

海藻化学研究与展望

RESEARCH ASPECTS OF MARINE ALGAL CHEMISTRY

范晓 严小军

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

传统的海藻化学以研究大型海藻的化学成分为主,尤其是海藻多糖如褐藻酸、琼胶、卡拉胶等形成了世界范围的海藻加工工业。但近年来,海藻化学的研究不仅已涉及海藻中所含多种天然独特的化学物质,如多酚类化合物、甜菜碱以及萜类化合物等,还逐步扩展到微藻的化学组成研究,如不饱和脂肪酸、色素等,这些生物活性物质已用于开发食品、保健品、肥料、精细化工和医药产品以及生物制品。这些化学物质已成为海藻化学研究的新领域。

1 多糖和寡糖

褐藻酸盐经酯化、磺化后具有降低血脂、降低血液粘度的作用,尤其对缺血性脑血管病疗效显著。海藻多糖硫酸酯是天然类肝素(Heparinoid)物质,并能提高人体免疫力,具有抗肿瘤、抗艾滋病毒的功效。琼脂糖经羟乙基化后可显著降低熔点,用于凝胶电泳回收基因片段^[5]。低聚褐藻酸钠与葡萄糖、氯化钠、磷酸氢二钠、柠檬酸等成分伍制成的注射液可作为代血浆,在凝血作用和过敏反应方面的临床效果优于右旋糖酐。褐藻淀粉寡糖能活化植物D-葡萄糖苷酶,增加植物对病原体的抵抗力^[3]。

微藻多糖的研究是近年来才展开的,特别是螺旋藻多糖(Spirulinan)具有明显的抗癌作用。动物实验表明,对腹腔移植肉瘤180的小鼠,腹腔注射螺旋藻多糖,若每日剂量为2mg/kg,连续10次,生命延长率为76.5%,螺旋藻多糖的提取及纯化工艺在日本已形成知识产权^[6]。螺旋藻多糖的这种抗肿瘤效果主要通过增强免疫系统活力来实现。

2 色素

藻类具有独特的光合作用系统,其色素除叶绿素、胡萝卜素外,还有色素蛋白,按照吸收波长的差异分为藻红蛋白(PE)和藻蓝蛋白(PC)。大型红藻如紫菜含有

较多的藻红蛋白,可作为藻红蛋白的提取原藻,但采用单细胞藻光生物反应器(Photobioreactor)生产藻红蛋白的研究也有很好的商业前途。藻蓝蛋白在大型海藻中含量较少,但在螺旋藻中含量异常丰富,是天然蓝色素的巨大的资源宝库。藻蓝蛋白还具有抗肿瘤作用,药理试验表明,这种抗肿瘤效果也是通过刺激免疫系统来实现的^[4]。藻蓝蛋白吸收光能可选择性地富集于病灶,能用于动脉粥样硬化或癌症,如皮肤癌、乳腺癌的光动态治疗^[7]。值得注意的是,对肿瘤的光动态治疗最近已获得美国食品医药局(FDA)的批准。

盐藻在胁迫条件下累积 β -胡萝卜素已形成商品化生产能力。近年的研究表明, β -胡萝卜素是最有效的自由基清除剂之一,是最有效的癌症预防物之一。类胡萝卜素作为饵料添加剂可使鱼虾色泽鲜艳。绿藻富含叶绿素,是潜在的工业原料。

3 极性脂

海藻中的极性脂主要有糖脂、磷脂和硫脂。糖脂有一半乳糖酰二甘油酯(MGDG)、二半乳糖酰二甘油酯(DGDG),能降低血液粘度,清除多余胆固醇。磷脂有磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰丝氨酸(PS)以及磷脂酰肌醇(PI)等,磷脂是构成细胞结构的主要成分,能改善心脏和大脑功能,协助和促进食物消化。磷脂能够降解过氧化物,是高度不饱和脂肪酸的稳定剂。微藻中的植物硫脂具有抗艾滋病毒的功能。另外,海藻极性脂中含有大量的高度不饱和脂肪酸,如褐藻中的十八碳四烯酸和红藻中的二十碳五烯酸(EPA),有望成为商业资源。

4 甜菜碱及类似物

海藻中含有多种四价铵和三价铈有机化合物,这些

收稿日期:1995年9月25日

化合物与 Dragendorff 试剂 (KBI₄) 有正性反应, 包括甘氨酸甜菜碱、β-丙氨酸甜菜碱、γ-氨基丁酸甜菜碱、δ-氨基缬氨酸甜菜碱、赖氨酸甜菜碱、脯氨酸甜菜碱等。海藻中还含有特殊的甜菜碱, 例如, 褐藻氨酸是降压成分, 石莼甜菜碱 (Ulvaline) 能降低血浆胆固醇水平^[8]。甜菜碱具有类细胞激动素活性, 能调节渗透压, 增加作物的抗旱、耐盐、耐霜能力, 提高水分利用效率, 防止果实衰老, 增加作物产量, 是海藻浓缩液体肥的主要功效成分。另外, 甜菜碱类物质, 如肉毒碱是人体脂肪酸氧化代谢的必需辅酶, 称为维生素 B₁₁, 具有减肥作用。

5 海藻多酚类物质

褐藻多酚是一类结构独特的天然产物, 其基本结构单元是间苯三酚。褐藻多酚高聚物能够裂解 DNA, 抑制多种酶活性, 如 α-淀粉酶、脂肪酶和胰蛋白酶^[9], 能凝集人血红细胞。褐藻多酚中的 Eckols 类化合物是抗血纤维蛋白酶原的抑制物 (Inhibitors of antiplasmin agent)^[10]。最近的研究指出, 褐藻多酚具有脱臭作用^[11] 和抗氧化活性。红藻多酚都是溴代苯酚类化合物, 某些还具有硫酸根, 如 2,3-二溴-4,5-二羟基苯基醇; 3,5-二溴-4-羟基苯基醇; 2,3-二溴-4,5-二羟基-苯甲醛等。这些化合物具有抗生性, 能使蛋白质失活, 抑制单细胞藻生长^[12]。同时, 卤代酚还具有类生长素活性和抗氧化活性。

6 酶

褐藻胶的 M/G 比是最主要的结构参数, M/G 比小即古罗糖醛酸含量高的褐藻胶具有更高的凝胶强度, 能够更有效地固定化细胞^[13]。例如中国盛产的海带 (*Laminaria japonica*) 褐藻胶的 M/G 比就高达 2.01, 其形成的凝胶强度就较低。甘露糖醛酸 C-5 差向异构酶 (Epimerase) 在钙离子存在时能够将 β-甘露糖醛酸变成 α-古罗糖醛酸, 这种酶的活性曾在假单胞菌中检测到, 但酶的纯化困难, 若能将这种酶的基因克隆表达, 得到生物工程生产的甘露糖醛酸 C-5 差向异构酶制剂, 就能将甘露糖醛酸含量高的褐藻胶变成古罗糖醛酸含量高的褐藻胶, 实现褐藻胶的人工化学修饰。

海藻富含超氧化物歧化酶 (SOD), 它是含有铜、锌、铁、锰的一类蛋白质, 是针对氧毒害反应为机体提供保护的酶类之一。它能将超氧阴离子自由基歧化为氧气和过氧化氢, 是高效的自由基清除剂^[2]。超氧阴离子自由基可自然歧化形成, 但当有 SOD 存在时, 歧化速度增加 10⁹ 倍。超氧阴离子自由基与其歧化产物过氧化氢相互

作用生成羟自由基, 它的化学活性更强, 可作用于细胞膜脂质、蛋白质和核酸等有机大分子, 是脂质过氧化作用的引发剂。机体内没有特殊的酶可清除羟自由基, 要清除羟自由基, 首先必须清除超氧阴离子自由基。因此, SOD 是维持人体自由基水平的“卫士”, 而富含 SOD 的海藻被誉为长寿食品。

海藻过氧化物酶 (Peroxidase) 在海藻中普遍存在, 它能催化多种卤代反应, 在红藻中形成有机溴化物如卤代萜, 在褐藻中形成有机碘化物如碘萜^[14,15]。海藻的萜类化合物种类很多, 结构独特, 根据异戊二烯单元数的不同分为单萜 (C₁₀)、倍半萜 (C₁₅)、双萜 (C₂₀) 及三萜 (C₃₀) 等, 萜类化合物的基本生物合成途径与陆地植物相似, 但海藻萜类化合物的卤化过程是独特的, 而深入了解海藻中的过氧化物酶是阐明其全部生物合成途径的关键, 也是研究其结构与功能相互关系的关键。有机碘化物能在人体内形成碘库, 具有独特的补碘效果。某些海藻具有非常高效的富碘机制, 其强大的吸附碘、同化碘的功能与过氧化物酶的活性密切相关, 为了实现我国长期稳定的补碘^[1], 利用海藻过氧化物酶开辟生物工程制碘是当前海藻化学研究的新动向。

主要参考文献

- [1] 张尔贤, 1990. 自然杂志 1: 24~28.
- [2] 范晓、王孝举, 1994. 海洋科学 4: 16~20.
- [3] 山口宽子等, 1986. 日本专利, JP 61~167620.
- [4] 饭岛登, 1983. 日本专利, JP58~65216.
- [5] Guiseley, B. K., 1987. Industrial Polysaccharides; Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications, Elsevier Science Publications, Amsterdam, 137-147.
- [6] Patier, P., et al., 1993, J. Appl. Phycol. 5: 343-349.
- [7] Morcos, N. C., 1992. US Patent, 5,163,898.
- [8] Blunden, G. & Gordon, S. M., 1986. Progress in Phycological Research, Vol. 4, Biopress Ltd. 39-80.
- [9] Barwell, C. J. et al., 1989. J. Appl. Phycol. 1: 319-323.
- [10] Ragan, M. A. & Glombitza, K-W., 1986. Progress in Phycological Research, Biopress Ltd. 4: 129-241.
- [11] Kita, N. et al., 1990, J. Appl. Phycol. 2: 155-162.
- [12] Hashimoto, Y., 1979. Marine Toxins and Other Bioactive Marine Metabolites, Japan Scientific Societies Press.
- [13] Devault, J. D., 1989. Bio/technology 7: 352-357.
- [14] Morrison, M. & Schonbaum, G. R., 1976. Ann. Rev. Biochem. 45: 861-888.
- [15] Vilter, H., 1983. Bot. Mar. 26: 429-435.