

# 多检测器凝胶渗透色谱法测定卡拉胶分子量及其稀溶液构象分析

韩 杰, 赵志慧, 林玉凤, 薛志欣, 夏延致

(青岛大学 化学化工学院 海洋纤维新材料研究院 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 本文采用三检测器联用凝胶渗透色谱法对  $\kappa$ -型、 $\iota$ -型卡拉胶的分子量进行测量( $\kappa$ -型、 $\iota$ -型卡拉胶的分子量分别为 685.77 kDa 和 408.33 kDa)。通过研究两种卡拉胶稀溶液的 Mark-Houwink 指数、流体力学直径, 得出了  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的分子构象: 在低分子量阶段, 卡拉胶分子链刚性较强, 呈现刚性棒状结构; 在中分子量阶段, 卡拉胶分子链的刚性降低, 构象介于无规线团与刚性棒状结构之间, 呈现半刚性的伸展线团; 在高分子量阶段, 卡拉胶分子呈现出无规线团构象。随着卡拉胶分子量的增加, 卡拉胶分子链的刚性逐渐降低, 卡拉胶分子由刚性棒状结构变为半刚性伸展线团最终变为柔性无规线团, 且  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶分子链表现出相同的变化趋势。卡拉胶的分子量和构象对卡拉胶的抗菌抗凝等生物活性以及纺丝性能有着较大的影响, 对卡拉胶分子量和构象进行准确分析可以促进卡拉胶在纺织、医药、化妆品等工业生产中的应用。

**关键词:** 卡拉胶; 多检测器联用凝胶渗透色谱; 分子量; 构象

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2021)11-0125-07

DOI: 10.11759/hyxx20210208007

卡拉胶是从红藻中提取的一种具有较高经济价值的水溶性多糖, 由 3- $\beta$ -D-半乳糖和 4- $\alpha$ -D-半乳糖或 4-3, 6-内醚- $\alpha$ -D-半乳糖交替连接形成的线性多糖<sup>[1]</sup>。根据硫酸酯基在二糖重复单元的位置, 卡拉胶主要分为以下几种类型, 分别为  $\kappa$ -型、 $\mu$ -型、 $\iota$ -型、 $\gamma$ -型、 $\lambda$ -型、 $\theta$ -型、 $\beta$ -型、 $\xi$ -型和  $\eta$ -型, 其中  $\kappa$ -和  $\iota$ -型应用最为广泛<sup>[2]</sup>。卡拉胶作为一种环境友好、生物相容、无毒, 天然自阻燃的材料而广泛应用于食品、医药和纺织等领域<sup>[3-4]</sup>。

分子量和分子量分布对高分子材料使用和加工性能有重要的影响。卡拉胶作为一种天然高分子多糖, 其分子量和分子量分布受到多种因素的影响, 如原料的种类和收割时间, 卡拉胶提取工艺等<sup>[5]</sup>。卡拉胶分子量和分子量分布的不确定性对其进一步加工、分析带来一定的困难, 因此准确测量卡拉胶的分子量和分子量分布是十分必要的。研究发现生物大分子和天然高分子药物的分子量和链构象对其生物活性和功能具有很大影响<sup>[6]</sup>, 高聚物高级结构的研究已成为热点领域, 但是目前还没有关于卡拉胶稀溶液构象的报道。凝胶渗透色谱(GPC), 又称尺寸排阻色谱(SEC), 是一种使用特殊色谱柱、按照被测物

尺寸大小分离天然与合成高分子、生物高分子等的色谱技术。GPC 由于其操作简单, 准确性高等优点被广泛应用于食品、药品以及高分子聚合物等样品的分析测定<sup>[7-8]</sup>。近些年来, 随着科技的进步, 越来越多的先进检测技术被应用于 GPC/SEC 系统, 例如, 光散射检测器、黏度检测器、示差折光检测器等。通过多检测器的联用, 在一个测试过程中可以得到大分子的分子量( $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_z$ )、分子量分布、流体力学半径( $R_h$ )、均方旋转半径( $R_g$ )、特性黏度( $[\eta]$ )、分子的刚柔性以及共聚物不同组分含量等大量信息,

收稿日期: 2021-02-08; 修回日期: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(50803030); 中国博士后科学基金项目(20100471495, 201104581); 山东省自然科学基金面上项目(ZR2020ME061); 省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)基金(ZFZ201810, ZKT17)

[Foundation: Natural Science Foundation of China, No.50803030; Post-doctoral Science Special Foundation of China, No. 201000471495, No. 201104581; Natural Science Foundation of Shandong Province, No. ZR2020ME061; State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles of Qingdao University, No. ZFZ201810, No. ZKT17]

作者简介: 韩杰(1994—), 硕士研究生, 主要从事海藻纤维的研究, E-mail: hanjie0394@163.com; 薛志欣(1973—), 通信作者, 电话: 0532-85950962, E-mail: xuezhixin@qdu.edu.cn; 夏延致(1962—), 通信作者, 电话: 0532-85955069, E-mail: xyz@qdu.edu.cn

不同信息之间可以相互补充以达到对高分子样品更加全面的表征与认知。

本文中,我们使用三检测器(示差折光检测器、激光光散射检测器、黏度检测器)联用凝胶渗透色谱(TDA-GPC)对本批次购买的  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的分子量以及在稀溶液中的分子构象进行测试分析,通过分析卡拉胶的 Mark-Houwink 曲线来得到卡拉胶分子的构象信息。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 仪器与试剂

$\kappa$ -型卡拉胶(食品级)购于石狮市琼胶实业有限公司,  $\iota$ -型卡拉胶(食品级)购于韩国 MSC 公司, 实验中未经进一步纯化。硝酸钠(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司。聚氧化乙烯标样(PEO-19K)及葡聚糖标样(DEX-73K)购于英国 Malvern 公司。多检测器联用凝胶色谱仪(TDA-GPC, 英国 Malvern 公司), 由色谱泵、示差折光检测器、黏度检测器以及光散射检测器组成。色谱柱为 Malvern Viscotek A6000M 两根串联, 流动相为 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液, 流动相流速为 0.7 mL/min, 计算软件为 Malvern OminSEC5.12。本实验全程使用高纯水(18.25 M $\Omega$ ·cm)。

### 1.2 样品制备

将卡拉胶样品在烘箱中 60 °C 干燥 3 h, 准确称量后溶于 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液 95 °C 下磁力搅拌 24 h 得到卡拉胶溶液, 其中  $\kappa$ -型卡拉胶溶液质量浓度为 2 mg/mL,  $\iota$ -型卡拉胶溶液质量浓度为 1 mg/mL。

### 1.3 实验方法

用标准样品 PEO-24K 和 DEX-73K 进样, 标定各检测器仪器常数正常。将卡拉胶溶液用 0.22  $\mu$ m 的尼龙滤头过滤, 滤液进行 GPC 测试, 进样量为 100  $\mu$ L, 测试温度为 40 °C。

### 1.4 参数计算

#### 1.4.1 分子量( $M_w$ )、折光指数增量( $dn/dc$ )

$M_w$  根据仪器自带说明书, 计算公式如下:

$$M_w = \frac{A_{LS}}{K_{LS} \cdot c \cdot (dn/dc)^2}, \quad (1)$$

式中,  $M_w$  为所测样品的重均分子量;  $A_{LS}$  为光散射信号峰面积;  $K_{LS}$  为光散射检测器的仪器常数;  $c$  为所测样品溶液的浓度;  $dn/dc$  为所测样品的折光指数随浓度增量, 可通过示差检测器由以下公式测得:

$$dn/dc = \frac{K_{RI}}{A_{RI} \cdot \int c(V) dV}, \quad (2)$$

式中,  $K_{RI}$  为示差折光检测器的仪器常数;  $A_{RI}$  为示差折光信号峰面积;  $c$  为所测样品溶液的浓度;  $V$  为每次测试的进样体积。

#### 1.4.2 特性黏度( $[\eta]$ )、流体力学半径( $R_h$ )、均方旋转半径( $R_g$ )的计算

对于低浓度样品的 GPC 测试, 样品溶液的黏度可以根据 Solomon<sup>[9]</sup> 等的单点估计进行计算:

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln(\eta_{sp} + 1))]}{c}, \quad (3)$$

式中, 增比黏度  $\eta_{sp}$  由黏度检测器测得;  $c$  为所测样品溶液的浓度。

$R_h$  的计算公式如下<sup>[10]</sup>:

$$R_h = \sqrt{\frac{3M \cdot [\eta]}{10\pi \cdot N_A}}, \quad (4)$$

式中,  $M$  为所测样品的分子量;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数。

$R_g$  的计算公式如下<sup>[11]</sup>:

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \frac{[\eta] \cdot M}{F} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

式中,  $M$  为所测样品的分子量;  $F = 2.86 \times 10^{21} (1 - 2.63e + 2.86e^2)$ , 其中  $e = (2\alpha - 1)/3$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 卡拉胶稀溶液的色谱图及基本参数计算

GPC 色谱的操作原理是利用待测分子的流体力学半径进行分离, 而非利用分子量差异。由于待测样品分子大小的差异, 较大的分子扩散进入凝胶色谱填料中的微孔比较困难, 会更快地从色谱柱中被洗脱, 即保留体积会更小。从图 1 中可以看出, 两种类型卡拉胶样品的分子量、特性黏度和流体力学半径等物理参数都随着保留体积的增加而逐渐降低, 这与 GPC 色谱的测试原理相一致。对于两种类型卡拉胶样品的均方旋转半径, 在较小保留体积阶段, 即对应于卡拉胶分子较大的高分子量阶段也随着保留体积的增加而逐渐降低; 在较大保留体积阶段, 即卡拉胶分子较小的低分子量阶段则表现出一种混乱的趋势, 这是由于光散射检测器的局限性造成的。 $R_g$  的检测范围是从分子产生不均匀散射得到的, 这要求待测分子的大小需要大于 10 nm, 才能得到一个较为准确的  $R_g$  数值。因此, 在两种类型卡拉胶样品的小分子量阶段, 其  $R_g$  的曲线无法与 GPC 色谱的测试原理保持完全一致。

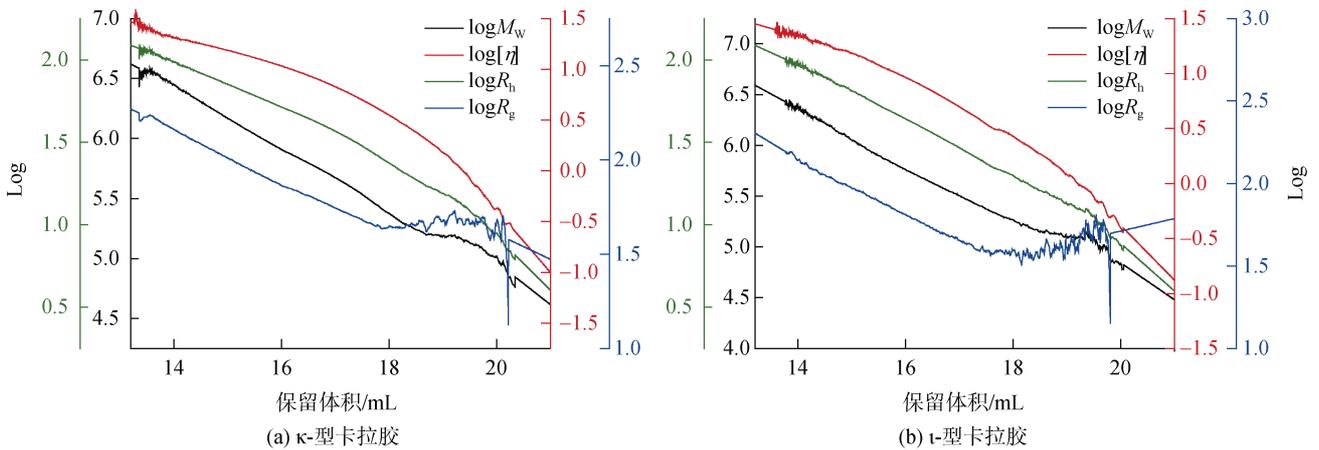


图 1 卡拉胶稀溶液的分子量( $M_w$ )、特性黏度( $[\eta]$ )、流体力学半径( $R_h$ )和均方旋转半径( $R_g$ )随保留体积的变化曲线  
 Fig. 1 Variation curves of molecular weight ( $M_w$ ), intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ), hydrodynamic radius ( $R_h$ ) and radius of gyration ( $R_g$ ) of carrageenan dilute solution with retention volume

图 2 为两种类型卡拉胶样品分子量的积分分布曲线和微分分布曲线。从图中可以看出，两种卡拉胶的

分子量分布都非常宽， $\kappa$ -型卡拉胶在 30~3 800 kDa， $\iota$ -型卡拉胶在 20~330 kDa 之间都有分布。

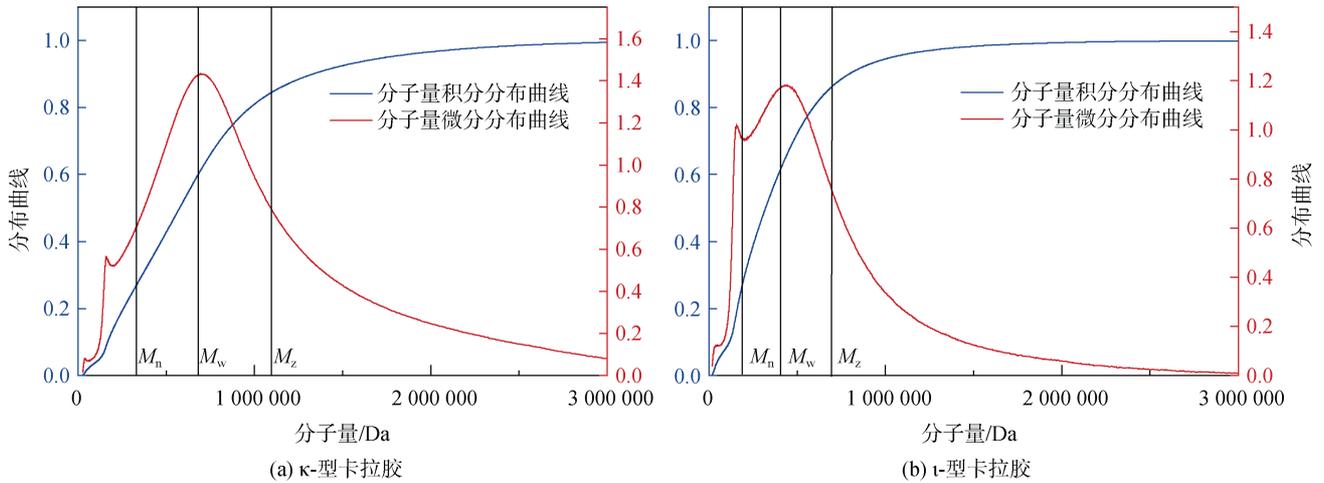


图 2 卡拉胶分子量的积分分布曲线和微分分布曲线  
 Fig. 2 Integral and differential distribution curves of molecular weight of carrageenan

表 1 中列出了两种类型卡拉胶各个物理参数的 TDA-GPC 计算结果： $\kappa$ -型卡拉胶和  $\iota$ -型卡拉胶的分子量分别为 685.77 kDa 和 408.33 kDa， $\kappa$ -型卡拉胶的特性黏度高于  $\iota$ -型卡拉胶。重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )的比值为卡拉胶的分子量分布， $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的分子量分布较为接近，都大于 2。良溶液中高分子链的  $R_g$  是大于  $R_h$  的<sup>[12]</sup>，两种类型卡拉胶的  $R_g$  和  $R_h$  都符合这一特性， $\kappa$ -型卡拉胶的  $R_h$  (42.28 nm) 和  $R_g$  (66.05 nm) 大于  $\iota$ -型卡拉胶的  $R_h$  (31.48 nm) 和  $R_g$  (54.41 nm)。dn/dc 表示高分子溶液的折光指数随

浓度的增量，是在一定温度下一种高分子溶解在某种溶剂中的固定光学参数，与高分子的分子量、样品浓度等参数无关。在已知待测样品准确浓度的情况下，可以由 TDA-GPC 测试计算出 dn/dc 的数值。本实验中， $\kappa$ -型卡拉胶和  $\iota$ -型卡拉胶的 dn/dc 分别为 0.114 mL/g 和 0.127 mL/g，可用于未知浓度，未知分子量的卡拉胶样品的测试。卡拉胶的分子量大小与其多种生物活性以及纺丝性能有着密切的联系，因此准确测定卡拉胶的分子量等参数对卡拉胶的提取、加工和应用具有较为重要的意义。

表 1  $\kappa$ -型卡拉胶、 $\iota$ -型卡拉胶物理参数的 TDA-GPC 计算结果

Tab. 1 TDA-GPC calculation results of physical parameters of  $\kappa$ -type carrageenan and  $\iota$ -type carrageenan

样品	参数						
	$M_w$ (kDa)	$M_n$ (kDa)	$M_w / M_n$	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_h/\text{nm}$	$R_g/\text{nm}$	$dn/dc/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
$\kappa$ -卡拉胶	685.77	334.88	2.05	8.24	42.28	66.05	0.114
$\iota$ -卡拉胶	408.33	193.55	2.11	5.93	31.48	54.41	0.127

## 2.2 卡拉胶的构象分析

Mark-Houwink 曲线是高分子结构分析中的重要曲线<sup>[13-14]</sup>，它反映了高分子的结构变化，可由以下公式通过特性黏度对分子量做双对数图得到：

$$\lg[\eta] = \lg k + \alpha \cdot \lg M, \quad (6)$$

式中， $[\eta]$ 由 TDA-GPC 中的黏度检测器测得； $M$ 为测试样品的分子量； $k$ 为 Mark-Houwink 常数，即为直线的截距； $\alpha$ 为所得直线斜率，是判断高分子结构的重要指标。 $\alpha$ 的范围一般在 0~2，根据 Harding<sup>[15]</sup>提出的构象三角形，当  $\alpha$  为 0 时，分子为密堆积球； $\alpha = 0.5\sim 0.8$  时，分子为无规线团结构；当  $\alpha = 1.8$  时，分子呈现为刚性棒状结构。在一般情况下，所测样品的分子结构会表现出在“密堆积球-柔性无规线团-刚性棒”三者中的任意两者之间的构象。

图 3 是两种卡拉胶样品由上式做得的 Mark-Houwink 曲线。如图所示， $\kappa$ -型卡拉胶和  $\iota$ -型卡拉胶分子构象呈现出相似的变化趋势，但是两种卡拉胶样品的 Mark-Houwink 曲线在全分子量阶段内并不是一条标准的直线，这说明卡拉胶在不同的分

子量阶段内其构象也有所不同。因此我们对两种卡拉胶的 Mark-Houwink 曲线进行了分段拟合以得到不同分子量阶段的  $\alpha$  值。在分子量不超过 180 kDa 的低分子量阶段， $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的  $\alpha$  值分别为 1.940 59 和 1.399 49，说明这部分的卡拉胶分子链的刚性较强，趋向于刚性棒状结构且  $\kappa$ -型卡拉胶的刚性比  $\iota$ -型卡拉胶强，结合图 2 可以看出呈现刚性的卡拉胶分子链占比很低。在分子量为 180~1300 kDa 的中分子量阶段， $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的  $\alpha$  值分别为 0.872 17 和 1.038 50 二者较为接近，这部分卡拉胶分子的构象介于无规线团与刚性棒状结构之间，呈现出一种半刚性的伸展线团构象，这部分卡拉胶分子链占比均超过了总分子质量的 70%。在分子量为 1300~3000 kDa 的高分子量阶段， $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶均呈现出一种无规线团的构象，其  $\alpha$  值分别为 0.463 08 和 0.500 44。总体而言， $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的分子链呈现出一种半刚性的状态，且随着卡拉胶分子量的增大，卡拉胶分子链的柔性逐渐增加，刚性逐渐降低。

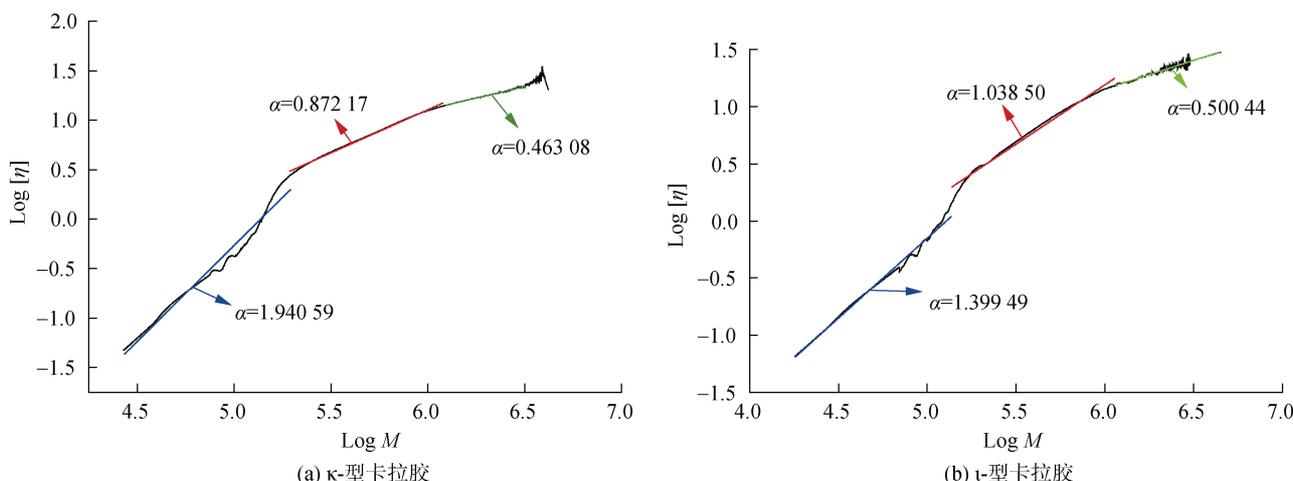


图 3 卡拉胶样品的 Mark-Houwink 曲线及分段线性拟合曲线

Fig. 3 Mark-Houwink curve and piecewise linear fitting curve of carrageenan

卡拉胶分子的构象与卡拉胶的结构密切相关，因为  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶分子上含有大量的羟基和硫酸基团，在低分子量阶段，卡拉胶分子链上的负电

荷之间的静电斥力使得链段间相互排斥，卡拉胶分子链得到伸展，此时表现的刚性较强，呈现刚性棒状结构。随着卡拉胶分子量的增大，分子链的柔性逐

渐克服分子链之间的静电斥力, 分子链的柔性增强, 逐渐呈现出半刚性乃至柔性无规线团的构象。卡拉胶的链构象与其生物活性有着密切联系, 准确分析卡拉胶的构象对于阐释其构效关系、分析其化学修饰机理以及促进卡拉胶的开发等提供理论依据。

卡拉胶的  $R_g$ 、 $R_h$  及  $R_g/R_h$  对分子量的双对数坐标曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的曲线表现出一种相同的趋势, 即两种卡拉胶的  $\log R_g$ 、 $\log R_h$  随  $\log M$  的增大而增大。此曲线的斜率同样可以反映卡拉胶的分子构象, 这与 Mark-Houwink 曲线中的  $\alpha$  值相似。与 Mark-Houwink 曲线类似, 对两种卡拉胶的  $\log R_h$ - $\log M$  曲线进行分段拟合。从  $R_g/R_h$ - $\log M$  曲线上可以看出, 卡拉胶分子量小于 180 kDa 的区间内  $R_g/R_h$  值降低明显, 表明这个区

间的  $R_g$  值存在误差, 鉴于低分子量阶段  $R_g$  测量的不准确性, 所以不对低分子量阶段的  $\log R_g$ - $\log M$  曲线进行拟合, 只对高分子量阶段进行拟合。对于  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的低分子量阶段,  $\log R_h$ - $\log M$  曲线的斜率分别为 0.922 02 和 0.831 94, 显示出在低分子量阶段卡拉胶的构象为刚性棒状结构; 在分子量阶段  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的  $\log R_h$ - $\log M$  曲线斜率分别为 0.588 28 和 0.589 99, 这表示卡拉胶的构象为半刚性伸展线团的构象, 介于柔性构象与刚性棒状构象之间。对于  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的高分子量阶段,  $\log R_g$ - $\log M$  曲线的斜率为 0.522 82 和 0.574 52, 这表示卡拉胶的构象为半刚性的柔顺分子<sup>[16]</sup>。 $\log R_g$ 、 $\log R_h$  与  $\log M$  曲线的对应的卡拉胶构象与图 3 的结果是类似的。

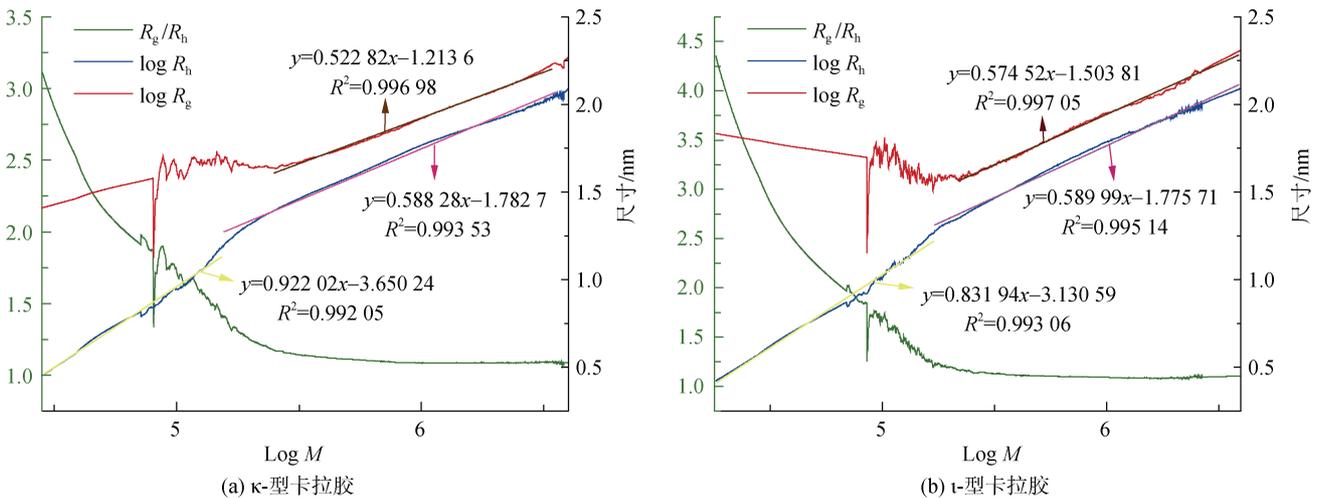


图 4 卡拉胶的  $R_g$ 、 $R_h$  及  $R_g/R_h$  对分子量的双对数坐标曲线

Fig. 4 Double logarithm coordinate curves of  $R_g$ ,  $R_h$  and  $R_g/R_h$  to molecular weight of carrageenan

### 3 结论

本文采用多检测联用凝胶渗透色谱法对  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的分子量、分子量分布、特性黏度、流体力学半径、均方旋转半径、折光指数增量进行了测试, 得到  $\kappa$ -型、 $\iota$ -型卡拉胶的分子量分别为 685.77 kDa 和 408.33 kDa, 分子量分布分别为 2.05 和 2.11, 特性黏度分别为 8.24 dL/g 和 5.93 dL/g, 流体力学半径分别为 42.28 nm 和 31.48 nm, 均方旋转半径分别为 66.05 nm 和 54.41 nm, 折光指数增量分别为 0.114 mL/g 和 0.127 mL/g; 通过研究  $\kappa$ -型  $\iota$ -型卡拉胶的 Mark-Houwink 曲线,  $\log R_h$ 、 $\log R_g$ - $\log M$  曲线, 得出了  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶的分子构象: 随着卡拉胶分子量的增加, 卡拉胶分子链的刚性逐渐

降低, 卡拉胶分子由刚性棒状结构变为半刚性伸展线团最终变为柔性无规线团, 且  $\kappa$ -型和  $\iota$ -型卡拉胶分子链表现出相同的变化趋势。卡拉胶的折光指数增量可用于未知浓度, 未知分子量的卡拉胶样品的测试, 这对卡拉胶的提取和加工具有重要意义, 卡拉胶的分子量和分子构象对卡拉胶的作用机理分析有着重要的作用, 准确分析其构效关系可以促进卡拉胶在工业生产的应用。

#### 参考文献:

- [1] TORRES M D, CHENLO F, MOREIRA R. Structural features and water sorption isotherms of carrageenans: A prediction model for hybrid carrageenans[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 72-80.

- [2] 董敏, 薛志欣, 夏延致. 鹿角菜提取液直接制备卡拉胶纤维的可行性分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 153-160.  
DONG Min, XUE Zhixin, XIA Yanzhi. Feasibility of preparation of carrageenan fibers with extraction of *Chondrus*[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(1): 153-160.
- [3] 王娜, 辛远航, 张鑫雨, 等. 卡拉胶/金属氧化物协同聚磷酸铵制备阻燃天然橡胶[J]. 精细化工, 2021, 38(1): 176-182.  
WANG Na, XIN Yuanhang, ZHANG Xinyu, et al. Carrageenan/metal oxide synergistic ammonium polyphosphate to prepare flame-retardant natural rubber[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(1): 176-182.
- [4] ZHANG W, XUE Z, YAN M, et al. Effect of epichlorohydrin on the wet spinning of carrageenan fibers under optimal parameter conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 150: 232-240.
- [5] HURTADO A Q, CRITCHLEY A T, TRESPOEY A, et al. Growth and carrageenan quality of *Kappaphycus striatum* var. *sacoli* grown at different stocking densities, duration of culture and depth[J]. Journal of Applied Phycology, 2008, 20(5): 551-555.
- [6] 范三红, 贾槐旺, 张锦华, 等. 羊肚菌多糖纯化、结构分析及抗氧化活性[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 65-71.  
FAN Sanhong, JIA Huaiwang, ZHANG Jinhua, et al. Purification, structural analysis and antioxidant activity of polysaccharides from *Morchella esculenta*[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(3): 65-71.
- [7] 梁柏俊, 陈谷峰, 刘能盛, 等. 凝胶渗透色谱在聚合物材料分析中的应用[J]. 高分子通报, 2019, 4: 21-26.  
LIANG Bojun, CHEN Gufeng, LIU Nengsheng, et al. Application of gel permeation chromatography in characterization of polymer materials[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019, 4: 21-26.
- [8] GUO Q, SHENG C. Tetra-detector size exclusion chromatography characterization of molecular and solution properties of soluble microbial polysaccharides from an anaerobic membrane bioreactor[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11(2): 165-174.
- [9] SREEKUMAR S, GOYCOOLEA F M, MOERSCHBACHER B M, et al. Parameters influencing the size of chitosan-TPP nano- and microparticles[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 4695.
- [10] PLÜSCHKE L, MUNDIL R, SOKOLOHORSKYJ A, et al. High temperature quadruple-detector size exclusion chromatography for topological characterization of polyethylene[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(10): 6178-6186.
- [11] VERALDI N, GUERRINI M, URSO E, et al. Fine structural characterization of sulodexide[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2018, 156: 67-79.
- [12] 寺岗严. 高分子溶液[M]. 北京: 科学出版社, 2014.  
SI Gangyan. Polymer solutions[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [13] 王莹, 许玮仪, 李丽潇, 等. 注射用黄芪多糖相对分子质量测定方法的比较及研究[J]. 药学学报, 2019, 54(2): 348-353.  
WANG Ying, XU Weiyi, LI Lixiao, et al. Relative molecular weight determination of astragalus polysaccharides for injection[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2019, 54(2): 348-353.
- [14] STRELINA A I, RUDAYA L I, OKATOVA V O, et al. Highly heat-resistant materials for microelectronics: hydrodynamic, optical, and conformational properties of fluorine containing poly (amido-ortho-hydroxy amide)[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2020, 35(1): 223-230.
- [15] ZHANG H, NIE S, GUO Q, et al. Conformational properties of a bioactive polysaccharide from *Ganoderma atrum* by light scattering and molecular modeling[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 16-25.
- [16] 刘海涛, 张朝阳, 杨锐, 等. 多糖类辅料分子质量及分子质量分布的研究方法进展[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(3): 376-384.  
LIU Haitao, ZHANG Chaoyang, YANG Rui, et al. Research progress of determination methods for molecular mass and molecular mass distribution of polysaccharides explant[J]. 2018, 38(3): 376-384.

# Determination of carrageenan molecular weight and dilute solution conformation by tri-detector array gel permeation chromatography

HAN Jie, ZHAO Zhi-hui, LIN Yu-feng, XUE Zhi-xin, XIA Yan-zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Marine Biobased Materials, State Key Laboratory of Bio-fibers and Eco-textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Received:** Feb. 8, 2021

**Key words:** carrageenan; TDA-GPC; molecular weight; conformation

**Abstract:** This study determined the molecular weights of  $\kappa$ -type and  $\iota$ -type carrageenan by triple detector array for gel permeation chromatography (the molecular weights of  $\kappa$ -type and  $\iota$ -type carrageenan were 685.77 kDa and 408.33 kDa, respectively). The molecular conformation of  $\kappa$ -type and  $\iota$ -type carrageenan was obtained by studying the Mark–Houwink index and hydrodynamic diameter of the two kinds of carrageenan. In the low molecular weight stage, the chain of carrageenan is rigid and presents a rigid rod structure. In the middle molecular weight stage, the rigidity of the carrageenan chain is reduced, and the conformation is between the random coil and the rigid rod-like structure, further presenting a semi-rigid extended structure. At the high molecular weight stage, carrageenan molecules exhibit a random linear conformation. With the increase of molecular weight of carrageenan, the rigidity of the carrageenan molecular chain decreases gradually, and the carrageenan molecular chain changes from a rigid rod structure to a semi-rigid extended structure and finally to a flexible random coil. In fact, the  $\kappa$ -type and  $\iota$ -type carrageenan molecular chains show a similar trend. The molecular weight and molecular conformation of carrageenan play a crucial role in analyzing the mechanism of action of carrageenan, which can greatly promote the applications of carrageenan in industrial production.

(本文编辑: 谭雪静)