

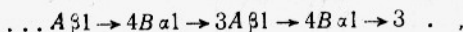
УДК 582.26—119.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ КРАСНЫХ МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

И. П. Бабин

В работе было исследовано студнеобразование систем с природными биополимерами: фуцеллараном, добываемым из водоросли *Furcellaria fastigiata*, и агароидом, добываемым из водоросли *Phyllophora peruvosa*.

Рядом работ по выяснению первичной структуры полисахаридов красных морских водорослей [1—4] было показано, что схематично их можно рассматривать как сополимеры с чередующейся структурой типа $(-A-B)_n$



где A — остаток 3,6-ангидро- α -D-галактозы;
 B — остаток β -D-галактозы-4-сульфат.

В природных полимерах остаток A может находиться также в различных количествах в виде α -D-галактозы-6-сульфата и 2,6-дисульфата.

Исследованиями Риса [5] было показано, что макромолекулы каррагинана при охлаждении и застудневании растворов этого полисахарида образуют биспиральные структуры, подобные биспиралам ДНК.

На основании проведенных исследований Рисом была предложена схематичная модель процесса студнеобразования для систем с каррагинаном, а также высказано предложение об общности механизма студнеобразования для всего класса полисахаридов красных морских водорослей [6].

В наших исследованиях использовались промышленные образцы фуцелларана и агароида, а также катионозамещенные препараты фуцелларана, полученные в лаборатории.

Изучение конформационного состояния и конформационных превращений макромолекул полисахаридов проводилось поляриметрическим методом на спектрополяриметре «Perkin-Elmer-141» при длине волны света 589 нм.

Закономерности структурообразования в водных системах изученных полисахаридов исследовали методом светорассеяния. Измеряли на ФПС-2М относительную интенсивность рассеянного света при неполяризованном падающем луче с длиной волны 436 нм.

Размер частиц дисперсной фазы в водных системах полисахаридов определяли методом «спектра мутности» на спектрофотокolorиметре «Spesord». Возникновение и развитие трехмерной сетки студня оценивалось по условно-мгновенному модулю упругости E_1 на приборе типа вискозиметров Шведова и Воларовича.

Сложность процессов образования студней фуцелларана и агароида и структурные организации этих систем ярко проявляются при изучении зависимости процессов структурообразования от температуры (рис. 1 и 2). С понижением температуры в системах одновременно увеличиваются удельное оптическое вращение, светорассеяние, условно-мгновенный модуль упругости.

При понижении температуры систем с фуцеллараном и агароидом аномально увеличивается оптическое вращение систем, что, по-видимому, свидетельствует о конформационных изменениях макромолекул полисахаридов — переходе макромолекул в более упорядоченную спиральную конформацию.

Понижение температуры систем приводит также к резкому увеличению интенсивности светорассеяния систем, что свидетельствует о выделении лиофильной фазы из пересыщенных растворов полисахаридов. Выделившаяся фаза является элементом структуры студня. При дальнейшем увеличении числа частиц выделившейся фазы и взаимодей-

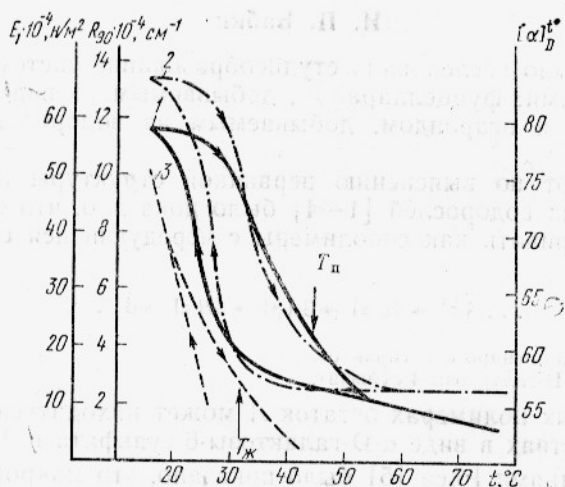


Рис. 1. Зависимость удельного оптического вращения (1), интенсивности светорассеяния (2) и условно-мгновенного модуля упругости (3) систем с калий-фуцеллараном (концентрация 1 г на 100 мл) от температуры.

T_m и T_g — соответственно температуры плавления и желатирования студней.

вии между агрегатами макромолекул образуется пространственная структура студня. Контакты между частицами фазы могут осуществляться за счет образования водородных связей, хотя и не исключается возможность образования других типов связей. Средний размер рассеивающих центров в студнях фуцелларана, определенный с помощью «спектра мутности», равнялся 618 Å, а для агароида — 680 Å.

При температуре 30°С на кривой охлаждения системы с калий-фуцеллараном и при температуре 48°С на кривой нагревания (см. рис. 1) условно-мгновенный модуль упругости системы не регистрировался нашим прибором, т. е. в системе практически не было прочной пространственной структуры студня, однако по кривой 2 видно, что в растворе существуют агрегаты и макромолекулы полисахарида частично спирализованы (кривая 1). Это свидетельствует о взаимодействии между частицами новой фазы и о возникающем образовании прочных структур студней. Аналогичное явление наблюдается и для агароида (см. рис. 2).

На процесс структурообразования в системах с исследованными полисахаридами большое влияние оказывает природа катиона, присо-

единенного к серусодержащим группам полисахаридов. В наших исследованиях на примере фуцелларана было показано, что из различных катинозамещенных препаратов полисахаридов красных морских водорослей можно получать студнеобразователи с заданными структурно-механическими свойствами.

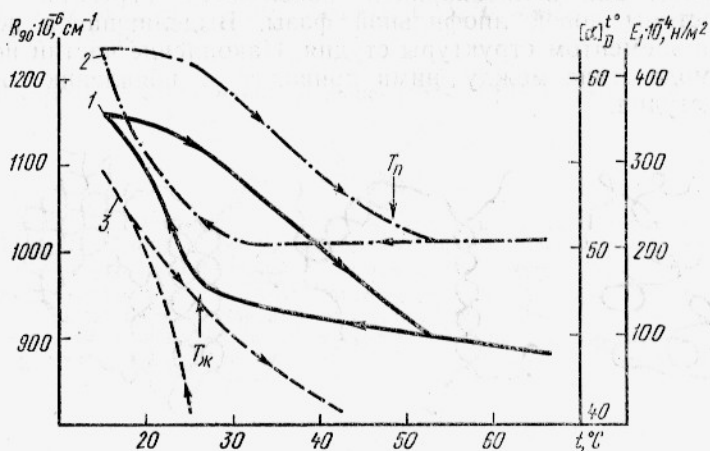


Рис. 2. Зависимость удельного оптического вращения (1), интенсивности светорассеяния (2) и условно-мгновенного модуля упругости (3) систем с агароидом (концентрация 1 г на 100 мл) от температуры.

Что касается влияния солей на процесс структурообразования в системах фуцелларан и агароид, то можно предположить, что повышение концентрации исследованных электролитов (KCl и NaCl) приводит к смещению температуры начала конформационного перехода макромолекул полисахаридов (типа клубок — спираль) в область более высоких температур (рис. 3), увеличению скорости образования спираль-

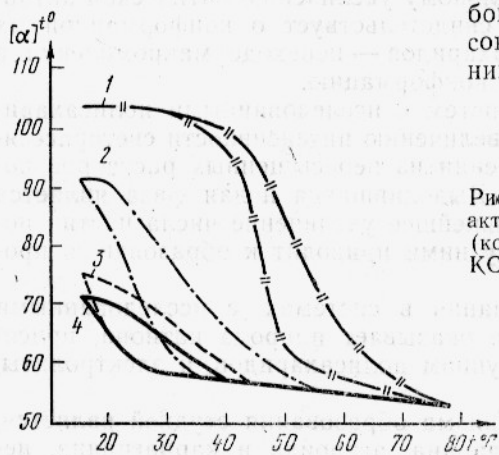


Рис. 3. Зависимость удельной оптической активности водных систем фуцелларана (концентрация 1 г на 100 мл) с добавкой KCl различной концентрации от температуры.

Концентрации KCl:

1 — 0.1 н., 2 — 0.01 н., 3 — 0.001 н., 4 — 0.

ных структур (большой кооперативности процесса перехода клубок — спираль). В случае добавок высаливающих концентраций электролитов внутренние напряжения, возникающие при образовании студней, не успевают отрелаксировать и этим способствуют нарушению непрерывности новой лиофильной фазы. При влиянии этих напряжений происходит разрушение элементов новой фазы, выраженное в частичном ослаблении прочности студней или в их синерезисе.

На основании проведенного исследования процессов структурообразования в системах с фуцеллараном и агароидом можно предполо-

жить следующий механизм образования студней этих полисахаридов (рис. 4), т. е. при охлаждении до соответствующих температур в растворах полисахаридов происходит конформационный переход макромолекул типа клубок — спираль (см. рис. 4), в результате которого макромолекулы полисахаридов частично теряют растворимость. В пересыщенных растворах полисахаридов появляются агрегаты макромолекул — частицы новой лиофильной фазы. Выделившаяся новая фаза является элементом структуры студня. Накопление частиц новой фазы и взаимодействие между ними приводит к появлению объемной структуры студня.

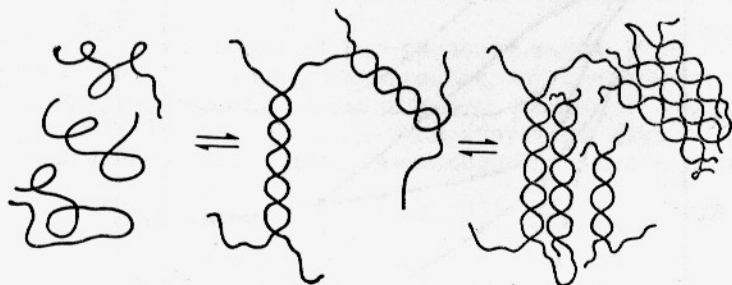


Рис. 4. Схема механизма образования студней полисахаридов.

Предложенная схема механизма образования студней является, по-видимому, общей для фуцелларана, агароида и каррагинана, несмотря на то, что эти полисахариды имеют некоторые различия в химическом строении.

Выводы

1. Охлаждение растворов фуцелларана и агароида до определенных температур приводит к аномальному увеличению оптической активности систем, что, по-видимому, свидетельствует о конформационных изменениях макромолекул полисахаридов — переходе макромолекул в более упорядоченную спиральную конформацию.

2. Понижение температуры систем с исследованными полисахаридами приводит также к резкому увеличению интенсивности светорассеяния, что свидетельствует о выделении из пересыщенных растворов полисахаридов частиц новой фазы. Выделившаяся новая фаза является элементом структуры студня. Дальнейшее увеличение числа частиц новой фазы и взаимодействие между ними приводит к образованию пространственной структуры студня.

3. На процесс студнеобразования в системах с исследованными полисахаридами большое влияние оказывает природа катиона, присоединенного к серосодержащим группам полисахаридов, и электролиты, присутствующие в системах.

4. Предложенная схема механизма образования студней является, по-видимому, общей для фуцелларана, агароида и каррагинана, несмотря на то, что эти полисахариды имеют некоторые различия в химическом строении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козарез Е. И., Дудкин М. С. Галактан черноморской водоросли *Phyllophora nervosa*. — В кн.: Химия древесины, Рига, 1971. 59 с.
2. Anderson, N. S., T. C. S. Dolan, D. A. Rees. Evidence for a common structural pattern in the polysaccharide sulphates of the Rhodophyceae. *Nature*, 205, 1965. 1060 p.

3. Painter, T. J. The location of the sulphate half-ester groups in furcellaran and α -carrageenan. Proc. of Fifth International Seaweed Symp. 1966, 305 p.
4. Percival, E. E. Chemistry of agaroids, carrageenans and furcellarans. J. Sci. of Food and Agriculture, 1972, 23, p. 933-940.
5. Rees, D. A. Structure, conformation and mechanism in formation of polysaccharide gels and networks. Advance Carbohyd. Chemistry Biochemistry, 1969, 24, 267 p.
6. Rees, D. A. Shapely polysaccharides. Eight Colworth Medal Lecture. Biochem. J. 1972, 126(2), 257 p.

Investigations of gel-formation of some polysaccharides from marine red algae

I. P. Babin

SUMMARY

The gel-formation process of polysaccharides (furcellaran and agaroid) from marine red algae is studied using the methods of optical dispersion, changes in the optical activity and structural-mechanical characteristics of gels obtained. It is ascertained that despite differences in the chemical structure the gel-formation process proceeds according to the general scheme and is followed with the conformation transition of macromolecules of polysaccharides of a clew-spiral type and aggregation in complexes. The melting process of gels is accomplished with the reverse phenomena.
