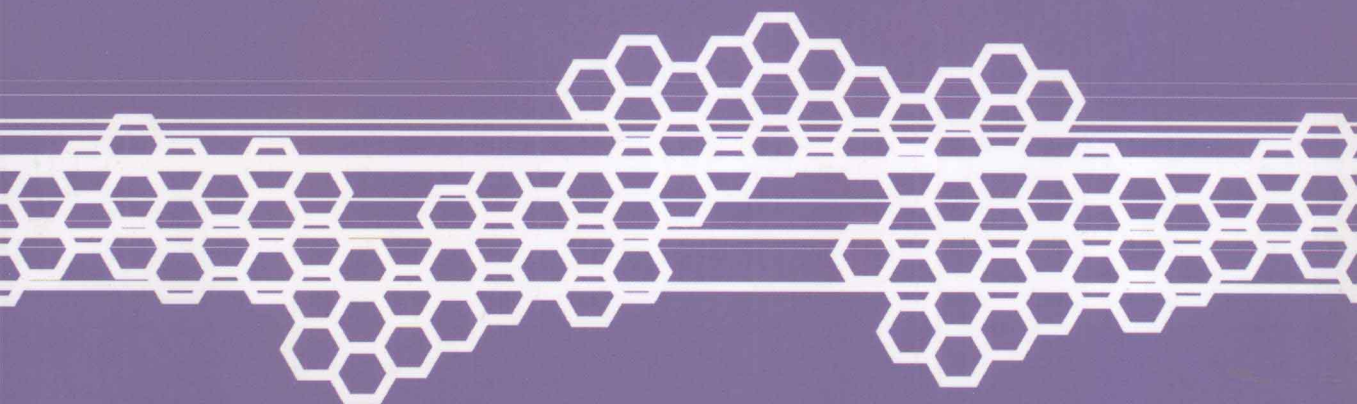


● 张裕卿 主 编
● 吴陈炫 副主编

天然产物及药物分离材料



天然产物及药物分离材料

主 编 张裕卿

副主编 吴陈炫

图书在版编目(CIP)数据

天然产物及药物分离材料/张裕卿主编. —天津:
天津大学出版社, 2010. 1

ISBN 978-7-5618-3386-5

I. ①天… II. ①张… III. ①天然有机化合物
②药物 - 分离 - 化工材料 IV. ①TQ460.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 018635 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
网 址 publish.tju.edu.cn
印 刷 廊坊市长虹印刷有限公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm × 260mm
印 张 15.5
字 数 387 千
版 次 2012 年 7 月第 1 版
印 次 2012 年 7 月第 1 次
印 数 1 - 3 000
定 价 28.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

生物医药和化工新材料是当今两个科技发展的前沿,是 21 世纪的朝阳产业。医药是保证人类身体健康、实现社会可持续发展的必要条件,而新材料科学技术的发展必定对医药领域产生深远的影响。

本书重点介绍了天然产物和合成药物的分类、结构特点和理化性能,以及分离材料的分类、性态和结构特性,并阐明了各种结构的分离材料对分离纯化各种药物成分的作用机理、效果和应用实例。本书力争把新材料的最新研究成果和医药分离领域的最新研究进展有机地结合起来,从而带动生物医药这一高科技领域的快速发展。该书可以作为化工类、制药类和生物工程类的研究生、高年级本科生的教材和选学读物,也可以作为相关工程技术人员的自学参考书。

本书由天津大学化工学院化学工程系的张裕卿作为主编,天津医科大学附属口腔医院的吴陈炫作为副主编。第 1 章由张裕卿、吴陈炫、向玲、王月玲和唐琳茹编写;第 2 章由张裕卿、吴陈炫、安璇、唐琳茹和张丽早编写;第 3 章由张裕卿、杜廷栋、崔萍和王月玲编写;第 4 章由张裕卿、杜廷栋和崔萍编写;第 5 章由张裕卿、杜廷栋、涂郑禹、高晓劝编写;本书最后由张裕卿统稿并审定。在本书编写的过程中,本实验室的历届研究生梁江华、单力博、张亚辉、付二红、范友虎、唐琳茹、向玲、崔萍、张丽早、高晓劝、安璇、王月玲、杜廷栋、单星、金贞花、张国东和张凤巍均做了大量的资料整理和绘图工作,天津大学化工学院的很多老师也给予了大力帮助,在此一并表示感谢。

该书的出版还得到天津大学研究生院 2006 年教改立项项目的大力资助,同时也得到了天津大学出版社的很多老师的大力帮助,在此表示深深的感谢。

由于作者水平有限,同时编写的时间也比较仓促,遗漏和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2011 年 5 月

于天津大学

目 录

第1章 天然产物的结构与性质	(1)
1.1 糖和多糖类化合物的结构特点与性质	(1)
1.1.1 糖的结构和分类	(1)
1.1.2 糖的物理性质	(8)
1.1.3 糖的化学性质	(9)
习题	(16)
1.2 黄酮类化合物的结构特点与性质	(17)
1.2.1 黄酮的含义	(17)
1.2.2 黄酮类化合物的分类、命名	(17)
1.2.3 黄酮类化合物的物化性质	(20)
习题	(23)
1.3 甾体和甾体皂苷类化合物的结构特点与性质	(23)
1.3.1 皂苷的含义	(23)
1.3.2 皂苷类化合物的分类、命名	(24)
1.3.3 皂苷类化合物的物化性质	(29)
习题	(31)
1.4 萜类化合物的结构特点与性质	(31)
1.4.1 萜的含义	(31)
1.4.2 萜的分类、命名	(32)
1.4.3 萜类化合物的重要代表物	(32)
1.4.4 萜类化合物的物化性质	(36)
习题	(37)
1.5 生物碱类化合物的结构特点与性质	(38)
1.5.1 生物碱的分类	(38)
1.5.2 生物碱的性质	(40)
1.5.3 有代表性的生物碱	(41)
习题	(45)
1.6 苷类化合物的结构特点与性质	(45)
1.6.1 苷的含义	(45)
1.6.2 苷的分类、命名	(45)
1.6.3 苷类化合物的物化性质	(49)
习题	(56)
1.7 醌类化合物的结构特点与性质	(56)
1.7.1 醌的含义	(56)

1.7.2 醌类化合物的结构与分类	(56)
1.7.3 醌类化合物的理化性质	(62)
习题	(66)
参考文献	(66)
第2章 合成药物的结构与性质	(67)
2.1 抗生素类药物的结构特点及性质	(67)
2.1.1 β -内酰胺类抗生素	(67)
2.1.2 四环素类抗生素	(73)
2.1.3 氨基糖苷类抗生素	(74)
2.1.4 大环内酯类抗生素	(76)
2.1.5 其他抗生素	(78)
习题	(79)
2.2 甾体激素类药物的结构特点与性质	(79)
2.2.1 甾体激素的含义	(79)
2.2.2 甾体激素类药物的结构、命名与分类	(79)
2.2.3 肾上腺皮质激素	(80)
2.2.4 雄性激素及蛋白同化激素	(81)
2.2.5 孕激素及抗孕激素	(82)
2.2.6 雌激素	(84)
习题	(85)
2.3 麻醉类药物的结构特点与性质	(85)
2.3.1 局部麻醉药的定义	(85)
2.3.2 全身麻醉药的分类及特点	(90)
习题	(94)
2.4 维生素类药物的结构特点与性质	(94)
2.4.1 概述	(94)
2.4.2 维生素 A	(95)
2.4.3 维生素 D	(96)
2.4.4 维生素 E	(98)
2.4.5 维生素 K	(98)
2.4.6 维生素 B ₁	(99)
2.4.7 维生素 B ₂	(100)
2.4.8 维生素 PP	(101)
2.4.9 维生素 B ₆	(101)
2.4.10 叶酸	(102)
2.4.11 维生素 C	(102)
习题	(103)
2.5 抗肿瘤药物	(103)
2.5.1 生物烷化剂	(103)

2.5.2 抗代谢药物	(106)
2.5.3 抗肿瘤抗生素	(108)
2.5.4 抗肿瘤植物药	(109)
2.5.5 其他	(112)
习题	(113)
2.6 磺胺类药物	(113)
2.6.1 磺胺醋酞钠	(113)
2.6.2 磺胺嘧啶	(114)
2.6.3 磺胺甲噁唑	(114)
习题	(114)
2.7 抗寄生虫药物	(114)
2.7.1 驱肠虫药	(115)
2.7.2 抗血吸虫药	(116)
2.7.3 抗疟原虫药	(117)
习题	(119)
参考文献	(119)
第3章 分离材料的分类	(120)
3.1 固体分离材料的分类、结构和特性	(120)
3.1.1 按分离操作工艺的不同分类	(120)
3.1.2 按照材料的组成结构的不同分类	(122)
习题	(128)
3.2 液体分离材料的分类、结构和特性	(128)
3.2.1 传统液体分离材料	(128)
3.2.2 离子液体	(131)
习题	(132)
3.3 气体分离材料的分类、结构和特性	(132)
习题	(134)
参考文献	(134)
第4章 药物分离方法和相关分离材料	(135)
4.1 液体分离材料在药物分离中的应用	(135)
4.1.1 传统液体溶剂	(135)
4.1.2 离子液体	(147)
4.1.3 液膜萃取	(150)
习题	(151)
4.2 吸附和层析在药物分离中的应用	(151)
4.2.1 吸附	(151)
4.2.2 层析	(158)
习题	(165)
4.3 结晶在药物分离中的应用	(165)

4.3.1	结晶的基本原理	(165)
4.3.2	结晶的方法和设备	(169)
4.3.3	结晶在医药工业中的应用	(172)
	习题	(172)
4.4	膜分离技术在药物分离中的应用	(172)
4.4.1	概述	(172)
4.4.2	膜的分类	(173)
4.4.3	几种常用的膜分离技术	(174)
4.4.4	膜分离材料在医药工业中的应用	(182)
	习题	(186)
	参考文献	(186)
第5章	天然产物及合成药物分离材料的最新研究成果和进展	(189)
5.1	分子印迹技术	(189)
5.1.1	分子印迹技术的概念、发展和特点	(189)
5.1.2	分子印迹技术的原理和方法	(190)
5.1.3	分子印迹技术在药物分离中的应用	(199)
5.1.4	分子印迹技术存在的问题及展望	(202)
	习题	(203)
5.2	新型膜材料技术	(204)
5.2.1	膜材料	(204)
5.2.2	膜材料的研究进展	(206)
5.2.3	分子印迹膜	(209)
	习题	(220)
5.3	超临界流体和气体分离材料技术	(220)
5.3.1	CO ₂ -SFE 技术的基本原理	(221)
5.3.2	CO ₂ -SFE 的动力学和热力学	(221)
5.3.3	超临界流体萃取的特点	(221)
5.3.4	CO ₂ -SFE 的影响因素	(222)
5.3.5	CO ₂ -SFE 技术在提取天然药物和中草药有效成分中的进展	(222)
5.3.6	展望	(225)
	习题	(225)
	参考文献	(225)
	索引	(228)

第1章 天然产物的结构与性质

1.1 糖和多糖类化合物的结构特点与性质

糖类又称碳水化合物,广泛分布于生物体内,为植物光合作用的初生产物,是植物体内的储藏养料,同时糖类也是绝大多数天然产物生物合成的初始原料。糖类在自然界分布广泛,常占植物干重的80%~90%,与蛋白质和核酸共同构成最基本的生命物质。随着近些年来科学研究的不断深入,人们逐渐认识到在生命过程中,糖不仅能作为能量物质(如葡萄糖、淀粉和糖原等)和结构物质(如纤维素、几丁质等)以单糖、寡糖和多糖形式直接参与生命过程,而且更主要的是其可以以糖缀合物的形式(即糖与其他生物大分子以共价键相连所形成的化合物,如糖蛋白、糖肽、糖脂等)参与许多重要的生命活动。因此,糖具有重要的生物功能,一切重要的生命活动过程都有作为内源物质的糖参与。众多天然药物的药理活性与糖及其衍生物关系密切,尤其是很多糖、多糖与非糖物质结合的苷类等物质具有明显的生理活性。同时,由于糖和糖苷类是构成生药的主要组成部分,化学性质活泼,所以其往往也是中药和天然药物提取、精制过程中的难点和要点。还有一些具有营养、强壮作用的药物,如人参、灵芝、黄芪、枸杞子、香菇、刺五加等都含有大量的糖类,同时糖类也是它们的有效成分。其中有些多糖在抗肿瘤、抗肝炎、抗心血管疾病、抗衰老等方面具有独特的生物活性。

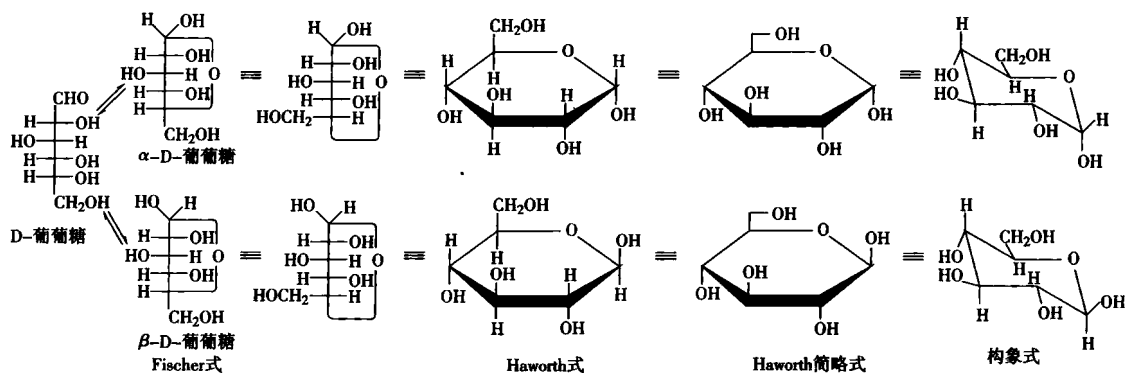
1.1.1 糖的结构和分类

按照组成糖类物质成分的糖基个数,可将糖类分为单糖、低聚糖和多聚糖等。

1.1.1.1 单糖类

单糖类(monosaccharides)通式为 $(\text{CH}_2\text{O})_n$,是具有多羟基醛(醛糖类)或多羟基酮(酮糖类)类化合物,也是组成糖类及其衍生物的基本单元。现已发现的天然单糖有200多种, $n=3\sim8$,以五碳(戊糖)、六碳(己糖)单糖最多。大多数单糖在生物体内是呈结合状态的,仅有葡萄糖(glucose)和果糖(fructose)等少数单糖呈游离状态存在。

单糖常用Fischer式、Haworth式及构象式表示。现以葡萄糖为例,说明单糖的立体结构以及Fischer式、Haworth式和构象式之间的转变。



糖的构型,在 Fischer 式中最后一个手性碳原子上—OH 向右的为 D 型,向左的为 L 型。而 Haworth 式中 C_5 (六碳糖)或 C_4 (五碳糖)上的取代基向上的为 D 型;反之,向下的为 L 型。

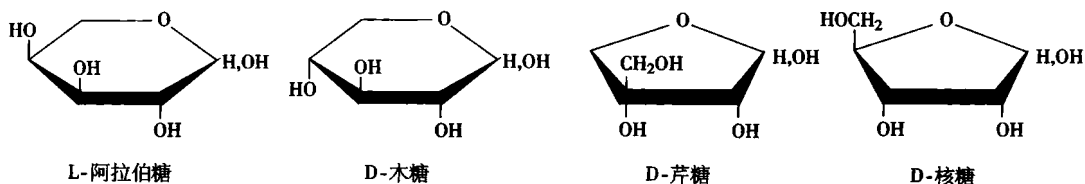
单糖成环后新形成的一个不对称碳原子称为端基碳,生成的一对差向异构体有 α 、 β 两种构型, α 、 β 的判断方式如下。从 Fischer 式看:(C_1 与 C_5 的相对构型) C_1 —OH 与原 C_5 (六碳糖)或 C_4 (五碳糖)—OH 顺式为 α 、反式为 β 。从 Haworth 式看: C_1 —OH 与 C_5 (或 C_4)上取代基之间的关系,同侧为 β 型,异侧为 α 型。

单糖的英文命名中,醛糖字尾用-ose,酮糖为-ulose,糖醛酸为-uronic acid,五元氧环呋喃糖为-furanose,六元氧环吡喃糖为-pyranose,前面常冠以 α 、 β 和 D、L 以表示构型。

(1) 常见的单糖

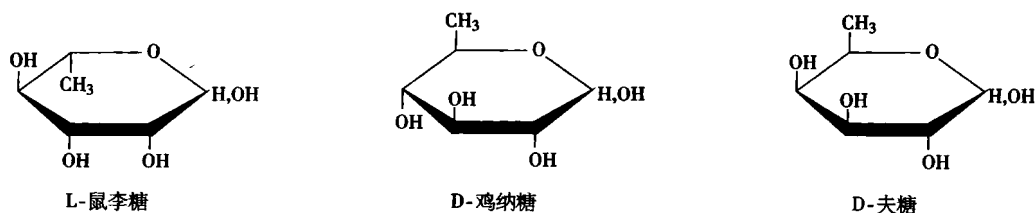
1) 五碳醛糖 (aldopentoses)

常见的有 L-阿拉伯糖 (L-arabinose, Ara)、D-木糖 (D-xylose, Xyl)、D-芹糖 (D-apiose)、D-核糖 (D-ribose, Rib) 等。



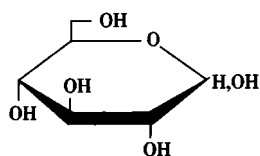
2) 甲基五碳醛糖

常见的有 L-鼠李糖 (L-rhamnose, Rha)、D-鸡纳糖 (D-quinovose)、D-夫糖 (D-fucose) 等。

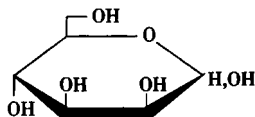


3) 六碳醛糖 (aldohexoses)

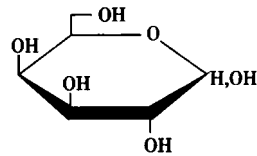
常见的有 D-葡萄糖 (D-glucose, Glc)、D-甘露糖 (D-galactose, Gal)、D-半乳糖 (D-mannose, Man) 等。



D-葡萄糖



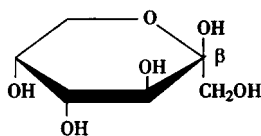
D-甘露糖



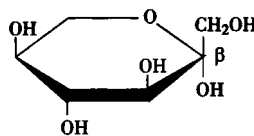
D-半乳糖

4) 六碳酮糖(ketohexose)

常见的有 D-果糖(D-fructose, Fru), L-山梨糖(L-sorbose, Sor)等。



D-果糖

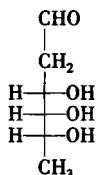


D-山梨糖

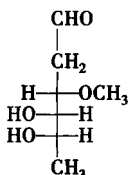
(2) 特殊单糖

1) 去氧糖(deoxysugars)

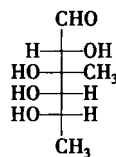
去氧糖是单糖分子中的一个或两个羟基被氢原子代替的糖。强心苷中常见 6-去氧糖, 2,6-二去氧糖及 3-O-甲醚等, 如 D-毛地黄毒糖(D-digitoxose)、L-夹竹桃糖(L-oleandrose)等; 菌类多糖和微生物代谢产物中可见 3,6-二去氧糖, 如 L-红霉糖(L-cladinose)等; 2-去氧-D-核糖则是组成脱氧核糖核酸(DNA)的糖元, 有着重要的生物学意义。



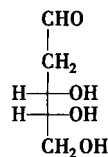
D-毛地黄毒糖



L-夹竹桃糖



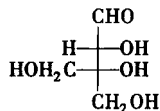
L-红霉糖



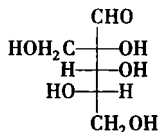
2-去氧-D-核糖

2) 支链键糖

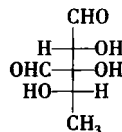
该类糖较为特殊, 常见的有芹苷(apiin)中的 D-芹糖(D-apiose)、金缕梅鞣质结构中的 D-金缕梅糖(D-hamamelose)、链霉素中的 L-链霉糖(L-streptose)等。命名时将侧链作为取代基, 如金缕梅糖可命名为 2-C-羟甲基-D-核糖。



D-芹糖



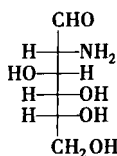
D-金缕梅糖



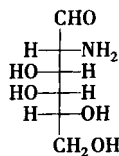
L-链霉糖

3) 氨基糖(glycosamine)

单糖分子的一个或几个醇羟基被氨基替代的糖称为氨基糖。自然界中存在最多的是 2-氨基-2-去氧六碳醛糖, 主要存在于微生物和动物中, 如存在于甲壳素单元的 2-氨基-2-去氧-D-葡萄糖(又称葡萄糖胺), 构成硫酸软骨素的 2-氨基-2-去氧-D-半乳糖, 构成氨基糖苷类抗生素的多种糖类等。现已发现 60 余种。常用的链霉素、庆大霉素、新霉素、卡那霉素等均含有氨基糖。



2-氨基-2-去氧-D-葡萄糖

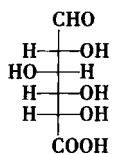


2-氨基-2-去氧-D-半乳糖

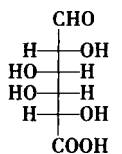
(3) 单糖衍生物

1) 糖醛酸(glycuronic acid)

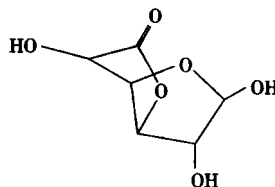
糖醛酸是单糖分子中的伯羟基氧化成羧基后的衍生物,主要存在于苷和多糖类化合物中,常见的糖醛酸有 D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸和 D-甘露糖醛酸等。糖醛酸易内酯化,D-葡萄糖醛酸在溶液中会与 D-葡萄糖醛酸- γ -内酯形成动态平衡。



D-葡萄糖醛酸

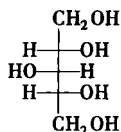


D-半乳糖醛酸

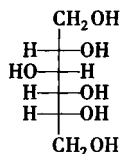
D-葡萄糖醛酸- γ -内酯

2) 糖醇(glycitol)

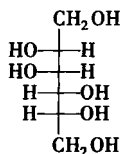
糖醇是单糖的醛或酮被还原形成的多元醇,在自然界分布广泛,基本命名是以-itol 替代母体醛糖的-ose。糖醇有的也具有甜味,常见的有木糖醇(xylitol)、D-山梨醇(D-sorbitol)、D-甘露醇(D-mannitol)、卫矛醇(evonymitol)等。其中,木糖醇是可代替糖用的最甜的糖醇。



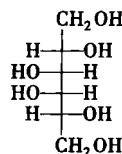
木糖醇



D-山梨醇



D-甘露醇



卫矛醇

3) 环醇(cyclitol)

环醇是环状的多羟基化合物,在生源上亦居于糖的衍生物。生物体内最常见的是肌醇(环己六醇,inositols)。

4) 糖的磷酸酯

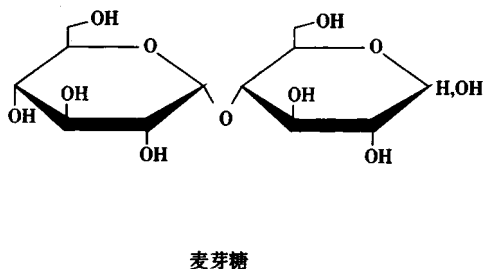
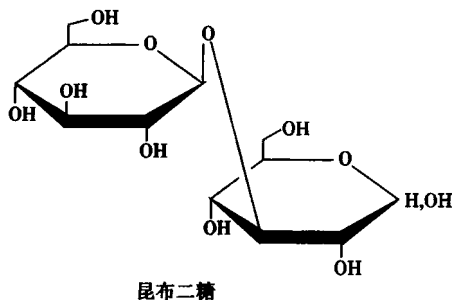
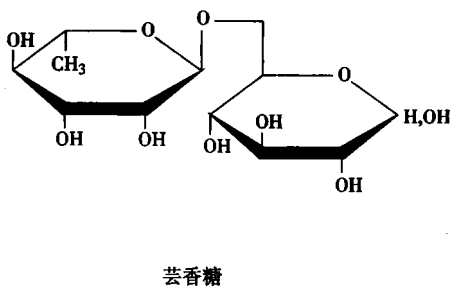
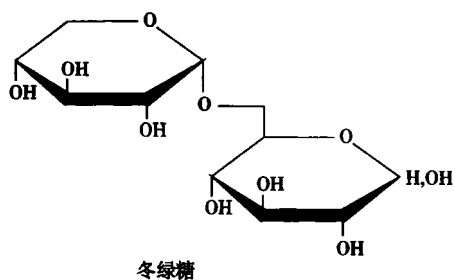
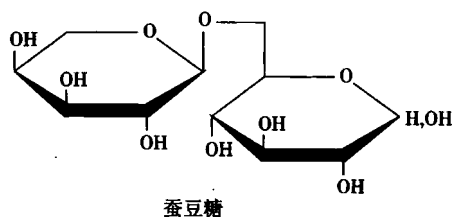
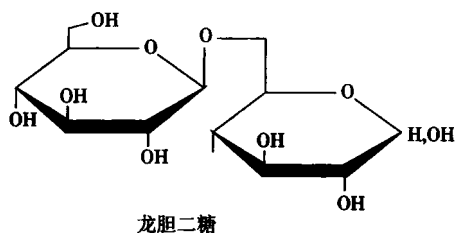
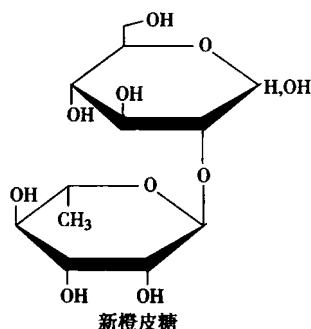
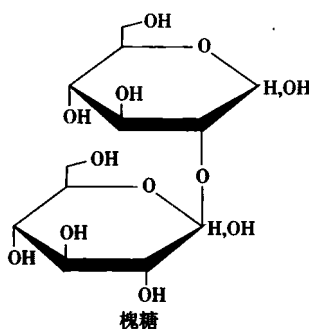
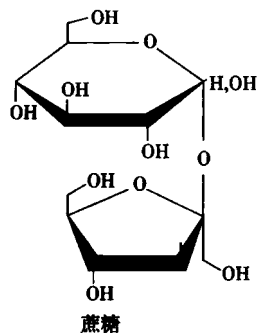
如 n-D-葡萄糖磷酸酯等。

1.1.1.2 低聚糖类

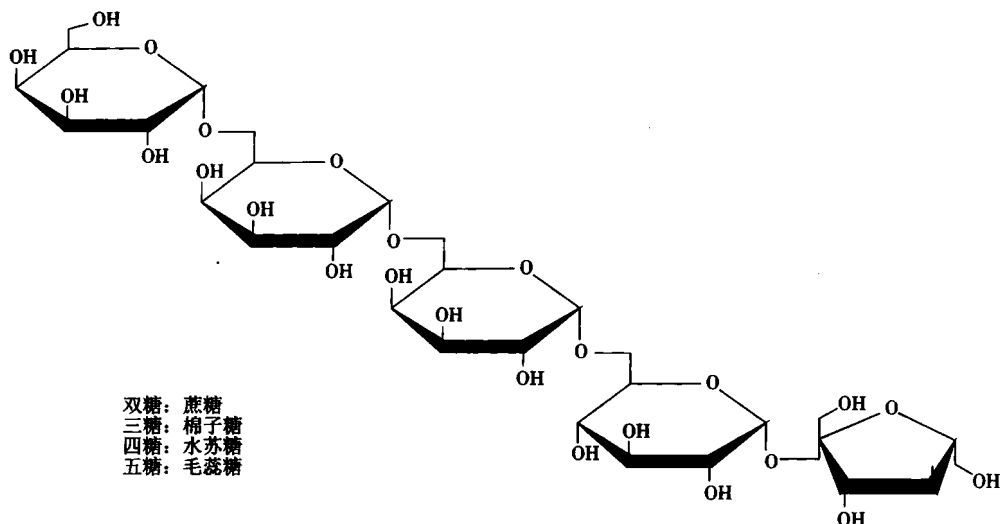
低聚糖(oligosaccharide)是由 2~9 个单糖通过苷键结合而成,按含有的单糖的个数可分为二糖、三糖、四糖等。二糖系由单糖分子中的端基羟基与另一分子单糖中的羟基之一脱水而形成的。常见的二糖有蔗糖、槐糖、麦芽糖、龙胆二糖、冬绿糖、蚕豆糖、昆布二糖、芜香煽、新橙皮糖等。根据是否含有游离醛基或酮基,可进一步分为还原糖和非还原糖。常见的还原性二糖有麦芽糖(maltose,由 α -D-葡萄糖的端基羟基与另一分子 D-吡喃葡萄糖 C₄ 上的羟基缩合而成)、纤维二糖(cellubiose,由 β -D-葡萄糖的端基羟基与另一分子 D-吡喃葡萄糖 C₄ 上的羟基缩合而成)、乳糖(lactose,由 β -D-吡喃半乳糖的端基羟基与 D-吡喃葡萄糖 C₄ 上的羟基缩合而成)、龙胆二糖(dextrinose,由 β -D-吡喃葡萄糖的端基羟基与 D-吡喃半乳糖 C₆ 上的羟基缩合而成)等。常见的非还原性二糖有蔗糖(sucrose,由 α -D-吡喃葡萄糖的端基羟基和 β -D-吡喃果糖

的端基脱水而成)等。植物中的三糖及其以上的低聚糖多为蔗糖的衍生物,即在蔗糖的基础上接糖生成,所以多为非还原糖。许多低聚糖并非是生物体内游离物质,而是多种酶或酸对多糖或苷的水解产物。低聚糖的性质和单糖近似,水溶性大,聚合度低的有甜味。

低聚糖的化学命名方法是以末端糖作为母体,末端以外的糖作为糖基,并标明糖与糖的连接位置、糖的成环形式以及苷键的构型等,如槐糖命名为:2-O- β -D-glucopyranose 或 β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-D-glucopyranose。



植物中的三糖多数是在蔗糖的基础上再连接一个糖而成,如龙胆三糖、甘露三糖、棍子糖等。四糖(如水苏糖)、五糖(如毛蕊糖)是在三糖的结构上再延长。



1.1.1.3 多聚糖类

多聚糖类(polysaccharides),也称多糖,是由十个以上单糖分子聚合而成,通常由几百甚至几千个单糖分子组成。由一种单糖组成的多糖,称为均多糖(homosaccharide),由两种以上不同的单糖组成的多糖,称杂多糖(heterosaccharide)。在许许多多糖结构中除含有单糖外,还含有糖醛酸、去氧糖、氨基糖与糖醇等,且可有取代基,如O-乙酰基、N-乙酰基、磺酸基等。

按在生物体内的功能多糖可分为两类:一类是不溶于水的动植物的支持组织,如植物中的纤维素、甲壳类动物中的甲壳素等;另一类为动植物的储藏养料,可溶于热水形成胶状溶液,能经两次催化水解释放出单糖为动植物提供能量,如淀粉、肝糖原等。许多多糖具有显著的生物活性,如女贞子多糖、刺五加多糖、灵芝多糖、黄精多糖、黄多糖都可促进人体的免疫功能;人参多糖和香菇多糖具有抗突变和抗癌作用;鹿茸多糖可抗溃疡;茶叶多糖具有抗凝血、抗血栓和降血脂作用等。

(1) 植物多糖

1) 淀粉(starch)

淀粉主要存在于植物的叶、根和种子中,呈颗粒状。颗粒状淀粉并不溶于水,只有经加热颗粒破裂后才能与水混成胶态悬浮液。淀粉由直链淀粉(amylose)和支链的胶淀粉(amylopectin)组成。直链淀粉为 α -1,4-连接的D-葡萄糖吡喃聚糖,聚合度一般为300~350,高的可达1000,能溶于热水得澄清溶液,通常占淀粉总量的17%~34%。胶淀粉也是 α -1,4-葡聚糖,但有 α -1,6-的支链,平均支链长为25个葡萄糖单位,聚合度为3000左右,不溶于冷水,在热水中呈黏胶状。淀粉分子呈螺旋状结构,每一个螺环由六个葡萄糖组成。因碘分子或离子可以进入螺环通道中形成有色的包络化合物,故遇碘可显色。其呈现的颜色与聚合度有关。随着聚合度的增高,其颜色逐渐加深(由红色 $\rightarrow$ 紫色 $\rightarrow$ 紫蓝色 $\rightarrow$ 蓝色)。通常聚合度为4~6不呈色,12~18呈红色,50以上呈蓝色。因胶淀粉螺旋结构的通道在分支处被中断,虽然整个分子的聚合度很高,但其支链的平均聚合度只有20~25,故遇碘仅呈紫红色。直链淀粉则遇碘呈

蓝色。淀粉通常无明显的药理作用,大量用作制取葡萄糖的原料,在制剂中常作为辅料使用。淀粉粒的形态结构是天然药物显微鉴定的特征之一。

2) 菊糖(inulin)

菊糖为35个左右的D-果糖以 β -2,4-糖苷键连接在D-葡萄糖上。这种果聚糖广泛分布于菊科植物中,常用于肾清除率的测定。菊糖的形态结构可作为天然药物显微鉴定的特征之一。

3) 树胶(gum)

树胶是高等植物枝干受伤或受菌类侵袭后自伤口渗出的分泌物,在空气中干燥后形成半透明的块状物,是一种有分支结构的杂多糖,如来自豆科植物的阿拉伯胶(acacia)和西黄芪胶(tragacanth),主要用做制剂的赋形剂、混悬剂、黏合剂和乳化剂。前者是一种有分支结构的杂多糖,来自豆科Acacia属植物。后者则来自于豆科Astragalus属植物。

4) 黏液质(mucilage)和黏胶质(pectic substance)

黏液质为存在于植物种子、果实、根、茎和海藻中的一类黏多糖,是保持植物水分的基本物质。黏胶质可溶于热水,冷后呈冻状,为高等植物细胞质的构成物质,有些具有较高的生物活性,如人参果胶对S-180瘤株具有一定的抑制作用。从化学结构上看黏液质和黏胶质都属于杂多糖类。

5) 纤维素(cellulose)

纤维素是构成植物细胞壁及支柱的主要成分,纤维素是由许多葡萄糖结构单位以 β -1,4-糖苷键互相连接而成的,它的聚合度一般为3000~5000,分子结构呈直线状,具有一定的强度和刚性,不易被稀酸或碱水解。人的消化道中没有水解纤维素中 β -1,4-葡萄糖苷键的酶,所以人不能消化纤维素,但人体内的纤维素又是必不可少的,因为纤维素可帮助肠胃蠕动,以提高消化和排遗能力。

6) 半纤维素(hemicellulose)

半纤维素是一类不溶于水但能被稀碱(2%~20%NaOH)溶出的酸性多糖,与纤维素、木质素共同组成了细胞壁,是植物的支持组织。半纤维素主要包括木聚糖、甘露聚糖、半乳聚糖以及由两种以上糖组成的杂多糖,如葡萄甘露聚糖、阿拉伯半乳聚糖等。在糖的支链上多连有糖醛酸,故为酸性多糖。

7) 果聚糖(fructans)

果聚糖在高等植物及微生物中均有存在。菊淀粉(inulin)是一类广泛存在于菊科植物的果聚糖。通过D-果糖以 β -2,4-糖苷键连接在D-葡萄糖上,其聚合度为35左右,可用于肾清除率的测定。levans是另一类果聚糖,通过 β -2,6-连接而成,其末端也是D-葡萄糖,并有 β -2,1-分支,聚合度为20~50的存在于草的茎叶中。

(2) 动物多糖

1) 糖原(glycogen)

糖原的结构与胶淀粉相似,只是聚合度比胶淀粉大,分支程度高,平均支链长12~18个葡萄糖单位,遇碘液呈红褐色。糖原为动物和许多细菌、真菌的储藏养料,主要存在于肝脏与肌肉中,约占肝重量的5%和肌肉重量的0.5%。

2) 甲壳素(chitin)

甲壳素是组成甲壳类昆虫外壳的多糖,许多真菌和酵母菌的细胞壁中也有存在。其结构和稳定性与纤维素类似,由N-乙酰基葡萄糖胺通过 β -1,4-连接而成,大多不溶于水,对稀酸和

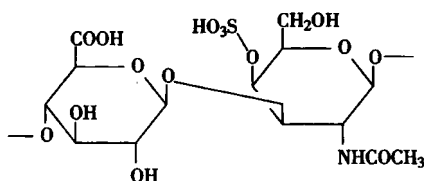
稀碱都很稳定,经酶解后其不同聚合度的低聚糖在医药、食品、农药上有广泛的应用。

3) 肝素(heparin)

肝素由两种二糖单元聚合而成,分子量均为 5 000 ~ 15 000。主要存在于肝与肺中,为高度硫酸酯化的右旋多糖,有很强的抗凝血作用,其钠盐主要用于防治血栓形成。

4) 硫酸软骨素(chondroitin sulfate)

硫酸软骨素具有降低血脂、改善动脉粥样硬化的作用,是动物组织的基础物质,也是软骨的主要成分,在动物体内用以保持组织的水分和弹性。硫酸软骨素有 A、B、C 等数种,其中 A 是软骨的主要成分,是由 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰-D-半乳糖胺通过 β -1,3-糖苷键连接而成。当 C₆ 羟基被硫酸酯化后则称为软骨素 C。由半乳糖胺和 L-艾杜糖醛酸组成双糖重复单位的聚合物则称软骨素 B,也是软骨的主要成分。



软骨素 A(chondroitin-4-sulfate)

5) 透明质酸(hyaluronic acid)

透明质酸是由 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰氨基葡萄糖通过 β -1,3-连接组成的二糖,单位为重复单位,每个重复单位通过 β -1,4-相互连接而成,其分子量可达几百万。为存在于眼球玻璃体、关节液、皮肤等组织中的酸性黏多糖,主要起润滑和缓冲作用,以及阻止微生物入侵及毒性物质的扩散。由于是皮肤中的天然成分,也用做护肤霜的基质。

由氨基己糖和糖醛酸组成重复单位的杂多糖称为酸性黏多糖,亦称糖胺聚糖,如上述的肝素、硫酸软骨素、透明质酸等均属于糖胺聚糖。虽然在不同的酸性黏多糖中,氨基己糖及糖醛酸不同,糖上的取代基也不同,但由于分子中部含有许多羧基和硫酸基,故均呈酸性。在生物体内,糖胺聚糖常以蛋白质结合状态存在,这种结合物质统称为蛋白聚糖。

1.1.2 糖的物理性质

1.1.2.1 单糖的性质

(1) 旋光性

一切单糖都含有不对称碳原子,所以都有旋光的能力,能使偏振光的平面向左或向右旋转。使偏振光平面向左转的称为左旋糖,使偏振光平面向右转的称右旋糖。

糖的旋光性是用比旋光度(又称比旋度或旋光率)来表示的。比旋光度是一个物质的单位浓度(g/mL)在 1 dm 长的旋光管内,20 °C、钠光下的旋光读数,它是一种物质的物理常数,与糖的性质、实验温度、光源的波长和溶剂的性质有关。

(2) 变旋性

一个旋光体溶液放置后,其比旋光度改变的现象称变旋(mutarotation)。变旋的原因是糖从一种结构 α -型变到另一种结构 β -型,或相反地从 β -型变为 α -型,变旋作用是可逆的。当 α 与 β 两型互变达到平衡时,比旋光度不再改变。 α -及 β -D-葡萄糖平衡时其比旋光度

为 $+52.5^\circ$ 。加微量碱液可促进糖的平衡。

(3) 甜度

糖有甜味,但甜度大小不同,如以蔗糖为标准定为 100 度,其他糖类的相对甜度如表 1-1 所示。

表 1-1 糖类相对甜度值

糖	甜度	糖	甜度
果糖	173.3	鼠李糖	32.5
转化糖	130	麦芽糖	32.5
蔗糖	100	半乳糖	32.1
葡萄糖	74.3	棉子糖	22.6
木糖	40	乳糖	16.1

从上表可以看出果糖最甜,乳糖最不甜,各糖的甜度大小次序如下:果糖 > 转化糖 > 蔗糖 > 葡萄糖 > 木糖 > 鼠李糖 = 麦芽糖 > 半乳糖 > 棉子糖 > 乳糖。

转化糖(水解后的蔗糖,含自由葡萄糖和果糖)及蜂蜜糖一般较甜,是因为含有一部分果糖的关系。糖的甜度无疑与其化学结构有关,必然是由于糖分子中的某些原子或基团对舌尖味觉神经所起的刺激而引起的。多糖无甜味,是因为其分子太大,不能透入舌尖的味觉乳头细胞。

1.1.2.2 低聚糖的性质

(1) 蔗糖

蔗糖为白色晶体,易溶于水,有甜味,有旋光作用,比旋光度为 $+66.5^\circ$,但无变旋作用(因无 α/β 型)。

(2) 麦芽糖

麦芽糖为白色晶体,易溶于水,甜度仅次于蔗糖,有旋光作用和变旋作用,比旋光度为 $+136^\circ$ 。

(3) 乳糖

乳糖为白色晶体,溶于水,微甜,为右旋糖,其最终比旋光度为 $+55.3^\circ$,有变旋性。

1.1.2.3 多聚糖的性质

(1) 淀粉

淀粉分为直链淀粉和支链淀粉。支链淀粉在冷水中不溶解,略溶于热水,但支链淀粉吸收水分,吸水后膨胀成糊状。支链淀粉常与磷酸结合,直链淀粉则不与磷酸结合。直链淀粉与支链淀粉皆与碘作用而显色,直链淀粉与碘作用显蓝色,支链淀粉与碘作用则成紫红色。

(2) 纤维素

纤维素极不易溶于水,人体也不能消化纤维素。纤维素在稀酸液中不易水解,但在相当大浓度的强酸中加热即可分裂成纤维二糖。纤维素溶于发烟硝酸、无水氟化氢、浓硫酸及浓磷酸中。

1.1.3 糖的化学性质

糖的化学性质在普通有机化学中已有所涉及,下面介绍的主要是一些与糖的分离和结构