

# 琼胶的研究及进展

## ADVANCES IN AGAR STUDIES

王 璐 李智恩

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

近年来有关琼胶研究的趋势主要集中在两个方面:一是有关本国琼胶原料藻的养殖条件和新开发海藻品系提高琼胶产量、质量的研究,其中重点研究琼胶产量、质量的影响因素;另一个就是琼胶及其分级产品琼胶糖在现代生物技术中的应用。

### 1 琼胶原料藻的开发和琼胶产量及质量影响因素的研究

#### 1.1 红藻资源的开发

生产琼胶的原料过去一直是以石花菜为主,现墨西哥等国的主要琼胶生产原料依旧是石花菜。后来,

发现碱处理可大大改善江蓠琼胶的性能,尤其是石花菜资源被过度开采以及江蓠大面积养殖获得成功之后,江蓠已成为世界范围内生产琼胶的主要原料,在智利、阿根廷、菲律宾、泰国、印度、中国、日本、越南、北非、中国台湾等国家和地区都有大面积的养殖场。其次,还有新西兰等地用鸡毛菜,俄罗斯等地用伊谷草,日本用刺盾藻来生产琼胶的研究。我国除了用石花菜和江蓠做主要原料生产琼胶外,还有用后期坛紫菜生产琼胶的。

---

收稿日期:1999-05-07;修回日期:1999-05-11

海洋科学

## 1.2 琼胶产量、质量影响因素的研究

### 1.2.1 季节因素

有关这方面的研究结果差异很大。许多红藻在春季和初夏琼胶产率及生长率较高,在夏季高温和冬季低温时琼胶产率较低,而凝胶强度大多与琼胶产率的趋势相反<sup>①</sup>。有少数研究结果与上述规律不一致。Christiaen 1987 年认为,琼胶的合成自春夏开始,主要是带电荷的半乳糖,生长活跃的藻中,尤其有大量 6-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-L-半乳糖合成,即琼胶糖前体。此时 3,6-内醚半乳糖甲基化琼胶糖的含量较低。琼胶糖前体冬天在酶催化下转化成琼胶糖。琼胶分子的几种极端结构因而可以代表琼胶生物合成途径的不同阶段。

### 1.2.2 环境因素

1.2.2.1 温度 大部分研究结果认为,温度升高虽然藻生长加快,琼胶产率和凝胶强度却下降了。Christiaen 1987 年认为,温度高时,琼胶中 4-O-甲基-L-半乳糖分支的含量明显增高,但 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 3,6-内醚半乳糖的变化不大。4-O-甲基-L-半乳糖分支的存在使溶胶到凝胶这一过程发生时规则双链形成的可能性降低,因而使凝胶强度大大降低。也有解释是年轻的藻含更多的碱不稳定的硫酸酯基,也即年轻的组织含更多的 6-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-L-半乳糖。高温下生长快的藻体因而平均年龄低,含较多琼胶糖前体,凝胶强度低些。

1.2.2.2 盐度 一般说来,低盐度情况下,琼胶产率高而凝胶强度低。Bird 1988 年指出长期处在低盐情况下,琼胶在细胞壁沉积,以提供加固的结构来支持肿胀的细胞。

1.2.2.3 光照 对不同采集地点采集到的江蓠、鸡毛菜样品的琼胶产率进行比较发现,暴露地点采集到的海藻要比在隐蔽地点采集到的高<sup>[1,5]</sup>。但在光通亮密度大时,凝胶强度会下降<sup>[2]</sup>。

Ekman 等人 1990 年采取在较好的光照条件下养殖江蓠,采集前使其在光强很低或黑暗环境中生长一段时间的方法,来提高琼胶凝胶强度,同时保证较高的琼胶产率。这一般被认为是发生了淀粉向琼胶的转化。冬季海水混浊度高,水中光线暗,因而许多江蓠属海藻在冬季的琼胶含量也降低。

用射线辐照处理海藻可提高琼胶产率,但凝胶强度下降,这是因为 3,6-内醚半乳糖的糖苷键被打破而造成其含量降低,SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的变化却不大的结果。但也有报道说光照好时凝胶强度高,且琼胶产率低。

1.2.2.4 氮和磷的影响 氮在红藻养殖中会影响藻的生长及琼胶含量。在贫氮的环境中藻生长缓慢,但琼胶含量高,也即氮缺乏时琼胶生物合成的多,

但从其中提取的琼胶的凝胶强度比富氮环境下的藻低。通常,藻体内的琼胶与蛋白质的合成相关联,琼胶合成多的时候蛋白质含量会有所下降,反之,氮充足时蛋白质合成多,琼胶含量会下降。至于琼胶含量虽高但凝胶强度低,Bird 1981 年认为这是红藻淀粉含量高的缘故。

氮对藻的影响与盐度和光照有关。盐度及光密度高时,氮对凝胶强度的影响显著,氮在盐度低时对凝胶强度几乎没有影响<sup>[2]</sup>。并且它对琼胶产率的影响也与温度及光照密切相关,氮缺乏的影响在低光照和温度适宜生长时最为明显,可使琼胶产率提高。多种环境因素相互作用表明,琼胶含量及组成不仅与糖代谢有关,而且与不同种类的糖为满足不同生理需要而进行分配有关。例如:高氮使植物体内糖含量降低,就需要更复杂的糖来减少可渗透寡糖的含量。

磷也是一个影响因素,藻的生长率、琼胶产率、凝胶强度都与磷的浓度成正比,而红藻淀粉的含量则与之成反比。推测在磷浓度高时,碳从淀粉转移到琼胶<sup>[3]</sup>。

由于氮磷对琼胶类红藻的这一影响,许多研究者利用养鱼废水等来养殖江蓠,既可改善环境,又可促进江蓠的生长。

### 1.2.3 不同生长时期

在这方面的研究结果也很不一致。一些结果表明藻体分枝脱落,释放四分孢子体时生长率最低,琼胶产率和凝胶强度也偏低。有的发现雌配子体的琼胶产率虽高但凝胶强度比四分孢子体时期更低;另有相当一部分结果则显示四分孢子体、囊果体及无性体时期的琼胶提取物在物理性质方面无明显差异。

### 1.2.4 化学组成因素

对碱稳定 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量低,则碱处理后凝胶强度高,但凝胶强度高并不意味着对碱稳定 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量低。另外,高的 3,6-内醚半乳糖含量并不总与高的凝胶强度值对应;但低的 3,6-内醚半乳糖含量总是预示着低的凝胶强度。高的凝胶强度除了与化学结构有关外还与高的平均分子量有关。凝固温度和融化温度与世代及环境因素关系不太明显,而是与甲氧基含量相联系。提取的天然琼胶 6-O-甲基-D-半乳糖或其他甲氧基取代糖含量高时凝固温度高,但人为在琼胶结构单元上引入甲氧基或乙氧基反会使凝固温度降低。这可为制备低凝固温度的琼胶作指导。两温度

① NP Parami, TR de Castro, 1998. Abstr of XVI th International Seaweed Symp., 70

与多糖分子量也有一定关系<sup>[4]</sup>。

另外,琼胶提取过程中会包含相当量的淀粉。有些琼胶产率高的情况下凝胶强度不高,有可能就是提取的琼胶红藻淀粉含量高的缘故。

总之,影响琼胶产量和质量的因素很多,除了以上所说的各种因素外,还有许多别的因素,例如:由于水动力因素的影响,生长于波浪活动剧烈的海区的海藻有较高的凝胶强度,以使海藻有较高的机械强度<sup>[6]</sup>。

各种因素共同作用,相互影响,情况比较复杂,因而造成不同地区、季节和不同种类海藻提取的琼胶差异较大。而且琼胶提取出来之后,由于提取方法和纯化方法的差异,例如:碱处理与否,是否去除红藻淀粉等等,会使同种海藻提取琼胶组成不同,导致所得结论有可能有差别甚至完全相反。因此在做结论比较时应考虑到这一情况。

## 2 琼胶的应用

### 2.1 在食品工业中的应用

软而韧性好的琼胶,适合于食品工业。例如:用于糕点、罐头食品及糖果生产中。

### 2.2 在生物技术领域的应用

琼胶最早用于生物领域是用作微生物培养基,现在这一用途仍被广泛使用,而且被更广泛地应用于其他实验的基质。例如:进行组织培养,研究组织成分变化;培养病毒合成相应的 cDNA,用于癌症研究等。

琼胶糖或其衍生物可作为稳定的基质来固定细胞、酶、微生物(如酵母菌)等,用来研究细胞、酶的一些作用过程或者它们的功能、特性,有时还利用被固定物质起某些作用。例如:将细胞固定后研究它的新陈代谢、光合作用或利用它水解蛋白质、合成 DNA,给原油脱硫等;将酵母菌固定用来生产乙醇。琼胶或琼胶糖及衍生物作为亲和吸附剂,可用来分离核酸,纯化蛋白质、酶等,还可用来做免疫亲和色谱,进行血液灌注。

以琼胶糖或其衍生物作为分离介质,通过普通电泳、(制备)等电聚焦电泳、脉冲场凝胶电泳等技术检测、分离和制备 DNA、RNA、蛋白质、多肽、酶、脂蛋白、糖蛋白、血红蛋白、抗原、小细胞器和微粒、噬菌体及相关微粒等。这已成为生命大分子研究中不可或缺的手段。还有人用它做病因研究。

琼胶糖还被应用到尺寸排阻色谱、疏水相互作用

色谱等色谱技术中。在免疫学研究中,也常用琼胶来做凝胶扩散基质。

### 2.3 其他方面的应用

其他方面的应用如药品、炸药;石油钻探用作凝固剂;生产包装用的可食性纤维,做金属吸附剂;过滤铵盐等。

## 3 适合不同生化实验要求的琼胶糖的研制

1971年,Duckworth 和 Yaphe 建立了琼胶进一步分级得到琼胶糖的方法。高纯度或经修饰、改造后的琼胶糖是进行生物大分子研究以及发展现代生物技术工业所要求的。

### 3.1 层析介质的研制

1963年,瑞典 S. Hjerten 发明了分子和颗粒层析用珠状琼胶糖的制备方法用来作层析凝胶。1970年,瑞典的 Porath 又发明了琼胶糖凝胶的交联技术,使交联后的琼胶糖作为层析介质在耐压性、耐热性、耐有机溶剂以及可适应 pH 范围等方面都得到了很大提高。随着生物技术产业化发展,工业规模的大层析柱提出了两方面要求:一是改进性能,提高介质的机械强度和吸附量;二是降低造价。我国近年来在琼胶糖层析介质方面的研究主要有珠状琼胶糖凝胶,刚性琼胶糖凝胶、离子交换层析介质、金属螯合层析介质、疏水层析介质的制备及应用。

### 3.2 电泳凝胶的研制

电泳用的琼胶糖凝胶对电内渗(EEO)的要求很高,一般低 EEO 的凝胶在直流电场作用下不会产生对流,生物大分子可以得到清晰的分离。而琼胶糖的 EEO 主要由所含的硫酸基、丙酮酸基等带电荷取代基决定。因而分级后的琼胶糖进一步纯化,得到低电内渗产品也是一个研究方向。

### 3.3 低凝固温度琼胶糖的研制

琼胶糖的凝固温度主要由烷基取代决定。蛋白质、DNA 等受热易变性的生物大分子用低凝固温度介质分离后,易于重新分离和复性。

## 4 CA 文献调查

检索 1982~1996 年 15 a 中 CA 有关琼胶和琼胶糖文献,结果如表 1 所示。

表 1 CA 文献检索情况(1982~1996)

年份	琼胶原 料研究	琼胶的 工艺研究	Agarose 制备工艺研究	结构性质及 相互关系	应用研究					其他	总计
					电泳	固定化 技术	亲合 色谱	实验 基质	凝胶 扩散		
1982	/	1	/	/	/	/	1	/	1	/	3
1983	2	/	1(1)	/	3(1)	1	3(1)	/	/	/	10
1984	2(1)	1	2	/	4	2	/	/	/	/	11
1985	/	/	2	1	4	1	2	2	/	3(1)	15
1986	1	2	1(1)	/	8	/	3	/	/	1	16
1987	1(1)	/	3(1)	1	5	1	1	1	/	2	15
1988	/	/	/	/	/	/	3	/	/	/	3
1991	2	1	1	1	4	1	2	1	/	2	15
1992	4	/	3(1)	2	/	3	3	/	/	4	19
1993	5	3(3)	1(1)	/	/	/	2(1)	/	/	2(1)	13
1994	/	3(3)	1	2	1(1)	1	2	/	1	1(1)	12
1995	1	2(1)	/	/	1	3(1)	4	/	1(1)	4(2)	16
1996	3(1)	/	/	/	2	2	/	/	/	6	13
累计	21(3)	13(7)	15(5)	7	32(2)	15(1)	26(2)	4	3(1)	25(5)	161(26)

注:1.( )中的数字为专利文献的数字。从检索到的 161 篇文献可以看出,研究比较多的有:电泳应用方面 32 篇,亲和色谱应用方面 26 篇,从海藻中提取琼胶 21 篇,琼胶素加工衍生 15 篇以及用于固定化技术 15 篇。

2. 1989 年,1990 年未检索到有关文献。

### 参考文献

- Freile-Pelegrin, Y., D. Robledo. *Bot. Mar.*, 1997, 40:285~290
- Hurtado-Ponce, A. Q., H. B. Pondevida. *Bot. Mar.*, 1997, 40:217~223
- Isabel Sousa-Pinto, Raylewis, Miriam Polne-Fuller. *Hydrobiologia*, 1996, 326/327:437~443
- Kapraun, D. F., E. T. Ganzon-Fortes *et al.*. *J. Appl. Phycol.*, 1994, 6:545~550
- Oliveira, E. C., R. M. Saito, *et al.*. *Hydrobiologia*, 1996, 326/327:497~500
- Roleda M. Y., E. T. Ganzon-Fortes *et al.*. *Bot. Mar.*, 1997, 40:487~495