


(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

王艳梅 李智恩 徐祖洪:

孔石莼化学组分和药用活性研究进展*

REVIEW ON CHEMICAL COMPOSITIONS AND PHARMACEUTICAL ACTIVITIES OF *Ulva pertusa*

 孔石莼 (*Ulva pertusa* Kjellm) 是一种大型绿藻, 俗称海白菜、海菠菜、海莴苣等^[1], 属绿藻门石莼科石莼属。它幼体绿色, 成体碧绿色, 生活在潮间带, 广泛分布于西太平洋沿海, 在我国野生藻类中资源极为丰富, 是黄渤海产量最大的一种绿藻^[3]。因其味美营养价值高, 当地人常用来作各种食品。

本文主要介绍了孔石莼在化学组分和药用活性等方面的研究概况。

1 化学组分

孔石莼的化学组分主要有多糖、脂类、蛋白质、氨基酸、维生素以及无机矿物元素等。其中因多糖含量高, 提取相对容易, 最先为人们认识并开始研究; 脂类与之相比含量虽少, 但种类多, 活性强, 成为近十年来有关孔石莼研究的热点和焦点。

1.1 多糖

本世纪 60 年代初, 英国的 E. Percival 研究组开始对孔石莼所含的碳水化合物的分离、提纯和化学结构进行研究; 此外, 日本和法国在这方面研究也日渐增多。

糖组分在藻体中以杂多糖而非单糖形式存在。日

本的三田对孔石莼的水提多糖水解后进行了纸色谱分析, 结果表明含有 D 葡萄糖、L 鼠李糖、D 木糖、和 D 葡萄糖醛酸等。苏秀榕等用孔石莼干粉酸解衍生后作糖的气相色谱, 得 8 种主要单糖: 鼠李糖、葡萄糖、木糖、三碳糖、褐藻糖、甘露糖、半乳糖、和阿拉伯糖^[3]。热水提取多糖主要为水溶性硫酸多糖, 属“葡萄糖醛酸-木糖-鼠李糖聚合物”(Glucuronoxylorhamnan) 型多糖, 存在于孔石莼细胞间。这种多糖中鼠李糖含量很高, 且鼠李糖与葡萄糖的比例因地域差别不很一致。这种富含鼠李糖的硫酸多糖有较高的黏性而不具凝胶化能力, 与其他种属的食用绿藻中的多糖相比, 其硫酸基含量最高。孔石莼细胞壁的典型成分为 α -纤维素和葡聚糖(淀粉类型多糖), 但不含纤维素^[4]。未经处理的细胞壁多糖很难为人体结肠菌降解, 已成为近年来研究的热点和新方向。

* 九五国家重点科技攻关项目“海洋生物多糖新药”专题
96C020404。

收稿日期: 1999-07-20; 修回日期: 1999-12-30



1.2 脂类

早在本世纪 50 年代,人们就从孔石莼中分离得到了一些含量较低的脂肪酸、萜烯类物质,并测定了 R 值,但研究进展比较缓慢。近 30 a,渔业养殖的迅速发展,积极带动了作为饲料的孔石莼的微量成分研究,脂类物质的分离分析

研究报道数量也逐渐增多。

孔石莼中含有多种脂类物质。中性脂类物质有:庚烷、辛烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷和十四烯、十六烯、十七烯、十八烯和柠檬烯等;极性脂类物质种类比中性脂类要多,如 H.Sugisawa 等用气-质联用分析孔

石莼检测出 28 种醛、10 种萜、7 种醇、4 种脂肪酸、2 种酯、2 种呋喃类物质、1 种酮和 10 种含硫化合物,比较全面地报道了极性脂类物质。事实上孔石莼中的脂类物质还要丰富,以脂肪酸为例,如表 1 所示。

表 1 孔石莼脂肪酸一览表

饱和脂肪酸	一不饱和脂肪酸	二不饱和脂肪酸	三不饱和脂肪酸	四不饱和脂肪酸	五不饱和脂肪酸	六不饱和脂肪酸
2:0	10:1	12:2	16:3	16:4 ω 3	20:5 ω 3	22:6 ω 3
3:0	14:1	16:2	18:3 ω 3	18:4 ω 3		
4:0	16:1	18:2 ω 6	20:3	20:4		
5:0	18:1 ω 9	20:2		22:4		
10:0						
12:0						
14:0						
15:0						
16:0						
18:0						
22:0						

脂肪酸中的多不饱和脂肪酸 (PUFA) 所占比例很高, G_{8:3} 含量比其他实验藻类相比高出近 10 倍, PUFA:FA 值可达 0.45~0.74,且随季节等环境条件的变换变化不明显^[5]。近 10 年来, Tadahiko Kajiwara 等曾对孔石莼中长链醛的形成作了详细的研究,首次分离出 (Z)-8-十七碳烯醛 (HD)、(Z,Z)-8,11-十七碳二烯醛 (HDD) 和 8,11,14-十七碳三烯醛 (HDT) 3 种主要长链醛化合物,并提出这些有海藻特征性气味的长链醛以及 2-羟基-十六烷酸、2-氧代-十六烷酸等均由油酸、亚麻酸、棕榈酸等饱和脂肪酸经酶促合成的,而后释放到组织液中。孔石莼中的固醇类脂主要为褐藻甾醇和 28-异褐藻甾醇,而其他如甾、糖脂、细胞色素、甘油基脂类等含量甚微。随着分析检测手段的

发展,更多痕量成分也必将为人们认识和利用。

1.3 蛋白质和氨基酸

目前,海藻的食用价值成为解决食物短缺的希望,人们正在寻求高蛋白低脂肪的健康食品。蛋白质含量丰富的孔石莼也因此逐渐引起了研究者的关注。

孔石莼的蛋白质含量因地域、季节变化略有差异,大约在 17%~19% 之间。孔石莼经碱提酸解后,可检测出约 20 种氨基酸,其中人体必需氨基酸的含量相当高,与陆地高等植物和动物蛋白相比,孔石莼蛋白是一种优质蛋白质。

孔石莼中典型的含硫氨基酸为 3-羟基-D-半胱磺酸 (D-Cysteindic acid),含量为 150×10⁻⁵ 干品,它与软骨藻氨酸

(Chondrine) 在硫代谢,特别是硫元素转向硫酸多糖的代谢途径中可能起重要作用^[2]。当一种海藻在经常干燥的环境中生长时,蛋白质的代谢过程会明显地改变,导致氨基酸和低分子肽的积累,孔石莼中含量相对较高的游离氨基酸和二肽 L-精氨酸-L-谷酰胺等的存在可能与之生长在潮间带、经常处于干燥状态有关。

1.4 维生素

孔石莼作为一种可药用的大型食用海藻,含有多种类、高含量的对人体有益的维生素。目前从孔石莼干品中检测到的有脂溶性维生素 A、D、E、K 以及水溶性维生素 B₁(硫胺素)、B₂(核黄素)、B₃(泛酸)、B₅、B₆、B₁₂、Bc(包括叶酸和亚叶酸)、C、H(生物素)、PP(烟酸)、叶



绿素 b 和类叶绿素和硫辛酸等。其中,维生素 A 的含量可与卷心菜相比;游离型和酯型 B 含量总和为 7.22×10^{-9} 干重; B_{12} 的含量为 62.8×10^{-9} 干重 (0.4×10^{-9} 鲜重); 而维生素 C 的含量高达 3.10×10^{-3} 干重 (31.1×10^{-5} 鲜重), 仅次于紫菜^[2]。

1.5 无机矿物元素

除多数海藻中都有大量元素 K, Na 和常量元素 Ca, Mg 之外, 孔石莼还含有多种微量元素: 如 Fe, Zn, Cu, Mo, Mn, Co, Cd, Cr, Pb, Ni, Li, Ge, Si 和 Se^[3]。孔石莼富含 Fe 质, 对缺 Fe 性贫血很有好处; Se 的含量也很高, 与蛋白结合成有机的形式存在于藻体中。在多种实验海藻测定元素 As 含量时发现, 孔石莼中不同形态存在的总 As 量最低, 为 2.3×10^{-6} 干品。

2 药用活性

关于孔石莼的医学药用价值, 早在唐代李珣的《海药本草》中就有记载: “主风秘不通, 五疝气, 并小便不利, 脐下结气, 宜煮汁饮之。”《本草纲目》中也记载有“下水、利小便”之功效。《中国海洋药物辞典》和《中国药用海洋生物》中关于孔石莼的收录说明其味咸性寒, 有降低胆固醇和清热解毒、软坚散结、利水减压的功能。我国民间一直流传着用孔石莼与其他药用植物配伍治疗中暑、颈淋巴结肿、甲状腺肿、疮疥、急性胃肠炎、高血压、水肿和小便不利、喉炎及咳嗽等等^[1, 3]。目前国内对孔石莼医用价值研究较少, 国外关于这方面的研究工作在近 10 a 渐多。

2.1 降血脂、降胆固醇、抗凝血作用

70 年代初, 有人研究得出结论, 多数绿藻都有降低血浆胆固醇水平的作用, 水溶性提取物经色谱柱分离后, 降胆固醇作用非常显著; 日本的金田用含有孔石莼的饲料喂大白鼠, 结果表明, 实验组比对照组的总胆固醇含量及游离胆固醇含量分别下降 50% 左右。有人推测具有降脂抗凝活性的组分为多糖, 其中水溶性硫酸多糖的功能与肝素相似, 可防止血液中血栓等的形成。

多数多不饱和脂肪酸对心血管疾病有很好的效果, 如 18: 3 ω 3 可防治动脉硬化、防止血脂在血管内淤积并有清理血管的作用。孔石莼中的多不饱和脂肪酸在医用方面有应用潜力。

2.2 抗病毒活性

孔石莼多糖和糖蛋白作为抗病毒的一种有效活性成分, 可强烈抑制反转录酶的活性, 起反转录病毒抑制剂的作用^[8]。如它们可以抑制破坏人体免疫系统的 HIV 病毒活性, 以期作为治疗艾滋病的新天然药物或这方面研究的模型^[7]。

最近研究报道孔石莼的甲醇提取物对 HSV (Herpes simplex type 1) 病毒有显著的抑制作用。由抗病毒作用位点试验初步推断, 是活性物质作用于细胞膜上的靶分子直接杀死病毒的过程, 且在近紫外光照射时抗病毒活性提高近 10 倍, 具有光敏性, 原因可能是该活性物质是一种在近紫外光谱有吸收并为紫外光激活的物质, 而不是普通的多糖或多肽等, 但具体有活性的组分尚不明确^[6]。

2.3 抗肿瘤活性

孔石莼多糖通过口服方式、常规剂量给药, 对 Ehrlich carcinoma 的

抑制率为 32.6%, 若剂量增加到 $400 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$, 则抑制率可达到 56.0%, 与对照组相比有显著性差异。

糖蛋白 (PPF) 对 Sarcoma 180 细胞也具有明显的生长抑制效果; 与蛋白结合而成的有机硒化合物可抑制化学致癌物诱发的肝癌、皮肤癌及淋巴瘤等。

2.4 其他活性

孔石莼中提取的凝集素不仅对 A, B, O 及 AB 型血细胞都有凝集作用, 且对唾液糖蛋白和胎球蛋白显示特异性。

从孔石莼中分离出的透明质酸形成促进剂, 对皮肤细胞有活性, 有明显的保湿、滋润之功效, 可有效防止皮肤衰老, 还有益于关节类疾病的康复^[7]。

用鲜藻提取分离可得到一种腺苷 (Adenosine) I 晶体, 能明显影响心脏的收缩力, 是一种心动抑制性物质。

微量组分 β -二甲基丙噻亭 (DMPT) 具有抗溃疡作用, DMPT 的酶解产物之一丙烯酸 (AC) 有抗菌活性, 尤其对革兰氏阳性菌。

3 研究现状及前景

海藻开发利用科学发展至今, 许多种褐藻、红藻已成为颇具商业价值的工业原料, 绿藻作为另一大门海藻, 其研究、发展、应用程度远比不上褐藻和红藻。

目前, 孔石莼除了传统上的少量食用和民间药用外, 多用于饲料和肥料, 与鱼虾混养, 可明显提高鱼类的抗病能力, 常用于改善真鲷等的体色, 促进鲍鱼、海参等的生长, 降低饵料系数和节约饲料; 直接用作肥料, 可调节土壤的酸碱性



和松软程度,改良土壤。近年来,人们发现孔石莼可明显提高水产品的 PUFA 含量与孔石莼高含量的 PUFA 有关,引起了不少养殖行业人士的兴趣。此外,有关孔石莼在组分分析、净化水质和防治赤潮方面的工作也较多。

孔石莼的高活性组分和医学药用方面的潜力已逐渐吸引了许多国家学者的注意,开始系统深入地开展工作,以期研究清楚确切的活性物质和作用机理,进一步阐明结构与活性之间的构效关系。由于孔石莼应用前景广阔,已经有人在研究孔石莼的人工繁殖

方法。

我国拥有非常丰富孔石莼资源,在研究开发这一资源方面有相当大的潜力和优势。随着海洋产业将成 21 世纪的高新技术产业,孔石莼的研究前景十分诱人,其开发利用无疑会大大推动海洋生物活性物质研究的进程,给人类带来福音。👏

主要参考文献

- 1 中国人民解放军海军后勤部卫生部、上海医药工业研究所合编.中国药用海洋生物.上海:上海人民出版社,1977.5~6
- 2 纪明侯.海藻化学.北京:科学出版

- 社,1997.356~368,421~423,658~684
 - 3 苏秀榕、李太武、常少杰.中国海洋药物.1997,61(1):33~354
 - 4 B. Ray, M. Lahaye. *Carbohydrate Research*, 1995, 274: 313~318
 - 5 E. A. T. Floreto S. Teshima and M. Ishikawa. *Botanica Marina*, 1996, 39:69~74
 - 6 J. B. Hudson, J. H. Kim, M. K. Lee et al. *Journal of Applied Phycology*, 1999, 110: 427~434
 - 7 Mito, Shigeaki, Nimura et al. *US Patent* 5089481, 1992
 - 8 Ooishi Kunio. *JP. Appl.*, JP 02289523(90289523), 1990
- (本文编辑:张培新)