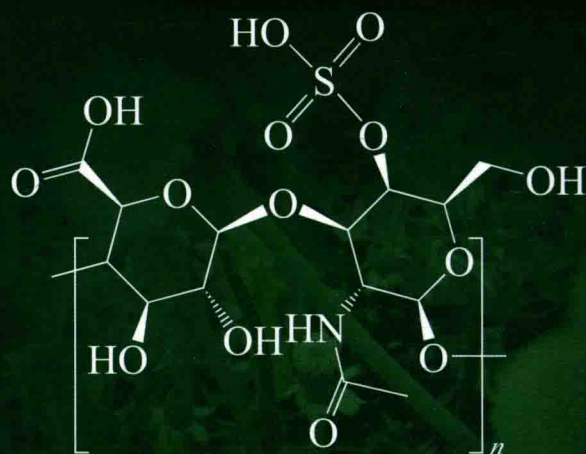


中药多糖提取分离鉴定技术及应用

张宇 著



**ZHONGYAO
DUOTANG TIQU
FENLI JIANDING JISHU
JI YINGYONG**

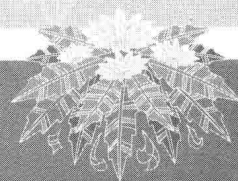


化学工业出版社

中药多糖提取分离鉴定技术 及应用

张宇 著

ZHONGYAO
DUOTANG TIQU
FENLI JIANDING JISHU
JI YINGYONG



化学工业出版社

北京

《中药多糖提取分离鉴定技术及应用》共分为 10 章,第 1~4 章概述多糖在提取、分离、纯化、鉴定等方面的通用方法与技术,第 5~10 章分别叙述黄芪多糖、甘草多糖、刺五加多糖、糖槭多糖、蒲公英多糖及桦褐孔菌多糖 6 种中药多糖的提取、分离、鉴定技术及其活性测试实验。

本书以作者多年的研究成果为基础,分专题形式撰写,不仅有详细的实验方法,还有缜密的结果分析与讨论,更具系统性和逻辑性。区别于其他多糖著作以药理活性为主,本书更侧重提取、分离、纯化、鉴定等实验技术,在撰写上更加详实具体,可操作性强。

《中药多糖提取分离鉴定技术及应用》对从事多糖研究或对中药多糖有浓厚兴趣的教学、科研、临床工作者,对新药研究及保健食品开发人员具有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

中药多糖提取分离鉴定技术及应用/张宇著. —北京:化学工业出版社, 2016.10

ISBN 978-7-122-27994-1

I. ①中… II. ①张… III. ①中药鉴定学 IV. ①R282.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 212036 号

责任编辑:褚红喜 宋林青
责任校对:王素芹

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 380 千字 2016 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

近年来,人们越来越多地认识到中药多糖与免疫调节、抗肿瘤、抗病毒、抗辐射、抗感染、微生态调节、降血糖、降血脂、延缓衰老、抗氧化等多种生理活性有着密切关系,有的中药多糖已在临床上用于肿瘤、肝炎、心血管疾病的辅助治疗。随着糖化学与糖生物学的不断深入,中药多糖的生物学功能逐渐被发现,并逐步突破糖类成药的关键技术,多糖在医疗上的价值越来越重要。因此,有专家预言“21世纪必将是多糖生命科学的时代,正如同20世纪是蛋白质和基因的世纪”。

多糖是一类结构十分复杂的生物大分子化合物,其结构研究已成为多糖类新药研发的关键问题和瓶颈问题。由于多糖的分子结构不明确,且多糖的药效物质基础不清楚,所以就无法进行多糖类药物的质量控制研究,因此多糖的提取分离、纯度测定与结构分析技术对多糖的研究至关重要。

本书针对中药多糖研究的实际问题,系统地阐述了多糖的结构特征、理化性质、提取分离和结构研究的实验技术,并结合本人近几年的研究实践,以黄芪多糖、甘草多糖、刺五加多糖、糖槭多糖、蒲公英多糖和桦褐孔菌多糖6个专题形式阐述了中药多糖提取、分离、鉴定、药理实验的实用技术。本书中提取方法涉及溶剂分步提取、脱蛋白、脱色素实验技术以及闪式提取新技术;分离技术涉及膜分离、透析、阴阳离子交换树脂色谱以及葡聚糖凝胶色谱等实验技术;结构研究方法涉及化学方法、化学-色谱-光谱法、光谱法、扫描电镜形态学观察法、原子力显微镜结构分析法。每个专题包括仪器、试剂和材料,实验方法,结果与讨论,小结4个部分,更具系统性、逻辑性和实用性。本书更侧重于实验技术,在撰写上更加翔实具体,可操作性强,对从事多糖研究的教学科研人员、临床工作者、新药研究及保健食品开发人员具有重要参考价值。

本书在写作过程中,参考借鉴了有关专家和学者的学术观点,6个专题的实验数据均出自佳木斯大学黑龙江省高校生物药制剂重点实验室。本书出版得到了佳木斯大学药学省级重点学科资助,在此表示诚挚的谢意。

虽然作者进行了认真审校,但疏漏或不当之处在所难免,诚请读者提出宝贵意见和建议。

作者

2016年7月

目录

第 1 章 多糖概述

1.1 多糖的基本概念	002
1.2 多糖的分类与结构	002
1.2.1 植物多糖	002
1.2.2 动物多糖	005
1.3 多糖的理化性质	008
1.3.1 物理性质	008
1.3.2 水解反应	008
1.3.3 鉴别反应	009
1.3.4 羟基反应	009
1.3.5 硼酸络合反应	010
参考文献	011

第 2 章 多糖的提取分离技术

2.1 多糖提取技术	012
2.1.1 水提取法	012
2.1.2 碱提取法	012
2.1.3 酸提取法	013
2.1.4 酶催化提取法	013
2.1.5 超声辅助提取法	013
2.1.6 微波辅助提取法	013
2.2 多糖脱蛋白技术	013
2.2.1 Sevag 法	013
2.2.2 酶解法	014
2.2.3 三氯乙酸法	014
2.2.4 三氟三氯乙烷法	014
2.2.5 串联阴阳离子树脂法	014
2.3 多糖脱色素技术	015
2.3.1 活性炭脱色方法	015
2.3.2 双氧水脱色方法	015
2.3.3 吸附树脂脱色方法	015
2.4 多糖分离技术	015
2.4.1 分级沉淀法	015
2.4.2 盐析法	016
2.4.3 膜分离法	016
2.4.4 离子交换柱色谱法	016

2.4.5 凝胶柱色谱法	017
2.5 多糖的含量测定方法	017
2.5.1 苯酚-硫酸法	017
2.5.2 蒽酮-硫酸法	018
2.5.3 地衣酚-盐酸法	018
参考文献	018

第 3 章 多糖的结构研究技术

3.1 均一多糖检测与分子量测定技术	021
3.1.1 渗透压法	021
3.1.2 超速离心法	022
3.1.3 高效凝胶渗透色谱法	022
3.2 多糖的一级结构研究方法	022
3.2.1 化学分析法	022
3.2.2 光谱分析法	024
3.2.3 生物学方法	025
3.3 多糖形貌测定技术	025
3.3.1 扫描电镜测定技术	025
3.3.2 原子力显微镜测定技术	025
参考文献	025

第 4 章 中药多糖的生物活性

4.1 抗肿瘤活性	027
4.2 免疫调节活性	028
4.3 抗病毒活性	028
4.4 抗感染活性	028
4.5 抗氧化活性	028
4.6 微生态调节作用	029
4.6.1 对菌群调节及血液内毒素的影响	029
4.6.2 调节肠道免疫活性	029
4.7 降血糖作用	029
4.8 抗老年痴呆作用	029
参考文献	029

第 5 章 黄芪多糖的提取分离鉴定、生物活性及体内代谢研究

5.1 黄芪多糖的提取分离方法研究	032
5.1.1 仪器、试剂与材料	032
5.1.2 黄芪多糖的提取分离方法	033
5.1.3 结果与讨论	035
5.1.4 小结	039
5.2 黄芪多糖的结构鉴定技术	039
5.2.1 仪器、试剂与材料	039

5.2.2 黄芪多糖结构鉴定的方法	041
5.2.3 结果与讨论	043
5.2.4 小结	056
5.3 黄芪多糖生物活性研究	057
5.3.1 仪器、试剂与材料	057
5.3.2 黄芪多糖生物活性研究的方法	058
5.3.3 结果与讨论	060
5.3.4 小结	064
5.4 黄芪多糖体内分析方法的建立及其药代动力学研究	065
5.4.1 仪器、试剂与材料	065
5.4.2 黄芪多糖体内分析及其药代动力学研究的方法	066
5.4.3 结果与讨论	071
5.4.4 小结	093
结语	095
参考文献	095

第 6 章 甘草多糖的提取分离及其对肠道菌群的影响

6.1 甘草多糖提取分离方法研究	098
6.1.1 仪器、试剂与材料	098
6.1.2 甘草多糖提取分离方法	099
6.1.3 结果与讨论	102
6.1.4 小结	107
6.2 甘草多糖对肠道菌群的影响	108
6.2.1 仪器、试剂与材料	108
6.2.2 甘草多糖对肠道菌群影响的研究方法	108
6.2.3 结果与讨论	109
6.2.4 小结	111
结语	111
参考文献	111

第 7 章 刺五加多糖提取分离鉴定及体外抗氧化作用研究

7.1 刺五加多糖的提取方法研究	114
7.1.1 仪器、试剂与材料	114
7.1.2 刺五加多糖的提取方法	115
7.1.3 结果与讨论	118
7.1.4 小结	127
7.2 刺五加多糖分离纯化与结构鉴定	128
7.2.1 仪器、试剂与材料	128
7.2.2 刺五加多糖分离纯化与结构鉴定的方法	129
7.2.3 结果与讨论	131
7.2.4 小结	135
7.3 刺五加均一多糖的体外抗氧化活性研究	136
7.3.1 仪器、试剂与材料	136

7.3.2 刺五加均一多糖的体外抗氧化活性研究方法	136
7.3.3 结果与讨论	137
7.3.4 小结	138
结语	139
参考文献	139

第 8 章 糖槭多糖提取分离鉴定技术及生物活性

8.1 糖槭多糖提取分离方法研究	141
8.1.1 仪器、试剂与材料	141
8.1.2 糖槭多糖提取分离方法	142
8.1.3 结果与讨论	144
8.1.4 小结	145
8.2 糖槭多糖结构鉴定技术	146
8.2.1 仪器、试剂与材料	146
8.2.2 糖槭多糖结构鉴定方法	147
8.2.3 结果与讨论	150
8.2.4 小结	158
8.3 糖槭多糖生物活性研究	158
8.3.1 仪器、试剂与材料	158
8.3.2 糖槭多糖生物活性研究方法	159
8.3.3 结果与讨论	162
8.3.4 小结	165
结语	166
参考文献	166

第 9 章 蒲公英多糖结构及活性研究

9.1 蒲公英多糖的提取与分离	167
9.1.1 仪器、试剂与材料	167
9.1.2 蒲公英多糖的提取与分离方法	168
9.1.3 结果与讨论	170
9.1.4 小结	172
9.2 蒲公英多糖活性研究	173
9.2.1 仪器、试剂与材料	173
9.2.2 蒲公英多糖活性研究方法	173
9.2.3 结果与讨论	175
9.2.4 小结	178
9.3 蒲公英多糖的纯化及结构解析	178
9.3.1 仪器、试剂与材料	178
9.3.2 蒲公英多糖的纯化及结构解析方法	179
9.3.3 结果与讨论	182
9.3.4 小结	187
结语	188
参考文献	189
附图	190

第10章 桦褐孔菌多糖提取分离鉴定技术及生物活性

10.1 桦褐孔菌多糖的提取	193
10.1.1 仪器、试剂与材料	193
10.1.2 桦褐孔菌多糖的提取方法	193
10.1.3 结果与讨论	196
10.1.4 小结	201
10.2 桦褐孔菌多糖的纯化与分离	201
10.2.1 仪器、试剂与材料	201
10.2.2 桦褐孔菌多糖的纯化与分离方法	202
10.2.3 结果与讨论	203
10.2.4 小结	208
10.3 桦褐孔菌多糖降糖成分筛选	208
10.3.1 仪器、试剂与材料	208
10.3.2 桦褐孔菌多糖降糖成分的筛选方法	209
10.3.3 结果与讨论	210
10.3.4 小结	213
10.4 桦褐孔菌多糖的结构鉴定	214
10.4.1 仪器、试剂与材料	214
10.4.2 桦褐孔菌多糖的结构鉴定方法	215
10.4.3 结果与讨论	217
10.4.4 小结	219
10.5 桦褐孔菌多糖的抗氧化活性的研究	219
10.5.1 仪器、试剂与材料	219
10.5.2 桦褐孔菌多糖的抗氧化活性研究方法	220
10.5.3 结果与讨论	221
10.5.4 小结	222
10.6 桦褐孔菌多糖的体外抑菌作用研究	223
10.6.1 仪器、试剂与材料	223
10.6.2 桦褐孔菌多糖的体外抑菌作用研究方法	223
10.6.3 结果与讨论	224
10.6.4 小结	225
10.7 桦褐孔菌多糖对免疫功能调节作用的研究	225
10.7.1 仪器、试剂与材料	225
10.7.2 桦褐孔菌多糖对免疫功能调节作用的研究方法	226
10.7.3 结果与讨论	227
10.7.4 小结	229
结语	229
参考文献	230

第1章

多糖概述

多糖 (polysaccharide) 又称多聚糖, 是由 10 个以上单糖通过糖苷键连接而成的天然高分子化合物。多糖在自然界广泛分布于高等植物、动物、微生物、地衣和海藻等中, 是植物、动物、微生物和海洋生物细胞壁或细胞膜上构成生命活动的四大基本物质之一^[1,2], 是自然界含量最丰富的生物聚合物, 如淀粉、纤维素、果胶、壳聚糖、肝糖原等均为多糖类化合物。

人们对多糖的初始研究可追溯到 1936 年 Shear 对多糖抗肿瘤活性的发现^[3], 而多糖作为药物始于 1943 年, 但到了 20 世纪 60 年代, 人们对多糖才有了更深刻的认识。随着对生物多糖不断深入的研究, 多糖正逐渐成为当今国内外新药开发的重要方向之一^[4]。继蛋白质和遗传基因研究取得举世公认的成果后, 在生命科学的另一领域——“活性多糖”的分离、纯化、分子结构确定以及量效关系的控制等方面的研究也取得了重大突破。华裔科学家高益槐教授 1998 年 3 月在新西兰从灵芝中成功提取三维立体螺旋状活性多糖, 一举震惊世界^[5]。2001 年, 美国科学家利兰·哈特韦尔和英国科学家蒂莫西·亨特、保罗·纳斯因发现了与调控细胞周期机制有关的关键性物质活性多糖和蛋白而获得诺贝尔医学奖。2002 年 10 月, 诺贝尔医学奖再次授予了分析控制细胞再生的活性多糖和蛋白的作用机理的研究, 从而开创了同一领域研究连续两年获同一诺贝尔奖项的先例, 由此也引发了世界医药界对活性多糖的研究热潮^[6]。

中药活性多糖是指从中药中提取分离的具有某种生理活性的极性高分子碳水化合物, 如灵芝多糖、枸杞多糖、香菇多糖、黄芪多糖、甘草多糖、刺五加多糖、木耳多糖、海带多糖、松花粉多糖、虫草多糖、木瓜多糖、苦瓜多糖、蒲公英多糖等。中药多糖广泛存在于植物和微生物细胞壁中, 毒性小、安全性高、功能多样, 具有非常重要与特殊的生理活性, 具有双向调节人体生理机能的功能, 广泛应用于医药及功能食品的开发^[7]。随着糖化学与糖生物学研究的不断深入, 中药多糖的生物学功能陆续被发现, 并逐步突破糖类成药的关键技术, 以糖类为基础的药物研究亦有了长足的发展, 如人参多糖、灵芝多糖、海参多糖等。多糖类药物具有免疫调节、抗肿瘤、抗炎、抗病毒、抗氧化、抗凝血、降血糖、降血脂、抗衰老性痴呆等独特的生物活性^[8~11], 并且在促进蛋白质和核酸的生物合成、调节细胞的生长与衰老、控制细胞分裂和分化等方面发挥独特的作用^[12]。21 世纪, 医学模式将从治疗型向

预防型转变,人类崇尚回归自然,国际上掀起了对天然食物中活性多糖的研究热潮。因此,有专家预言:“21世纪必将是多糖生命科学的时代,正如同20世纪是蛋白质和基因的世纪。”

1.1 多糖的基本概念

多糖亦称多聚糖,是10个以上单糖残基以糖苷键相连而成的高聚体碳水化合物,多糖一般含有成百上千个单糖单位,可用通式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示。不同类型的多糖所含的单糖种类、聚合程度、糖苷键的性质、链的构象等均有可能不同。

多糖有均多糖和杂多糖之分。由相同的单糖组成的多糖称其为均多糖;由两种或两种以上不同单糖分子组成的多糖称其为杂多糖。例如淀粉和纤维素均由葡萄糖一种单糖聚合而成,是均多糖,由于都是由葡萄糖组成,又称葡聚糖。酵母葡聚糖是酵母细胞壁中提取得到的 β -(1 $\rightarrow$ 3)-D-葡聚糖;均由果糖聚合而成的多糖称为果聚糖;阿拉伯胶是由戊糖和半乳糖等两种以上单糖聚合而成,是杂多糖^[13]。

多糖不是一种纯粹的化学物质,而是聚合程度不同的物质的混合物。其分子量范围很宽,从几千到几万、几十万、几百万,甚至几千万,由于多糖的分子量大小的差异性,故其纯度不同于一般化合物。多糖的纯度用“均一多糖”的概念来表示,即代表某一多糖的相似链长的平均分布,均一多糖即为一定分子量范围的均一组分。

1.2 多糖的分类与结构

多糖根据其来源可分为植物多糖、动物多糖、菌多糖等;根据其组成单糖的种类可分为均多糖(均一性多糖)和杂多糖(不均一性多糖);根据其酸碱性可分为中性多糖、酸性多糖和碱性多糖。

多糖结构是非常复杂的,主要涉及以下问题。

① 单糖组成及比例问题。多糖可由一种单糖构成,也可由不同单糖构成,如D-葡萄糖、L-鼠李糖、D-核糖、L-阿拉伯糖、D-半乳糖、D-甘露糖、L-木糖等五碳糖和六碳糖,还有去氧糖、糖醛酸、氨基糖等,不同的多糖其各单糖的构成比是不同的。

② 单糖的连接位点和苷键的类型问题。单糖的连接位点可以是-1,4-、-1,6-、-1,2-、-1,3-连接,可以是 α -苷键或 β -苷键。

③ 循环结构单元及聚合度问题。均一多糖的结构具有一定的规律性,研究多糖结构必须找到循环结构单元及分子量范围。

④ 立体结构问题。多糖结构研究是非常复杂的,涉及一级、二级、三级和四级结构。

目前,多糖类新药的申报出现日渐增多的趋势,因此,探讨多糖类新药的药学研究评价十分必要。但多糖类药物结构极其复杂,药学研究评价尚有一定的难度,这已成为多糖成药的关键问题和瓶颈问题。因为成分不明,无法进行定性定量分析、无法进行质量标准的制订、无法进行稳定性考察、无法进行药代动力学分析。下面就代表性多糖的结构进行简述。

1.2.1 植物多糖

1.2.1.1 淀粉

淀粉(starch)是由葡萄糖分子聚合而成的一种均多糖。淀粉可分为直链淀粉和支链淀

粉。前者称作糖淀粉；后者称作胶淀粉。直链淀粉遇碘呈蓝色，支链淀粉遇碘呈紫红色。直链淀粉与碘显色的现象不是直链淀粉与碘发生了化学反应，而是碘分子钻入到直链淀粉螺旋中央空穴，通过范德华力的相互作用，直链淀粉和碘形成蓝黑色络合物所致。淀粉是植物体中贮存的养分，主要贮存在种子和块茎中，如红薯、马铃薯、豆类、谷类、藕和荸荠等。淀粉除食用外，在工业上用于制取葡萄糖、麦芽糖、糊精、酒精等，也用于纺织品的上浆、纸张的上胶、药物制剂的压片等。

(1) 直链淀粉

直链淀粉的结构是 α -D-吡喃葡萄糖以 α -(1 $\rightarrow$ 4)-苷键依次相连的葡萄糖聚合物（图 1-1）。葡萄糖残基数目一般为 300~350，高的可达 1000，分子量从 150000 到 600000。三维结构为长而紧密的螺旋管状结构。这种紧实的结构是与其贮藏功能相适应的。

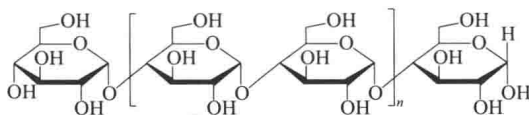


图 1-1 直链淀粉的结构

(2) 支链淀粉

支链淀粉的结构是 α -D-吡喃葡萄糖以 α -(1 $\rightarrow$ 4)-苷键连接成一直链，在此直链上又可通过 α -(1 $\rightarrow$ 6)-苷键形成侧链，在侧链上又可出现另一个分支侧链（图 1-2）。每隔 20~25 个葡萄糖残基就有一个分支。支链淀粉一般由 1000~300000 个 α -D-葡萄糖单位组成，相对分子量为 100 万，有些可高达 600 万。因此支链淀粉的结构为高支化聚合物，不能形成螺旋管状结构，其结构更加复杂。

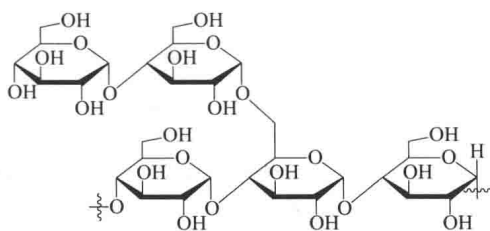


图 1-2 支链淀粉的结构

1.2.1.2 纤维素

纤维素 (cellulose) 是由 β -D-葡萄糖分子以 β -(1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键相连而成直链的大分子均多糖（图 1-3）。葡萄糖聚合度一般为 3000~5000，在天然纤维素中可高达 10000 左右；再生纤维素的聚合度通常为 200~800。

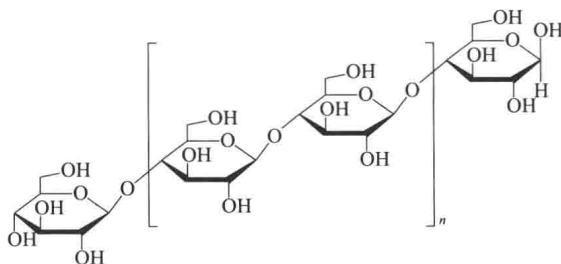


图 1-3 纤维素的结构

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖，占植物界碳含量的 50% 以上。棉花中纤维素含量接近 100%，为天然的最纯纤维素来源。木材中纤维素占 40%~50%。

纤维素是植物细胞壁的主要成分，通常与半纤维素、果胶和木质素结合在一起，其结合方式和程度对植物源食品的质地影响很大。由于人体消化道内不存在纤维素酶，纤维素不被人体消化吸收，但有促进肠道蠕动，利于粪便排出等功能，它在保障人类健康、延长生命方面有着重要作用。因此，纤维素被称为第七种营养素。人类膳食中的纤维素主要存在于蔬菜和粗加工的谷类中，具有平衡餐后血糖、预防冠心病、辅助降压、预防消化道癌症、治疗便秘和肥胖等功能。

1.2.1.3 果聚糖

果聚糖 (fructosan) 是由 β -D-呋喃果糖聚合而生成的多糖的总称。果糖残基数目一般为 7~35，少数为 90~260。果聚糖分 3 种类型：①菊糖型，果糖残基以 β -(2→1)-糖苷键连接而成的线形分子；②左聚糖型，果糖残基以 β -(2→6)-糖苷键连接而成的线形分子；③混合型。

果聚糖是由果糖组成的线型或分支型的多聚体，广泛存在于温带、亚温带草本及禾本植物中。果聚糖具有多种生理功能和生物活性。例如干旱等逆境条件下释放可溶性果糖，可调节细胞渗透压，是参与植物抵抗渗透胁迫的重要物质之一；果聚糖可用于肾清除率的测定。

1.2.1.4 半纤维素

半纤维素 (hemicellulose) 指在植物细胞壁中与纤维素共生、可溶于碱溶液，但遇酸后较纤维素易于水解的那部分植物多糖。半纤维素是由几种不同类型的单糖构成的异质多聚体，一种植物往往含有几种由两或三种糖基构成的半纤维素，其化学结构各不相同。

构成半纤维素的糖基主要有 D-木糖基、D-甘露糖基、D-葡萄糖基、D-半乳糖基、L-阿拉伯糖基、4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸基、D-半乳糖醛酸基和 D-葡萄糖醛酸基等，还有少量的 L-鼠李糖、L-岩藻糖等。半纤维素主要分为三类，即聚木糖类、聚葡萄糖甘露糖类和聚半乳糖葡萄糖甘露糖类。

1.2.1.5 树胶

树胶 (gum) 来自植物和微生物的一切能在水中生成溶液或黏稠分散体的多糖和多糖衍生物。树胶原指植物受伤后或被菌类侵袭后分泌的胶黏液干涸而成的半透明块状物质，后来扩展到许多从陆生和海生植物中用水浸提出来的多糖。随着工业的发展，又扩大到许多本来在水中不能分散的多糖 (纤维素、淀粉等) 经加工而能溶 (或分散) 于水的多糖衍生物。

树胶的范围还在继续扩大。按其来源可分为：①植物分泌物，如阿拉伯胶、桃胶等；②种子胶，如瓜尔胶、角豆豆胶等；③海藻胶，如琼胶、褐藻胶等；④制备树胶，如生物合成树胶、纤维素衍生物等。

树胶的水分散体通常具有悬浮、分散、乳化胶黏或黏稠以及凝胶等特性，常用作凝固剂、胶黏剂、润滑剂或成膜物质。

1.2.1.6 黏液质

黏液质 (mucilage) 是植物果实、种子、根、茎和海藻中存在的一类与树胶结构相似的多糖类物质 (黏多糖)，多存于植物薄壁组织的黏液细胞内，是植物细胞的正常产物。干燥的黏液质为白色粉末，有强烈的吸湿性，在水中能迅速膨胀，溶解形成黏稠的胶浆，不溶于有机溶剂。黏液质在医药上常用作润滑剂、混悬剂及辅助乳化剂。

1.2.1.7 黏胶质

黏胶质 (pectic substance) 又称果胶质，为高等植物细胞间质的构成物质，如果胶。果胶 (pectin) 是由 D-半乳糖醛酸 α -(1→4)-苷键连接而成的直链多糖聚合物 (图 1-4)，含有

几百个至上千个脱水半乳糖醛酸残基，残留的羧基以游离酸的形式存在或形成相应的铵盐、钾盐、钠盐或钙盐。其平均相对分子质量为 50000~150000。

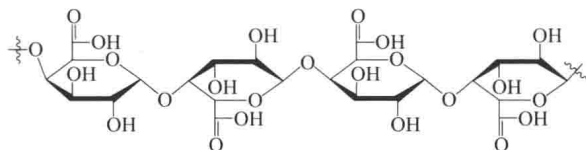


图 1-4 果胶

天然果胶类物质以原果胶、果胶、果胶酸的形态广泛存在于植物的果实、根、茎、叶中，是细胞壁的一种组成成分，它们伴随纤维素而存在，构成相邻细胞中间层粘结物，使植物组织细胞紧紧粘结在一起。果胶为白色或带黄色或浅灰色、浅棕色的粗粉至细粉，几无臭，口感黏滑。可溶于 20 倍水，形成乳白色黏稠状胶态溶液，呈弱酸性，耐热性强。果胶能形成具有弹性的凝胶。不同的蔬菜或水果口感有所区别，主要是由它们含有的果胶含量以及所含果胶分子的差异决定的。柑橘、柠檬、柚子等果皮中约含 30% 果胶，是果胶的最丰富来源。

按果胶的组成可有同质多糖和杂多糖两种类型：同质多糖型果胶，如 D-半乳聚糖、L-阿拉伯聚糖和 D-半乳糖醛酸聚糖等；杂糖果胶最常见，是由半乳糖醛酸聚糖、半乳聚糖和阿拉伯聚糖以不同比例组成，通常称为果胶酸。不同来源的果胶，其比例也各有差异。部分甲酯化的果胶酸称为果胶酯酸。

根据我国《食品添加剂食用卫生标准》，果胶可用于制造果冻、果酱、果汁粉等，高脂果胶主要用于酸性的果冻、果酱、凝胶软糖、糖果馅心以及乳酸菌饮料等，低脂果胶主要用于一般的或低酸味的果冻、果酱、凝胶软糖、冷冻甜点、色拉调味酱、冰淇淋、酸奶等。果胶可防止糕点硬化，改进干酪质量。

1.2.2 动物多糖

1.2.2.1 糖原

糖原 (glycogen) 又称肝糖或糖元，是一种动物淀粉，是存在于动物肝脏和肌肉中的一种多糖。当葡萄糖在动物血液中的含量较高时，它就结合成糖原贮存于肝脏中；当血液中的含量降低时，糖原就分解为葡萄糖而供给机体能量。

糖原的分子结构与支链淀粉相似，主要由 D-葡萄糖通过 α -(1 $\rightarrow$ 4)-苷键连接而成的糖链，并在此基础上通过 α -(1 $\rightarrow$ 6)-苷键连接产生支链 (图 1-5)。糖原分子中分支比支链淀粉更多，平均每间隔 12 个 α -(1 $\rightarrow$ 4)-苷键连接的葡萄糖就有一个分支点 (支链淀粉分子中平均间隔约为 20~25 个葡萄糖)。D-葡萄糖的聚合度 3000 以上，分子量范围从几百万至几千万。糖原遇碘呈红褐色。提纯的糖原为白色无定形颗粒，还原性极弱，易溶于水而产生乳白色胶体溶液，对碱耐受性比较强，在醇中溶解度小，在水溶液中加入高浓度乙醇可使糖原沉淀析出。

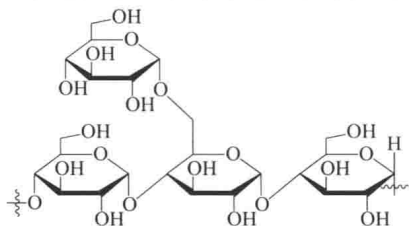


图 1-5 糖原

植物和动物中的淀粉酶均可以作用于糖原，产生麦芽糖和糊精。在活细胞内，糖原的降解是从非还原性末端开始，逐个切下葡萄糖基，生成 D-葡萄糖-1-磷酸，再经苷键水解等途径进一步分解产生能量，并提供合成其他生物分子所需要的碳架。由于高度的分支状构造，使得糖原分子中约 8%~10% 葡萄糖处于可被利用的非还原末端，便于在需要时短时间内快速大量动用，不需要时快速恢复贮存。糖原的不正常代谢，表现为糖原蓄积症，其原因常是由于缺乏有关的酶。如葡萄糖-6-磷酸酶缺乏症，肝及肾含有较多量的糖原，临床症状为肝肿大、极度低血糖、高脂血、高尿酸血等。

1.2.2.2 甲壳素

甲壳素 (chitin) 又称甲壳质、几丁质，由 1000~3000 个 N-乙酰葡萄糖胺通过 β -(1 $\rightarrow$ 4)-苷键连接而成的聚合物，其分子量可达 100 万以上 (图 1-6)。甲壳素存在于昆虫、甲壳类动物外壳和一些真菌、酵母菌的细胞壁中。甲壳素呈白色无定形粉末，无臭、无味、无毒，其结构稳定类似于纤维素，不溶于水、稀酸、碱、乙醇或其他有机溶剂。

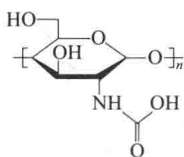


图 1-6 甲壳素

甲壳素具有抑制癌细胞转移、提高人体免疫力及护肝解毒作用。甲壳素能改善消化吸收机能、降低脂肪及胆固醇、降低血压、调节血脂等，可促进溃疡的愈合，并提高胰岛素利用率，有利于糖尿病的防治等。由于甲壳素具有多种独特功能，它被欧美科学家誉为和蛋白质、脂肪、糖类、维生素、矿物质同等重要的人体第六生命要素。

甲壳素广泛应用于医药、保健食品、农药、美容、工业等领域。在工业上可用于制造布料、衣物、染料、纸张和水处理等；在农业上可做杀虫剂、植物抗病毒剂；在化妆品方面可用于美容剂、毛发保护、保湿剂等；在医疗用品上可做隐形眼镜、人工皮肤、缝合线、人工透析膜和人工血管等。

1.2.2.3 肝素

肝素 (heparin) 是由 β -D-葡萄糖醛酸或 L-艾杜糖醛苷和氨基葡萄糖形成重复二糖单位 (A 和 B) 交替组成的黏多糖硫酸脂 (图 1-7)^[14]，其糖链上常接有丝氨酸或小分子肽，平均分子量为 15kDa，呈强酸性。

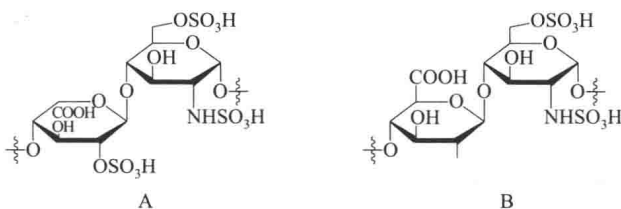


图 1-7 肝素的二糖单位

肝素是一种抗凝剂，在体内外都有抗凝血作用，因其首先从肝脏发现而得名。肝素也存在于肺、血管壁、肠黏膜等组织中，是动物体内一种天然抗凝血物质。其钠盐临床上主要用于血栓栓塞性疾病、心肌梗死、心血管手术、心脏导管检查、体外循环、血液透析等。随着

药理学及临床医学的进展,肝素的应用不断扩大。制剂分子量在 1200~40000,抗血栓与抗凝血活性与分子量大小有关。低分子量肝素的抗凝血活性高于普通肝素。

1.2.2.4 硫酸软骨素

硫酸软骨素(chondroitin sulfate)是共价连接在蛋白质上形成蛋白聚糖的一类糖胺聚糖(图 1-8)。硫酸软骨素有 A、B、C 等数种,其中硫酸软骨素 A 是软骨的主要成分,糖链由 D-葡萄糖醛酸 β -(1 $\rightarrow$ 3) 和 4-硫酸酯基乙酰 D-半乳糖胺 β -(1 $\rightarrow$ 4) 交替连接而成;当 C₆-OH 被硫酸酯化后则称软骨素 C;由 D-半乳糖胺和 L-伊杜糖醛酸组成双糖重复单位的聚合物则称软骨素 B,也称作硫酸皮肤素(dermatan sulfate)^[14]。

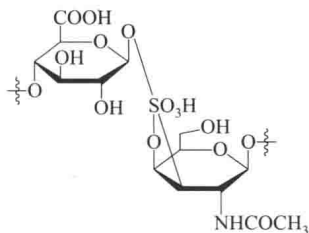


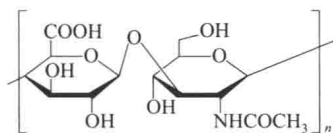
图 1-8 硫酸软骨素 A

硫酸软骨素是从动物组织中细胞外基质和细胞表面提取制备的酸性黏多糖类物质,为白色或类白色粉末,无臭,有引湿性。本品在水中易溶,其水溶液具黏稠性,加热不凝结。硫酸软骨素不溶于乙醇、丙酮和乙醚等有机溶剂中,其盐类对热较稳定,受热达 80℃ 亦不被破坏。硫酸软骨素水溶液,遇较高温或酸降解,脱乙酰基或降解成单糖或分子量较小的多糖。

全球最大的硫酸软骨素原料生产国是中国,最大的消费国是美国。在医学上主要应用如下:①用于治疗关节疾病的药品,与氨基葡萄糖配合使用,具有止痛和促进软骨再生等功效,可从根本改善关节问题;②对角膜胶原纤维具有保护作用,能够促进基质中纤维的增长,改善血液循环,增强通透性,从而促进角膜创伤的愈合、渗出液的吸收以及炎症的消除;③具有抗凝和抗血栓作用,用于治疗冠心病、心绞痛、心肌缺氧、动脉粥样硬化及肝炎等症;④可作为保健品、食品中的添加剂,具有增强体质、抗病菌、抗衰老、美容等作用,改善听力和肌肤干燥,在体内可抑制小肠对脂质和葡萄糖的吸收以达到减肥作用。

1.2.2.5 透明质酸

透明质酸(hyaluronic acid)又称玻璃酸,是由 D-葡萄糖醛酸和 N-乙酰葡萄糖胺通过 β -(1 $\rightarrow$ 3)-糖苷键连接组成的双糖单位为重复单元,每个重复单元通过 β -(1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键相互连接而成,其分子量可达几百万。



透明质酸

透明质酸存在于眼球玻璃体、关节液、皮肤等组织中的一种酸性黏多糖,为白色无定形粉末。透明质酸以其独特的分子结构和理化性质在机体内显示出多种重要的生理功能,如润滑和撞击缓冲关节、阻止微生物入侵和毒物扩散、调节血管壁的通透性、调节蛋白质和电解

质扩散及运转、促进创伤愈合等。透明质酸还具有特殊的保水作用，是肌肤水嫩的重要基础物质。人类皮肤成熟和老化过程也随着透明质酸的含量而变化，透明质酸可使皮肤柔嫩、光滑、去皱、增加弹性、防止衰老，在保湿的同时又是良好的透皮吸收促进剂。

1.3 多糖的理化性质

1.3.1 物理性质

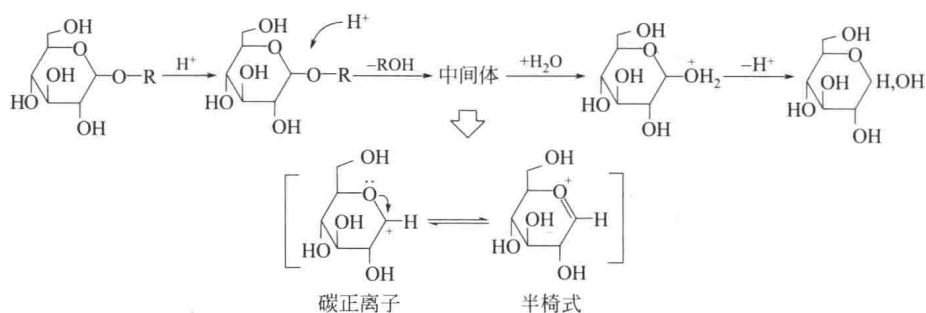
多糖一般为白色或淡黄色粉末，无甜味，随着糖的聚合度增高，甜味减小，具有引湿性。多糖可溶于热水，一般难溶于冷水、不溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、三氯乙烷、石油醚、乙醚、苯等有机溶剂。小分子多糖极性大，水溶性好，可溶于低浓度乙醇，随聚合度增高，水溶性下降。在水中不能形成真溶液，只能形成胶体。多糖具有旋光性。

1.3.2 水解反应

多糖的水解反应有酸催化水解、乙酰解、酶催化水解等。

1.3.2.1 酸催化水解反应

单糖与单糖之间连接的化学键称作苷键。苷键属于缩醛结构，易被稀酸催化水解。水解反应过程是苷键原子先质子化，然后断键生成碳正离子或半椅型的中间体，在水中先溶剂化再脱去氢离子而形成糖^[15]。反应式如下：



酸催化水解反应的规律如下。

① 苷原子不同，酸水解的难易不同。酸催化水解由易到难的顺序为：N-苷键>O-苷键>S-苷键>C-苷键。由于N原子上有孤电子对，碱性最强，易接受质子，所以最易水解，相比之下，C-苷键最难水解。

② 呋喃糖苷较吡喃糖苷易水解，水解速率是吡喃糖苷的50~100倍。因五元呋喃环的平面性使各取代基处在重叠位置，形成水解中间体可使张力减小，故有利于水解。

③ 酮糖较醛糖易水解。酮糖多为呋喃结构，而且酮糖端基碳原子上有一 CH_2OH 大基团取代，水解反应可使张力减小。

④ 在吡喃糖苷中，吡喃环 C_5 上取代基越大越难水解，水解速率为：五碳糖>甲基五碳糖>六碳糖>七碳糖； C_5 上有一 COOH 取代时，最难水解，因诱导使苷原子电子密度降低。

⑤ 氨基取代的糖较 —OH 糖难水解， —OH 糖又较去氧糖难水解，由易到难的顺序为：