

# 通过 GPC/SEC-粘度法对卡拉胶进行 摩尔质量和结构分析

## 作者

Daniela Held  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

GPC/SEC-粘度法能够测量卡拉胶样品的真实摩尔质量，有助于检测摩尔质量分布非常相似的样品之间的细微差异。通过马克-霍温克曲线可以轻松获得结构信息。

## 前言

卡拉胶（也称为鹿角菜胶）常用作食品添加剂（如增稠剂和稳定剂）。它们是高度灵活的分子，螺旋结构使它们能够在室温下形成各种不同的凝胶。卡拉胶提取自海藻，因此是明胶的素食和纯素食替代品<sup>[1]</sup>。

所有卡拉胶均为高分子量多糖，由硫酸化和非硫酸化半乳糖单元和 3,6-无水半乳糖组成。重复单元通过交替的  $\alpha$ -1-3 糖苷键和  $\beta$ -1-4 糖苷键连接。

商品化卡拉胶主要有三种：

- **K 型 (Kappa)**: 形成坚硬的凝胶
- **I 型 (Iota)**: 形成柔软的凝胶
- **L 型 (Lambda)**: 不成形，主要用于乳制品增稠

GPC/SEC-粘度法是检测样品之间微小差异的理想方法。使用通用校准可以测定真实摩尔质量。粘度计还可以提供结构信息（例如马克-霍温克系数  $K$  和  $\alpha$ ）。此外，还可以与在线多角度光散射 (MALLS) 检测器结合，从而在已知折射率增量  $dn/dc$  的情况下测量绝对摩尔质量。

## 实验部分

表 1. 仪器和样品条件

	条件
泵	等度泵 流速: 1 mL/min 流动相: H <sub>2</sub> O, 0.1 mol/L LiNO <sub>3</sub>
进样系统	自动进样器 进样量: 20 $\mu$ L
色谱柱	Agilent SUPREMA 10 $\mu$ m 预柱, 8 $\times$ 50 mm (货号 SUA080510) Agilent SUPREMA 10 $\mu$ m 线性 XL, 8 $\times$ 300 mm (货号 SUA083010LXL)
温度	23 $^{\circ}$ C
样品浓度	1.0–1.5 mg/mL
校准	Agilent ReadyCal-高分子量普鲁兰多糖试剂盒 (货号 PSS-PULKITR1H)
检测器	示差折光 (RI) 检测器 差示粘度计 可选: 多角度光散射检测器 (MALLS)
软件	Agilent WinGPC

## 结果与讨论

样品前处理对于卡拉胶的表征极其重要。需要使用严格的 SOP 在规定的时间内施加正确的温度。此外，必须在搅拌的同时将样品缓慢加入到溶剂中。在溶液处理完成后，必须立即进样。

本应用简报研究了两种不同的卡拉胶：I 型和 K 型。采用一组 SUPREMA 色谱柱作为固定相，0.1 mol/L 硝酸锂水溶液作为流动相。使用两种不同的方法测定摩尔质量：

- 使用窄范围普鲁兰多糖摩尔质量标准品进行的常规校准生成相对于普鲁兰多糖的表观摩尔质量
- 基于普鲁兰多糖摩尔质量标准品的在线差示粘度计的通用校准可获得真实摩尔质量、特性粘度和马克-霍温克系数  $\alpha$

下图显示了 I 型（蓝色）和 K 型（绿色）卡拉胶两种方法的结果。

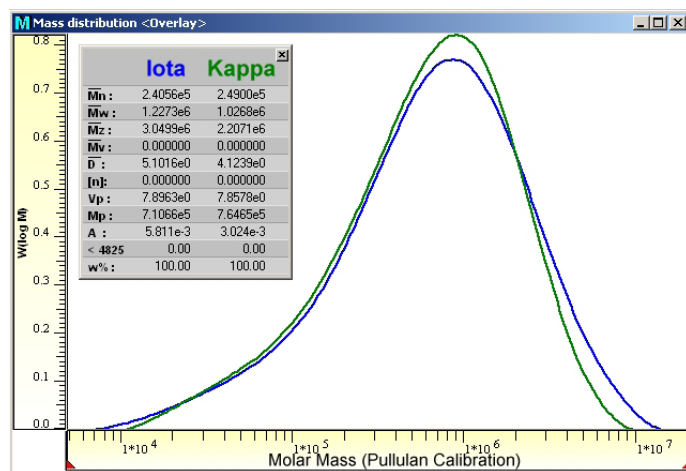


图 1. 通过普鲁兰多糖校准得到的 I 型和 K 型卡拉胶的摩尔质量分布和平均值

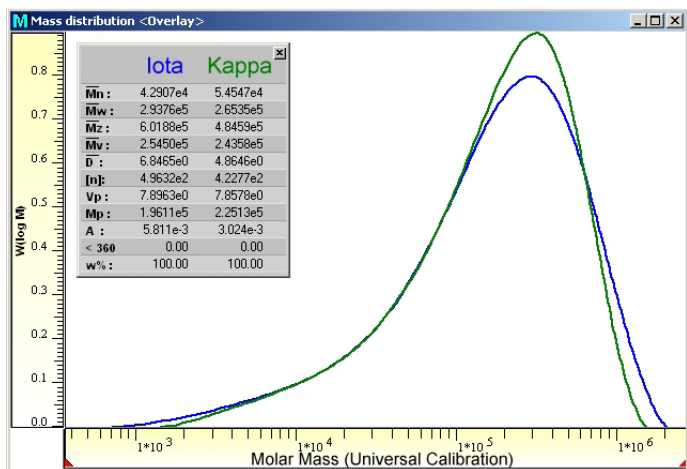


图 2. 通过普鲁兰多糖校准得到的 I 型和 K 型卡拉胶的摩尔质量分布和平均值

图 1 显示了使用窄范围普鲁兰多糖摩尔质量标准品进行常规校准得到的摩尔质量分布和摩尔质量平均值。

图 2 显示了通过通用校准得到的摩尔质量分布和摩尔质量平均值。结果之间的差异是由于通过常规校准得到的摩尔质量不是真实值。由于规定摩尔质量的卡拉胶比相同摩尔质量的普鲁兰多糖具有更大的流体力学体积，因此常规校准会产生虚高的摩尔质量。GPC/SEC-粘度法结果表明，两种卡拉胶的真实摩尔质量相当，在  $M_w = 250000\text{--}300000\text{ g/mol}$  范围内。

马克-霍温克曲线对比（图 3）显示了两个样品除摩尔质量分布之外的细微差异。此处将来自通用校准（或来自使用 MALLS 检测器进行的光散射）的摩尔质量对数值与使用差示粘度计在线测得的特性粘度对数值作图。

I 型卡拉胶的特性粘度随摩尔质量线性增加，而 K 型卡拉胶的斜率变化则反映了密度和结构的变化。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE91999653

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2020，2023  
2023 年 3 月 2 日，中国出版  
5994-5762ZHCN

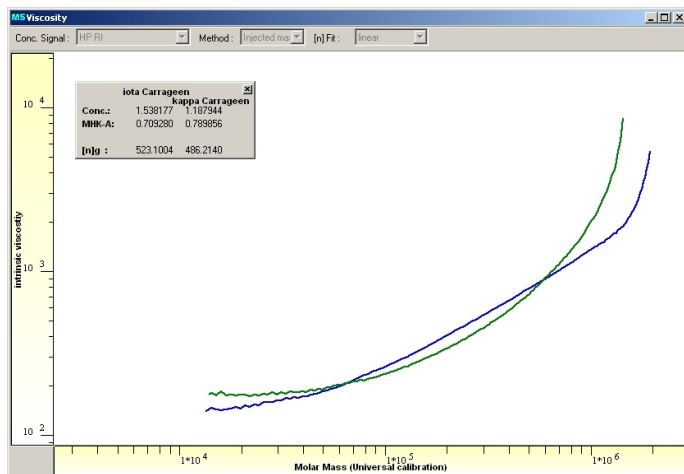


图 3. I 型（蓝色）和 K 型（绿色）卡拉胶的马克-霍温克曲线以及特性粘度和马克-霍温克系数

此外，I 型卡拉胶的马克-霍温克系数  $\alpha$  异常低，表明分子刚性较低，解释了该样品难以应用的原因。I 型卡拉胶系数在不规则线团状结构的数值范围内，而 K 型系数则趋向于更刚性的结构（如棒状）。

## 结论

使用 Agilent SUPREMA 色谱柱作为固定相，可实现卡拉胶的可靠、稳定 GPC/SEC 分析。使用普鲁兰多糖标准品进行校准可以测定相对摩尔质量。使用在线 MALLS 检测器或差示粘度计可以测定真实摩尔质量和卡拉胶的结构信息。

## 参考文献

1. Haaris, P. Food Gels, **1990**, Springer Dordrecht