

卡拉胶的生化特性及其应用

唐家骏

(中国科学院环境化学所, 北京)

卡拉胶 (Carrageenan) 是一种从角叉菜 (Chondrus)、沙菜 (Hypnea)、麒麟菜 (Eucheuma) 等多种红藻中提取的胞壁多糖, 由 α -D-(1 $\rightarrow$ 3)-与 β -D-(1 $\rightarrow$ 4)-交叉连接的 D-半乳糖基组成其骨架结构。根据 3-D-半乳糖基硫酸酯化的位置, 可将卡拉胶分为两类: 在 C-4 硫酸酯化的为 κ -类 (包括 κ -卡拉胶、 ι -卡拉胶、 μ -卡拉胶、 ν -卡拉胶); 在 C-2 硫酸酯化的为 λ -类 (包括 λ -卡拉胶、 θ -卡拉胶) (图 1)。 κ -卡拉胶和 ι -卡拉胶含有 3, 6-脱水-D-半乳糖因而能形成热可逆性凝胶, 其余各种卡拉胶没有内醚化, 不能形成凝胶^[2]。

在第九次国际海藻会议上报道, 世界卡拉胶年产已达 10000 吨, 利用了角叉菜 130000 吨; 估计每年工业应用可能将达 30000 吨。我国海南岛人工培植麒麟菜年产已超过 300 吨干品, 可制备卡拉胶 20 余吨。再则, 据报道仅在海南岛每年打捞密毛沙菜等四种沙菜可得干品 500—600 吨, 且在福建和广东沿海诸多地区均有这类资源可供利用。

目前工业生产和应用的主要是 κ -卡拉胶、 λ -卡拉胶和 ι -卡拉胶。天然卡拉胶中富于 κ -卡拉胶, 通过碱处理也可由 λ -卡拉胶制备 κ -卡拉胶。

广泛存在分子量大的组织-ACTH, 是分子量 4500 的 ACTH 的前体。

本文承何善述副教授指正, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Gillemine, R. and Resenberg, B.: *Endocr.*, 17: 599, 1955.
- [2] Saffran, M. and Schally, AV.: *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 33: 408, 1955.
- [3] Porter, J. C. and Jones, J. C.: *Endocr.*, 58: 62, 1956.
- [4] Jones, M. T. et al.: *Fed. Proceeding*, 36: 2104, 1977.
- [5] Vale, W. et al.: *Science*, 213: 1394, 1981.
- [6] Spiess, J. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*; 98: 6517, 1981.
- [7] Linton, E. and Lowry, P. L.: *Science*, 3, 45, 1982.
- [8] Kumagage, S. et al.: *Pept. Chem.*, 20: 101, 1982.
- [9] Shibahara, S. et al.: *EMBO. J.*, 2: 775, 1983.
- [10] Ri ver, J. et al.: *Proc Natl. Acad. Sci. USA*, 80: 4851, 1983.
- [11] Jasuju, F. et al.: *Nature*, 301: 537, 1983.
- [12] Robert, A. et al.: *Endocr.*, 112: 1275, 1983.
- [13] John, S. et al.: *ibid.*, 111: 1388, 1982.
- [14] Charles, S. et al.: *ibid.*, 112: 2206, 1983.
- [15] Shuite, H. M. et al.: *J. Clin. Endocr. Metab.*, 55: 1023, 1982.
- [16] Brodish, A.: *Ann. NY. Acad. Sci.*, 297: 420, 1977.
- [17] Brodish, A.: *Endocr.*, 73: 727, 1963.
- [18] Witorsch, R.J. and Brodish, A.: *Endocr.*, 90: 552, 1972.
- [19] Simposon, CW. and Brodish, A.: *Neuroendocr.*, 31: 210, 1980.
- [20] 孙家寿等: 《生理学报》, 20(4): 224, 1956.
- [21] 王巽义和梁之彦: 《生理科学会议摘要》, 1956.
- [22] 邹光楣等: 《武汉医学院学报》, 14(2): 101, 1985.
- [23] 任平等: 《武汉医学院学报》, 12(4): 321, 1984.
- [24] Hale, AC.: *J. Endocr.*, 102: R1, 1984.
- [25] Main, RE. and Eipper, BA.: *Endocr.*, 112: 1986, 1983.
- [26] Christy, N. P.: *Lancet*, 1.: 85, 1961.
- [27] Gewirtz, G. and Yallow, RS.: *J. Clin. Invest.*, 53: 1022, 1974.
- [28] Saito, E. et al.: *Endocr.*, 113: 1010, 1982.

[本文于 1985 年 9 月 13 日收到]

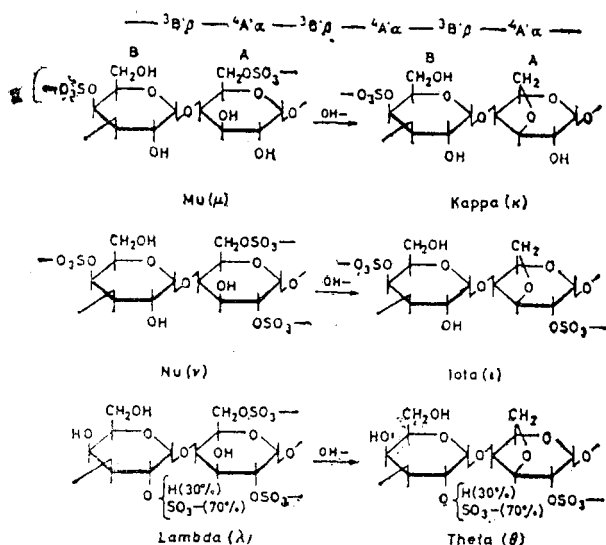


图1 各种卡拉胶的重复单元结构^[1]

卡拉胶的广泛用途，取决于它形成的凝胶有热可逆性、抗蛋白凝结、亲水和无毒而不被消化等特殊性能。

一、形成热可逆性凝胶的性能及其应用

κ -卡拉胶和 ι -卡拉胶具备形成热可逆性凝胶的性能，其中以 κ -卡拉胶尤佳。凝胶化机理系D-半乳糖和3,6-内醚-D-半乳糖组成的双螺旋的凝聚^[3]。凝胶化两步完成：首先是分子内构象有序化，而后是键的有序部位间离子选择性盐桥的形成(图2)^[4]。X线衍射和旋光研究表明，双螺旋结构的键合形成三维网络结构，硫酸根作为交结点关系着网络的结构，除去这种交结点能使双螺旋密集形成更坚实而少孔的凝胶网络结构。与温度相关的伴随溶胶 $\rightleftharpoons$ 凝胶转化过程的无序 $\rightleftharpoons$ 有序变化从旋光变化可

直接测试。80℃温度下线圈状无序分子的¹³C-NMR信号，当温度降至15℃时由于形成坚实的螺旋构象而消失(图3)^[3]。在与卡拉胶钾盐同样浓度及温度条件下卡拉胶钠盐不能形成有序构象。添加单价阳离子能使 κ -卡拉胶凝胶稳定化，其机理可能是：单价阳离子使被硫酸根静电排斥而破坏的氢键重新形成，从而使 κ -卡拉胶分子的螺旋结构稳定化。 K^+ 和 Cs^+ 较之 Li^+ 和 Na^+ 对硫酸根的屏蔽效果更好，由于前者直接与 κ -卡拉胶凝胶中的硫酸根侧键结合^[5,6]。红外和氘二向色性研究证实螺旋之间有特殊氢键而使构象极其稳定。卡拉胶凝胶对葡萄糖和氧的扩散能力随卡拉胶浓度增加而明显降低，但凝胶强度趋于增加。卡拉胶经碱处理后可提高其3,6-内醚糖含量和凝胶强度，而在氯化钾中的溶解度则随之下降^[7]。

凝胶化性能的应用

1. 在非常缓和的条件下进行酶或微生物细胞的固定化：用 K^+ 作为凝胶引发剂制备固定化酶或微生物细胞，其酶的表观活力高而稳定，活力回收率也高。添加阳离子或氨基葡聚糖及聚乙烯亚胺能提高 κ -卡拉胶固定化酶的反应稳定性^[8]。

κ -卡拉胶作为固定化载体已有效地用于L-苹果酸、L-天冬氨酸、L-丙氨酸、D-果糖及乙醇的工业化生产^[9]。

2. 用作粘结剂和凝固剂：卡拉胶可用作药片粘结剂，对带碱基的药物还有延长药效的作用。作为凝结剂可用于天然橡胶乳液、肉类罐头、果子冻和凝胶状点心。 κ -卡拉胶和 ι -卡拉胶具有较高的熔化温度，可用于制备在室温下

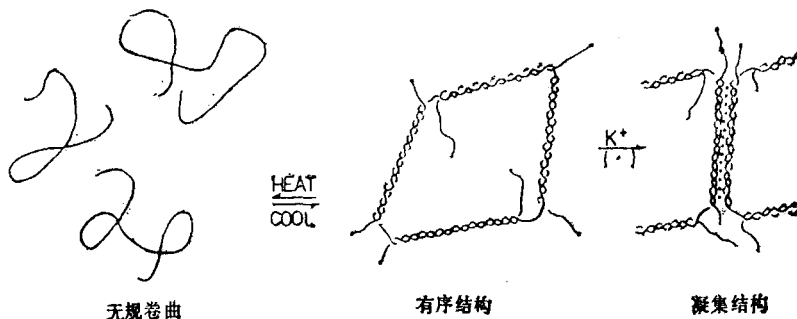


图2 卡拉胶凝胶化的结构示意图

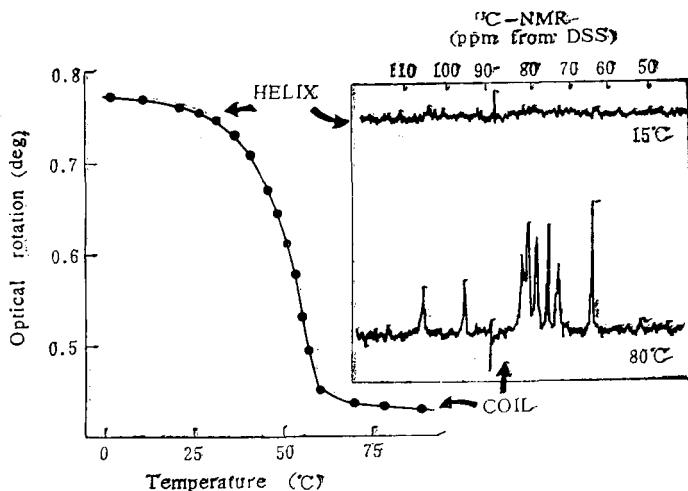


图3 旋光(546 nm)及高分辨 ^{13}C -NMR测试 κ -卡拉胶链段的线圈-螺旋转化

不会融化的果品风味甜点心;可制成极其光滑、柔软而富有弹性的“软冻”型奶布丁^[1]。

3. 制备特性凝胶: 将卡拉胶与(羟丙基)甲基纤维素结合可形成一种坚实而导电的凝胶, 用作医用电极^[10]。当 κ -卡拉胶中掺入氨基葡萄糖时, 其凝胶的耐温性大为提高, 用作固定化葡萄糖异构酶链霉菌的载体, 可获得理想的热稳定性^[11]。

二、抗蛋白凝结的性能及其应用

牛奶中的 α_s -酪蛋白和 β -酪蛋白遇钙发生凝结作用。在pH中性时 κ -卡拉胶及 ι -卡拉胶均能防止 α_s -酪蛋白及 β -酪蛋白被钙凝结。卡拉胶还能防止钙与衍酪蛋白、大豆蛋白、花生蛋白、棉籽蛋白及椰子蛋白的凝结作用。所以, 卡拉胶是非常有效的乳化稳定剂, 用于冰淇淋、可可牛奶或牛奶以防止乳浆分离^[12]。作为乳液等的乳化剂, 在制药工业中卡拉胶可用于鱼肝油乳化^[13]。

三、形成亲水胶的特性及其应用

亲水胶(特别是改性卡拉胶)对脂质过氧化有显著的保护作用, 因此可作为理想的抗氧化剂。卡拉胶在非水溶剂(如丙酮)中进行温和酸水解可得到一种保留约30%硫酸盐、在水溶液中低粘度的降解产物, 这种降解卡拉胶能与胃

液粘蛋白形成复合物, 从而降低胃蛋白酶活性、胃液分泌量及酸度; 在肠胃道应用硫酸钡作放射造影时, 降解卡拉胶作为防絮凝保护性溶胶能使硫酸钡颗粒不为含有粘蛋白的酸性胃液所絮凝。在法国和美国借助卡拉胶与胃粘衬物的作用来控制溃疡^[14]。

四、无毒而不被消化的特性及其应用

卡拉胶无毒, 广泛用作食品添加剂^[9]。食品中卡拉胶用量一般小于2%, 在此水平上不会影响消化。用量过高时会延缓胃的消化过程而产生饱腻感, 但是并不会影响随后的肠道消化。因而, 卡拉胶可望用作“假饱性食品”。

五、免疫特性及其应用

κ -卡拉胶和 λ -卡拉胶均有较高的免疫特性。低剂量卡拉胶能激活巨噬细胞抑制T-淋巴细胞增殖, 高剂量时则无此抑制作用。因此, 卡拉胶是研究巨噬细胞诱发免疫反应功能差异的有用工具^[15]。

六、作为硒载体及其应用

κ -卡拉胶作为硒载体可显著提高供试小鼠的血硒、血液谷胱甘肽过氧化酶活性及红细胞抑制自由基的能力, 较之亚硒酸钠具有更好的生物可利用性和生理增益效应。喂饲硒化 κ -

感知编码的一种新理论

——空间对数变换理论

于德山* 汪云九

(中国科学院生物物理研究所, 北京)

动物和人类是怎样对外部世界进行感知编码的? 这历来是神经生理学中一个重大的问题, 就此有人提出了各种各样的理论。比较著名的有早期“格式塔”理论、空间频率通道理论以及单细胞特征提取理论, 它们都是从不同的角度, 对感知编码的可能机制进行了探讨。美国纽约大学医学中心的 E. L. Schwartz 近年来提出了一种崭新的理论——空间对数变换理论^[1], 它从视网膜一皮层的空间投射性质入手, 对视觉研究中的几个基本问题如视觉不变性、Mackay 互补图后效应、视错觉现象和 Julesz “质

地检测”理论等进行了独到的探讨。

一、空间对数变换理论的提出

为了探讨网膜—初级视皮层的投射关系, 用小光点刺激网膜来记录皮层反应部位的规律。小光点在网膜上每移动 1° , 其在纹状皮层上相应反应点移动的距离 (单位: mm) 叫作放大率。如果用 r 代表网膜平面上刺激光点的离心度, w 代表纹状皮层表面位置, M 代表放大率

* 八三届研究生

卡拉胶的小鼠, 抗 γ -线电离辐射能力明显提高^[16]。

此外, 还有报道卡拉胶对人血有抗凝血活性; 可治疗血管病患; 能结合铅及其它重金属离子; 能与阳离子型染料反应而使颜色稳定。这些特性均有潜在的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Martin Glicksman: In *Food Carbohydrates* (Ed. David R. Lineback, et al.), Saybrook Press, Inc., Westport, Connecticut, 270, 1982.
- [2] Charles W. Greer, et al.: *Carbohydrate Research*, 129, 189, 1984.
- [3] Rees, D. A. et al.: In *The Polysaccharides 1* (Ed. Gerald O. Aspinall), Academic Press, INC., New York, 195, 1982.
- [4] Morris, E. R. et al.: *Journal of Molecular Biology*, 138, 349, 1980.
- [5] Wotose, J.: *Journal of Texture Studies*, 12, 427, 1981.
- [6] Watase, M.: *Colloid and Polymer Science*, 266, 971, 1982.

- [7] Smidsrod, O. et al.: *Acta Chemica Scandinavica*, 21, 2585, 1967.
- [8] Takata Isao, et al.: *Ferment. Technol.*, 60, 431, 1982.
- [9] Chibata, I. et al.: *Enzyme Engineering*, 5, 393, 1980.
- [10] Claffoy, Kevin.: US 4, 318, 746 (CI. 106—194, Co8LI/28) 1982.
- [11] 唐家骏等: 《生物化学与生物物理学报》, 17, 231, 1985.
- [12] Ledward, D. A.: In *Polysaccharides in Foods* (Ed. J. M. V. Blanshard, et al.), Butterworths, Boston 214, 1978.
- [13] Hoppe, H. A.: In *Marine Algae in Pharmaceutical Science*, Walter de Gruyter, Berlin. New York, 25, 1979.
- [14] Bhakuni, D. S. et al.: *Botanica Marina*, 17, 40, 1974.
- [15] Neveu P. J. et al.: *International Journal of Immunopharmacology*, 4, 175, 1982.
- [16] Tang Chiachun, et al.: In 'REVISTA TORTUGUESA DE QUIMICA, 2nd International Conference on Bioorganic Chemistry, Lisboa, 424, 1985.

【本文于 1985 年 11 月 16 日收到】