

碳水化合物化学

张力田 编著

轻工业出版社

内 容 提 要

农作物的种植主要是生产碳水化合物，如淀粉、纤维素、糖等。许多种碳水化合物的加工和应用已发展成为重要的大工业，如粮食、食品、淀粉、淀粉制糖、甘蔗制糖、甜菜制糖、发酵、造纸、纺织、化纤、塑料、化工等，这些工业产品都是人民生活的必需品。碳水化合物化学是关系农业和这些工业的基础科学。本书较系统地介绍单糖、低聚糖和多糖的基础理论知识，如化学结构、物理和化学性质，以及有关的生产和应用技术等。

本书可作有关专业大学或研究生教材，也可供科研和生产人员参考。

碳水化合物化学

张力田 编著

轻工业出版社出版

（北京广安门南滨河路26号）

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/16 印张：26¹/₁₆ 字数：589千字

1988年10月 第一版第一次印刷

印数：1—6,000 定价：8.55元

ISBN7-5019-0394-8/TS·0259

26.10.10/

前 言

碳水化合物是农作物、树木和其他植物通过光合作用天然合成的一类重要有机化合物。为人民生存、吃、穿、用的主要物质来源。农作物是每年种植，树木是每年生长，碳水化合物的产量巨大，估计全世界每年产量高达约5000亿吨，每年更生，为取之不尽、用之不竭的无限资源。如何更好地生产和应用这丰富的无限资源，进一步改进人民生活，是科技工作的重要任务。

农作物的种植主要是生产碳水化合物，如淀粉、纤维素、糖等。许多种碳水化合物的加工和应用已发展成重要的大工业，如粮食、食品、淀粉、淀粉制糖、甘蔗制糖、甜菜制糖、发酵、造纸、纺织、化纤、塑料、化工等等，这些工业产品都是人民生活的必需品。碳水化合物化学是关系农业和这些工业的基础科学，本书较系统地介绍这方面的知识，供教学、科研和生产人员参考。全书共分20章，第1~14章为单糖化学，第15~16章为低聚糖化学，第17~20章为多糖化学。阐述单糖、低聚糖和多糖的化学结构、物理和化学性质，并介绍若干较重要的单糖、低聚糖和多糖，着重讲述有关生产和应用技术知识。

碳水化合物包括的种类多，有的结构复杂，如何命名，在我国还没有标准规则。本人草拟了一个碳水化合物命名规则，附在本书的后面。本书的编写就依照这个命名规则。这是本人提出的建议稿，可能有些不正确的地方，愿广泛征求意见，希望读者多提宝贵意见，通知本人。

本书包括的内容和编写都可能存在缺点，甚至错误，请读者多多指正，不胜感激。

张力田

1984年3月

目 录

第一章 碳水化合物	(1)
一、碳水化合物的分类.....	(1)
二、碳水化合物在自然界的存在和功用.....	(4)
第二章 自然界存在的单糖	(9)
一、丙糖.....	(9)
二、丁醛糖.....	(10)
三、戊醛糖.....	(10)
四、戊酮糖.....	(12)
五、己醛糖.....	(12)
六、己酮糖.....	(15)
七、庚醛糖.....	(16)
八、庚酮糖.....	(18)
九、辛酮糖.....	(19)
十、壬酮糖.....	(20)
第三章 单糖的合成	(22)
一、己糖的完全合成.....	(22)
二、醛糖碳链的增长.....	(23)
三、醛糖碳链的缩短.....	(27)
四、异构化反应.....	(31)
五、酶催化反应.....	(41)
第四章 构型	(43)
一、立体异构体.....	(45)
二、构型的确定.....	(48)
三、投影结构式.....	(53)
四、单糖命名法.....	(54)
第五章 旋光性	(59)
一、比旋光度.....	(59)
二、对映异构体旋光性.....	(60)
三、变旋光.....	(61)
四、等旋光规律.....	(65)
第六章 环形结构	(69)
一、单糖的环形结构.....	(69)
二、还原基异构体.....	(73)

三、 环形结构的确定	(76)
四、 透视结构式	(86)
五、 同系糖	(90)
第七章 构象	(95)
一、 单糖的构象结构	(95)
二、 椅式构象	(96)
三、 构象分析	(100)
四、 构象结构式	(104)
第八章 酸和碱对单糖的作用反应	(108)
一、 酸的作用反应	(108)
二、 碱的作用反应	(114)
第九章 糖甙和缩醛	(124)
一 糖甙制备	(124)
二、 糖甙性质	(128)
三、 天然糖甙	(129)
四、 缩醛	(134)
五、 缩硫醛	(139)
第十章 糖酯	(142)
一、 有机酸酯	(142)
二、 无机酸酯	(151)
第十一章 糖醇和肌醇	(157)
一、 糖醇	(157)
二、 肌醇	(166)
第十二章 糖酸	(172)
一、 糖酸	(173)
二、 糖醛酸	(180)
三、 糖二酸	(188)
四、 糖酮酸	(192)
五、 抗坏血酸	(195)
第十三章 含氮衍生物	(202)
一、 糖胺	(202)
二、 核苷、核苷酸、核酸	(205)
三、 氨基糖	(213)
四、 肟、脎、脍	(219)
第十四章 醚、脱水糖、烯糖、脱氧糖	(225)
一、 醚	(225)
二、 脱水糖	(228)
三、 烯糖	(236)

四、脱氧糖.....	(239)
第十五章 低聚糖化学	(245)
一、糖甙键构型.....	(247)
二、由天然物提制低聚糖.....	(250)
三、化学法合成低聚糖.....	(252)
四、酶法合成低聚糖.....	(255)
五、化学结构的确定.....	(260)
六、化学反应性质.....	(265)
第十六章 天然低聚糖	(269)
一、二糖.....	(269)
(一) 蔗糖.....	(269)
(二) 乳糖.....	(278)
(三) 麦芽糖.....	(280)
(四) 异麦芽糖.....	(283)
(五) 龙胆二糖.....	(284)
(六) 纤维二糖.....	(284)
(七) 海藻糖.....	(285)
(八) 蜜二糖.....	(285)
二、三糖.....	(286)
(一) 棉子糖.....	(286)
(二) 龙胆糖.....	(288)
(三) 松三糖.....	(288)
(四) 潘糖.....	(289)
三、四糖.....	(289)
水苏糖.....	(289)
四、环形低聚糖.....	(290)
环形糊精.....	(290)
第十七章 多糖化学	(292)
一、多糖的组成.....	(292)
二、多糖的命名法.....	(295)
三、多糖的分类法.....	(296)
四、化学结构的确定.....	(298)
(一) 多糖的分离.....	(299)
(二) 完全水解.....	(300)
(三) 部分水解.....	(301)
五、多糖的分子量.....	(314)
第十八章 淀粉	(319)
一、存在.....	(319)

二、工业生产.....	(319)
三、淀粉颗粒.....	(321)
四、化学结构.....	(325)
五、链和支淀粉的分离.....	(332)
六、淀粉水解.....	(335)
七、淀粉衍生物.....	(337)
八、应用.....	(346)
第十九章 纤维素	(348)
一、存在.....	(348)
二、工业生产.....	(348)
三、化学结构.....	(349)
四、结晶结构.....	(350)
五、溶解性质.....	(352)
六、纤维素衍生物.....	(354)
七、应用.....	(361)
第二十章 其他天然多糖	(362)
一、半纤维素.....	(362)
二、糖原.....	(366)
三、果胶.....	(367)
四、阿拉伯树胶.....	(370)
五、琼脂.....	(372)
六、海藻酸.....	(373)
七、甲壳质.....	(375)
八、右旋糖酐.....	(377)
附录 碳水化合物命名规则	(378)
规则一 1 俗名和系统名.....	(378)
2 糖类名.....	(378)
3 碳原子数序.....	(378)
4 名称的选择.....	(379)
5 D-和L-构型符号.....	(380)
6 构型名.....	(381)
7 长链单糖.....	(383)
8 酮糖.....	(384)
9 二酮糖.....	(385)
10 醛酮糖.....	(386)
11 二醛糖.....	(386)
12 脱氧糖和氨基糖.....	(386)
13 O-取代衍生物.....	(387)

14	开链结构.....	(389)
15	环形结构.....	(390)
16	还原基异构体.....	(390)
17	糖甙.....	(391)
18	糖基和糖基胺.....	(392)
19	糖氧基.....	(393)
20	糖醇.....	(394)
21	尾端脱氧糖醇.....	(395)
22	糖酸.....	(396)
23	糖酮酸.....	(397)
24	糖醛酸.....	(399)
25	糖二酸.....	(400)
26	原酸酯.....	(401)
27	环形缩醛.....	(401)
28	缩醛和硫缩醛.....	(402)
29	半缩醛.....	(403)
30	其他含硫单糖.....	(403)
31	脱水糖.....	(404)
32	二糖.....	(406)
33	三糖和较高的低聚糖.....	(407)

第一章 碳水化合物

碳水化合物是植物通过光合反应天然合成的一类重要的有机化合物。在碳水化合物化学发展的最初阶段，这类化合物中最早研究的有蔗糖、乳糖、淀粉、纤维素、葡萄糖和果糖等，因为它们易于提取和精制。它们都是由碳、氧和氢三种元素组成，氢和氧呈2与1的比例，与水分子中氢和氧的比例相同，并且分子式都能用 $C_xH_{2y}O_y$ 或 $C_x(H_2O)_y$ 表示， x 和 y 也可以相等。例如，蔗糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 或 $C_{12}(H_2O)_{11}$ ；葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 或 $C_6(H_2O)_6$ 。当时结构化学的知识还很薄弱，尚不知有羟基的存在，乃错误地认为这类化合物是若干个碳原子和若干个水分子结合而成。法国人最先采用碳水化合物 (Hydrates de Carbone) 的名称，以后其他国家也采用，一直沿用到现在。随着碳水化合物化学的发展，后来了解到氢和氧并不是化合成水分子存在，而是以羟基 $-OH$ 和 $-H$ 存在，与碳原子连结，碳水化合物是多元羟基的醛或酮化合物和它们的聚合物与衍生物。这个“碳水化合物”的名称是不正确的，但是习用已久，不易更改了。

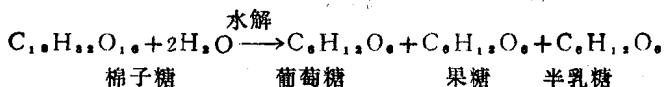
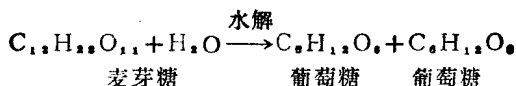
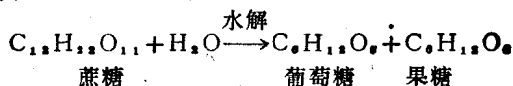
虽然碳水化合物能用 $C_xH_{2y}O_y$ 分子式表示，但并不是所有符合这种分子式的化合物都属于碳水化合物。例如，甲醛 $HCHO(CH_2O)$ 、乙酸 $CH_3COOH(C_2H_4O_2)$ 、乳酸 $CH_3CHOHCOOH(C_3H_4O_3)$ 等都符合这种分子式，但是它们的结构不属于碳水化合物。相反地，也有很少数的碳水化合物和其衍生物不符合这种分子式，如脱氧糖(如鼠李糖 $C_6H_{12}O_5$)、氨基糖(如氨基葡萄糖 $C_6H_{13}O_5N$)、支链糖、甲基糖、糖甙、糖醇、糖酸等。

一、碳水化合物的分类

碳水化合物分为单糖、低聚糖和多糖三大类。单糖是最简单的碳水化合物；低聚糖和多糖是单糖组成的。葡萄糖、果糖、木糖等属于单糖。单糖又按照所含碳原子数目的不同，分为乙糖、丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖……等，又可分别称为二、三、四、五、六、七碳糖等。这几种单糖中以己糖和戊糖最为重要。葡萄糖和果糖($C_6H_{12}O_6$)分子含六个碳原子，属于己糖或六碳糖。木糖和阿拉伯糖($C_5H_{10}O_5$)分子含有五个碳原子，属于戊糖或五碳糖。单糖是多元羟基醛或酮化合物，又分为醛糖和酮糖二种。葡萄糖是己醛糖，果糖是己酮糖。

低聚糖是二个或几个分子的单糖经由糖甙键组成，通过水解反应又能生成单糖。按照水解后所生成单糖分子的数目，低聚糖分为二糖、三糖、四糖……等。蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)经水解生成一个分子的葡萄糖和一个分子的果糖；麦芽糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)经水解生成二个分子的葡萄糖，都属于二糖。棉子糖($C_{18}H_{32}O_{16}$)经水解生成一个分子的葡萄糖，

一个分子的果糖和一个分子的半乳糖，属于三糖。

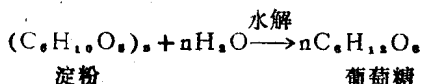


低聚糖又分为均低聚糖和杂低聚糖，前一种是由同一种单糖组成，如麦芽糖；后一种是由不同种单糖组成，如蔗糖、棉子糖。根据还原性质，低聚糖又分为还原性低聚糖，如麦芽糖，和非还原性低聚糖，如蔗糖。

多糖也是由单糖经糖甙键组成，结构与低聚糖相似，但是为高分子化合物，含单糖的数量多。自然界中存在的多糖分子一般是由一百个以上单糖组成，更高的达几千个，如纤维素和淀粉。多糖是多分子化合物，具有许多不同大小的分子，结构是相同的。关于低聚糖和多糖的分类，在过去曾认为二到四糖为低聚糖，更高的为多糖，现在则认为二到十糖为低聚糖，更高的为多糖。随着色谱分离技术的发展，许多复杂的碳水化合物混合体能相当容易地被分离开来，大大促进了对低聚糖的研究，发现的低聚糖数目不断增加，现在是倾向于扩大低聚糖的范围。

在多糖分子中，单糖之间是经由糖甙键化合，每二个单糖分子间失掉一个水分子。纤维素和淀粉都是由葡萄糖组成的多糖，分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ， n 表示葡萄糖的数量，因为是多分子化合物，没有一定的数量， n 是一个不定数。 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 表示葡萄糖分子 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 失掉一个水分子，常称为脱水葡萄糖单位。多糖分子中，二个葡萄糖之间失掉一个分子的水，但是分子尾端的葡萄糖并没有失掉一个分子的水，严格地讲，这多糖分子式应是 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，但是因为 n 的数量很大，分子量很大，简单地写成 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ，引起的误差很少，通常便这样用了。

多糖经水解反应生成单糖：



重要的多糖，如纤维素和淀粉，都是由一种单糖组成，这类多糖称为均多糖。由二种或二种以上单糖组成的多糖，称为杂多糖。最复杂的杂多糖含有四种单糖，尚未发现更多种单糖组成的多糖。杂多糖又可进一步分成二杂多糖(含有二种单糖)、三杂多糖和四杂多糖等。由己糖组成的多糖称为己聚糖，如纤维素和淀粉。由戊糖组成的多糖又称为戊聚糖，如由木糖组成的半纤维素。

单糖的衍生物氨基糖和糖醛酸也组成多糖。例如，虾、蟹、蚌等甲壳动物的甲壳组成物质，称为甲壳质，为氨基葡萄糖组成的多糖。海藻中存在的藻朊酸为 D-甘露糖醛酸组成的多糖。有的多糖是糖和糖醛酸组成，例如阿拉伯树胶为 D-半乳糖，L-鼠李糖，L-阿拉伯糖和 D-葡萄糖醛酸组成的多糖。含有糖醛酸的多糖为数不少，已知的约有 130 多种，其中约有 $1/3 \sim 1/2$ 含有葡萄糖醛酸。

多糖的数目多,有几种分类方法。一种分类方法是按照多糖的来源,分为植物多糖、动物多糖和细菌多糖。又按照多糖在生物体中功用的不同,分为结构物质(如植物体中的纤维素,动物体中的甲壳质)、食物储存物质(如植物体中的淀粉,动物体中的糖原)。这种分类方法有缺点,有时同一个多糖或结构相似的多糖可能分属于不同的类别。例如,纤维素是植物中的主要成分,但是若干细菌和低级动物体中也有纤维素。支淀粉和糖原的结构相似,但前者存在于植物体中,后者存在于动物体中。利用这种方法分类需要了解多糖在生物体中的功用,但是许多种多糖的功用尚未明瞭。另外,这个分类方法不能包括自然界不存在、人工合成的多糖。较好的分类方法是按照化学结构,将结构相同的分在一类,如此则分为均多糖和杂多糖,又进一步分成直链(如纤维素、链淀粉)和支链(如支淀粉、糖原)二种。糖醛酸组成的多糖,糖和糖醛酸组成的多糖,含有氨基糖的多糖都各分为一类。

表 1-1

碳水化合物分类简表

1. 单 糖	
(1) 乙糖, $C_2H_4O_2$, 羟基乙醛	
(2) 丙糖, $C_3H_6O_3$	
a. 丙醛糖——D-和L-甘油醛	
b. 丙酮糖——二羟基丙酮	
(3) 丁糖, $C_4H_8O_4$	
a. 丁醛糖(4个异构体)——D-和-L-赤藓糖 D-和-L-苏阿糖	
b. 丁酮糖——赤藓酮糖	
(4) 戊糖, $C_5H_{10}O_5$	
a. 戊醛糖(8个异构体)——D*-和L*-阿拉伯糖, D*-和L-木糖, D-和L-核糖, D-和L-来苏糖	
b. 戊酮糖(4个可能异构体)——L-木酮糖	
(5) 己糖, $C_6H_{12}O_6$	
a. 己醛糖(16个异构体,已全部确定,但只有带•号者在自然界存在)——D*-L-甘露糖, D*和L-葡萄糖, D-和L-艾杜糖, D-和L-古罗糖, D*-和L*-半乳糖, D-和L-太罗糖, D-和L-阿洛糖, D-和L-阿卓糖。	
b. 己酮糖(8个异构体,已全部确定)——D*-和L-果糖, D-和L*-山梨糖, D-和L-塔格糖, D-和L-阿洛酮糖	
(6) 庚糖, $C_7H_{14}O_7$	
a. 庚醛糖(自然界不存在,已知者都是人工合成的)——葡萄糖庚糖, 甘露庚糖, 半乳糖庚糖	
b. 庚酮糖——景天庚酮糖, D-甘露庚酮糖, D-葡萄糖庚酮糖	
2. 低聚糖	
(1) 二糖, $C_{12}H_{22}O_{11}$	
a. 还原糖——麦芽糖、乳糖、纤维二糖、龙胆二糖、蜜二糖	

续表

b. 非还原糖——蔗糖、海藻糖
(2) 三糖, $C_{18}H_{34}O_{16}$
a. 还原糖——麦芽三糖、甘露三糖
b. 非还原糖——棉子糖、龙胆糖、松三糖
(3) 四糖, $C_{24}H_{42}O_{21}$
水苏糖(非还原糖)
3. 多 糖
(1) 均多糖
a. 直链——纤维素、半纤维素、链淀粉、甲壳质、菊糖
b. 支链——支淀粉、糖原、糊精、右旋糖酐
(2) 杂多糖
阿(拉伯)木聚糖、半乳甘露糖
(3) 糖醛酸组成的多糖——果胶酸、藻朊酸
(4) 糖和糖醛酸组成的多糖——果胶、树胶
(5) 含有氨基糖的多糖——甲壳质、肝素

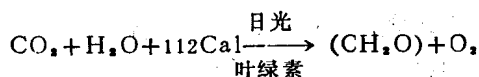
单糖和低聚糖的性质相似,一般为无色的结晶体,易溶于水,具有甜味。由于这种原因,这二类碳水化合物常被称为糖化合物,它们的俗名都具有“糖”字,如葡萄糖、果糖、麦芽糖、蔗糖等,为甜味料。制糖工业的发展对于碳水化合物化学的发展起了一定的促进作用,反之,糖化合物的化学知识对于制糖工业技术的进展也起了很大的作用。多糖为高分子化合物,与糖化合物的性质大不相同。多糖一般为无定形物质,无味、不溶于水,有些能分散于水中生成胶体溶液。多糖化合物的俗名一般不具有“糖”字,如纤维素、淀粉、甲壳质等。根据这种观点,有人将碳水化合物分成多糖和糖化合物两大类,后者包括单糖和低聚糖。

在碳水化合物化学发展的最初阶段,研究的对象限于自然界存在碳水化合物,如蔗糖、葡萄糖、乳糖、纤维素、淀粉等。以后研究的物质增多,包括天然存在的,由天然存在物质分解、转变而得的和用合成方法制备的碳水化合物,还有它们的衍生物等。碳水化合物化学的范围包括单糖、低聚糖、多糖和它们的衍生物的化学。重要的单糖衍生物有糖甙、糖酸、糖醛酸、糖二酸、酯、醚、脱氧糖、脱水糖、糖醇、氨基糖等。

二、碳水化合物在自然界的存在和功用

植物经过光合反应吸收太阳的辐射能,将无机的二氧化碳和水转变成有机的碳水化

合物，光能转变成化学能贮存在碳水化合物分子中



光合反应是一个氧化和还原反应，氧化剂是二氧化碳，还原剂是水。每还原一克分子的二氧化碳，有112千卡的太阳辐射能被吸收转变成化学能。碳水化合物经人体消化代谢或燃烧又转变成二氧化碳和水，同时放出原储存的热能。自然界是利用碳水化合物为介质来吸收、储存并利用太阳热能的。煤炭、汽油和天然气是亿万年前植物埋藏于地下转变而来，也是光合反应的产物。

碳水化合物的合成，自然界保持空气中二氧化碳和氧气的平衡。动物的呼吸吸入氧气呼出二氧化碳，燃料的燃烧也需要氧气，放出二氧化碳。一个成年人每日呼出的二氧化碳量达约700~800g。光合反应将空气中的二氧化碳转变成碳水化合物，同时放出氧气，这样能保持空气中二氧化碳和氧气量的平衡。地球上空气中二氧化碳的含量保持约0.03%（体积比）。

植物的生长，由一个微小的种子发芽生成一株高大的成熟植物，开花，结果，所需要的一切物料都来自光合反应。植物直接利用太阳热能，由无机物合成生长所需要的碳水化合物和其他有机物质。但动物不能这样直接利用太阳的热能，而是通过食物，间接地利用太阳的热能。家禽和牲畜依靠粮谷和草为饲料，人们依靠粮谷淀粉、肉、蛋等为食物，这些物料都是直接或间接依靠光合反应而来。

人们的主要粮食为淀粉，消化以后转变成葡萄糖，经由肠吸收到血液中，流通到身体的各部分，发生复杂的代谢反应，放出热能，保持身体温暖和供给活动需要的热能；最终变成二氧化碳和水排出体外。每一市斤淀粉能供给热能2110千卡，这约相当一个人每天需要的热能，但是劳动的人需要量大于此。血液中含葡萄糖量为0.10%，即每100ml血液中含有100mg。一个成年人的血液量约5000g，共计含葡萄糖约5g。一个人每天食用淀粉转变成的葡萄糖约达此量的一百倍以上，但是身体却能自动控制，保持血液中的含量在 $0.1 \pm 0.03\%$ 之间。血液中含葡萄糖量不能过多或过少，超过0.18%时即经肾脏由尿排出，含量低于0.06%时将引起不适或病状。过量的葡萄糖转变成糖原，存储于肌肉组织和肝脏内。糖原为一种多糖，由葡萄糖组成，结构与支淀粉相似。肌肉中含糖原量为0.5~1.0%，肝脏含糖原量为5~6%。因为肌肉的量多，其含糖原量超过肝脏。一个正常状态的人，肌肉中含糖原量约250~350克，肝脏中约含100克。随身体代谢的需要，肝脏糖原能转变成葡萄糖进入到血液中去，这种转变是可逆的。肌肉中的糖原能经过代谢反应产生热能，但是不能再转变成葡萄糖进入血液中。

乳腺由血液中提取葡萄糖，合成乳糖存在于乳汁中。哺乳动物奶中含乳糖量在2.0~8.5%之间。牛奶含乳糖约5.0%，人奶含乳糖约6.0%。以奶中干物质计算，乳糖约占干物质的40%。经食用、消化后乳糖转变成葡萄糖和半乳糖。半乳糖在生长的幼儿身体中变成脑神经组织中的半乳糖甙。食用蔗糖，经消化后转变成葡萄糖和果糖。果糖和半乳糖在代谢过程中转变成葡萄糖。

人体只能利用淀粉获得热能，但不能利用纤维素，这是因为身体中不具有能水解纤维素的酶。牛羊能利用纤维素为食物，它们胃中的细菌分泌能水解纤维素的酶。有些昆

虫，如白蚁，也能利用纤维素为食物。

蔗糖存在于各种植物汁中，范围很广，但含量一般不高。甘蔗（含蔗糖10~15%）和甜菜（含蔗糖15~20%）中含量高，工业上用为制糖的原料。全世界蔗糖的产量现在约达九千万吨，不仅为工业上生产最多的碳水化合物，也是工业上生产数量最多的有机化合物。

农作物的籽粒中（如玉米、麦、米、高粱等），根中（如甘薯、木薯等）和块茎中（如马铃薯）含有淀粉，含量高的约达干物质的80%。绿豆、豌豆、蚕豆等也含有淀粉。这些含高量淀粉的农作物为主要的食粮，也是工业上制造淀粉的原料。

动物分泌物中有的含有糖，如蜂蜜。蜂蜜中的糖为葡萄糖和果糖，二者的量约相等，蜂蜜具有温和的甜味和特殊的风味，为人类最早开始食用的甜味料，远在制糖工业发展之前，约有3000年的历史。若干种树木分泌糖汁，如糖槭树，糖棕树和桦树的汁中含有蔗糖，工业上也利用为制糖的原料。许多种树胶是树木分泌的多糖。

各种水果和蔬菜中含有糖，为量也不少。例如，新鲜的菠萝含糖约达12%，新鲜的胡萝卜约7%。柑汁中干物质的约90%是糖。葡萄汁的浓度约19%，其中干物质的约97%为糖，计葡萄糖约36%，果糖约41%，蔗糖约12%，麦芽糖约8%。葡萄糖存在于葡萄中，最先也是由葡萄提制出来，故得葡萄糖之名。果糖的名称也是因为它广泛地存在于水果汁中而得来。植物汁中含糖，常常是许多种，甚至含量很少的情况下也是如此。例如，马铃薯的主要碳水化合物成分为淀粉，含单糖和低聚糖的量很少，在0.02~0.03%之间，但是种类却不少，有蔗糖、麦芽糖、葡萄糖、果糖、甘露糖和木糖等。

许多种糖的衍生物，如糖甙，脱氧糖，氨基糖，糖醛酸，核酸等广泛存在于人体、动物和植物体中，具有重要的生化作用。

糖存在于自然界中，有游离和化合状态二种。例如，葡萄糖广泛存在于许多果汁、植物汁中，以游离状态存在。但是它又是许多低聚糖和多糖的重要组成部分，如蔗糖和乳糖。纤维素和淀粉都是由葡萄糖组成，也可以说是化合状态存在的葡萄糖。纤维素是存在于自然界中最多的碳水化合物，约占陆地植物和水生植物干重量的四分之三。据估计，纤维素存在量超过其他碳水化合物的总和。游离状态和化合状态的葡萄糖合并计算，它是存在于自然界中范围最广，为量最多的碳水化合物。

单糖有D-和L-二种异构体，但常是只有一种异构体存在于自然界中。例如，只有D-葡萄糖存在，没有L-葡萄糖，只有D-果糖存在，没有L-果糖，只有D-木糖存在，没有L-木糖，只有D-甘露糖存在，没有L-甘露糖。但是，D-和L-阿拉伯和D-和L-半乳糖二种异构体在自然中都有存在。自然界存在的单糖在表1-1中用*号表示。

表 1-2

碳水化合物存在情况简表

I 单 糖	
D-甘油糖	碳水化合物代谢的中间产物
D-核糖	化合；细胞核的核酸中
D-阿拉伯糖	化合；在糖甙、杆菌中

续表

L-阿拉伯糖	化合：在树胶、半纤维素、果胶、糖甙，和细菌多糖中
D-木糖	化合：在半纤维素、糖甙，树胶中
D-葡萄糖	游离：在果汁、植物汁、蜂蜜、血液中。化合：在低聚糖、多糖、糖甙中
D-半乳糖	化合：在乳糖、棉子糖、半纤维素、树胶、果胶、糖甙中
L-半乳糖	化合：在琼脂、树胶中
D-果糖	游离：在果汁、蜂蜜、植物汁中。化合：在蔗糖、棉子糖、菊糖中
2 低 聚 糖	
蔗糖	游离：植物汁，如在甘蔗、甜菜中
α 、 α -海藻糖	游离：海藻，霉菌中
乳糖	游离：乳汁中
蜜二糖	化合：棉子糖中
纤维二糖	化合：纤维素中
麦芽糖	化合：淀粉、糖原中
异麦芽糖	化合：支淀粉、糖原中
龙胆二糖	化合：糖甙中
龙胆糖	游离：龙胆核中
棉子糖	游离：棉籽、甜菜汁中
潘糖	化合：支淀粉、糖原中
松三糖	游离：在若干树干的汁中，如落叶松、枫树和蜂蜜中
3 多 糖	
纤维素	各种植物体中
淀粉	植物籽粒、根、块茎中
糖原	肝脏、肌肉组织及许多霉菌中
半纤维素	各种植物体中
甲壳质	甲壳动物壳中
菊糖	菊芋中
果胶质	各种植物体中
树胶	若干种林木中

农作物、树木和其他植物每年合成大量的各种碳水化合物，实际的产量无法计算，不同的估计出入也很大，有的估计高达每年五千万吨。这是人类最丰富的有机资源。农作物是每年种植，树木是每年生长，碳水化合物的来源是每年更生，取之不尽，用之不竭，属于无限的资源，并且随科学技术的发展产量不断增加。例如，各种农作物的单位面积产量因新品种和新技术的采用而不断提高，现代林业的生产趋向农业化，有计划地种植，有计划地砍伐，还要施肥、大大提高产量。这种资源是任何国家和地区都有、不受地区的限制。与矿产资源比较，这些都是重要的特点。矿产是有限的资源，不

会生长，无论储存量多大，总是越用越少，最后总会用完。矿产资源的地区性很大，有的国家或地区有丰富的矿产，有的却很少或根本没有。

碳水化合物是人民生活，吃、穿、用的来源。许多种碳水化合物的加工和利用已发展成很大的工业，如粮食、食品、淀粉、甘蔗糖、甜菜糖、淀粉糖、发酵、造纸、纺织、人造纤维、纤维素塑料等，这些工业的产品都是人民生活所必需的物质。

碳水化合物是重要的能源。通过光合作用植物每年储存的太阳热能，估计约相当于世界每年消耗能量的十倍。虽然本世纪以来，煤、石油和天然气矿产燃料成为主要能源，但在农村，特别是在发展国家中的农村，仍普遍用农作物茎秆废料和木柴为烧饭和取暖的燃料。据估计，全世界消耗热能的六分之一来自植物。被砍伐的树木，不成材的枝叉和加工产生的碎木、锯末等约占原树木重量之半，主要用为燃料。农作物和木柴的燃烧发热量，以干基计，与优质煤相等，这种来自植物的热能被称为生物能，以区别于来自煤、石油、天然气的矿物能。近几年来由于石油价格的高涨，供应来源困难，许多国家更重视生物能源的开发。巴西于1975年制定国家酒精计划，大力发展用甘蔗中的蔗糖、木薯和甘薯中的淀粉生产酒精，与汽油混合开汽车。酒精能以任何比例与汽油混合，用为动力燃料。酒精混入量在20%或以下，适用于一般汽油汽车，酒精混入量更高时，汽油发动机需要做些更改。巴西已开始生产完全用酒精开动的汽车。该国汽油消耗量约80%靠进口，计划发展酒精生产，到1990年达到能源自给，种植甘蔗和木薯占用土地面积约为该国面积的2%。巴西发展生物能源的成功经验，引起若干其他国家的重视，也在发展。美国在大力发展玉米生产酒精，用为动力燃料。酒精是良好的汽车燃料，它的抗爆燃性能好，相当于高级汽油，无须添加防爆剂四乙铅。酒精燃烧较完全，排出的废气中含一氧化碳、碳氢和氮氧等有害气体的量少，对大气的污染少，为清淨的燃料。纤维素的水解转变成葡萄糖，再发酵制酒精的科研工作，近年来取得很大进展，利用农业、林业、工业和日常生活的种种纤维素废料生产动力酒精大有发展前途。利用农业废物发酵沼气，为含甲烷的可燃气体，供给农村取暖、烧饭、发电，若干国家在大力发展。

碳水化合物是化工材料的重要来源，纤维素、糖和淀粉的多种衍生物早已应用于生产纤维、塑料、薄膜、表面活性剂和化工药品等。近年来又有许多新的发展，有些产品的性质比来自石油或天然气碳氢化合物的同类产品还好。由碳水化合物发酵能生产许多种化工产品，再经化学反应能制造更多的有用产品。例如，酒精脱水成乙烯，为最重要的塑料单体，聚合成聚乙烯塑料，或转变成氯乙烯，生产聚氯乙烯塑料。由酒精又可转变成乙醛、丙酮、丁二烯和其他化合物，再经化学反应能生成100多种化工产品。现时由碳氢化合物生产的化工产品，几乎都能利用碳水化合物为原料生产。

世界人口增长快，同时生活水平不断提高，对于生活吃、穿、用必需品的要求也不断提高。如何增产和更有效、合理地利用丰富的碳水化合物资源以满足生存需要的食品、纤维、燃料、化工材料等是摆在人类面前的重大任务。

第二章 自然界存在的单糖

自然界存在的已知的单糖碳链长度在3~9个碳原子之间,在C₁或C₂碳原子上有醛基或酮基,其余各碳原子有一个羟基。本章介绍这类具有正常碳链的醛糖和酮糖。糖的羟基被氢原子或氨基取代,成为脱氧糖和氨基糖,若干这类糖存在于自然界中。支链和含有二个羰基的糖,在自然界也有存在。这一类的糖以后在有关章节中提及。

自然界中的单糖分化合和游离二种状态,以前者的量最多,也最广泛,如低聚糖和多糖都是单糖组成。糖甙是糖与非糖物质组成。存在于植物中的游离糖,在色谱分离和检定技术发展以前只发现二种醛糖(D-葡萄糖和L-阿拉伯糖)和四种酮糖(D-果糖、L-山梨糖、D-甘露-己酮糖、景天庚酮糖)。后来发现三种化合状态普遍存在的醛糖(D-木糖、D-半乳糖、和D-甘露糖),也有微量的游离状态存在于植物体中,另外还发现其他12种游离存在的糖(己糖到壬糖)。动物体中也存在有游离糖,D-葡萄糖存在于血液、淋巴和其他身体液中。新生婴儿的血液中含有D-果糖。人尿中含有微量的几种戊糖和己糖。糖尿病人的尿中含有较高量的D-葡萄糖,一种病人的尿中含有L-木酮糖。

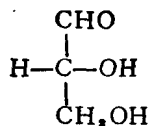
提取自然界存在单糖的较好方法是水解均多糖,如由淀粉制葡萄糖。若多糖是杂多糖,由二种或二种以上的单糖组成,水解成单糖后,需要用适当的方法分离。糖的性质稳定性较差,在提制和精制过程中需要注意,避免引起糖的分解或结构转变。重要的精制方法是制成结晶状态,绝大部分已知的糖都能制成结晶,操作无困难。

检定糖的常用方法为与已知的糖对比红外线光谱或核磁共振光谱,或对比色谱分离的移动情况,还需要测定结晶的熔点、旋光度,并制成适当的衍生物,测定其熔点和比旋光度,与已知数据对比。

已知存在于自然界中的各种单糖简要地介绍如下。

一、丙 糖

1. D-甘油醛



D-甘油醛又名D-甘油糖,但一般不用甘油糖之名。D-甘油醛的3-磷酸酯为细胞代谢和有关生化反应的中间体。浆状物, $[\alpha]_D^{20} = +8.7$ (水)。

2 二羟基丙酮