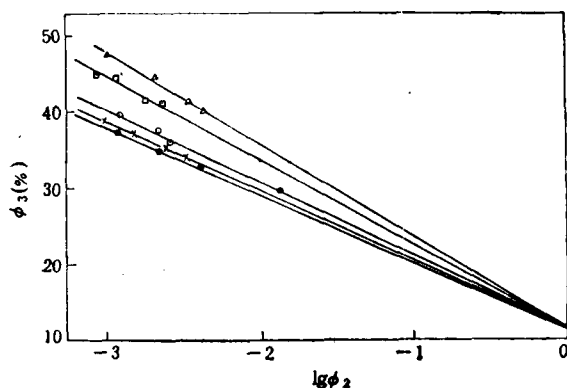


图2 香云多糖溶液 θ 组成确定

参 考 文 献

- [1] 傅庭治、欧惠春、李兆兰, 南京大学学报(自然科学版), 1982, (2), 574.
- [2] 傅庭治、欧惠春、李兆兰, 中草药, 1983, 14(3), 13.
- [3] Elias, H.-G., *Makromol. Chem.*, 1959, 33, 140.
- [4] Cornef, C. F. and Ballegooijen, Van. H., *Polymer*, 1966, 7, 293.
- [5] Tung, L. H., "Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices", New York, 1977.
- [6] Elias, H.-G., *Makromol. Chem.*, 1961, 50, 1.
- [7] Napper, D. H., *Polymer*, 1969, 10, 181.
- [8] Scoff, R. L., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 268.
- [9] 刘慧、吴和融、李世璠, 华东化工学院学报, 1984, (1), 1.
- [10] Rabek, Jan F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, 1980.
- [11] 郑昌仁、余考明、吴永虎、吴海荣、傅庭治、欧惠春, "全国高分子学术论文报告会预印集", 第2分册, 武汉, 1987, 第582页.

THE DETERMINATION OF THE THETA COMPOSITION θ OF POLYSACCHARIDE OF LENTINUS EDODES AND POLYSTICTUS VERSICOLOR VIA CLOUD-POINT TITRATIONS

ZHENG Changren, QIAN Xiaoyin, WANG Haibo

(Nanjing Institute of Chemical Technology)

FU Tingzhi and OU Huichun

(Departments of Biology, Nanjing University)

ABSTRACT

The polysaccharide of lentinus edodes and polytictus versicolor has been fractionated by repeated precipitation method. Modified elias cloud-point titration method by using an Abbe refractormeter to determine the cloud-point. It was found that water/acetone (89:11 by volume) is a θ -solvent for the polymers at 25°C.

Key words Polysaccharide, θ -Solvent, Cloud-point Titration, Lentinus Edodes, Polystictus Versicolor