

褐藻胶结构的统计学描述及其应用

严小军

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

收稿日期 1991年9月24日

关键词 褐藻胶, 结构单位, 频率, 统计描述, 块结构

提要 从褐藻胶线性链块结构的本质出发, 运用结构单元的特征性及简单的统计原理, 得到了各种结构单元频率之间的相互关系, 并阐述了这些结构参数的化学意义, 及其初步的应用, 从而发现了一些实验现象的理论依据。为探讨褐藻胶组成、结构、功能之间的关系, 建立一个对组成、结构定量描述的参数系数。

褐藻胶是广泛存在于褐藻细胞壁及细胞间质的结构多糖, 它是由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-

本文试图从宏观角度出发,以统计学方法来描述褐藻胶高分子链的结构特征,并探讨其化学意义和实际应用。

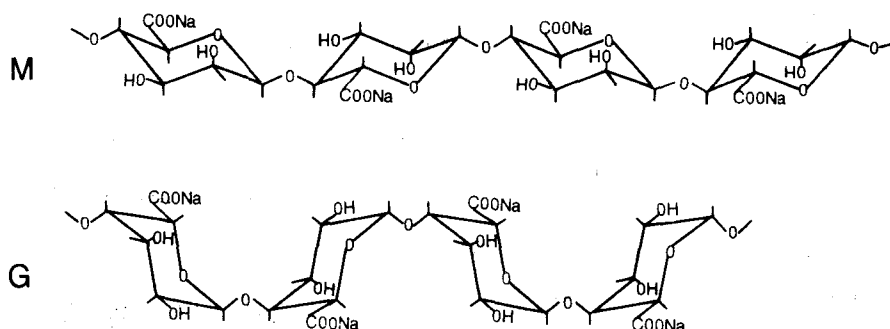


Fig. 1 Distribution of homoblock

如果线性高分子链的平均聚合度 $\overline{DP} \gg 0$, 其单体总数为 n , 则褐藻胶的结构可定义为:

M-G-M-GM-G-MG-M-

如果对这些结构单位进行计数,由于线性链高分子无方向性。因此人为规定以一端为 1, 另一端为 $\overline{DP}$, 加以计数, 总数乘以分子链数目 $n/\overline{DP}$ 即是结构单元总数。

46

说,末端的最后一个单体无法计数,对于三价单元来说,末端最后二个单元无法计数,另外还有微量误差,例如在对共聚块 M 计数时,会出现一个结构单元 MGG,它在 M-GM-G-的交替块中也会出现。但由于各块结构组成高分子时以随机排布,交替序列的头尾误差可以不计,例如上例中, M 均聚块的最后一个单元 MGM 已计入交替序列中。在这种二元共聚物中,对于一个固定的单体,其化学环境修饰只在 M, G 之间选择,故:

$$n_M = n_{MM} + n_{MG} \quad (1)$$

$$n_G = n_{GG} + n_{GM} \quad (2)$$

对于二价结构单元,也有同样的计数现象:

$$n_{MM} = n_{MMM} + n_{MMG} \quad (3)$$

$$n_{GG} = n_{GGG} + n_{GGM} \quad (4)$$

$$n_{MG} = n_{MGM} + n_{MGG} \quad (5)$$

$$n_{GM} = n_{GMG} + n_{GMM} \quad (6)$$

对于整个二元聚合物来说, $n_M + n_G = n$, 由于已经假定这种线性链的聚合度 $DP \gg 0$, 且各个块以嵌段形式随机分布, 所以:

$$n_{MG} = n_{GM} \quad (7)$$

即

$$n_{MGM} + n_{MGG} = n_{GMG} + n_{GMM}$$

由于式中的结构单元 MGM 和 GMG 是对交替序列 MG 块的单体 M, G 分别计数, 而交替序列中的 M, G 单体数显然相等。

$$n_{MGM} = n_{GMG} \quad (8)$$

式中的另外两个结构单元 MGG 和 GMM 是对共聚块 G 和 M 的嵌段数分别计数, 这种嵌段的数目还可以 GGM 和 MMG 表示, 显然:

$$n_{GGM} = n_{MGG} \quad (9)$$

$$n_{MMG} = n_{GMM} \quad (10)$$

从(7), (8)相比较, 可得:

$$n_{MGG} = n_{GMM} \quad (11)$$

从(9), (10), (11)可知:

$$n_{GGM} = n_{MGG} = n_{MMG} = n_{GMM} \quad (12)$$

在含有 n 个单体的高分子中, 某种特定的结构单位出现的几率称为频率, 从统计角度出发, 即某种结构单位数在 n 个单体中所占有的次数, 可以看出, $n_{\text{结构单元}}/n$ 就是摩尔分数。也就是说, 频率即摩尔分数, 只不过是描述的出发点不同。因此褐藻胶的上述关系式两端同时除以 n 就可得到频率分布关系:

$$F_M + F_G = 1 \quad (13)$$

$$F_M = F_{MM} + F_{MG} \quad (14)$$

$$F_G = F_{GM} + F_{GG} \quad (15)$$

$$F_{MG} = F_{GM} \quad (16)$$

$$F_{MG} = F_{MGM} + F_{MGG} \quad (17)$$

$$F_{GM} = F_{GMM} + F_{GGM} \quad (18)$$

$$F_{MM} = F_{MMM} + F_{MMG} \quad (19)$$

$$F_{GG} = F_{GGM} + F_{GGG} \quad (20)$$

$$F_{GMG} = F_{MGM} \quad (21)$$

$$F_{GMM} = F_{MMG} = F_{GGM} = F_{MGG} \quad (22)$$

$$M/G = n_M/n_G = F_M/F_G \quad (23)$$

如果以平均块长度作为褐藻胶的结构参数:

$$\bar{N}_G = F_G/F_{GM} \quad (24)$$

$$\bar{N}_M = F_M/F_{MG} \quad (25)$$

$$\bar{N}_{M>1} = (F_M - F_{GMG})/F_{MGM} \quad (26)$$

$$\bar{N}_{G>1} = (F_G - F_{GMM})/F_{GGM} \quad (27)$$

首先, 块长度的化学意义是某种特定结构单位在分子链中的数目与具不连续次数之

比。由于褐藻胶的功能取决于其块结构特征,特别是共聚块 G 的平均长度即 $\bar{N}_{G>1}$, 所以这一参数对于褐藻胶的结构和功能之间的阐明是极有价值的。从其定义可知, $\bar{N}_G = n_G/n_{GM}$, $\bar{N}_M = n_M/n_{MG}$, 故而有上述关系成立。对于共聚块 G 的平均块长度公式, 试推导如下:

由上述已知, 共聚块 G 的分布频率为 F_{GGM} , 对共聚块 G 以三价单元计数, 有 GGG, GGM, GMG, GMM, 而对于共聚块 G 来说, GMG 和 GMM 的总和即其嵌段数 GGM, 这些结构单元只在嵌段的尾部才能出现, 即它与均聚块 M 或交替序列连接的总的次数。所以共聚块 G 在分子链中的单体数为 $n_{GGG} + n_{GGM} + n_{GMG} = n_{GG} + n_{GGM}$, 所以,

$$\bar{N}_{G>1} = (F_{GG} + F_{GGM})/F_{GGM} \quad (28)$$

由于 $F_G = F_{GG} + F_{GM} = F_{GG} + F_{GMM} + F_{GMG}$

$$F_{GGM} = F_{GMM} \quad (12)$$

因此 $\bar{N}_{G>1} = (F_G - F_{GMG})/F_{GGM} = (F_G - F_{GMM})/F_{GGM}$

如果从定义直接出发, 也可以直观地得到式(26), (27)。因为共聚块 G 的数目就是整个链中的 G 数减去交替块中 G 数目。同理可得:

$$\bar{N}_{M>1} = (F_{MM} + F_{MMG})/F_{MMG} = (F_{MM} + F_{MMM} + F_{MMG})/F_{MMG} = 2 + F_{MMM}/F_{MMG} > 2$$

故上述定义中 $G>1$ 及 $M>1$ 只是指它代表了共聚块, 而不是数量上定量描述, 为避免产生误解, 可建议用 $\bar{N}_M$ 及 $\bar{N}_G$, 以 M-, G-代表均聚性更为直观。

对于一条聚合度为 DP 的高分子链来说, 共聚块分布数为 $F_{GMM} \times DP$ (M-块), $F_{MGG} \times DP$ (G-块), 共聚单体数为 $(F_M - F_{GMG}) \times DP$ (M-块), $(F_G - F_{GMM}) \times DP$ (G-块) 即一条链中具有成凝胶能力的单体数。对于交替序列的分布数难以求得, 但对于整个链中交替序列的单体数为:

$$\begin{aligned} DP - [(F_M - F_{GMG}) \times DP + (F_G - F_{GMM}) \times DP] \\ = (F_{GMG} + F_{GMM}) \times DP \end{aligned}$$

另外还有一个描述共聚块与交替序列相对比例的半定量结构因子 η 将在下面谈到。

2 统计规律在核磁共振谱图解析中的应用

通过上述简单的数学推导, 可以看出: 褐藻胶的组成和序列结构的规律可以利用某种结构单位频率的相互关联来定量描述。例如, 只要得知一价频率、二价频率、三价频率各一个, 就可以将所有的频率值计算出来, 并进一步求得其组成参数和序列结构参数, 清楚地描述并阐释其结构特征。而且, 这种统计规律的存在, 使实验者要求的未知数大大减少, 实验误差却并不随之加大, 因此对实验仪器的分辨率要求略有降低, 对实验中所需的辨认谱峰位置的工作量减少。典型的应用实例是核磁共振谱图的解析。

根据核磁共振波谱原理, 我们知道, 核磁共振的主要谱图信息是化学位移、信号分裂、信号强度。化学位移是指核进动过程中由于屏蔽常数差别引起的 Larmor 频率变化, 它反映了自旋核所处的化学环境; 信号分裂是指分辨率较高的谱中由于 Zeeman 能级分级引起的频率微小变化; 信号强度则取决于自旋核激发跃迁的性质。由于这种跃迁与核的化学环境无关。因此各类 ^1H 具有相等的跃迁几率, 信号强度反映了相同核的数目。^[7]

由于糖苷键中的空间相互作用随高分子链结构单体的构象变化而变化, 因此, 多糖系统中的质子位移除受基本构型、构象决定外, 还受到邻近单元电荷性基因的核屏蔽效应, 造成不同碳原子上 ^1H 的不同化学位移和相同 ^1H 由于化学环境的差异引起的信号分裂。Grasdalen (1983)^[5]在 PD4~PD7 条件下, 采用 400-MHz 核磁共振波谱仪在 90°C 记录得到了 H-5 的三价频率, 但文中没有给出系统的结构解析。如果运用上述统计规律, 则可以系统地解释褐藻胶的结构特征。一旦某些谱峰太小或分辨较差, 也可以通过理论计算直接获得。

在核磁共振图谱解析中, 曾引入结构因子 η 。 η 的定义是:^[6]

$$\eta = \frac{F_{MG}}{F_M \cdot F_G}$$

$$\eta = \frac{n_{MG}/n}{(n_M/n \cdot n_G/n)} = \frac{n/n_G}{n_M/n_{MG}} = \frac{n/n_M}{n_G/n_{MG}}$$

所以

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = \frac{1 + \frac{M}{G}}{1 + \frac{MM}{MG}} \\ \eta = \frac{1 + \frac{G}{M}}{1 + \frac{GG}{MG}} \end{array} \right.$$

当 $0 < \eta < 1$ 时, $M/G < MM/MG$, $G/M < GG/MG$ 由上式可以清楚地表明:均聚块是整个聚合链中的优势块,即分子链具有共聚特征。

当 $1 < \eta < 2$ 时, $M/G < MM/MG$, $G/M < GG/MG$

由上式亦可以清楚地看出交替块是整个聚合链的主导序列。

当 $\eta = 0$ 时,由定义可知 $F_{MG} = 0$,说明聚合链是完全的均聚块,近似的例子是 $n_{MG} \rightarrow 0$,即整个分子链无交替序列,而均聚块仍形成嵌段分布。示意: $M-G-M-G-$ 。

$\eta = 2$ 时,则是完全的交替块,此时 $F_{MG} = 0.5$, $F_M = 0.5$, $F_G = 0.5$ 所以 $\eta = 0.5 / (0.5 \times 0.5) = 2$ 。

$\eta = 1$ 时,即 $\frac{F_{MG}}{F_M \cdot F_G} = 1 \rightarrow F_{MG} = F_M \cdot F_G \rightarrow \frac{M}{G} = \frac{MM}{MG}, \frac{G}{M} = \frac{GG}{GM}$ 。

例如 $F_M = 0.7$, $F_G = 0.3$, $F_{MG} = 0.21$ 。说明在整个聚合链中,均聚块和共聚块的比例能满足上式关系,试推导如下:

令 $F_{MG} = x$, $F_{MM} = y$, $F_{GG} = z$, 则

$$\begin{cases} 2x + y + z = 1 \\ x = (x+y)(x+z) \end{cases} \text{解得 } x = \sqrt{z} - z, \text{ 令 } z = 0.09$$

即得上例。由此说明, $\eta = 1$ 不是无规分布形式,而是块组成分布的一种特型。虽仍无规分布也符合上述的定义公式,但它只属于 Markov 一级概率分布的数学关系^[8],而不符合褐藻胶的嵌段分布结构模型,故而没有化学意义。

3 对显色法与核磁共振测定 M/G 的结果差异的解释

测定褐藻胶组成的 M/G 是了解褐藻胶结构特征与性能的基础。常用的方法有显色法、旋光度测定法、气相色谱、圆二色性谱、核磁共振谱等^[1]。尤以显色法和核磁共振最为常用,前者操作简单、易于作常规分析,其分析方法是分二步水解法水解后加入显色剂如硫酸苯酚、地衣酚盐酸等成色后在一定的波长条件下作吸光度测定,由于糖醛酸单体上羧基的稳定化作用,均聚链难以完全水解,水解后的糖醛酸单体又易于降解,所以需以回收率加以校正。为了克服这种分析技术上的困难,可以测定均聚块级分的 M/G^[9]。这种方法测定的结果与核磁共振图谱比较通常有所差异。现在,用以上的数学原理加以推导、解释。

$$M/G = F_{MM}/F_{GG}$$

$$M/G_{核} = F_M/F_G$$

$$= (F_{MM} + F_{MG}) / (F_{GG} + F_{MG})$$

$$\frac{M/G}{M/G_{核}} = \frac{F_{MM}(F_{GG} + F_{MG})}{F_{GG}(F_{MM} + F_{MG})}$$

$$\frac{M/G}{M/G_{核}} = \frac{F_{MM} \cdot F_{GG} + F_{MM} \cdot F_{MG}}{F_{GG} \cdot F_{MM} + F_{GG} \cdot F_{MG}}$$

上式中, $F_{MM} \cdot F_{GG}$ 一项是相同的,第二项中 $F_{MM} \cdot F_{MG}$ 和 $F_{GG} \cdot F_{MG}$ 具有差别的是 F_{MM} 和 F_{GG} 当 $\frac{F_{MM}}{F_{GG}} = \frac{M}{G} > 1$ 时, $M/G > M/G_{核}$; 当 $F_{MM}/F_{GG} = M/G < 1$ 时, $M/G < M/G_{核}$ 。上述关系式已清楚地解释了这种实验结果差异来源于实验方法本身,即属于系统误差。

4 结语

通过对已经建立的褐藻胶结构模型中特征结构单位的分析,运用简单的统计学规律加以推导,发现了上述结构特征的数学规律,并对其化学意义加以探讨,解释了核磁共振图谱中所运用的解析关系以及与显色法测定组成比例的

结果差异。

可以看出,这一方法为褐藻胶的结构解析提供了完整、简明的工具,并有可能作为结构与功能关系的基础之一,运用这些数学规律对褐藻胶在二价金属离子存在下形成凝胶的性能的探索正在尝试。

参考文献

- [1] Annison, G., 1983. *J. Chromatogr.* 264:137-143.
- [2] Baker, J. T., 1984. *Hydrobiologia* 116/117:29-40.
- [3] Cesaro, A., 1988. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 84(8): 2 573-2 584.

- [4] Glicksman, M., 1987. *Hydrobiologia*. 151/152:31-47.
- [5] Grasdalen, H. 1983. *Carbohydr. Res.* 68:23-31.
- [6] Grasdalen, H., B. Larsen, O. Smidsrod. 1979. *Carbohydr. Res.* 68:23-31.
- [7] Hall, D., 1980. *The Carbohydrates Chemistry/Biochemistry* Vol 1B, 2nd ed. by W. Pigman/D. Horton. Academic Press. 1300-1326.
- [8] Haug, A., 1964. *Norwegian Institute of Seaweeds Research, Trondheim*. No. 30.
- [9] Ji Minghou. 1984. *Hydrobiologia*. 116/117:554-556.

A MATHEMATICAL DESCRIPTION ON ALGINATE STRUCTURE BY A SIMPLE STATISTICAL METHOD AND ITS USES

Yan Xiaojun

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

Received: Sep. 24, 1991

Key Words: Alginate, Structureal unit, frequency, statistical description, Block structure

Abstract

In this paper, the simple statistical method was used to analysis the mathematical relationships among various structural units on the block structure along the linear polymer chain of alginate. The chemical characteristics was given and utilized to clarify experimental phenomena.