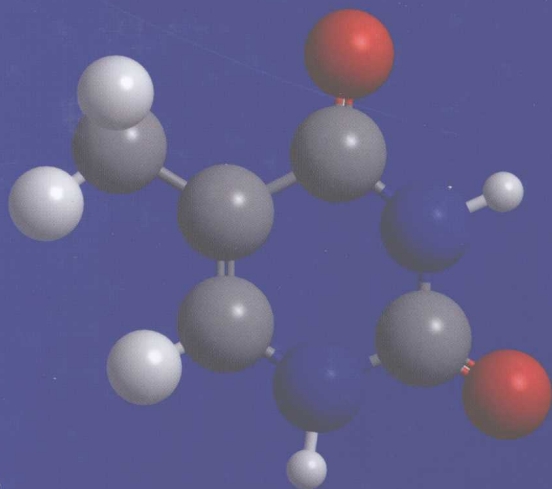
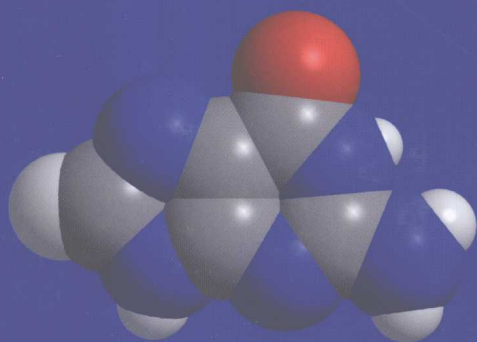


碳水化合物化学

Carbohydrate Chemistry

—— 原理与应用

金征宇 顾正彪 童群义 杨瑞金 等编著



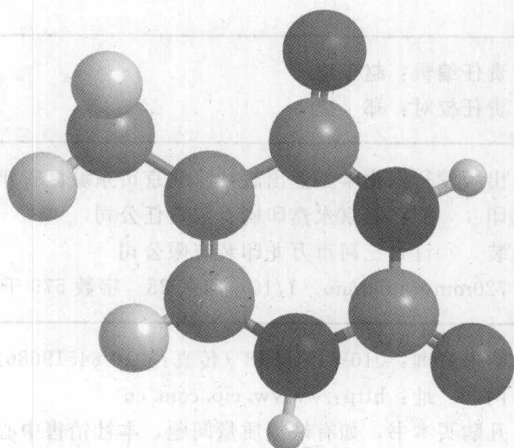
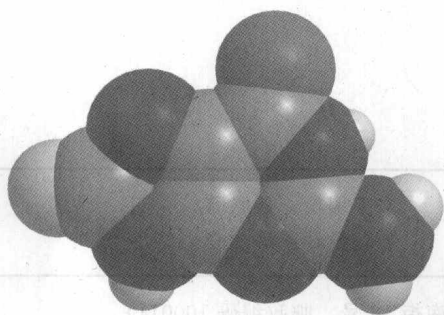
化学工业出版社

碳水化合物化学

Carbohydrate Chemistry

—— 原理与应用

金征宇 顾正彪 童群义 杨瑞金 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

碳水化合物化学——原理与应用/金征宇等编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 10
ISBN 978-7-122-01204-3

I. 碳… II. 金… III. 碳水化合物 IV. 0629.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 148519 号

责任编辑: 赵玉清
责任校对: 郑捷

文字编辑: 杨欣欣
装帧设计: 潘峰

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: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm. 1/16 印张 28 字数 579 千字 2008 年 1 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: 45.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2007—55 号

金征宇简历

金征宇，男，1960年5月出生，教授，博士生导师，全国优秀教师，江南大学副校长，中国粮油学会副理事长，中国食品学会常务理事。分别于1982年1月、1988年7月、1992年7月获工学学士、硕士、博士学位。先后在英国糖业技术研究中心、荷兰瓦赫宁根（Wageningen）大学、美国克莱姆森（Clemson）大学、美国堪萨斯州立大学（Kansas State University）等从事博士后以及访问教授研究工作。长期从事食品科学与工程领域的研究和教学工作，在功能性碳水化合物、食品加工高新技术和食品安全等领域成果显著。先后主持和承担包括国家自然科学基金重点项目及面上项目、国家863计划、国家科技支撑计划等在内的国家级和省部级项目16项。为江南大学食品科学与工程国家一级重点学科带头人，兼任国务院学位委员会第五届食品科学与工程学科评议组成员，是国务院特殊津贴获得者。已在国内外学术刊物发表论文150多篇，其中被SCI收录50多篇，出版教材和科技专著6部。所主持的项目三次获得国家科技进步二等奖和国家优秀教学成果二等奖，并十多次获得省部级以上科技奖励，是“Food Chemistry”、《食品科学》、《中国粮油学报》等七种学术刊物的编委，《食品与生物技术学报》的主编。现任江苏省人大代表，民盟无锡市主委。

前言

当前碳水化合物研究受到前所未有的重视,无论在基础性的分子生物学、生物化学、细胞生物学、遗传学及合成化学领域,还是在应用性的医学、药理学、生理学、食品科学中,碳水化合物都是研究热点。

实际上,在碳水化合物科学发展的近 200 年历程中,人们的认识也经历了较大的变化。长期以来,由 Emil Fischer 等奠基,并由 Walter N. Haworth、Odd Hassel、Reeves 等许多科学家发展的碳水化合物研究主要集中于有机化学领域,对立体化学、有机合成技术及有机物构象理论的发展起到过积极作用,有关碳水化合物的研究获得过三次诺贝尔化学奖。

20 世纪 50 年代以来,以生物化学、分子生物学、细胞生物学、遗传学为代表的现代生命科学得到突飞猛进的发展。而当时的研究得到的结论是碳水化合物仅仅作为生命中的能量物质和结构物质而存在,蛋白质和核酸才是生命活动的核心物质。因此在一段时期内,碳水化合物的研究受到了冷落。

但随后越来越多的研究发现碳水化合物对生命活动具有深层次的影响,人们开始认识到碳水化合物是与蛋白质和核酸并列的基础生命物质。1988 年 Raymond Dwek 发表了题为“糖生物学”的综述,标志着糖生物学这一前沿领域的诞生。

碳水化合物与其他大分子如蛋白质、脂肪形成糖复合物,多分布于细胞外层,而糖链普遍存在于多细胞生物的外表面,传递细胞间生物信息,在细胞之间的相互作用、相互识别、相互制约中起着重要的作用。由于糖苷键的多样性,一种含有四个特定糖基的四糖在理论上可以有 35 560 种异构体,形成了糖链的多样性。因此,碳水化合物可以承载大量的生物信息,在生命活动中起到不可或缺的重要作用。经研究发现,碳水化合物决定人类血型,并且与免疫、癌症、疾病感染、细胞发育和分化有关。现代生命科学的研究重点逐渐转向多细胞生物的高层次生命现象的解释,碳水化合物作为生物体内细胞识别和调控过程的信息分子成为研究的焦点。于是糖组学应运而生,作为基因组学的后续和延伸,研究糖组及其功能,重点研究生命活动中糖与糖之间、糖与蛋白质之间、糖与核酸之间的联系和相互作用,其主要研究对象为糖链。糖组学的研究较基因组学、蛋白质组学复杂得多,主要分为三大部分:结构糖组学、功能糖组学以及生物信息学。糖链覆盖了生物体的所有细胞,不仅体现细胞的类型和状态,也参与了许多生物学行为,如细胞发育、分化、肿瘤转移、微生物感染、免疫反应等。毫无疑问,必须采用“基因组—蛋白质组—糖组”的整体观念,才有可能深入了解复杂的生命现象。

长期以来,碳水化合物,尤其是糖链的分析与合成技术远远落后于蛋白质和核酸。目前蛋白质和核酸的合成已经实现高效、快速和自动化,而碳水化合物的合成却仍然高度依赖于手工操作和工作经验。虽然可程序化设计的快速法合成正在迅速

发展,但合成效率与蛋白质和核酸的合成相比仍然有天壤之别。由于糖苷键的复杂性,糖链的分析技术同样远远落后于蛋白质和核酸,已经成为碳水化合物研究的瓶颈。碳水化合物占生物物质总量的四分之三,是数量最多的有机物。天然的及合成的碳水化合物超过了 36 万种,注定会拥有巨大的应用价值和发展潜力。

人类食用最多的食物是碳水化合物,许多种类的低聚糖和多糖具有免疫增强或调节、抗肿瘤、抗病毒、抗缺氧、抗衰老作用等生物活性,现已发现多糖的生物活性与多糖的一级结构和高级结构有规律性关系。碳水化合物应用于药物、化工原料、能源时,也都与碳水化合物的结构特性和化学性质密切相关。已有的碳水化合物方面的书籍种类可谓不少,主要的视角大多集中在生物化学、合成化学、分析技术和实验技术等方面。因此,在化学及生物化学理论基础之上,从以构效关系探讨碳水化合物化学应用角度着眼编写本书,有理论基础和实践应用的双重价值。

笔者从事碳水化合物教学和研究 20 多年,见证了碳水化合物科学从冷门学科发展成为很多领域中的热点。自 1992 年博士毕业后一直为本科生、硕士生、博士生、留学生教授了十多年的碳水化合物化学课程,对这一学科的研究兴致和心得亦逐步积淀。2003 年还在克莱姆森 (Clemson) 大学食品系以访问教授的身份为美国的本科生上过这一课程。有关碳水化合物化学的教学研究工作也是笔者两度获得国家教学成果二等奖的部分内容。

笔者所在的江南大学以食品科学与工程见长,拥有食品科学与工程一级国家重点学科和国家重点实验室。笔者的研究方向主要是食品中的碳水化合物及其功能与应用,重点集中在功能性低聚糖和多糖,生物技术、挤压技术对碳水化合物的改性,环糊精的超分子功能,化工淀粉和碳水化合物添加剂等。在国家十五科技攻关和国家十一五科技支撑计划、国家自然科学基金及其重点项目的支持下,上述研究方向都有所收获并培养了三十多名博士、硕士研究生。

笔者在多年前即有意在已有的教学和科研工作基础上编写一本有特色的碳水化合物书籍。承蒙化学工业出版社的厚爱和赵玉清编辑的大力支持使本书得以面世。这次邀请了三位教授合著,一位是从事低聚糖研究多年并在国内建有多条低聚木糖和低聚果糖生产线的杨瑞金教授编写低聚糖部分;一位是全国淀粉协会副理事长的顾正彪教授编写淀粉部分;还有一位是长期从事黄原胶、结冷胶、普鲁兰等多糖研究的童群义教授编写多糖部分。其他参与编写的作者包括徐学明教授、邓力博士、陈寒青博士、李学红博士和罗昌荣博士。

感谢食品学院的部分研究生参与本书的资料收集与编写工作,感谢江苏雨润集团、江苏牧羊集团和江苏正昌集团对本书编写工作的支持。感谢陈寒青博士和赵建伟博士在本书校对编排整理中付出的辛勤劳动,感谢一切为本书编辑出版作出贡献的人们。

谨以此书献给所有热爱碳水化合物事业的同仁们。

金征宇

2007 年 7 月 7 日于江南大学

目 录

第一章 概论	1
第一节 碳水化合物的概念、天然存在及其作用	1
一、碳水化合物的概念	1
二、碳水化合物的天然存在	2
三、碳水化合物的作用	3
第二节 碳水化合物化学和生物学性质的分子基础	7
一、碳水化合物化学和生物学性质的分子基础——单糖的化学结构	7
二、由单糖自身羰基与羟基共同形成的性质——环状结构与异构化	7
三、单糖之间苷羟基与羟基反应的特性——糖苷键与碳水化合物的多样性	8
四、单糖手性碳原子形成的性质——立体异构	9
五、单糖氧环上各单键旋转形成的性质——单糖的构象	10
六、单糖中醛基和酮基形成的性质——羰基的氧化还原及成脎反应	11
七、单糖中羟基形成的性质——羟基的取代、成酯、成醚、氧化及脱氧 反应	12
八、由糖苷键与单糖之间的分子间力形成的性质——多糖的结构	12
第三节 碳水化合物的命名	15
一、碳水化合物的系统命名	15
二、单糖和低聚糖的系统命名	16
三、低聚糖和多糖的简化命名系统	17
第四节 碳水化合物的研究	18
一、碳水化合物研究的历史	18
二、现代碳水化合物研究及其研究进展	20
三、碳水化合物研究方法	26
参考文献	28
第二章 单糖及其衍生物	30
第一节 单糖	30
一、单糖分类及其化学结构	30
二、单糖的构型、构象与环形结构	32
三、单糖的反应与合成	35
第二节 糖醇	42
一、天然存在的糖醇	42
二、糖醇的性质与生理功能	43

三、环糖醇	45
四、糖醇的制备与应用	49
第三节 糖苷	55
一、天然糖苷	55
二、糖苷的生源作用及生理功能	63
三、C-糖苷	65
四、氨基糖苷	67
五、糖苷酶	68
第四节 单糖衍生物	70
一、糖酸	70
二、糖脂	73
三、糖胺	75
四、脱水糖和脱氧糖	77
参考文献	79
 第三章 低聚糖	80
第一节 低聚糖化学	80
一、糖苷与糖苷键	80
二、化学合成低聚糖	81
三、酶法制备低聚糖	86
第二节 天然存在的低聚糖	90
一、天然二糖	90
二、天然三糖	95
三、天然四糖	96
第三节 低聚糖发展概况	98
第四节 低聚果糖	101
一、低聚果糖的生理功能	101
二、低聚果糖的制备	104
三、低聚果糖产品	111
四、低聚果糖的性能及其在食品中的应用	111
第五节 低聚木糖	114
一、低聚木糖的理化性质和生理学特性	115
二、低聚木糖的制备	117
三、低聚木糖在食品中的应用	122
参考文献	123
 第四章 环糊精	126
第一节 环糊精的性质	126

一、环糊精的分类	126
二、环糊精的结构与化学性质	126
三、环糊精的物理性质	130
四、环糊精的生物学性质	132
五、修饰环糊精	135
第二节 环糊精的制备与应用	142
一、环糊精的生物制备	142
二、超分子体系中的环糊精	150
三、固体包合物的形态与表征	156
四、环糊精及其生成酶的应用	166
第三节 分支环糊精	176
一、环糊精的发展	176
二、分支环糊精的分类与制备	177
三、分支环糊精的特性与应用	182
参考文献	184
第五章 多糖	186
第一节 天然多糖及其生化研究方法	186
一、多糖的分类	186
二、多糖的色谱法和电泳法研究	192
三、糖链结构分析方法	198
第二节 动物多糖	205
一、糖原	205
二、糖蛋白	207
三、糖胺聚糖	210
四、壳聚糖	212
第三节 植物中的非淀粉多糖	229
一、纤维素	229
二、果胶	238
三、半纤维素	243
四、树胶和黏胶	247
第四节 藻类多糖	252
一、琼脂	253
二、角叉胶	258
三、海藻酸	265
四、地衣多糖	273
第五节 微生物多糖	275
一、黄原胶	276

二、凝结多糖	281
三、右旋糖酐	285
四、普鲁兰多糖	288
五、真菌多糖	292
参考文献	299

第六章 淀粉

第一节 淀粉化学	306
一、淀粉的结构	306
二、淀粉的糊化与回生	316
三、淀粉糊的特性	321
四、淀粉的化学性质与反应	321
第二节 变性淀粉	322
一、基本概念	322
二、糊精	326
三、预糊化淀粉	328
四、酸解淀粉	330
五、氧化淀粉	332
六、双醛淀粉	334
七、酯化淀粉	335
八、醚化淀粉	339
九、交联淀粉	343
十、接枝共聚淀粉	345
十一、其他（脂肪替代物、多孔淀粉、酶阻淀粉）	347
第三节 淀粉的生物转化	348
一、淀粉酶与淀粉糖	348
二、淀粉的发酵产物	364
参考文献	374

第七章 食品中的碳水化合物

第一节 碳水化合物的营养	376
一、食品中的碳水化合物	376
二、碳水化合物的营养	378
三、关于碳水化合物的几个营养学问题	379
四、碳水化合物的功能性	381
第二节 碳水化合物的代谢	391
一、碳水化合物的合成代谢及互变反应	391
二、碳水化合物的分解代谢	397

第三节 碳水化合物的安全性	402
一、碳水化合物与食品安全性	402
二、有毒糖苷	405
三、功能性碳水化合物的安全性	409
参考文献	415
附录	417
附录 1 碳水化合物的网络资源	417
附录 2 常用糖及糖复合物的缩写形式	423
附录 3 碳水化合物的各类数据库的名称、功能简要描述及网址	424
附录 4 有关糖信息的基因和蛋白质数据库的名称、功能简要描述及网址	426
附录 5 常用碳水化合物的碎片质量	426
缩略词	428
索引	431

第一章 概 论

第一节 碳水化合物的概念、天然存在及其作用

一、碳水化合物的概念

碳水化合物 (carbohydrates), 亦称糖类 (saccharide), 在化学组成上, 它们中的大多数仅由碳、氢和氧三种元素按化学式 $C_x \cdot (H_2O)_y$ 组成, 其中 $x > 3$ 。从组成上看, 好像是碳与水的化合物, 因此称为碳水化合物。但有些糖, 如鼠李糖 ($C_6H_{12}O_5$)、脱氧核糖 ($C_5H_{10}O_4$)、氨基糖等并不符合这一通式, 一些非糖物质, 如乳酸 ($C_3H_6O_3$)、醋酸 ($C_2H_4O_2$)、甲醛 (CH_2O) 等虽符合这一通式, 但不是碳水化合物, 因此碳水化合物的名称并不确切。1927 年, 国际化学名词重审委员会曾建议用“糖质” (glucide) 一词来代替碳水化合物, 但由于碳水化合物一词表达了绝大多数这类化合物中的化学组成特征, 沿用已久, 因此目前仍然被广泛使用。

按照 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)-IUBMB(国际生物化学与分子生物学联盟) 生物化学命名联合委员会 (JCBN) 的定义, 碳水化合物包括: 单糖、低聚糖和多糖, 由单糖的羰基还原产生的衍生物 (糖醇), 由单糖的一个或多个端基被氧化产生的羧酸, 羟基被氢原子、氨基、巯基或者其他杂原子取代形成的取代物, 以及以上这些物质的复合物 (注意: 环糖醇通常不认为是碳水化合物)。而糖 (sugar) 一般情况下是指单糖和聚合度较低的低聚糖。值得注意的是, 化学文摘 (CAS, Chemical Abstracts Service) 列举的物质中约有 3%, 即超过 360 000 种, 是采用碳水化合物命名法命名的, 属于碳水化合物范畴, 说明碳水化合物种类非常多。

在大多数中文文献中, 单糖通常被定义为三个及三个以上碳原子的多羟基醛 $H-(CHOH)_n-CHO$ 和多羟基酮 $H-(CHOH)_n-CO-(CHOH)_m$ 。而 JCBN 认为, 单糖 (monosaccharide) 是指相对于低聚糖和多糖的单一单位, 并且没有结合配糖体或者相同单位 (unit), 包括醛糖、二醛糖、醛酮糖、酮糖和二酮糖, 以及脱氧糖、氨基糖和它们的衍生物, 这些衍生物的母体化合物都具有羰基。一般文献中的单糖被 JCBN 命名为原单糖 (parent monosaccharide)。

低聚糖 (oligosaccharide) 是由单糖单位通过糖苷键连接形成的复合物。按照其聚合度分为二糖、三糖、四糖、五糖、六糖等。实际上 JCBN 并没有界定低聚糖的聚合度范围, 而是认为低聚糖具有与聚合物 (polymer) 相反的结构特征, 聚合物一般都是非均质混合物、并且具有不确定的聚合度。当单糖的连接键为非糖苷键

时, 这种复合物称为低聚糖类似物 (oligosaccharide analogues)。

多糖 (polysaccharide) 是指由大量的单糖残基通过糖苷键连接组成的大分子。聚糖 (glycan) 通常也被称为多糖, 但是其含义与多糖有所不同, 它除了表示由大量单糖组成的大分子外, 还包括糖复合物, 如糖蛋白, 甚至当糖链很短时也可以称为聚糖。另一个类似的词 polyglycose 也不是 polysaccharide 的同义词, 也是指葡萄糖残基组成的复合物, 但并不要求必须由糖苷键连接。

二、碳水化合物的天然存在

碳水化合物是与蛋白质、脂肪并列的生物界三大基础物质之一, 并且在自然界含量最丰富, 占生物物质总量的 $3/4$ 。

自然界中的无机碳转变为生物体内有机碳的途径包括植物的叶绿素光合作用、细菌的光合作用以及细菌的化能合成作用。地球上的植物每年通过光合作用合成的碳水化合物, 以葡萄糖计, 达到 4 500 亿吨, 占有绝对优势。光合作用形成了生物的主要能量来源, 也是人类的食物、能源和工业有机原料的重要来源。在植物体中, 碳水化合物通常占干重的 $50\% \sim 90\%$, 植物的重要组成物质——纤维素是自然界中含量最多的碳水化合物。而碳水化合物在动物体内含量并不高, 仅占到人和动物的器官组织干重的 2% 以下。但碳水化合物却是动物体生命活动的重要能量来源, 起到不可或缺的作用。微生物体含糖量约占菌体干重的 $10\% \sim 30\%$ 。

1962 年美国化学协会和英国化学协会在命名碳水化合物时, 将碳水化合物按照其聚合度分为单糖 (monosaccharide)、低聚糖 (oligosaccharide) 和多糖 (polysaccharide) 三大类, 它们是碳水化合物的主体和核心。

低聚糖和多糖是按聚合度 20 作为分界线进行分类的, 这些非衍生碳水化合物在自然界中存在的多寡与它们的聚合度有一定关系, 见表 1-1。

表 1-1 碳水化合物的聚合度及其在自然界中的存在

分 类	聚合度 DP ^①	以常量及游离形式存在的种类
单糖	1	2 ^②
低聚糖	2~5	较多
	5~15	少量
	15~20	罕见
多糖	20~25	罕见
	25~75	少量
	200~3000	大量

① DP——degree of polymerization.

② 为 D-葡萄糖和 D-果糖, 自然界还存在其他以微量形式存在的游离单糖。

天然的单糖是指从自然界不同生物材料中检出并确认其存在的单糖, 不包括人工合成的产物。天然单糖广泛地分布在自然界, 存在于植物、动物、微生物中。一部分理论上的单糖并不存在于自然界, 如 D-阿洛糖、D-太洛糖、D-山梨糖、D-阿

洛酮糖、L-果糖等，仅由人工合成获得。在自然界分布最广的单糖是六碳糖（己糖），如葡萄糖、果糖、甘露糖和半乳糖，其次是五碳糖（戊糖），如木糖（xylose）、核糖（ribose）、脱氧核糖（deoxyribose）。一些单糖衍生物在自然界中不存在或存在很少，但由于它们具有重要的应用价值，而被人们通过人工发酵或化学合成制备，如木糖醇、山梨糖醇、葡萄糖有机酸酯等。

目前已经发现了数百种有 2~10 个单糖残基的低聚糖，其中以双糖种类最多，其次是三糖。低聚糖广泛存在于自然界，在植物、微生物和动物中都普遍存在。实际上大多数低聚糖是由葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖、N-乙酰-D-葡萄糖等少数几种单糖组成，而由于糖苷键的不同形成了性质各不相同、种类繁多的低聚糖。低聚糖在植物中分布最为广泛，如蔗糖，大多是光合作用的次级产物。

多糖约占天然碳水化合物的 90% 以上，是自然界存在最多的有机物。自然界中的大多数碳水化合物来源于植物的光合作用，在卡尔文循环中吸收大气中的二氧化碳进入 D-果糖-6-磷酸，由此生成单糖，以及相应衍生物和寡糖。它们通常以蔗糖的形式，被运送到植物的各个器官，进一步合成结构多糖，如纤维素、半纤维素和果胶，以及贮存多糖，如淀粉、果聚糖和甘露聚糖。低等植物的贮存多糖主要是 D-葡聚糖，也有果聚糖和木聚糖。在动物中也有具有贮存能量功能的贮存多糖，如糖原；还有作为构成生物的胶体结构的多糖，如甲壳素构成动物胶体结构和真菌细胞壁、纤维素构成植物结构、硫酸软骨素构成动物软骨。多糖也广泛存在于微生物中，起到贮存能量、构成细胞结构等功能。

三、碳水化合物的作用

1. 碳水化合物的生物学意义

在生物界的能量循环和物质循环中，绿色植物通过光合作用获得了生物体赖以生存的能量，并将大气中的二氧化碳引入生物体成为机体的组成成分，且为异养生物（如人、动物和一些微生物）提供了能源和碳源。碳水化合物在生物体内经过一系列的分解作用后释放出能量，供生命活动之需，在分解过程中形成的某些中间产物又可以作为合成蛋白质和脂肪的原料。因此碳水化合物是生物体能量代谢的基础物质。

碳水化合物还是生物体的主要构成材料，以纤维素、半纤维素、甲壳素、黏多糖等形式广泛存在于所有动物、植物和微生物中。植物中约 50% 的碳以纤维素的形式存在，在自然界的有机物中所占比例最大。甲壳素存在于甲壳类动物的甲壳和真菌细胞壁中，自然界中每年生成的甲壳素约有 100 亿吨。

为保证能源和碳源供应的稳定可靠，生物体中常常存在有大量的贮存型碳水化合物，如淀粉为植物的贮存型多糖，糖原为动物体贮存型多糖。

碳水化合物不仅仅是生物体的结构物质和能量物质，20 世纪 50 年代后，随着对糖和糖复合物研究的不断深入，发现碳水化合物可与蛋白质、脂类以共价键结合形成肽聚糖（或糖蛋白）或糖脂，在细胞之间及生物大分子之间起到相互识别作用，具有复杂的生物学功能。因此碳水化合物还具有生物信息传递功能，深入地参与机体免疫、细胞分化、衰老、胚胎发育等生理过程。目前相关研究已成为碳水化

合物研究的主要前沿之一，同时也是分子生物学的主要前沿之一。

2. 碳水化合物的功能性

很多碳水化合物具有保健功能，如功能性多糖、功能性低聚糖、功能性糖醇、功能性糖苷等。功能性碳水化合物包括了功能性食品所有类型：人体机理调节型（膳食纤维）、延年益寿型（部分功能性多糖）、减肥型（抗性淀粉）、辅助治疗型（抗肿瘤多糖）、其他营养型（膳食纤维）。

一部分碳水化合物不为口腔、胃、小肠中内源酶所消化，而在大肠内成为微生物营养源，产生大量有益菌群，使大肠内 pH 降低，从而抑制沙门菌与大肠杆菌等病原菌的增殖，从而改善肠道微生态，排出有毒物质，降低胆固醇，促进粪便的排泄，有清肠防癌、预防心血管疾病、提高人体免疫力的作用。相当一部分碳水化合物具有这种功能，被称为膳食纤维，包括：可食纤维，如大豆膳食纤维、米糠半纤维素等；大部分低聚糖，如低聚果糖、大豆低聚糖；一部分糖醇，如乳糖醇、赤藓糖醇、木糖醇；一部分多糖，如菊粉、瓜尔豆胶等。

多糖的功能性是碳水化合物功能性的另一个重点。人们在多糖中发现了各种保健功能，包括免疫增强或调节作用，降血糖作用，抗肿瘤作用，抗感染、抗病毒作用，抗缺氧、抗损伤作用，抗衰老作用等。并且发现多糖的生物活性与多糖的一级结构和高级结构有规律性关系，例如具有 1→3 糖苷键连接方式的多糖大多具有生物活性，部分 1→6 糖苷键连接的多糖也具有生物活性，而 1→2、1→4 等糖苷键连接的多糖很少具有活性。功能性多糖主要来源于真菌和植物，如来源于真菌的云芝多糖、香菇多糖、银耳多糖、灵芝多糖、灰树花多糖、茯苓多糖，以及来源于植物的植物多糖，如人参多糖、枸杞多糖、刺五加多糖、黄芪多糖、芦荟多糖、黄精多糖、茶多糖、银杏多糖等。

糖苷化合物在自然界分布广泛，其中很多具有生物活性。植物性药剂中的大部分是天然糖苷和人工合成糖苷，被称为糖药物，包括抗生素（如氨基糖苷抗生素）、抗凝血药物、抗炎药物等，在医药和临床上具有相当重要的地位。一部分具有生物活性的糖苷被允许作为食品成分，称为功能性糖苷，主要包括皂苷类和黄酮类。皂苷类功能性糖苷具有抗高血脂、抗氧化、抗肿瘤、抑制肝功能障碍、免疫增强、心脑血管缺血保护等多种生物学活性，如人参皂苷、大豆皂苷、山药皂苷、绞股蓝皂苷等。黄酮类化合物结构类似于雌激素，能够有效地预防骨质疏松，还具有抗衰老、抗癌、调解毛细血管的脆性与渗透性、改善微循环等作用。黄酮类化合物在自然界分布非常广泛，目前蜂胶、银杏、大豆、山楂、沙棘、荞麦、柑橘皮、茶叶中黄酮类化合物开发利用较多。

此外，抗坏血酸（维生素 C）作为一种酸性糖，作为重要的水溶性维生素，其生理功能为人们所熟知。糖醇类大多具有调节血糖和抗龋齿的作用，也是碳水化合物功能性的体现。

3. 作为药物的碳水化合物

人类使用碳水化合物作为药物已有很长的历史，早在 3500 年前，古埃及人就

已经开始使用强心苷。而具有悠久历史的传统中药,其中很多有效成分都是碳水化合物。目前人类使用的碳水化合物药物种类超过 500 个,已广泛应用于各类疾病的治疗。氨基糖苷类抗生素问世以来一直是临床上重要的抗感染药物,如链霉素、庆大霉素、新霉素、卡那霉素、妥布霉素等。近年来,随着糖生物学的发展,更多的碳水化合物药物被开发并应用于临床,如云芝多糖等具有抗癌作用的多糖已经拥有了巨大的市场。

多数以糖类为基础的药物的作用位点是在细胞表面,这类药物对整个细胞和机体的干扰,比进入细胞内的药物要小得多。研究资料表明,糖类药物是副作用相对较小的药物之一。它们不仅可以作为治疗疾病的药物,也可作为保健食品。这些以糖类为基础的药物,不仅可用于人类,而且还可以用作农药,相比较于传统的化学农药,以糖类为基础的生化农药对环境的污染更小。

糖类物质作为药物的主要功能有以下几个方面:

① 对免疫系统的影响 糖类物质能维持机体免疫系统的动态平衡,当机体免疫系统受损或功能低下时,多糖和寡糖能刺激各种免疫细胞成熟、分化和增殖,使机体免疫系统恢复平衡,免疫系统又能行使正常的监视、消灭外源性异物的功能,这些异物包括病原微生物、癌细胞、自身衰老死亡的细胞等。

② 多糖、寡糖药物降血糖的作用 有些种类的多糖是 β 受体激动剂,通过第二信使将信息传递到线粒体,使糖的氧化利用加速,导致血糖降低。糖类物质降血糖的另一个机理是由于糖类药物都极易溶于水,口服后在肠道内吸水膨胀占据肠道空间,并形成膜覆盖肠道,减缓食物的吸收速度,控制餐后血糖的飙升。德国拜耳集团研制开发的阿卡波糖是一种肠道 α -葡萄糖苷酶抑制剂,它抑制肠道 α -葡萄糖苷酶,阻断从食物中水解单糖,降低胰岛 α -葡萄糖苷酶的负担。

③ 抗辐射作用 动物实验证明:有些多糖能刺激造血干细胞、粒细胞-巨噬细胞集落和骨髓中造血细胞的产生,所以具有抗辐射升高白细胞的作用。

④ 抗病毒及抗菌作用 多糖具有抗艾滋病病毒(HIV)的作用。HIV-1 病毒对人体的侵袭首先是对辅助性淋巴细胞(即 CD4 细胞)的吸附。某些硫酸化的多糖能阻断 HIV 对 CD4 细胞的黏附,起到屏蔽效应。对幽门螺旋杆菌的抗菌作用与抗病毒机理相似,也是阻止幽门螺旋杆菌依附到胃肠道,防止了细菌的感染。

⑤ 抗类风湿性关节炎 缺乏 IgG 半乳糖型分子的人是类风湿性关节炎侵袭的对象,同样也包括肺结核、麻风病、节性回肠炎和类肉瘤的病人。美国 Greenwish 制药公司已开发出以糖类为基础的治疗类风湿性关节炎的药物,其中 WG-80126 在 1994 年就开始了 III 期临床试验,是具有免疫调节、抗增殖和抗炎特征的糖类药物。

⑥ 以糖类物质为基础的疫苗 寡糖与载体蛋白偶合所得的疫苗被验证是高度有效的。如 b 型流感嗜血杆菌(Hib)在幼儿中引起急性下呼吸道感染,致死率达 10%,60% 的患儿发展为细菌性脊髓灰质炎(病毒引起的脊髓灰质炎导致小儿麻痹),存活下来的儿童也往往带有终身残疾。在 20 世纪 90 年代,研究证明一种由 Hib 衍生的寡糖和蛋白载体偶合缀合物形式的疫苗——Hib 疫苗在发达国家已成为

计划免疫疫苗, Hib 感染的发病率下降 95%。有的癌症疫苗也是以糖为基础的疫苗, 这些疫苗是用癌细胞表面存在的寡糖免疫制成的。

中医中药的植物化学、药理学目前得到快速发展, 中草药中含有大量的水溶性物质, 其中很多成分都是多糖、寡糖和糖苷。随着生命科学的最新进展、研究成果、新技术应用到糖类药物研究与开发上, 可能创造出为人类健康作出贡献的新药, 同时也会给中药现代化开拓新方向、新领域、新技术。

4. 作为食品的碳水化合物

碳水化合物是人类的主要食品, 从摄入的碳水化合物中获取的能量占能量总摄入量的 50%~70%。长期以来, 人类大量食用、加工和贮藏天然碳水化合物食品。以碳水化合物为主的加工食品和食品原料种类繁多, 如蔗糖、葡萄糖、果葡糖浆、木糖醇、麦芽糖、碳水化合物亲水胶体、各种糖果、 β -环糊精等, 近年来还涌现出许多碳水化合物保健食品, 如功能性多糖、功能性低聚糖、功能性糖醇、功能性糖苷等。碳水化合物食品在食品工业中占有重要的地位。

淀粉广泛存在于植物的种子、块根和球茎中, 在很多食物原料中含量丰富, 如谷类 (70%~80%)、豆类 (30%~50%)、薯类 (10%~30%), 这类作物占人类农业生产的比例很大, 从而为人类提供了大量廉价的碳水化合物食品资源。这些原料一方面直接作为食物食用, 并且通常是人类的主食; 另一方面, 由化学法和发酵法加工成淀粉糖、变性淀粉、味精、啤酒等食品及食品原料。

大多数单糖、双糖和低聚糖, 其多羟基结构形成了甜味。对甜味的喜好是人类与生俱来的本能。天然碳水化合物, 如蔗糖、果糖、麦芽糖, 甜味纯正, 食用安全, 长期以来在食品调味中起到重要作用。有甜味的碳水化合物构成了食物中一大类——甜食的主体。由于社会经济的发展, 出现了营养过剩的人群, 患糖尿病人数大幅度增加, 导致具有调节血糖作用的糖醇类甜味剂大量生产与应用。

水溶性多糖由于拥有大量能够与水分子形成氢键的羟基, 因此具有改变和控制水分移动的能力, 分散在水中后形成亲水胶体。由于多糖的糖苷键的复杂性, 以及可能形成支链, 不同的多糖可以各种各样的形式分散在水中形成网状结构, 从而构成了碳水化合物亲水胶体丰富多样的流变学性质, 不仅构成了许多天然食物复杂多样的质构, 而且还在食品工业和其他工业中得到广泛应用。碳水化合物亲水胶体在食品工业上用于改善食品的质构, 保持水分, 赋予食品黏滑的口感, 在液体食品中产生乳化和悬浮的作用, 应用于饮料、糖果、果酱、罐头、果冻等食品的加工。目前食品增稠剂和胶凝剂的品种已达 40 多种, 大部分是植物胶质, 如果胶、卡拉胶、瓜尔豆胶、阿拉伯胶、魔芋葡聚甘露多糖; 也有一部分是微生物胶质, 如黄原胶; 以及动物胶质, 如甲壳素。为了获得理想的胶体性质, 还可通过对一些天然亲水胶体进行改性, 获得半合成亲水胶体, 如羧甲基纤维素、羟丙基淀粉等。

纤维素是生物界数量最多的一种有机化合物, 广泛存在于植物食品原料中, 由于不能被人体消化吸收, 曾一度被认为没有食用价值, 在食品加工中尽量减少