

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.10>

УДК 541.182.644; 547.917

А. КОЛЛИСТ, Т. ПЮССА, Мерике ВАХЕР

## ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ АГАРОНОСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

### 7. Изучение зависимости гелеобразующей способности от некоторых физико-химических свойств полигалактанов

(Представил О. Эйзен)

Показано, что при постоянстве основного химического строения желирующего полигалактана прочность его геля  $\lg \Gamma$  линейно зависит от средней молекулярной массы агара  $\lg \bar{M}\eta$ , причем наклон прямой регрессии выражается положительной величиной ( $r=0,9891$ ,  $s=0,032$ ,  $n=5$ ). Прочность геля совокупности всех изученных агаров и агароз в основном зависит и от средней молекулярной массы полимера, однако корреляция значительно ухудшается ( $r=0,8528$ ,  $s=0,142$ ,  $n=32$ ). Если скоррелировать величины отклонения от линии регрессии  $\Delta \lg \Gamma$ , с величинами электроэндоосмоса  $-m_r$ , характеризующими электронейтральность молекулы, то в зависимости от диапазона изменения величины  $-m_r$  точки группируются вокруг двух прямых, имеющих противоположные значения наклона. В промежутке  $0,2 < -m_r < 0,84$  из-за увеличения  $-m_r$  понижается величина  $\lg \Gamma$ . А отрицательная величина  $\Delta \lg \Gamma$  увеличивается. В промежутке  $0,2 > -m_r > 0,02$  наблюдается обратная зависимость.

Если  $-m_r > 0,15$  (в пределах небольшого диапазона изменения значения показателя электроэндоосмоса  $-m_r$ ), то как прочность геля полигалактанов, так и их молекулярная масса имеют дискретный характер. На основе полученного материала выдвинута гипотеза, что, вероятно, уже в исходных водорослях отсутствуют полигалактаны, характеризующиеся средневязкостной молекулярной массой  $\bar{M}\eta$  от 60 000 до 140 000. Эта гипотеза требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

### Экспериментальная часть

1. Прочность геля определяли с помощью прибора Валенти [1]. В конические колбы объемом 100 мл наливали для желирования 1%-ный раствор гелеобразующего вещества. Время предварительной выдержки геля при комнатной температуре не менее 12 ч, скорость увеличения нагрузки (куски олова) на слой геля 200—250 г/мин.

2. Для определения показателя электроэндоосмоса  $-m_r$  [1] в качестве нейтрального компонента использовался полиэтиленгликоль фирмы «Fluka» (Швейцария) с молекулярной массой 20 000. В качестве положительно заряженного компонента служил альбумин «Reanal» из сыворотки крови быка. Использовали прибор электрофореза ОЕ 201 фирмы «Labor Min» (Венгрия).

3. Для определения средневязкостной молекулярной массы [2, 3, 4] использовали 0,25—1%-ные растворы агаровых веществ в 2 М КІ при

**Характеристика некоторых агаров, агароз и полисахаридных фракций,  
выделенных из красных водорослей**

№	Желирующее вещество	Средневяз- костная мо- лекулярная масса, $M\eta$	$\lg \bar{M}\eta$	Проч- ность геля, $\Gamma$	$\lg \Gamma$	Пока- затель электро- эндо- осмоса, — $m_r$	$\Delta \lg \Gamma$
1	2	3	4	5	6	7	8
Коммерческие агарозы:							
1	фирмы «Serva»	39 000	4,60	345	2,54	0,23	0,045
2	„ «Behringwerke»	43 000	4,64	240	2,38	0,21	0,24
3	лиофилизированная сефаро- за 2В	49 000	4,69	280	2,45	0,21	0,215
4	осажденная из сефарозы 6В	57 000	4,75	280	2,45	0,07	0,26
5	марки А фирмы «Биохим- реактив»	63 000	4,80	410	2,61	0,19	0,13
6	фирмы «Litex»	68 000	4,84	—	—	—	—
7	„ «Sigma»	155 000	5,19	1080	3,04	0,21	0,05
8	„ «LKB»—H	142 000	5,15	980	2,89	0,28	0,12
9	„ «LKB»—M	158 000	5,20	660	2,82	0,12	0,23
10	„ «LKB»—L	175 000	5,42	400	2,60	0,02	0,58
11	„ «Chemapol»	190 000	5,28	1015	3,01	0,29	0,11
12	„ «Miles»	209 000	5,32	935	2,97	0,25	0,17
Лабораторные электронейт- ральные фракции из водо- росли [8]:							
13	<i>A. tobuchiensis</i> I	193 000	5,29	905	2,96	0,44	0,16
14	<i>A. tobuchiensis</i> I	182 000	5,26	935	2,92	0,29	0,125
15	<i>A. tobuchiensis</i> I	158 000	5,20	985	2,99	0,24	0,055
16	<i>A. tobuchiensis</i> I	188 000	5,27	985	2,99	0,29	0,115
17	<i>G. verrucosa</i>	221 000	5,34	1045	3,02	0,16	0,14
18	<i>A. plicata</i> I	59 400	4,77	190	2,28	0,84	0,44
19	<i>P. nervosa</i>	25 000	4,41	1110	3,05	1,25	—
Коммерческие агары: (2%)							
20	бактоагар «Ferak»	182 000	5,26	390	2,59	0,74	0,50
21	бактоагар «Difco»	162 000	5,21	525	2,72	0,34	0,33
Лабораторные агары:*							
22	<i>A. tobuchiensis</i> I 2—4	173 000	5,24	660	2,82	0,54	0,265
23	„ „ „ 3—1	20 000	4,03	150	2,17	0,40	—
24	„ „ „ 3—4	224 000	5,35	1110	3,05	0,43	0,11
25	„ „ „ 4—1	35 700	4,55	185	2,26	0,36	—
26	„ „ „ 4—1	438 000	5,64	1310	3,12	0,29	0,27
27	„ „ „ 5—4	177 000	5,25	540	2,73	0,36	0,355
28	„ „ „ 6—4	45 000	4,66	175	2,25	0,37	0,385
29	<i>A. tobuchiensis</i> II 1—4	26 000	4,43	130	2,12	1,34	0,34
30	„ „ „ 2—4	51 700	4,71	480	2,68	0,89	—
31	„ „ „ 3—1	7 850	3,90	70	1,86	0,64	—
32	„ „ „ 3—1	14 400	4,16	70	1,86	0,62	—
33	„ „ „ 3—2	117 500	5,07	370	2,57	0,60	—
34	„ „ „ 3—2	165 000	5,22	530	2,72	0,60	—
35	„ „ „ 3—3	157 000	5,20	525	2,72	0,63	—
36	„ „ „ 3—3	170 000	5,23	450	2,65	0,57	—
37	„ „ „ 3—4	132 000	5,12	805	2,91	0,61	0,08
38	„ „ „ 3—4	206 000	5,31	755	2,88	0,59	0,26
39	„ „ „ 4—4	236 000	5,37	700	2,85	0,50	0,33
40	„ „ „ 5—4	262 000	5,42	720	2,86	0,37	0,36
41	„ „ „ 6—4	268 000	5,43	740	2,87	0,40	0,35
42	<i>G. verrucosa</i> 4—1	47 000	4,68	170	2,24	0,21	—
43	„ „ 4—1	26 200	4,42	240	2,83	—	—
44	„ „ 4—2	155 000	5,19	440	2,65	0,14	—
45	„ „ 4—2	172 000	5,24	930	2,97	0,20	—
46	„ „ 4—3	170 000	5,23	730	2,87	0,13	—

1	2	3	4	5	6	7	8
47	„ „ 4—4	202 000	5,32	1200	3,08	0,15	0,06
48	90% H—10% L**	182 000	5,26	580	2,76	0,27	0,31
49	80% H—20% L	200 000	5,30	625	2,80	0,16	0,30
50	70% H—30% L	191 000	5,28	640	2,81	0,22	0,27
51	50% H—50% L	219 000	5,34	525	2,72	0,17	0,40
52	30% H—70% L	234 000	5,37	435	2,64	0,08	0,50
53	20% H—80% L	219 000	5,34	430	2,63	0,08	0,49
54	10% H—90% L	257 000	5,41	430	2,63	0,06	0,53
Агарозы, полученные гидролизом агара № 55*** из <i>A. tobuchiensis</i> I							
55	0	240 000	5,38	580	2,76	0,34	0,40
56	0,5	240 000	5,38	675	2,83	0,37	0,32
57	1,0	204 000	5,31	575	2,76	0,38	0,32
58	1,6	195 000	5,29	520	2,72	0,32	0,36
59	2,0	87 000	4,94	350	2,54	0,33	0,30
60	2,4	44 000	4,64	200	2,30	0,31	0,31
61	3,0	13 500	4,13	—	—	—	—
62	5,0	200	2,28	—	—	—	—

\* Для № 22—47 указаны: 1) номер фракции [8] и 2) номер пробы [8].

\*\* Желирующие вещества № 48—54 получены перемешиванием в разных соотношениях двух агароз (H и L) фирмы «ЛКВ».

\*\*\* Номер во второй графе означает количество (мл) добавленного для гидролиза 0,1 н. HCl.

25 °С и вискозиметр ВПЖ-3, № 60 с диаметром капилляра 0,43 мм. Для вычисления средневязкостной молекулярной массы использовали формулу Штаудингера [2]

$$\lg \bar{M}\eta = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{a}$$

и приведенные в литературе [2] величины констант  $K = 1,1783 \cdot 10^{-2}$  и  $a = 0,42$  [2].

### Результаты и их обсуждение

Определены средневязкостные молекулярные массы  $\bar{M}\eta$  некоторых коммерческих агаров и агароз, а также ряда агаровых фракций, полученных нами из красных водорослей СССР (таблица).

В таблицу включены и соответствующие значения величин  $\lg \bar{M}\eta$ , прочности геля изучаемого материала  $\Gamma$ ,  $\lg \Gamma$  и показатели электроосмоса  $-m_r$ . По этим данным, средняя величина  $\bar{M}\eta$  для всех коммерческих агароз равняется 113 000, что в пределах погрешности совпадает с величиной  $M = 120 000$  для агарозы, определенной в [5]. Это совпадение имеет явно случайный характер, поскольку средние молекулярные массы коммерческих агароз колеблются в довольно широких пределах — от 39 400 до 190 000, причем молекулярная масса агарозной фракции, выделенной нами [6] из водоросли *Gracilaria verrucosa* достигает 221 000 (таблица). Обращает на себя внимание и тот факт, что, по данным таблицы, совсем отсутствуют агарозы, характеризующиеся величинами  $\bar{M}\eta$ , в интервале  $68 500 < \bar{M}\eta < 142 000$ . По величинам  $-m_r$  видно, что более электронейтральные агаровые фракции из водоросли *Ahnfeltia plicata* I, а особенно из *Phyllophora nervosa*, в действительности, сильно заряженные. Поэтому нельзя сравнивать величины  $\bar{M}\eta$  этих веществ с тем же показателем для настоящих агарозных (нейтральных) фракций.

Величины  $\bar{M}\eta$  для лабораторных агаров [7] явно зависят как от

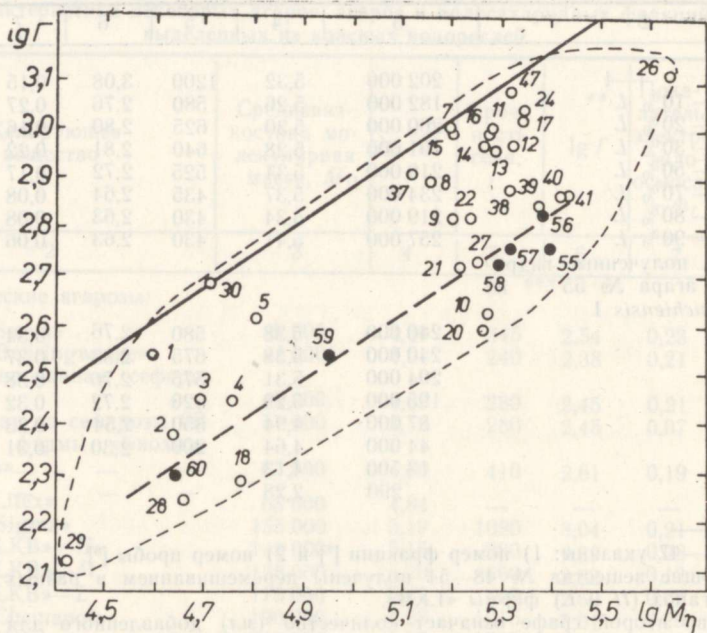


Рис. 1. Зависимость прочности геля  $\Gamma$  разных агаровых веществ (см. номера таблицы) от их молекулярной массы  $\bar{M}\eta$ ; ● — полигалактаны, полученные кислотным гидролизом полигалактана № 55.

номера фракции, так и от степени очистки (номер пробы) [8]. Интересно отметить, что средняя молекулярная масса значительно повышается (примерно на один порядок) в ходе первого этапа очистки. При дальнейшей очистке  $\lg \bar{M}\eta$  существенно не изменяется. В [9] высказана гипотеза, что гелеобразующая способность агара, за меру которой можно принять механическую прочность геля, в первую очередь зависит от двух факторов: 1) средняя величина молекулярной массы; 2) электронейтральность данного агара (агарозы) [9]. Чем выше средняя молекулярная масса агара (чем длиннее в среднем углеводная цепь), тем больше молекул могут продолжать двойную спираль с данной молекулой агара, тем прочнее пространственная сеть геля и тем выше его прочность.

При повышении концентрации заряженных группировок в молекуле агара из-за отталкивания между одноименными (отрицательными) рядами понижается регулярность структуры геля (структуры пачек двойных спиралей) [10] и возможно уменьшение прочности геля. Может оказать влияние и повышение гидрофильности агаровой цепи при увеличении концентрации заряженных группировок. Имея в распоряжении величины молекулярной массы  $\bar{M}\eta$ , прочности геля  $\Gamma$  и показатель электроэндоосмоса  $-m_r$  для целого ряда агаровых веществ (таблица), можно проверить правомочность этих гипотез. На рис. 1 и 2 не использованы данные для непользованных очищенных агаров (таблица, пробы 1—3), поскольку из-за неопределенного количества нежеллирующих примесей (балластных веществ) данные для этих полисахаридов могут быть менее точными. Если учесть все точки, нанесенные на рис. 1, кроме точек 55—60, то между величинами  $\lg \Gamma$  и  $\lg \bar{M}\eta$  получим зависимость:

$$\lg \Gamma = (0,751 \pm 0,084) \lg \bar{M}\eta - (1,080 \pm 0,430), \quad (1)$$

причем,  $r=0,8528$ ;  $s=0,142$ ;  $n=32$ .

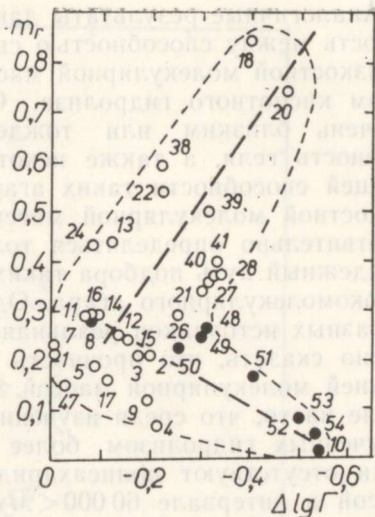


Рис. 2. Зависимость понижения прочности геля  $\Delta \lg \Gamma$  от показателя электроэндоосмоса  $-m_r$  (см. номера таблицы); ● — полигалактаны, полученные перемешиванием в разных соотношениях двух агароз (H и L) фирмы «ЛКВ».

Если учесть только точки для агароз (коммерческих и лабораторных), то получим уравнение:

$$\lg \Gamma = (0,785 \pm 0,107) \lg \bar{M} \eta - (1,194 \pm 0,544), \quad (2)$$

$$r = 0,8906; s = 0,114; n = 17.$$

Как видно, корреляция между этими величинами удовлетворительная, хотя из рис. 1 следует, что в первом приближении между ними есть определенная зависимость. Эту гипотезу подтверждают два факта. Во-первых, если выбросить из корреляции для агароз точку, соответствующую агарозе L фирмы «ЛКВ», имеющую исключительно малую величину  $-m_r$ , то корреляция станет уже удовлетворительной:

$$\lg \Gamma = (0,844 \pm 0,070) \lg \bar{M} \eta - (1,472 \pm 0,353), \quad (3)$$

$$r = 0,9587; s = 0,073; n = 16.$$

Следовательно, у молекул разных агароз, в полисахаридной цепи которых имеется близкое друг к другу количество заряженных группировок, соблюдается удовлетворительная линейная корреляция между логарифмами прочности геля и средней молекулярной массы гелеобразующего вещества. Во-вторых, на рис. 1 нанесены точки № 55 и 56—60, которые соответствуют агарам, полученным путем кислотного гидролиза агара № 55, изготовленного на Опытном заводе\* (таблица). Если принять величину  $-m_r$  за меру концентрации заряженных группировок в агаре, то можно сказать, что в ходе гидролиза их концентрация, в пределах допуска, практически не изменяется. Есть основания полагать также, что и по содержанию других функциональных группировок, а также по характеру чередования ангидрогалактозы и галактозы эти агары должны быть близкими друг к другу. Как показывает рис. 1, точки 56—60 находятся на прямой (прерывистая линия), которой соответствует уравнение:

$$\lg \Gamma = (0,650 \pm 0,047) \lg \bar{M} \eta - (0,699 \pm 0,241), \quad (4)$$

$$r = 0,9891; s = 0,032; n = 5,$$

причем наклоны двух прямых на рис. 1 почти равны (1) и (4).

\* Опытный завод органического синтеза и биопрепаратов Института химии АН СССР.

Аналогичные результаты даны и в [11], где выведена линейная зависимость между способностью связывания воды данным агаром и средневязкостной молекулярной массой агара. Последнюю изменяли также путем кислотного гидролиза. Следовательно, если подобрать агары с очень близким или тождественным химическим строением, то прочность геля, а также некоторые другие характеристики гелеобразующей способности таких агаров будут зависеть линейно от средневязкостной молекулярной массы. Это значит, что величина  $\Gamma$  будет действительно определяться только величиной  $\bar{M}\eta$ . Наиболее простой и надежный путь подбора таких агаров, видимо, и есть гидролиз более высокомолекулярного агара. Однако, как показывает рис. 1, у агаров из разных источников реальная картина несколько более сложна, хотя можно сказать, что прочность геля и здесь определяется в основном средней молекулярной массой данного агара. Обращаем еще раз внимание на то, что среди изученных нами разных полисахаридов (кроме полученных гидролизом более высокомолекулярного агара) практически отсутствуют полисахариды со средневязкостной молекулярной массой в интервале  $60\,000 < \bar{M}\eta < 140\,000$  (рис. 1 и таблица). К тому же выводу пришли Т. Фузе и Т. Сузуки [11].

По указанной выше гипотезе, прочность геля должна зависеть (кроме молекулярной массы) еще от электронейтральности молекулы. За меру последней можно принять показатель электроэндоосмоса  $-m_r$ . Очевидно, повышение величины  $-m_r$  приводит к уменьшению прочности геля (при данной величине  $\bar{M}\eta$ ). Если провести прямую, по данным уравнения (1), через самые крайние точки (рис. 1) и считать, что отклонение точки по оси  $\lg \Gamma$  обусловлено только повышением содержания заряженных групп, то можно сопоставить эти отклонения  $\Delta \lg \Gamma$  с величинами  $-m_r$ . Результаты такого сопоставления показаны на рис. 2. В промежутке величин  $0,2 < -m_r < 0,8$  имеется следующая неудовлетворительная корреляция между  $\Delta \lg \Gamma$  и  $-m_r$  (направление зависимости соответствует гипотетическому):

$$-m_r = (0,862 \pm 0,205) \Delta \lg \bar{M}\eta + (0,178 \pm 0,051),$$

$$r = 0,6766; s = 0,127; n = 22.$$

Можно предположить, что экспериментальные точки либо очень неточны и отклонения от прямой обусловлены погрешностями эксперимента, либо кроме молекулярной массы и заряженности агара существуют еще какие-то факторы, влияющие на величину прочности геля, как и указано в [11]. Например, разница в химическом строении молекул разных агаров, т. е. в содержании 3,6-ангидрогалактозы, в содержании метоксигрупп и т. д.

Обработав по нашей схеме данные Т. Фузе и Т. Сузуки [11], можно показать, что кроме средней молекулярной массы и степени сульфирования, используемой в этой работе вместо нашего  $-m_r$ , в качестве меры заряженности, довольно большое значение имеет и процентное содержание 3,6-ангидрогалактозы в агарозе или агаролектине (% АГГ). При постоянстве % АГГ величины  $\Delta \lg B$  ( $B$  — способность данного агара связывать воду,  $мл/г$ ), аналогичные величинам  $\Delta \lg \Gamma$  в нашей работе, линейно зависят от степени сульфирования. При изменении % АГГ линейность сразу теряется.

Если величина  $-m_r$  становится ниже 0,20, то наблюдается обратная зависимость  $\Delta \lg \Gamma$  от  $-m_r$ , вследствие чего прочность геля при дальнейшем понижении  $-m_r$  падает (рис. 2).

Это можно объяснить тем, что «идеальная» агароза, характеризующаяся величинами  $-m_r$ , очень близкими к нулю, не обладает способностью образовывать прочные гели. Это начинает проявляться уже

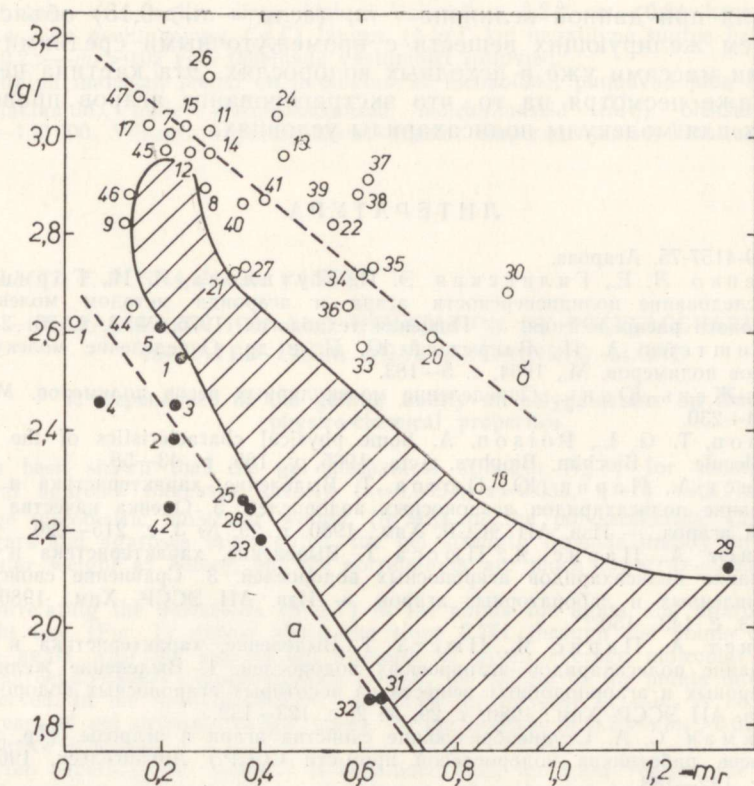


Рис. 3. Зависимость прочности геля  $\Gamma$  от показателя электроэндосмоса  $-m_r$  для разных агаров и агароз (см. номера таблицы); ● — полигалактаны со средневязкостной молекулярной массой  $\bar{M}\eta < 50\,000$ ; ○ — полигалактаны со средневязкостной молекулярной массой  $\bar{M}\eta < 50\,000$ .

при  $-m_r < 0,2$  и объясняется тем, что «неисправности» в молекуле агарозы необходимы для связывания данной молекулы с другими и для образования трехмерной структуры пачек двойных спиралей [10, 12, 13]. Поскольку нам удалось проанализировать только две агарозы с величиной  $-m_r < 0,10$ , то для уточнения зависимости между  $-m_r$  и  $\Delta \lg \Gamma$  при значениях  $-m_r < 0,2$  нами были изготовлены смеси разных агароз  $L$  и  $H$  фирмы «ЛКВ» и определены величины  $\Gamma$ ,  $-m_r$  и  $\bar{M}\eta$ . Точки (рис. 2, № 48—54), соответствующие данным смесям, находятся в пределах погрешности на одной прямой между точками для агароз  $L$  и  $H$  фирмы «ЛКВ». Из приведенных данных следует, что самая высокая величина прочности геля будет достигнута при  $-m_r$  равном 0,2—0,25.

Интересно отметить (рис. 3), что значительная площадь на графике не имеет ни одной точки (заштрихованная часть). Точки, расположенные левее этой площади, в основном характеризуют полигалактаны с низкой средней молекулярной массой ( $\bar{M}\eta < 50\,000$ ). Белые кружки соответствуют желирующим полигалактанам с более высокой молекулярной массой (обычно  $\bar{M}\eta > 100\,000$ ). На левом краю этой площади  $-m_r$  достигает значения 0,15 (сравни также рис. 2). По этим данным (рис. 3) можно сделать вывод, что у низкомолекулярных полигалактанов отрицательное влияние заряженных группировок в процессе гелеобразования выражается несколько сильнее, чем у высокомолекулярных полигалактанов (см. прямые  $a$  и  $б$ , рис. 3). Дискретность проч-

ностей геля при данной величине  $-m_r$  (если  $-m_r > 0,15$ ) объясняется отсутствием желирующих веществ с промежуточными средними молекулярными массами уже в исходных водорослях. Эта картина не ухудшается даже несмотря на то, что экстрагирование агаров проводится в жестких для молекулы полисахарида условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ 6-09-4157-75. Агароза.
2. Черненко Л. Е., Гилянская Э. П., Путилова Н. Н., Горин Л. Ф. Исследование полидисперсности агара и агароида методом молекулярно-весового распределения. — Пищевая технология, 1975, № 3, с. 26—28.
3. Шатенштейн А. И., Вьрский Ю. П. и др. Определение молекулярных весов полимеров. М., 1964, с. 5—183.
4. Цянь Жень-Юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., 1962, с. 4—230.
5. Hickson, T. G. L., Polson, A. Some physical characteristics of the agarose molecule. — Biochim. Biophys. Acta, 1965, v. 165, p. 43—58.
6. Коллист А., Парик Ю., Пюсса Т. Выделение, характеристика и использование полисахаридов агароносных водорослей. 5. Оценка качества различных агаров. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 215—220.
7. Коллист А., Парис Я., Пюсса Т. Выделение, характеристика и использование полисахаридов агароносных водорослей. 3. Сравнение свойств промышленных и лабораторных агаров. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 143—150.
8. Коллист А., Парис Я., Пюсса Т. Выделение, характеристика и использование полисахаридов агароносных водорослей. 1. Выделение желирующих агаровых и агароподобных веществ из некоторых агароносных водорослей. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 123—132.
9. Глинкман С. А. Студнеобразующие свойства агара и агарозы. (Тр. всесоюз. совещ. работников водорослевой пром-сти СССР.) Архангельск, 1962, т. 1, с. 182—188.
10. Rees, D. A. Polysaccharide gels. A molecular view. — Chem. Industry, 1972, v. 19, p. 630—636.
11. Fuse, T., Suzuki, T. Preparation and properties of agar sulphates. — Agr. Biol. Chem., 1975, v. 39, N 1, p. 119—126.
12. Hayashi, A., Kinoshita, K., Kuwano, M. Studies of the agarose gelling system by the fluorescence polarization method. — Polymer. J., 1977, v. 9, N 2, p. 219—255.
13. Hayashi, A., Kinoshita, K., Kuwano, M., Nose, A. Studies of agarose gelling system by the fluorescence polarization method. — Polymer. J., 1978, v. 10, N 5, p. 485—494.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
26/VI 1981

A. KOLLIST, T. PUSSA, Merike VAHER

#### AGARIVETIKATEST ERALDATUD POLÜSAHHARIIDIDE UURIMINE JA KASUTAMINE

##### 7. Geelistuvate polügalaktaanide geelimumustamisvõime sõltuvus nende füüsikalis-keemilistest omadustest

Geelistuva polügalaktaani põhilise keemilise ehituse muutumatus korral sõltub temast moodustuva gee'i tugevus uuritava agaraine keskmisest molekulmassist lineaarselt. Seejuures on regressioonisirge tõus positiivne ( $r=0,9891$ ;  $s=0,032$ ;  $n=5$ ). Kui vaadelda kõiki uuritud agareid ja agaroose koos, siis ilmneb ka nende geelitugevuse sõltuvus peamiselt polümeeri keskmisest molekulmassist, kuid korrelatsioon on palju halvem ( $r=0,8528$ ;  $s=0,142$ ;  $n=32$ ).

Kui korreleerida konkreetsete agarite (agaroside) geelitugevuse hälvet regressioonisirgest ( $\Delta \lg \Gamma$ ) elektroendoosmoosi näitajaga ( $-m_r$ ), mis peaks iseloomustama molekuli elektroneutraalsust, siis elektroendoosmoosi näitaja suuruselt sõltuvalt rühmituvad



punktid kahe erisuunalise sirge ümber. Vahemikus  $0,2 < -m_r < 0,84$  kaasneb suuruse  $-m_r$  kasvuga geelitugevuse ( $\lg \Gamma$ ) langus ( $\Delta \lg \Gamma$  kui negatiivne suurus kasvab). Vahemikus  $0,2 > -m_r > 0,02$  võib täheldada vastupidist sõltuvust.

Esitatud materjali põhjal on järeldatud, et tõenäoliselt puuduvad juba lähtevetikates polügalaktaanid, mille viskooskeskmised molekulmassid ( $\overline{M}_\eta$ ) oleksid vahemikus 60 000—140 000. Viimane hüpotees nõuab edasist eksperimentaalset kinnitust.

A. KOLLIST, T. PÜSSA, Merike VAHER

## CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF POLYSACCHARIDES ISOLATED FROM AGAR-CONTAINING ALGAE

### 7. Dependence of the gelling ability of polygalactans on their physico-chemical properties

It has been shown that the gel mechanical strength ( $\lg \Gamma$ ) for chemically nearly identical agaroses increases linearly ( $r=0.9891$ ;  $s=0.032$ ;  $n=5$ ) with increasing the average viscometric molecular weight ( $\lg \overline{M}_\eta$ ) of the polysaccharide. Considering all the agars and agaroses investigated, the gel strength depends mainly on the average molecular weight as before, but the correlations are much lower ( $r=0.8528$ ;  $s=0.142$ ;  $n=32$ ).

Correlating the deviations ( $\Delta \lg \Gamma$ ) of the points for agars and agaroses from the straight line (Fig. 1) drawn along the slope 0.751 through the points corresponding to the agars with the highest gel strength at given average molecular weight with the electroendo-osmosis characteristics ( $-m_r$ ), the falling of the points into two groups is observed. In the interval of  $0,2 < -m_r < 0,84$  the increase of  $-m_r$  is accompanied by a decrease of gel strength ( $\Delta \lg \Gamma$  rises). In the interval of  $0,2 > -m_r > 0,02$  the contrary dependence is stated.

From experimental results it is concluded that, for some reason, the initial algae do not seem to contain gelling polygalactans characterized by the average molecular weight ( $\overline{M}_\eta$ ) in the interval of 60,000—140,000. Of course, this hypothesis requires further experimental affirmation.