http://pmse.scu.edu.cn

糖醛酸组成对海藻酸盐结构性能影响的研究进展

朱 雷[1]，李晓俊[2]，程春祖[1,2]，徐纪刚[2]

（1.东华大学 材料科学与工程学院，上海 201620；2.中国纺织科学研究院有限公司 生物源纤维制造技术国家重点实验室，北京 100025）

摘 要：海藻酸盐主要由α-L-古罗糖醛酸(G)和其差向异构体β-D-甘露糖醛酸(M)构成，2种单元的含量、分布、空间结构等因素决定了海藻酸盐的性能。为明晰2种糖醛酸单元结构差异对糖醛酸低聚物和高聚物结构性能的影响，梳理分析了制备方法和结构特点，重点综述了不同糖醛酸组成、分布的海藻酸盐的溶解性、溶液流变性、稳定性、离子交换性、成凝胶特性和生物活性等，分析了不同M/G比对海藻酸盐纤维性能和医用敷料效果的影响，为推进海藻酸大分子在医用、卫用和纺织产业中进一步的应用提供参考。

关键词：海藻酸钠；海藻酸寡糖；糖醛酸组成；纤维

中图分类号：TQ281 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0171-11

海藻酸盐是一种从褐藻植物细胞壁中提取的具有良好的稳定性、溶解性、安全性的天然多糖，其主要组成为α-L-古罗糖醛酸单元(α-L-Guluronic，G)和其差向异构体β-D-甘露糖醛酸单元(β-D-Mannuronic，M)，M单元和G单元的差异在于C_5位置上的—COOH排列方式不同[1]。目前，海藻酸盐可通过成胶、成纤等工艺广泛应用于食品工业、医疗化工、纺织印染等领域。从结构和性能上看，2种糖醛酸可以带来多种功能，如：可赋予凝胶或纤维一定的力学强度、可赋予离子和螯合物一定的化学稳定性、能够结合聚离子、给材料带来可控的生物学活性、可通过调控孔尺寸及电荷分布对扩散性质进行定制设计以及可调控产物的透明度等。在实际生产中，不同来源、不同季节、不同部位的褐藻植物自身的M，G含量与分布是不同的[2]。一般来说，生长环境较为稳定的海藻中G单元含量较多，生长环境较为复杂的海藻中M单元含量较多。天然海藻M-G含量统计结果显示：泡叶藻的新生组织中M单元含量达90%，成熟期萱藻组织中G单元含量达88%，分别是目前天然海藻中M单元和G单元含量最高的藻种。同一藻种不同部位M/G比值也存在差异，M/G比值大小顺序为基部＞中部＞尖部，海藻芯部的M/G比值大于边缘部分。本文着眼于M，G组成及分布对海藻酸（盐）大分子结构与性能的影响，调研了国内外关于2种糖醛酸及其低聚物和高聚物结构、组成、性能的相关研究成果，系统综述了其组成及分布对海藻酸（盐）结构和性能的影响，为进一步探究海藻酸盐类物质成胶、成纤性能及应用开发提供了借鉴。

1 海藻糖醛酸聚合物的结构

甘露糖醛酸和古罗糖醛酸是组成海藻酸基物质的基本单元，两者的含量、键接方式、组成及分布等决定了海藻糖醛酸低聚物和海藻酸（盐）大分子链的空间结构。

1.1 古罗糖醛酸与甘露糖醛酸

1.1.1 *古罗糖醛酸与甘露糖醛酸的制备：*甘露糖醛酸和古罗糖醛酸在剧烈的水解条件下易发生脱羧反应，一般很难从天然物质中分离得到，通常采用外切型海藻酸裂解酶催化线型海藻多糖发生β-消除反应，使链内糖苷键断裂，并在非还原端C_4，C_5间形成

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0202
收稿日期：2023-09-21
通讯联系人：程春祖，主要从事生物源纤维及其工程化研究，E-mail: chunzuc@163.com

双键来制备不饱和糖醛酸单糖。在结构上，外切型海藻酸裂解酶的短α-螺旋构型和围绕中心进行构象变化是胞外降解制备糖醛酸单糖的基础[3]。在催化过程中，金属离子、温度、pH等因素都影响着酶的空间构象，从而间接影响外切型海藻酸裂解酶的催化活性，Ryu等[4]通过分析各因素对酶活性的影响，使用20 mg/mL重组外切型海藻酸裂解酶，在30 ℃，pH = 6.5的条件下成功获得了2.3~3.3 mg/mL甘露糖醛酸和古罗糖醛酸单糖混合物。随着裂解酶种类的日益增多，人们对裂解酶制备糖醛酸单糖的催化机制和最佳催化条件仍在不断探索完善中。

1.1.2 古罗糖醛酸与甘露糖醛酸的结构：M单元和G单元互为差向异构体，分子式为$C_6H_{10}O_7$，Atkins等[5]用X射线衍射法研究了2种糖醛酸的晶体结构（Tab.1）。并给出了甘露糖醛酸晶胞与古罗糖醛酸晶胞的ab面和ac面投影（Fig.1）。

从单体组成上看，甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的元素、基团组成完全相同，均在C_5位置上含有1个羧基，在C_2，C_3位置上有1个羟基（Fig.2）。通过对海藻多糖水解发现，在单个甘露糖醛酸临近位上有甘露糖醛酸，即MM；在单个古罗糖醛酸临近位上有古罗糖醛酸，即GG；需要注意的是，在单个甘露糖醛酸临

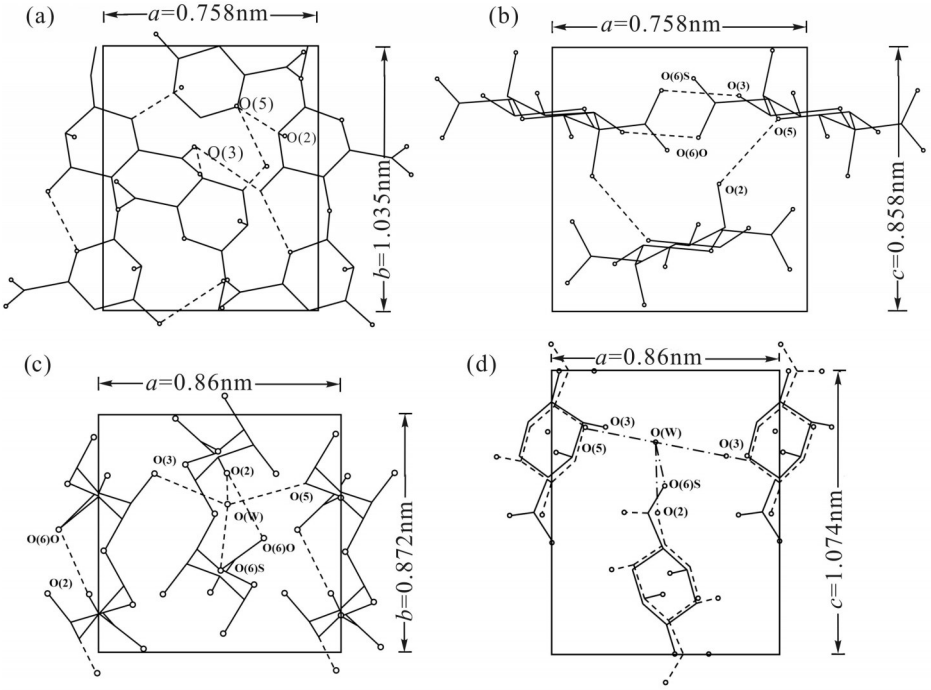


Fig.1 (a) ab plane projection of M cell; (b) ac plane projection of M cell; (c) ab plane projection of G cell; (d) ac plane projection of G cell[5]

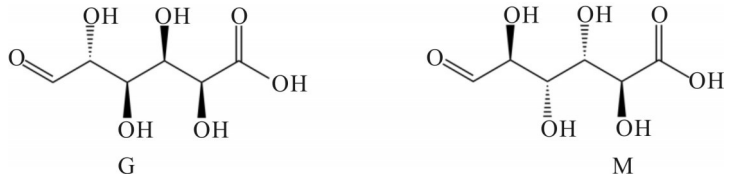


Fig. 2 Molecular structural formula of guluronic acid and mannuronic acid

Tab. 1 Cell size of mannuronic acid and guluronic acid

Monosaccharide species	Cell type	Cell parameter/nm		
		a	*b*	*c*
M	Rhombic cell	0.76±0.1	1.04±0.01	0.86±0.1
G	Rhombic cell	0.86±0.1	0.87±0.01	1.07±0.1

近位还存在部分古罗糖醛酸，即MG。因此，2种糖醛酸的组合方式有MM，GG，MG和GM。

1.2　海藻糖醛酸低聚物

1.2.1　*海藻糖醛酸低聚物的制备*：海藻糖醛酸低聚物又称为海藻酸寡糖，通常从海藻或细菌中通过物理辐射、化学法酸解、裂解酶裂解或化学合成法得到。一般来说，酸解获得的是饱和海藻酸寡糖，酶解获得的是不饱和海藻酸寡糖。目前物理降解制备海藻酸单糖技术还未成熟，海藻酸大分子产物纯度较低，仍处于实验室阶段，未实现产业化。化学酸解是基于2种糖醛酸在水中的电离常数不同，通过盐酸、草酸、甲酸或硫酸等有机酸或无机酸调节pH实现海藻多糖分离裂解，获得聚合度低的糖醛酸低聚物。酶解法一般采用甘露糖醛多糖裂解酶、古罗糖醛多糖裂解酶或双功能海藻多糖裂解酶通过β-消除反应断裂1→4糖苷键在非还原端C_4,C_5间形成双键使海藻多糖裂解[6]，不同的裂解酶作用对象不同，但都会在低聚糖链的非还原端形成不饱和双键，从而影响产物的性质[7]（Fig.3）。

制备海藻酸寡糖的方法还有氧化降解、碱降解等，但受到其降解产物极限分子量有限、纯度较低、还原基易被破坏等问题的限制，难以获得符合生产需求的低聚糖，应用范围较窄，一般作为其它海藻多糖降解技术的辅助方法。

1.2.2　*海藻糖醛酸低聚物的结构*：海藻酸寡糖是由2种糖醛酸单元以双平伏键(MM)、双直立键(GG)、平伏-直立键(MG)或直立-平伏键(GM)4种糖苷键形式顺序连接构成的链式结构。在空间构象上，M单元通过β-D-(1,4)糖苷键连接成左手3股螺旋结构，C_3位置羟基上的氢与相邻糖环上C_5位置的羧基氧形成氢键，使分子链延长呈稳定的扁平带状模型[8]。2个G单元间以直立键连接成双折叠式螺旋结构，分子链内通过分子内氢键和相邻单元的氧原子紧密结合，分子链间在水分子的参与下形成稳定的棒状构象[5]。在所形成的链式结构中，M单元呈$^4C_1$构象，G单元呈$^1C_4$构象[9]。

海藻糖醛酸二糖是指由2个糖醛酸连接而成的具有双体结构的糖醛酸低聚糖。分子式为$C_{12}H_{18}O_{13}$，相对分子质量为370.26，组成糖醛酸二糖的双体结构可分为MM双体、GG双体和MG双体（Fig.4）。由图可知，GG双体具有较大的空间凹陷，MM双体和MG双体键接方式则较为平缓，这就导致含有GG双体结构的糖醛酸低聚物和高聚物分子链往往具有更大的空间位阻、更强的离子选择性、更稳定的离子结合性。

海藻糖醛酸三糖是指由3个糖醛酸单元连接组

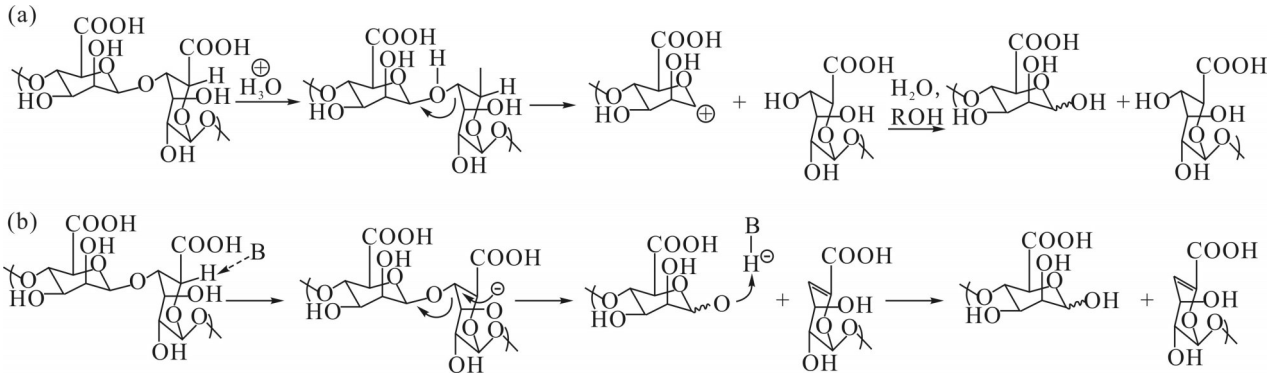


Fig. 3 (a) Acid-catalyzed hydrolytic degradation of alginates; (b) alkaline or enzymatic degradation of alginate by β-elimination method

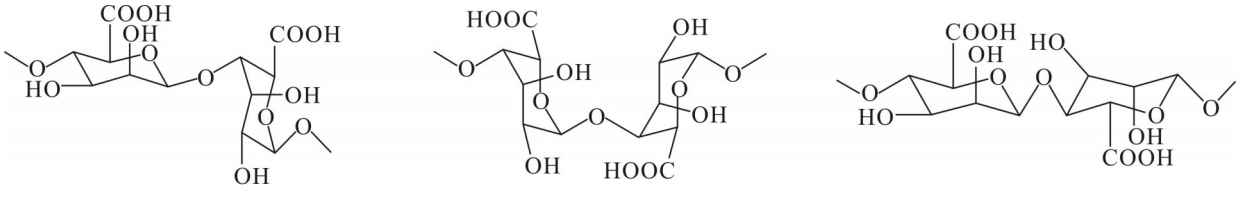


Fig. 4 Geometric diagram of two-body structure

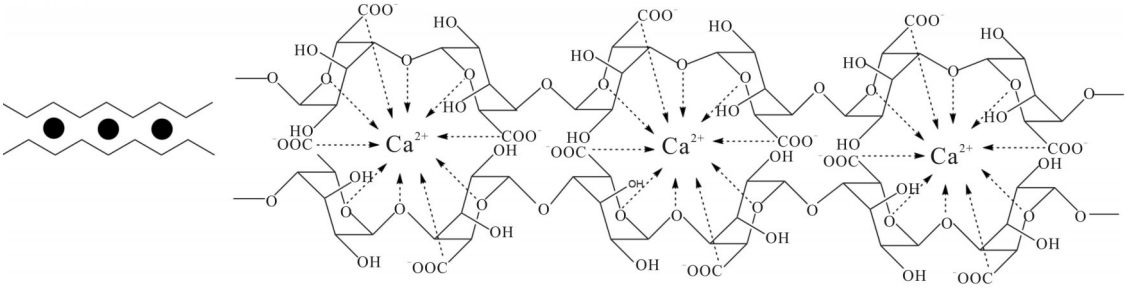


Fig. 5 “Egg box” structure model

Tab. 2 Physical and chemical properties of mannuronic acid and guluronic acid

Monosaccharide species	Molecular weight	Boilingpoint(standard atmosphere)/℃	Molar volume(20 ℃, Standard atmosphere) /($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	Acidity coefficient (25 ℃)	Refractive index	Oil-water distribution coefficient lg *P*
M and G	194.14	553.4±50.0	111.0±3.0	3.30±0.35	1.591	-2.119±0.766

成的三聚体结构海藻酸寡糖，分子式为$C_{18}H_{26}O_{19}$，相对分子质量为546.39，理论上糖醛酸三糖有8种异构体，分别为GGG，GGM，GMG，MGG，MGM，MMG，GMM和MMM。续旭等[10]通过酶解制备了古罗糖醛酸三糖和甘露糖醛酸三糖并对其进行表征，发现2种单糖的IR吸收基本相似，但二者结构不同导致出峰时间不同。海藻糖醛酸低聚物的空间结构是在3种双体结构的基础上纵向延伸形成的，随着单元数目增多，糖醛酸低聚物的空间构型差异化愈加明显，海藻酸寡糖异构体种类愈加丰富。

1.3 海藻糖醛酸高聚物

1.3.1 海藻糖醛酸高聚物的制备：海藻糖醛酸高聚物一般以海藻酸大分子或海藻酸盐的形式呈现，其主要提取原料为海带、泡叶藻、巨藻等褐藻类海洋植物，少部分细菌（假单胞菌、固氮菌）也含有海藻酸。海藻酸大分子溶解性较差，多使其转化成可溶性的海藻酸钠来推广使用。海藻酸钠是一种无毒、无味的白色或淡黄色粉末状固体，主要制备步骤为：前处理-消化-纯化，其中前处理过程包括：水洗除去无机盐、甘露醇、淀粉等水溶性物质，加入氯化钙使其钙化，加入酶除去蛋白质、纤维素等杂质，之后加入Na_2CO_3等碱性物质进行消化，然后通过酸凝、中和等步骤析出海藻酸钠沉淀，最后过滤、干燥即可得到海藻酸钠粉末。

1.3.2 海藻酸盐的结构：2种糖醛酸结构虽然相似，但排列组成大分子链后，2种单元组合序列、键接方式的随机性使得海藻酸盐大分子产生了奇特的空间构型。海藻酸钠的分子结构是在糖醛酸低聚物结构的基础上延伸，各分子链相互交错，最终形成结构各异的螺旋构象。在海藻酸钠分子结构变形过程中，G单元易与Ca^{2+}形成左手双螺旋的“蛋盒”结构（Fig.5）。

在“蛋盒”结构中，Ca^{2+}作为“蛋”被周围的古罗糖醛酸单元紧紧地包裹在网络结构中心，每条G长链上C_2，C_3位置的羟基和相邻糖环的羧基氧以（1→4）-O连接形成六氧配位键构成完整的“蛋盒”模型[11]。由于相邻G单元连接成“脊柱”状，具有充分的空间和结合位点与Ca^{2+}结合，与Ca^{2+}发生反应时，2个单体会将Ca^{2+}紧紧地包覆在空穴结构中，此时Ca^{2+}通过协调G嵌段延伸长链间的相互作用，形成稳定的共价结构[12]。而MM嵌段或MG嵌段的结构较为平滑，空穴体积较小，不足以提供充足的结合位点，导致对Ca^{2+}的选择性较弱。Plazinski等[13]提出在结合过程中，水分子会与G单元的羧基共同竞争Ca^{2+}，这就导致Ca^{2+}除了与属于2个不同的G单元的4个羧基氧配位，还与水分子的4个氧原子配位。GG嵌段由2个相邻的G单元以1α-4α这2个直立键键合形成，具有较大的旋转位阻，阻碍了分子运动，且分子链上带电基团之间存在静电排斥相互作用，相比MM，GM嵌段更耐破裂、刚性更大[14]。M单元与G单元以1e-4α

键合形成的MG结构则具有较高的断裂强度和较好的弹性，3种嵌段的刚度以GG > MM > MG的顺序降低。Hecht等[15]在探究链刚度和G含量与海藻酸盐结构的关系时发现：G长链和M长链结构均呈棒状构型，GM长链在高浓度下呈螺旋状构型，具有更好的灵活性。

2　糖醛酸组成对海藻酸盐性能的影响

2.1　古罗糖醛酸与甘露糖醛酸的性能

M单元和G单元均含有大量的羟基和羧基，具有黏度低、易吸收、易溶于水、稳定性强等特点，在生物相容性开发、食品加工、医药化工等方面应用广泛。空间结构的相似性导致2种糖醛酸部分物理性质相同（Tab.2），但在某些化学性质上却存在较大差异。2种糖醛酸具有不同的解离常数：古罗糖醛酸的解离常数为3.65，甘露糖醛酸的解离常数为3.38。通过研究海藻酸钠对Ca^{2+}、Zn^{2+}的选择性发现，二价阳离子会优先与G单元结合，M单元与Zn^{2+}的相互作用比与Ca^{2+}的相互作用强[16]。通过对2种单元的抗氧化性的研究表明，M单元对羟基自由基的抑制活性大于G单元，对超氧阴离子自由基的清除活性和对抗脂质过氧化能力小于G单元[17]。

2.2　海藻糖醛酸低聚物的性能

糖醛酸低聚物相对分子质量极小，克服了海藻胶黏度大、不易被吸收等缺陷，具有优良的抗炎活性、抗氧化性、诱导植物抗性、生物活性等性能。

糖醛酸二糖结合序列的随机性导致不同二糖在结构强度和作用性质上都存在明显差异。从结合方式上看，GG双体结构的糖醛酸二糖与嵌段间具有明显的氢键作用，往往具有更强的刚性[18]。Peng等[19]用海藻酸寡糖诱导大豆种子的大豆磷脂酶活性时发现，GG双体的糖醛酸二糖诱导酶活性为1.2339，高于其它含M单元寡糖的诱导活性，能够安全稳定地提高大豆抗毒素含量，是一种极为有效的诱导因子。糖醛酸三糖由于结构上含有的基团数目增加，导致与周围离子形成的化学键数目增多、空间构型更加复杂，与单糖和二糖相比具有更强的吸湿性和结构稳定性。Jonathan等[20]报道了猪粪便中不同三聚体结构的糖醛酸三糖含量，结果显示，粪便中主要成分为不饱和三糖GGG和部分MMG，证明猪对甘露糖醛酸三糖的消化吸收率更高。诸如此类，不同数量和种类的糖醛酸组成了不同聚合度的海藻酸寡糖，随着糖醛酸单元数目的增加，其相对分子质量和基团总数也在不断增加。与单糖、二糖相比，较高聚合度的海藻酸寡糖结构更加复杂，分子链逐渐缠结并形成螺旋结构，其沸点、密度等物理性质更加稳定（Tab.3）；与更高聚合度的海藻多糖相比，其相对分子质量和黏度都较低，具有极好的溶解性和生物利用度。

由于空间构象的差异，2种糖醛酸比例和分布不同的海藻酸寡糖具有不同的溶解性，三者抗酸水解能力大小为：交互型嵌段 < 甘露糖醛酸寡糖嵌段 < 古罗糖醛酸寡糖嵌段[21]。Narayanaswamy[22]将糖醛酸二糖至六糖作为细菌胶原酶抑制剂，评估其对细菌胶原酶的对接行为影响，结果显示，MGMGM嵌段的交互型糖醛酸五糖的原子接触能量最高，为−766.15 kJ/mol，甘露糖醛酸寡糖嵌段的原子接触能量最低，且MG双体结构的糖醛酸二糖与溶组织梭状芽孢杆菌胶原酶的Tyr618和Asp737氨基酸残基具有明显的协同作用。Tamerler等[23]研究海藻酸寡糖对青霉素和生物合成中间体的影响时发现：甘露糖醛酸七糖能够改变中间体的积累模式，加快异青霉素N的生产速率，缩短孵育时间。Xu等[24]报道了古罗糖醛酸二糖至九糖对小鼠巨噬细胞免疫调节

Tab. 3　Physical and chemical properties of oligosaccharides in some alginate

Species	Molecular formula	Molecular weight	Boilingpoint(standard atmosphere)/℃	Density(20 ℃,standard atmosphere)/(g·cm^{-3})	Acidity coefficient (25 ℃)
Disaccharide	$C_{12}H_{18}O_{13}$	370.26	793.8±60.0	1.97±0.1	2.74±0.70
Tetrose	$C_{24}H_{34}O_{25}$	722.51	1212.8±65.0	2.06±0.1	2.69±0.70
Heptaose	$C_{42}H_{58}O_{43}$	1250.89	1670.0±65.0	2.12±0.1	2.69±0.70
Octacose	$C_{48}H_{66}O_{49}$	1427.01	1798.5±65.0	2.13±0.1	2.69±0.70

能力的刺激活性，最终在六糖中显示出最高活性，在四糖中显示出最低活性。不同聚合度的海藻酸寡糖具有不同的生物活性，但和2种糖醛酸单体相比，其作用对象种类更多，作用方式更为宽泛。

2.3 海藻糖醛酸高聚物的性能

海藻酸不溶于冷水及乙醇、丙酮、氯仿等有机溶剂，在酸性条件下微溶于热水，易与浓盐酸反应发生脱羧反应，对Fe^{2+}等金属离子具有一定的选择吸附作用，高G型海藻酸会优先于高M型海藻酸沉淀。由于海藻酸具有丰富的反应基团，可作为催化剂在温和的条件下催化乙酰乙酸乙酯、甲基乙酸酯和不同醛类等物质，也可作为抗酸物质用于治疗胃食管反流病和消化不良等病症。与海藻酸相比，海藻酸盐具有更为丰富的物理化学性能（吸水性、溶解性、溶液流变性、成凝胶特性、稳定性等）和生物学功能（生物骨架、细胞生物学功能等）[25]。2种糖醛酸的含量和分布差异导致海藻酸盐的性质差异明显，尤其是由纯G长链和纯M长链构成的海藻酸盐在性能上更是存在着显著区别。

2.3.1 *海藻酸盐的溶解性*：海藻酸钠是工业生产中使用最为广泛的海藻酸盐之一，其结构中含有大量—OH和—COONa，一般具有较强的亲水性，与水接触时具有一定的水合作用，所以海藻酸钠溶于水时极易聚集形成团块，但长时间与水接触后，水分子通过破坏海藻酸钠分子内和分子间的氢键，逐渐溶解成具有较高黏度的胶体溶液。海藻酸钠的溶解度与M单元和G单元上的羧酸基团有着重要联系，质子化后的羧酸基团会使海藻酸钠失去溶解性。Shimokawa等[26]证明了在低pH条件下，含有更多MG和GM嵌段的海藻酸盐相比富含MM或GG嵌段的海藻酸盐具有更好的溶解性。一般来说，海藻酸沉淀与pH、多聚化程度和离子强度有关，对2种M/G比值差异明显的海藻酸盐而言，高M型海藻酸盐易被KCl沉淀，高G型海藻酸盐易被NaCl沉淀[27]。海藻酸盐部分乙酰化后，乙酰基团使多聚物链保持一定距离，阻止分子链与Ca^{2+}发生交联，导致海藻酸盐不易被$CaCl_2$沉淀，加入与水混溶的有机醇和铜能够加快海藻酸盐沉淀的析出。

2.3.2 *海藻酸盐溶液的流变性*：在海藻酸钠溶液中，随着溶液浓度增大，溶液内部的氢键和范德华力等作用力会使溶液黏度急剧增大，溶液流动性下降，但随时间延长溶液黏度会不断流失，而高G型海藻酸盐溶液中基团与离子结合形成的离子键和范德华力能减小随着时间流逝黏度的下降幅度。当浓度与相对分子质量一定时，低M/G比的纺丝液的黏度要大于高M/G比的纺丝液黏度。表观黏度随温度升高而下降，质量分数越高，溶液黏度越高，溶液越呈现出假塑性流体特性，溶液的储能模量(G')和损耗模量(G'')也越高[28]。Fu等[29]以不同M/G比的海藻酸钠溶液为基础，研究了其静态流变性和动态流变性的关系，发现溶液的表观黏度与变形功无相关性。Draget等[30]通过小角X射线散射研究海藻酸钠凝胶流变时发现，当G单元含量从0.4增加到0.7时，G'增加了100余倍。不同M/G比会导致海藻酸钠溶液凝胶化后的材料呈现出高M型的“弱而脆”或高G型的“硬而脆”的不同特性。

2.3.3 *海藻酸盐的稳定性*：海藻酸钠在过酸、过碱或高温等环境下往往会发生单糖间的糖苷键断裂，导致分子链降解，破坏海藻酸钠的分子结构和基本性质。Loginov等[31]利用棕色固氮菌培养了M/G比为0.22的细菌海藻酸盐，初始条件为20 ℃，4.0 < pH < 8.0时，海藻酸盐保持稳定的黏度；温度分别升高至40 ℃和60 ℃时，pH值范围分别变为5.0~9.0和5.5~9.0，说明环境温度升高，高G型海藻酸盐需通过提高酸碱度来维持体系稳定。Mollah等[32]报道了不同M/G比值的2组海藻酸钠经辐射处理后，相对分子质量均明显降低，在恒频模式下，储能模量(G')和损耗模量(G'')均较高，在一定的弛豫时间内，随着频率的增加，得到了类固体性质的凝胶。Sen等[33]用γ射线在室温条件下以低剂量率辐照固态海藻酸钠样品，降解率随M/G比的增加而增加，说明高G型海藻酸盐分子链具有较大的空间位阻和与其他离子结合的能力，在受到外界环境影响时往往具有更强的抵抗能力，能够最大程度的依靠分子间作用力和氢键作用来维持海藻酸盐的分子结构和性能。总之，M/G比较低的海藻酸盐往往具有更好的稳定性，但需要注意在实际储存过程中也可能由于某些裂解酶的作用加快高G型海藻酸钠的降解速率[34]。

2.3.4 *海藻酸盐的离子交换性*：海藻酸含有大量的羧酸基团，其最显著的特点就是能有效地结合各种

阳离子。海藻酸与二价金属离子形成的海藻酸盐仅有海藻酸镁可溶，与一价金属离子形成的盐类中常用的有钠盐、钾盐、铵盐等。海藻酸盐对二价离子的亲和力大小按以下顺序排列：Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co = Ni = Zn > Mn。基于热量测定及相关理论计算来看，对于同一离子，不同M/G比亲和力也有所不同，对于非凝胶二价离子亲和力大小顺序为，GG嵌段 > MG嵌段 > MM嵌段。Tab.4给出了不同M/G比值海藻酸钠与金属离子的交换系数，离子交换系数越高的海藻酸盐越不容易与其他离子发生反应，其稳定性越好。一般来说，高G型海藻酸盐的离子交换系数高于高M型海藻酸盐。

Tab. 4 Ion exchange coefficients of Ca^{2+} and sodium alginate from different sources

Seaweed species	M/G ratio	Ion exchange coefficient *K*
Hydatid	1.70	7.0
Palmar kelp	1.60	7.5
Extreme northern kelp	0.60	20.0
Pole north sea strap handle	0.45	20.0

高G型和高M型海藻酸对Na^+和Ca^{2+}离子交换性的差异影响着成品凝胶或纤维材料的性能，G单元含量增加会增强纤维内部分子链间的相互作用，高M型海藻酸钠制品在特殊环境下更易分解释放Ca^{2+}，能更好地发挥出海藻材料的生物医学优势。

2.3.5 *海藻酸盐的成凝胶特性*：水溶性的海藻酸钠分子能与多数二价阳离子反应形成交联键，随着阳离子含量增加，海藻酸钠溶液的浓度逐渐增大，最终形成凝胶并产生沉淀物，且凝胶强度与海藻酸钠溶液的浓度和结合程度成正比（Fig.6）。从2种糖醛酸组成来看，海藻酸盐结构中G单元含量越高，Ca^{2+}扩散阻力越大、扩散速度越慢、拉伸强度越高。这是因为G单元含量增加会加速交联键的形成，使Ca^{2+}尽可能多的卡在$^1C_4$椅式构象的G嵌段中，影响凝胶特性。Suzuki等[35]分别用含M/G比为2.40和0.53海藻酸钠的饲料喂养小鼠，发现高G型海藻酸钠进入动物体内易形成凝胶，不利于消化吸收，故小鼠对高M型海藻酸钠饲料摄入量更多、肝脏胆固醇含量更低，并且证明了M单元和G单元均具有降低血清胆固醇的作用。因此，基于2种单元对离子的亲和性不同，可通过控制2种单元的含量和分布来获得符合预期材料性能的海藻酸盐水凝胶。

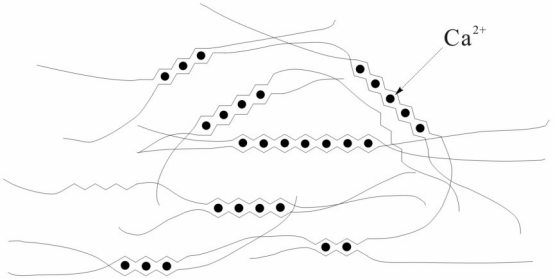


Fig. 6 Gel structure formed by sodium alginate combined with Ca^{2+}

2.3.6 *海藻酸盐的生物活性*：作为一种海洋生物医用材料，海藻酸盐继承了其单体的许多功能特性，具有抑菌、抗肿瘤、免疫调节、抗氧化、降血脂、抗辐射、促进生长等多种生物活性。一般来说，M单元的含量决定了海藻酸盐免疫原性的强弱，高M型海藻酸盐能够诱导细胞因子的产生，促进伤口愈合[36]。低分子量的高G型海藻酸盐具有良好的组织性能和不可渗透性，是用来包覆运载益生菌为宿主细胞提供营养的极佳材料[37]。Skjak-Braek等[38]报道了海藻酸盐能够保护宿主细胞不受金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的感染，但利用C_5-差向异构酶将M单元催化成G单元后，海藻酸盐逐渐失去诱导肿瘤坏死因子-α的功能。目前，海藻酸盐一般作为医用敷料、介入治疗栓塞产品、细胞治疗免疫隔离工具等应用于人体临床医学领域。利用高M单元组成的海藻酸盐的结构特点可获得免疫调节能力强、止血凝血效果好、医用疗效好的多功能材料。高G单元组成的海藻酸盐可用作细胞和酶的外层包覆材料，并且能够在微囊形态下有效逆转动物的高血糖状态，对1型糖尿病治疗具有潜在效果。

2.4 海藻酸盐纤维的性能

在纤维生产过程中，水溶性的海藻酸钠溶解在水中形成纺丝溶液，通过喷丝孔挤入含氯化钙的水溶液后得到不溶于水的海藻酸钙纤维（Fig.7）。

从2种单元结构上看，G单元与Ca^{2+}形成“蛋盒”结构后，会导致离子键数目增加，纤维分子内和分子间结合力增强，且相同单元数的情况下，GG嵌段的均方末端距是MM嵌段的2.2倍，使得高G型海藻纤维具有更好的刚性和强度。Yeung等[39]报道显示高M型海藻纤维的屈服应力约为高G型海藻纤维的

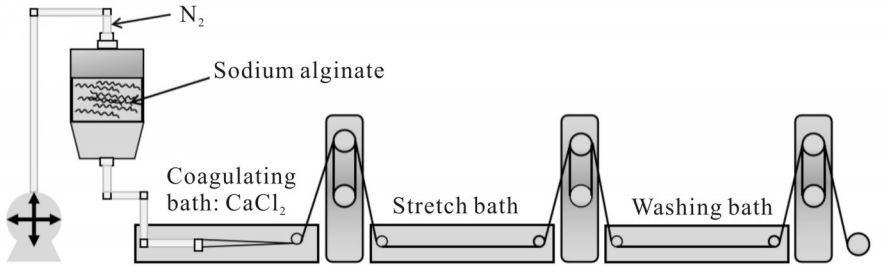


Fig. 7 Wet spinning process of alginate fiber

Tab. 5 Ca^{2+} release rate and moisture absorption of three alginate fibers[27]

Types of alginate fiber	High G	Medium G	High M
M/G ratio	0.4	1.6	1.8
Ca^{2+} content in contact solution×10^6	317.5	450	560
Ca^{2+} release rate/%	0.9	1.43	1.87
Water absorption multiplier of fiber/($g \cdot g^{-1}$)	2.69	6.0	5.69
Fiber absorption saline multiplier/($g \cdot g^{-1}$)	8.49	14.51	15.89

15%，高G型海藻纤维的平均断裂应变为0.131，高M型海藻纤维的平均断裂应变为0.123。M单元的含量影响着海藻纤维的稳定性，秦益民[40]采用原子吸收光谱仪测定M/G比分别为0.42，1.86海藻纤维离子交换后溶液的离子浓度，结果显示，高M型海藻纤维的Ca^{2+}浓度是高G型海藻纤维的2倍，证明古罗糖醛酸对Ca^{2+}的结合力大于甘露糖醛酸，导致高M型海藻纤维在与含Na^+的溶液接触后更易发生离子交换形成凝胶体（Tab.5）。

海藻纤维具有良好的生物相容性，近些年来，作为敷料在促进皮肤止血凝血、加快组织愈合、减少异味等方面效果显著[41]。高M型海藻纤维比高G型海藻纤维更易形成胶体，使其能够快速凝结伤口出血、吸收渗出液，转换形成组织紧密的厚、软凝胶贴敷于皮肤表层。海藻纤维制成的敷料具有极好的易去除性，在吸收液体后纤维发生膨胀，使纤维与纤维之间的毛细空间堵塞，从而阻断液体的横向扩散，产生“凝胶阻断”效果，减少敷料与伤口表面的新鲜肉芽组织和神经末梢的粘结，防止去除敷料时破坏皮肤的上皮组织。高M型海藻纤维敷料可以用湿热的生理盐水溶液洗脱去除，高G型海藻纤维敷料则可以直接揭开。此外，高G型海藻纤维的孔隙较大，在具备高透氧性的同时还具有保湿保温的特性[42]。

3 结束语

本文总结了糖醛酸单糖、低聚物与高聚物的制备方法，综述了古罗糖醛酸和甘露糖醛酸的组成、分布对海藻糖醛酸低聚物与海藻酸盐结构性能的影响，介绍了不同M/G比值海藻纤维的性能差异。目前，针对M/G比对海藻酸盐基材料性能影响的研究已经取得了一定的进展，但多数是对海藻糖醛酸高聚物进行分析，关于糖醛酸分子链组成和其对海藻纤维影响的研究仍存在不足之处。

（1）2种糖醛酸组成、分布是影响其大分子链结构性能的关键因素，研究纯G长链、纯M长链和不同交互序列长链结构组成对其大分子溶解性、离子亲和程度、成型物稳定性等性能的影响和机理有重要意义。

（2）不同M/G比值海藻酸钠原料制备的研究已有很多，目前多从特定种类褐藻中降解制备不同M，G组成的海藻酸钠，但由于其反应条件复杂、极限分子量有限等因素影响着制取原料的纯度，因此，通过

将C_5-差向异构酶与多种催化酶结合来实现M单元到G单元体外转化的控制十分必要。

（3）高M型海藻纤维具有较好的吸湿性和吸水性，高G型海藻纤维具有较好的力学性能和稳定性，通过有效控制海藻酸钠原料M，G组成，可结合一定程度的改性来实现对海藻纤维应用性能的提升。

参考文献：

[1] Madsen M, Westh P, Khan S, *et al*. Impact of alginate mannuronic- guluronic acid contents and pH on protein binding capacity and complex size[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 649-660.

[2] Benslima A, Sellimi S, Hamdi M, *et al.* The brown seaweed Cystoseira schiffneri as a source of sodium alginate: chemical and structural characterization, and antioxidant activities[J]. Food Bioscience, 2021, 40: 100873.

[3] 陈可可. Sunxiuqinia sp.SH-52的海藻酸裂解酶及海藻酸降解机理的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.

Chen K K. The research of alginate lyase and alginate degredation of anaerobes sunxiuqinia sp. SH- 52[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.

[4] Ryu M, Lee E Y. Saccharification of alginate by using exolytic oligoalginate lyase from marine bacterium sphingomonas sp. MJ-3[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17: 853-858.

[5] Atkins E D T, Mackie W, Parker K D, *et al.* Crystalline structures of poly- D- mannuronic and poly- L- guluronic acids[J]. Journal of Polymer Science, 1971, 9: 311-316.

[6] Xie M S, Li J, He P Q, *et al.* Expression and characterization of a bifunctional alginate lyase named Al163 from the antarctic bacterium pseudoalteromonas sp. NJ- 21[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2018, 36: 1304-1314.

[7] Bo P, Vuillemin M, Holck J, *et al*. Specificities and synergistic actions of novel PL8 and PL7 alginate lyases from the marine fungus paradendryphiella salina[J]. Journal of Fungi, 2021, 7: 80-95.

[8] Bekri L, Zouaoui- Rabah M, Springborg M, *et al*. A structural DFT study of MM, GG, MG, and GM alginic acid disaccharides and reactivity of the MG metallic complexes[J]. Journal of Molecular Modeling, 2018, 24: 312-324.

[9] Listowsky I, Avigad G, Englard S. Optical rotatory dispersion of sugars .I. relationship to configuration and conformation of aldopyranoses[J]. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87: 1765-1771.

[10] 续旭, 于广利, 刘斌, 等. 不饱和古罗糖醛酸三糖和甘露糖醛酸三糖的结构表征[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2004, 34 (2): 217-223.

Xu X, Yu G L, Liu B, *et al*. Structural characterization of unsaturated guluronic acid triosaccharide and mannoturonic acid triosaccharide[J]. Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition), 2004, 34(2): 217-223.

[11] Gao L, Lu W, Mata A, *et al*. Egg- box model- based gelation of alginate and pectin: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116389.

[12] Abasalizadeh F, Moghaddam S V, Alizadeh E, *et al.* alginate-based hydrogels as drug delivery vehicles in cancer treatment and their applications in wound dressing and 3D bioprinting[J]. Journal of Biological Engineering, 2020, 14: 8-29.

[13] Plazinski W, Rudzinski W. Molecular modeling of Ca^{2+}-oligo(α-l-guluronate) complexes: toward the understanding of the junction zone structure in calcium alginate gels[J]. Structural Chemistry, 2012, 23: 1409-1415.

[14] Varaprasad K, Jayaramudu T, Kanikireddy V, *et al.* Alginate-based composite materials for wound dressing application: a mini review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 116025.

[15] Hecht H, Srebnik S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate[J]. Biomacromolecules, 2016, 17: 2160-2167.

[16] Reig- Vano B, Huck- Iriart C, De la Flor S, *et al.* Structural and mechanical analysis on mannuronate- rich alginate gels and xerogels beads based on calcium, copper and zinc as crosslinkers [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 246: 125659.

[17] Şen M. Effects of molecular weight and ratio of guluronic acid to mannuronic acid on the antioxidant properties of sodium alginate fractions prepared by radiation- induced degradation[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2011, 69: 126-129.

[18] Plazinski W. Conformational properties of acidic oligo- and disaccharides and their ability to bind calcium: a molecular modeling study[J]. Carbohydrate Research, 2012, 357: 111-117.

[19] Peng Q, Zhang M, Gao L, *et al*. Effects of alginate oligosaccharides with different molecular weights and guluronic to mannuronic acid ratios on glyceollin induction and accumulation in soybeans[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2018, 55: 1850-1858.

[20] Jonathan M C, Bosch G, Schols H A, *et al*. Separation and identification of individual alginate oligosaccharides in the feces of alginate- fed pigs[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 553-560.

[21] Holtan S, Zhang Q, Strand W I, *et al*. Characterization of the hydrolysis mechanism of polyalternating alginate in weak acid and assignment of the resulting MG- oligosaccharides by NMR spectroscopy and ESI- mass spectrometry[J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 2108-2121.

[22] Narayanaswamy R. Molecular docking analysis of alginate oligosaccharides (Alg2- Alg6) as bacterial collagenase inhibitor [J]. Journal of Applied Cosmetology, 2017, 35: 105-113.

[23] Tamerler C, Ariyo B, Bucke C, *et al.* Effect of mannan and alginate oligosaccharides on production in bioreactors of penicillin G and its biosynthetic intermediates[J]. Annals of Microbiology, 2001, 51: 53-60.

[24] Xu X, Wu X, Wang Q, *et al*. Immunomodulatory effects of alginate oligosaccharides on murine macrophage RAW264.7 cells and their structure – activity relationships[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 3168-3176.

[25] Dodero A, Vicini S, Alloisio M, *et al*. Sodium alginate solutions: correlation between rheological properties and spinnability[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 8034-8046.

[26] Shimokawa T, Yoshida S, Takeuchi T, *et al.* Preparation of two series of oligo- guluronic acids from sodium alginate by acid hydrolysis and enzymatic degradation[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 1996, 60: 1532-1534.

[27] 马小军, 于炜婷, 秦益民. 海藻酸基海洋生物医用材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2020:18-19,134.

[28] 钟启明, 张佳雨, 郭城, 等. 海藻酸钠水凝胶3D打印效果和流变特征及其相关性分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(23):21-28.
Zhong Q M, Zhang J Y, Guo C, *et al*. Correlation analysis of 3D printability and rheological properties of sodium alginate hydrogels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44 (23):21-28.

[29] Fu S, Thacker A, Sperger D M, *et al*. Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties[J]. Aaps Pharmscitech, 2011, 12: 453-460.

[30] Draget K I, Stokke B T, Yuguchi Y, *et al*. Small- angle X- ray scattering and rheological characterization of alginate gels. 3. alginic acid gels[J]. Biomacromolecules, 2003, 4: 1661-1668.

[31] Loginov Y O, Khudaigulov G G, Chetverikov S P, *et al.* Biopolymer of alginate nature with a predominance of L- guluronic acid[J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2011, 47: 311-314.

[32] Mollah M Z I, Faruque M R I, Bradley D A, *et al*. FTIR and rheology study of alginate samples: effect of radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2023, 202: 110500.

[33] Sen M, Rendevski S, Kavakl P A, *et al.* Effect of G/M ratio on the radiation- induced degradation of sodium alginate[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2010, 79: 279-282.

[34] 桂由刚. 海藻酸盐降解与稳定性研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2019.
Gui Y G. Study on the degradation and stability of alginate[D]. Qingdao: Qingdao University, 2019.

[35] Suzuki T, Nakai K, Yoshie Y, *et al*. Effect of sodium alginates rich in guluronic and mannuronic acids on cholesterol levels and digestive organs of high- cholesterol- fed rats[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1993, 59: 545-551.

[36] Aderibigbe B A, Buyana B. Alginate in wound dressings[J].

Pharmaceutics, 2018, 10: 42.

[37] Ramos P E, Silva P, Alario M M, *et al.* Effect of alginate molecular weight and M/G ratio in beads properties foreseeing the protection of probiotics[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 8-16.

[38] Skjak- Braek G, Espevik T. Application of alginate gels in biotechnology and biomedicine[J]. Carbohydrates in Europe, 1996, 14: 19-25.

[39] Yeung R A, Kennedy R A. A comparison of selected physico-chemical properties of calcium alginate fibers produced using two different types of sodium alginate[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2019, 90: 155-164.

[40] 秦益民. 海藻酸盐纤维的生物活性和应用功效[J]. 纺织学报, 2018, 39(4): 175-180.

Qin Y M. Bioactivities and applications of alginate fibers[J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(4): 175 - 180.

[41] Umar M, Ullah A, Nawaz H, *et al.* Wet- spun bi- component alginate based hydrogel fibers: Development and in- vitro evaluation as a potential moist wound care dressing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 168: 601-610.

[42] Hadi A, Nawab A, Alam F, *et al*. Development of sodium alginate- aloe vera hydrogel films enriched with organic fibers: study of the physical, mechanical, and barrier properties for food-packaging applications[J]. Sustainable Food Technology, 2023, 1: 863-873.

Progress on Influence of Composition of *α*-L-Guluronic Acid and *β*-D-Mannuronic Acid on Structural and Properties of Alginate

Lei Zhu[1], Xiaojun Li[2], Chunzu Cheng[1,2], Jigang Xu[2]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China*; *2. State Key Laboratory for Bio-Based Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025*, *China*)

ABSTRACT: Alginate is mainly composed of α-L-guluronic acid (G) and its differential isomer β-D-mannuronic acid (M), and the content, distribution, and spatial structure of the two units directly determine the properties of alginate. In order to clarify the influence of the structural differences of the two glucuronic acid units on the structural properties of glucuronic acid oligomers and polymers, the preparation methods and structural characteristics were analyzed, focused on the solubility, solution rheology, stability, ion exchange, gel properties and biological activity of alginate with different glucuronic acid compositions and distributions, and the influence of different M/G ratios on the properties of alginate fibers and effects of medical dressings were analyzed. The results provide a reference for advancing the further application of alginate macromolecules in medical, sanitary and textile industries.

Keywords: sodium alginate; alginate oligosaccharides; glucuronic acid composition; fibers