

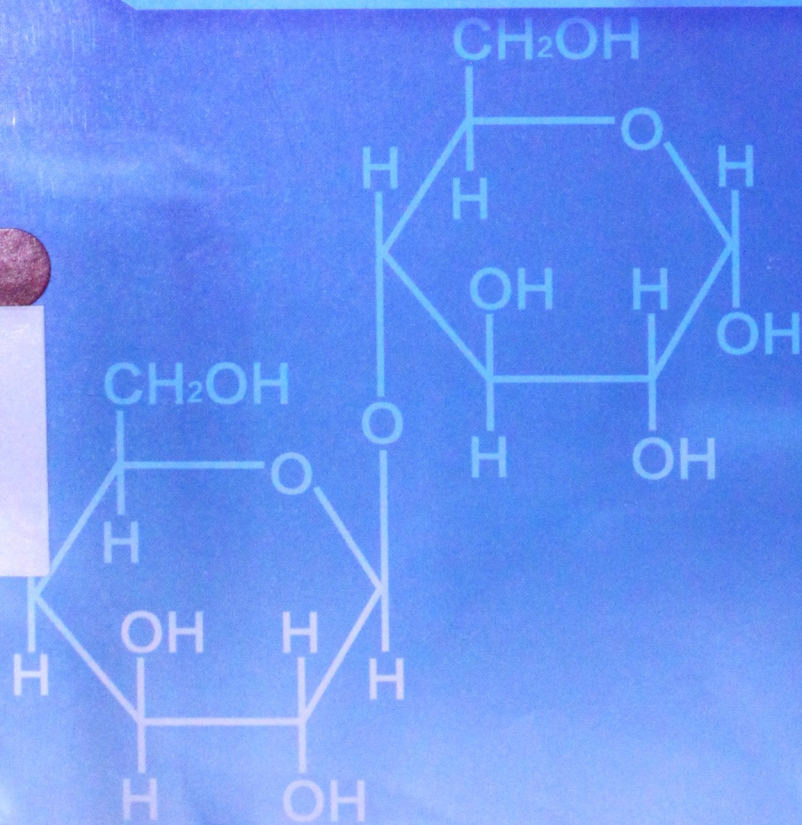
碳水化合物化学

第二版

主编 张力田 罗志刚

**Carbohydrate
Chemistry**

Second edition



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

014001204

0629.1

05-2

碳水化合物化学

(第二版)

主编 张力田 罗志刚



D629.1
05-2



北航

C1688989

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

碳水化合物化学/张力田, 罗志刚主编. —2 版.

—北京: 中国轻工业出版社, 2013. 7

ISBN 978-7-5019-9091-7

I. ①碳… II. ①张… ②罗… III. ①碳水化合物—
生物化学 IV. ①O629. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 282691 号

责任编辑: 伊双双 张 磊 责任终审: 唐是雯 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王超男 责任校对: 燕 杰 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市万龙印装有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2013 年 7 月第 2 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 30.75

字 数: 707 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-9091-7 定价: 65.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

081151K1X201ZBW

《碳水化合物化学》(第二版)

编写人员名单

主 编 张力田 罗志刚

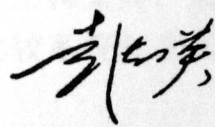
副 主 编 扶 雄 于淑娟 何小维 罗发兴

主 审 高群玉

碳水化合物化学属化学学科类的分支学科之一，碳水化合物与蛋白质、脂肪是组成生物体的三大物质成分。其中，碳水化合物在自然界的分布及其含量最为广泛和丰富。它不仅为生物体提供能源与机体组织成分，而且为人类社会发展提供重要的再生资源。碳水化合物已经在食品、纺织、医药、化工、生物燃料等行业中得到广泛应用。随着对碳水化合物化学研究的深入，碳水化合物资源的有效利用已得到发展，它已成为功能性配料、添加剂、新能源和新材料等，对国民经济的发展发挥巨大作用。

当今，现代科学技术的发展日新月异，碳水化合物的有效利用仍有较大的发展空间。目前，国内外的许多研究学者已把目光瞄准在碳水化合物关键性的研究领域，碳水化合物化学的发展方兴未艾。碳水化合物的研究不是孤立的，随着生物信息学、分子生物学的发展，研究人员已经能够从其生物细胞结构，其与蛋白质、核酸等大分子结构相互关系，进一步阐明碳水化合物的结构及其功能。现在已经能有效地建立基因文库，可以从各种微生物、植物和动物体内分离得到数万种碳水化合物生物利用相关酶的基因文库，为碳水化合物的生物转化及加工提供了科学的基础。此外，单糖衍生物及低聚糖的有效应用，变性淀粉的开发和其他功能性多糖的结构与功能关系等均已成为当今碳水化合物研究的热点课题。

本书作者为适应碳水化合物化学这一基础科学的研究和发展新形势，在前人的基础上，结合国内外有关学者对碳水化合物的研究成果，系统地撰写了《碳水化合物化学》一书。该书以单糖、低聚糖和多糖为主线，以其结构与功能为核心，重点介绍了单糖的构型、旋光性、环形构象以及多糖化合物的结构与功能关系，体现了该书的理论性、实用性和创新性，是一部具有较高编写水平的科技图书。可作为有关专业大专院校的本科生和研究生的教材或参考书，同时也可供相关企业工程技术人员和科研工作者阅读。



于华南理工大学

碳水化合物也称糖类，是多元羟基的醛、酮化合物以及它们的聚合物或衍生物。碳水化合物作为一种可再生的有机资源，广泛存在于自然界，是人们生活中吃、穿、用的主要来源之一。每年农作物、树木和其他植物能合成大量的碳水化合物，碳水化合物与核酸、蛋白质并称为三大生命物质。

然而，早期碳水化合物并没有像蛋白质和核酸那样成为研究的热点。直到最近研究发现碳水化合物能与蛋白质、脂肪形成糖复合物，如构成细胞膜的许多脂肪或蛋白质是以糖蛋白或糖酯类形式存在，而且低聚糖在细胞间信号传递中也起了重要的作用。另外，血型抗原也是血细胞膜表面上的糖。由于糖在 HIV 或其他致病源与血细胞结合过程中扮演了重要的角色，它成为免疫系统控制和癌症治疗的最重要线索之一。此外，一些高分子碳水化合物，特别是纤维素、淀粉、壳聚糖等，它们是取之不尽、用之不竭的可再生资源，不仅可作为燃料乙醇的原材料，而且将其改性处理后可制成各种功能性材料，在生物降解材料、纺织、造纸、食品、日用化工、医药、建筑、油田化学等工业领域发挥越来越重要的作用。碳水化合物越来越成为研究的热点。

目前，已有的碳水化合物书籍主要集中在合成化学、分析技术和实验技术方面，而从碳水化合物角度系统介绍其化学理论基础的书籍尚不多见。碳水化合物的研究是一个系统工程，读者只有全面掌握了基础知识，对碳水化合物的研究才能深入，才能达到成就创新型技术人才的目的。基于以上原因，编写了《碳水化合物化学》一书。本书以单糖、低聚糖和多糖为主要线索，内容涉及单糖化学、单糖衍生物、低聚糖化学、天然低聚糖、功能性低聚糖、多糖化学以及几种重要多糖的性质、制备及应用。由于单糖是基本组成单元，本书以此为切入点，着重介绍了单糖的构型、旋光性、环形结构、构象以及单糖的衍生物，采用大量实例，详细论述了糖及其衍生物的结构确定方法和过程，旨在深入透彻地解剖单糖的结构、化学反应过程及机理，不仅提高本书的理论水平，而且也提高了本书的创新性、通读性和实用性。全书理论与实践密切结合，内容全面、结构紧凑，阐述深入浅出，技术理论实用，有较强的针对性，可使读者容易从中获得比较系统和全面的专业知识，对推动本学科的发展，促进创新型人才的培养具有重要作用。

本书是在国家自然科学基金（21004023、31271889、31071564）、高等学校博士学科点专项科研基金（20070561078）、广东省省部产学研结合项目（2009B090300272）以及华南理工大学中央高校基本科研业务费项目（2009ZM0124）等课题研究成果的基础上完成的，在此对他们的资助表示感谢。同时感谢华南理工大学研究生重点课程建设在出版方面给予的支持。

承蒙我国著名的食品专家彭志英教授在百忙之中为本书撰写了序言，在此表示深深的谢意。笔者所在的华南理工大学轻工与食品学院拥有制糖工程国家重点学科，参与编写工作的老师都来自该学科，而且在碳水化合物相关领域都各有建树。他们是扶雄教授、于淑

娟教授、何小维教授、罗发兴副教授。其他参与编写、资料收集的还有程建华、赵喜红、徐中岳、卢旋旋、聂丽红、张二娟、徐丽霞、周倩等。特别感谢碳水化合物领域著名专家高群玉教授对本书的主审。对所有为本书付出辛勤汗水的工作者表示崇高的敬意!

本书可作为相关专业本科生、硕士生、博士生教学用书;同时适合于相关企业工程技术人员和科研工作者参考。

由于碳水化合物化学及相关科学的发展十分迅速,作者受所从事研究领域、知识结构及时间的限制,在内容和取材上不免存在疏漏和谬误,恳请同行批评指正。

罗志刚

于广州

第一章 绪论	1
第一节 碳水化合物的研究发展	1
第二节 碳水化合物的分类和存在	2
第三节 碳水化合物的重要作用	5
第二章 自然界存在的单糖	17
第一节 丙糖	17
第二节 丁醛糖	18
第三节 戊醛糖	18
第四节 戊酮糖	20
第五节 己醛糖	21
第六节 己酮糖	23
第七节 庚醛糖	25
第八节 庚酮糖	27
第九节 辛酮糖	28
第十节 壬酮糖	29
第三章 单糖的合成	31
第一节 己糖的完全合成	31
第二节 醛糖碳链的增长	32
第三节 醛糖碳链的缩短	36
第四节 异构化反应	40
第五节 酶催化反应	47
第四章 单糖的化学结构特性	50
第一节 构型	50
第二节 旋光性	62
第三节 环形结构	71

第四节 构象	93
第五章 酸和碱对单糖的作用反应	106
第一节 酸的作用反应	106
第二节 碱的作用反应	112
第六章 糖苷和缩醛	121
第一节 糖苷	121
第二节 天然糖苷	126
第三节 缩醛	130
第四节 缩硫醛	134
第七章 糖酯	137
第一节 有机酸酯	137
第二节 无机酸酯	145
第八章 糖醇和肌醇	152
第一节 糖醇	152
第二节 常见的糖醇	160
第三节 肌醇	169
第九章 糖酸	176
第一节 糖酸	176
第二节 糖醛酸	184
第三节 糖二酸	191
第四节 糖酮酸	196
第五节 抗坏血酸	200
第十章 含氮衍生物	206
第一节 糖胺	206
第二节 核苷、核苷酸和核酸	210
第三节 氨基糖	216
第四节 胍、腺和脲	222

第十一章 醚、脱水糖、烯糖和脱氧糖	228
第一节 醚	228
第二节 脱水糖	238
第三节 烯糖	247
第四节 脱氧糖	251
第十二章 低聚糖化学	257
第一节 低聚糖的命名	257
第二节 低聚糖的化学反应性质	261
第三节 低聚糖的制备方法	263
第四节 化学结构的分析	276
第十三章 天然低聚糖	285
第一节 二糖	285
第二节 三糖	300
第三节 四糖	304
第四节 环糊精	304
第十四章 功能性低聚糖	311
第一节 低聚异麦芽糖	311
第二节 低聚果糖	313
第三节 低聚壳聚糖	315
第四节 低聚木糖	320
第五节 低聚半乳糖	322
第六节 大豆低聚糖	324
第七节 低聚乳果糖	326
第八节 低聚龙胆糖	328
第九节 乳酮糖	330
第十节 异麦芽酮糖	332
第十一节 其他功能性低聚糖	334
第十五章 多糖化学	338
第一节 多糖的组成、命名和分类	338

第二节	多糖的提取分离	343
第三节	化学结构的确定	347
第四节	多糖的分子质量	363
第十六章 淀粉		369
第一节	原淀粉	369
第二节	淀粉的水解及发酵	378
第三节	淀粉衍生物	387
第十七章 纤维素		406
第一节	概述	406
第二节	纤维素衍生物	411
第三节	纤维素的发酵	427
第十八章 其他天然多糖		434
第一节	甲壳素	434
第二节	半纤维素	440
第三节	果胶	443
第四节	阿拉伯树胶	447
第五节	糖原	449
第六节	右旋糖酐	451
第七节	海藻酸	454
第八节	琼脂	456
参考文献		458

第一章 绪 论

碳水化合物也称糖类,是多元羟基的醛、酮化合物以及它们的聚合物或衍生物。在化学组成上,它们大多数是由碳、氧和氢三种元素组成,氢和氧呈 2:1 的比例,与水分子中氢和氧的比例相同,并且分子式能用 $C_x(H_2O)_y$ 表示,例如蔗糖的分子式为 $C_{12}(H_2O)_{11}$ 。虽然碳水化合物能用 $C_x(H_2O)_y$ 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 $[CH_3COOH(C_2H_4O_2)]$ 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,也有很少数的碳水化合物和其衍生物不符合这种分子式,如鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)、氨基葡萄糖($C_6H_{13}O_5N$)等。因此,碳水化合物的名称并不确切。但由于碳水化合物表达了绝大多数这类化合物的化学组成特征,习用已久,因此目前仍然使用。碳水化合物广泛存在于自然界,是含量最丰富的一类可再生生物资源。碳水化合物与脂肪和蛋白质并列为三大营养物,碳水化合物不仅是人们生活中吃、穿、用的主要来源,而且将其进一步深加工可制成各种功能性材料,在生物降解材料、纺织、造纸、食品化工、日用化工、医药、建筑、油田化学等工业领域发挥越来越重要的作用。

第一节 碳水化合物的研究发展

对碳水化合物分子的化学研究(分离、纯化、检测、结构、合成)和生物化学研究(结构与功能、体内代谢)始终是紧密交错在一起的。以 1843 年杜马(Dumas)提出糖类实验式,以及 19 世纪 80 年代费歇尔(Fischer)对单糖分子结构及化学合成所做的系统研究为标志,开始了对碳水化合物的研究。

1897 年,布赫纳(Buchner)发现酵母细胞提取液能将糖转变为酒精,使得糖酵解途径的研究成为最早引起人们注意的代谢途径研究之一。直到 20 世纪 30 年代,随着糖酵解途径的基本阐明,以葡萄糖、淀粉、糖原和纤维素为中心的糖的研究,一度被认为快到了尽头,甚至认为糖作为能源和结构支架,已经被研究得差不多了。而这时候对蛋白质的结构与功能的研究吸引了大多数研究者的注意力和兴趣;接着,对核酸的研究也扣人心弦,DNA 双螺旋结构的揭示就是最好的例证。而糖类的研究则经历了大约 30 年的相对沉寂。

到 20 世纪 60 年代中叶,在放射性同位素示踪技术的帮助下进行的淋巴细胞归巢研究和血浆铜蓝蛋白半衰期研究发现,糖类分子不但具有能源和结构支架的功能,而且还担负着协助传递细胞的职能。研究者开始对糖类刮目相看,研究的热情又渐渐高涨。研究目标已不再是葡萄糖、淀粉、糖原与纤维素,而是主要放在糖蛋白、糖脂、蛋白聚糖等复合糖化物(complex carbohydrate)或糖缀合物(glyco conjugates)上。研究的内容主要集中在揭示糖类分子作为信息分子,如何在细胞黏着、细胞信号、发育分化、免疫细胞成熟活化、生殖受精,以及共生寄生等一系列重要生命过程中,起着介导、调节的作用。经过 20 年左右的积累和酝酿,到 20 世纪 80 年代下半叶,对糖类分子的研究终于形成一个明显的新高潮。以英国牛津

大学的德维克(R. Dwek)教授 1989 年在生化年评(*Annual Review of Biochemistry*)上的一篇综述为标志,前后几年内,糖生物学(glycobiology)、糖科学(glycoscience)、糖技术(glycotechnology)等新名词接连出现。

糖类分子在生物体内确实参与信息传递,但其实际情况远比人们初看起来要复杂得多。单糖连成聚糖(glycan),比起氨基酸连成蛋白质,在分子结构上要复杂得多。氨基酸之间的相连,总是氨基和羧基结合为肽键,一级结构是线性的。单糖之间的相连,面临 α -/ β -构型、取代位置和分支等种种问题。也早已有人计算过,3 种不同的氨基酸形成三肽,只可能有 6 种不同结构,而 3 种不同单糖形成三糖,则可能有数百种结构。人们早已知道,蛋白质分子具有明确而严格规定的氨基酸序列,由此决定了蛋白质分子的空间结构和功能活性;与此不同的是,即使连接在同一个蛋白质分子上同一个位置的糖链,也并不是整齐划一的,很难像描述蛋白质一级结构那样,把与蛋白质相连的糖链序列简单地说清楚,这就是所谓的糖链结构的“微不均一性”。

从纯化学的角度来看,研究碳水化合物分子比起研究蛋白质或核酸分子,所面临的困难也要大得多。首先,从天然产物提纯得到纯净的糖聚合物是非常困难的,合成也是。因为糖包含许多能与单体成键的羟基,所以可合成的聚合物的组合的可能远大于蛋白质或核酸。而且,糖甚至能在其线形聚合物上伸出侧链,这让推断纯净的天然糖结构非常困难。此外,在糖合成中没有如核酸那样的蓝图,因而糖仅是包含由环境不同而产生的多种组分,保持相似的结构,很难得到相同结构的糖,而且也没有发展倍增技术。如果我们将核酸或蛋白质比作保持形体统一的动物,那么糖就是植物,有不同的枝叶、有不同的形状。

在典型的糖结构分析中,聚合物被强酸切割为单体,只有单体末端的糖以酶或温和的化学方法结晶化,这需要巨大的时间和精力。Oxford Glycosystem 的 RAAM 2000 是市面上唯一的自动化糖结构分析仪,但是它有众多限制且价格昂贵。另一方面,尽管有发展固相合成的尝试,不同于蛋白质或核酸,目前仍然没能产生标准方法,而且类似蛋白质或核酸的自动化糖结构分析和合成还有很长的一段路要走。因此,这个领域的研究很有可能诞生新的诺贝尔奖得主。

第二节 碳水化合物的分类和存在

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,又分为醛糖和酮糖两种。葡萄糖是己醛糖,果糖是己酮糖。此外,还有单糖的衍生物糖苷、糖酸、糖醛酸、糖二酸、酯、醚、脱氧糖、脱水糖、糖醇以及氨基糖等。

低聚糖是两个或几个分子的单糖经由糖苷键组成,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($C_{12}H_{22}O_{11}$)经水解生成两个分子的葡萄糖,

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苷键组成,结构与低聚糖相似,是高分子化合物,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2~4个分子的糖为低聚糖,更高的为多糖,现在则认为2~10个分子的糖为低聚糖,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,这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,都是由一种单糖组成的多糖,称为均多糖,如纤维素和淀粉等;由两种或两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,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。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。按照多糖在生物体中功用的不同,又分为结构物质(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,支链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。

目前,在生物化学中常用糖类(saccharides)这个词作为碳水化合物的同义语。不过,习惯上所谓糖(sugar)通常只指水溶性的单糖和低聚糖,不包括多糖。一些重要碳水化合物的分类及其基本结构单位见表1-1。

表 1-1

碳水化合物及其分类

(一)单糖	
丙糖:	甘油醛、二羟丙酮
丁糖:	赤藓糖、苏阿糖等
戊糖:	D-/L-核糖、核酮糖、木糖、木酮糖、阿拉伯糖等
己糖:	葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖等
庚糖:	景天庚酮糖、葡萄糖庚酮糖、半乳庚四糖等
衍生糖:	脱氧糖(脱氧核糖、岩藻糖、鼠李糖),氨基糖(葡萄糖胺、半乳糖胺)、糖醇(甘露糖醇、木糖醇、肌糖醇等)、糖醛酸(葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸)、糖苷(葡萄糖苷、半乳糖苷、果糖苷)
(二)低聚糖或寡糖(2~10个糖单位)	
二糖:	非还原糖:蔗糖(葡萄糖+果糖),海藻糖(葡萄糖+葡萄糖) 还原糖:麦芽糖(葡萄糖+葡萄糖),乳糖(半乳糖+葡萄糖),纤维二糖(葡萄糖+葡萄糖),龙胆二糖(葡萄糖+葡萄糖),蜜二糖(半乳糖+葡萄糖),异麦芽糖(葡萄糖+葡萄糖)
三糖:	非还原糖:棉子糖(半乳糖+葡萄糖+果糖),龙胆三糖(2葡萄糖+果糖),洋槐三糖(2鼠李糖+半乳糖) 还原糖:麦芽三糖,甘露三糖,异麦芽三糖

续表

四糖:水苏糖(2 半乳糖 + 葡萄糖 + 果糖,非还原糖)

五糖:毛蕊草糖(3 半乳糖 + 葡萄糖 + 果糖)

六糖:乳六糖

(三)多聚糖(10 个糖单位以上)

均多糖(由同一糖单位组成)

直链:直链淀粉,纤维素,甲壳素,木聚糖,半乳聚糖,甘露聚糖

支链:糖原(葡萄糖聚合物),糊精,右旋糖酐

杂多糖(由不同糖单位组成)

半纤维素(葡萄糖,果糖,甘露糖,半乳糖,阿拉伯糖,木糖,鼠李糖,糖醛酸),阿拉伯树胶(半乳糖、葡萄糖、鼠李糖、阿拉伯糖),菊糖(葡萄糖、果糖),果胶(半乳糖醛酸的聚合物),黏多糖(*N*-乙酸氨基糖、糖醛酸为单位的聚合物),透明质酸(葡萄糖醛酸、*N*-乙酸氨基糖为单位的聚合物)

(四)其他

糖醛酸组成:果胶酸,藻朊酸

糖和糖醛酸组成:果胶,树胶

含氨基糖:甲壳素(β -1,4-*N*-乙酰葡萄糖胺),硫酸软骨素(葡萄糖醛酸、*N*-乙酰氨基半乳糖硫酸酯的聚合物),肝素

糖蛋白:糖与蛋白质复合物

木质素(苯丙烷衍生物的聚合物)

碳水化合物广泛分布于动物、植物、微生物体内,其中以植物界最多,占其干重的 50% ~ 80%,是绿色植物由二氧化碳和水经光合作用形成的。糖在自然界中主要以游离和化合两种形式存在。生物细胞内和血液里含有葡萄糖或由葡萄糖等单糖组成的多糖。人和动物的器官组织中含糖量不超过体内干重的 2%,微生物体内含糖量占菌体干重的10% ~ 30%。它们以游离糖的形式,或与蛋白质、脂类及其他配糖体结合成复合糖的形式存在,通过生物氧化,放出大量的能源,以满足生命活动的需要。碳水化合物也能通过各种代谢途径转化为蛋白质和脂类物质等,因此,碳水化合物是生物体的重要碳源和能源。表 1-2 列出了碳水化合物在自然界的存在情况。

表 1-2 碳水化合物的存在情况

碳水化合物		存在形式	分布情况
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	在糖苷中
	L-阿拉伯糖	化合	在树胶、半纤维素、果胶、糖苷和细菌多糖中
	D-木糖	化合	在半纤维素、糖苷、树胶中
	D-葡萄糖	游离、化合	在果汁、植物汁、蜂蜜、血液中以游离形式存在,在低聚糖、多糖、糖苷中以化合形式存在
	D-半乳糖	化合	在乳糖、棉子糖、半纤维素、树胶、果胶、糖苷中
	L-半乳糖	化合	在琼脂、树胶中

续表

碳水化合物		存在形式	分布情况
单糖	D - 果糖	游离、化合	在果汁、蜂蜜、植物汁中以游离形式存在,在蔗糖、棉子糖、菊糖中以化合形式存在
低聚糖 或寡糖 (2 ~ 10 个 糖单位)	蔗糖	游离	在甘蔗、甜菜等植物汁中
	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	支链淀粉、糖原中
	龙胆二糖	化合	糖苷中
	龙胆糖	游离	龙胆核中
	棉子糖	游离	棉子、甜菜汁中
	潘糖	化合	支链淀粉、糖原中
	松三糖	游离	在落叶松、枞松等若干树干的汁和蜂蜜中
	纤维素		各种植物体中
多糖	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
	甲壳素		甲壳动物壳中
	菊糖		菊芋中
	果胶		各种植物体中
	树胶		若干种林木中

第三节 碳水化合物的重要作用

一、碳水化合物的生理作用

众所周知,碳水化合物,特别是葡萄糖是供给动物代谢活动最有效的营养素。但碳水化合物的生理作用却似乎被人忽略。近年来,随着对碳水化合物认识的不断深入,人们开始重视其生理作用。1998 年 5 月在德国召开的“98 国际糖生物工程讨论会”上,将糖生物工程分成 3 个分支:①糖生物学,包括糖蛋白和糖脂合成的分子生物学,糖基转移酶的分子生物学,细胞内的通路和交叉受体,发育、分化和基因治疗,免疫学和神经生物学,寄主与病原体相互作用,糖基化与疾病等;②糖化学,包括化学合成,组合合成,酶法合成,分子相互作用和结构分析,数据库和网络等;③糖生物工程,包括发展糖医药的重组工具,表达系统,宿主和载体,

宿主和细胞的糖基化工程,糖蛋白生产系统,生物工程工序,药理学和诊断等。

具体来说,碳水化合物在人和动物中扮演的重要生理作用表现在以下方面。

(一)糖决定了人的血型

人的主要血型是 ABO 式血型,主要有 4 种:A 型、B 型、AB 型和 O 型,这是 1900 年兰德斯坦纳(K. Landsteiner)发现的。经过不少免疫学家,包括兰德斯坦纳和瓦特金(W. M. Watkins)等半个世纪的研究,1960 年瓦特金确定了 ABO(H)抗原决定基的糖链结构。发现 H 抗原有 I 型和 II 型之分。主链二糖是半乳糖以 $\beta-1,3$ 或 $\beta-1,4$ 键与 *N*-乙酰葡萄糖胺连接而成,前者又叫 *N*-乙酰新乳糖胺,后者称为 *N*-乙酰乳糖胺。在半乳糖上都接上 $\alpha-1,2$ -岩藻糖就分别合成 H I 型和 H II 型三糖。再在 H 型三糖的半乳糖的 3 位上连接 $\alpha-1,3$ -半乳糖即成 B 型糖抗原。而在同一位置上改为连接 $\alpha-1,3$ -*N*-乙酰半乳糖胺即成 A 型糖抗原。因此,A 型和 B 型抗原仅有一个糖基的差别,仅差一个糖基就决定了血型。50 年才解开了血型之谜,确定了永远不变的血型规律。除了 ABO 式血型外,还有路易斯(Lewis)血型 Le,其也有 4 种型别:Le^a、Le^s、Le^b和 Le^y。前两种是在 H 型主链二糖的 *N*-乙酰葡萄糖胺上连接 $\alpha-1,4$ -岩藻糖成 Le^a,连接 $\alpha-1,3$ -岩藻糖成 Le^s;后两种为在 H 型三糖的 *N*-乙酰葡萄糖胺上连接 $\alpha-1,4$ -岩藻糖成 Le^b,连接 $\alpha-1,3$ -岩藻糖成 Le^y。仅仅连接糖的位置的不同即成了完全不同的血型。

(二)某些寡糖的生理作用

不同的微生物通过特异性识别作用,只能选择性地定植于某一特定的器官或部位。近年来研究发现,这种特异性识别是通过微生物表面的凝集素和宿主细胞表面某些寡糖的介导下完成的。在一些动物的胃肠道内,微生物表面的糖蛋白质(或菌毛)能够特异地识别肠膜上皮的寡糖受体,并与之结合。近几年来,人们对于寡糖的研究和应用具有特别的兴趣,已合成了一些寡糖产品,如甘露寡糖(MOS,酵母细胞壁的衍生物)、果寡糖(FOS,由蔗糖通过转果糖酶反应合成)等。研究表明,当含有上述寡糖的饲料进入动物体内后,胃肠道中的致病菌就会与之结合,从而不能在肠壁表面定植,这样它们就会随食糜一道排出体外,从而保护了动物免遭这些致病菌的侵害。

某些寡糖不能被人体或动物分泌的酶消化。在胃肠道内,寡糖可以选择性地作为某些细菌生长的底物。果寡糖能够作为乳杆菌(*Lactobacillus*)和双歧杆菌(*Bifidobacterium*)生长的底物,但沙门菌(*Salmonella*)、大肠埃希杆菌(*Escherich coli*)和其他革兰阴性菌发酵果寡糖的效率很低,因而它们的生长将会受到抑制。甘露寡糖可以防止沙门菌、大肠埃希杆菌和霍乱弧菌(*Vibrio cholerae*)在动物肠道黏膜上皮上的黏附。由于合成寡糖具有上述调整胃肠道微生物区系平衡的效应,现已将其称为化学益生菌(chemical probiotics)。

最常见的寡糖天然来源是豆科籽实,其中寡糖的含量为 23~106g/kg。大豆中寡糖的平均含量为 46g/kg,这些天然寡糖主要为棉子糖系列,包括棉子糖、水苏糖、毛蕊草糖等。

(三)糖苷的生理作用

糖苷是指具有环状结构的醛糖或酮糖的半缩醛羟基上的氢被烷基或芳香基团所取代的缩醛衍生物。糖苷经完全水解,糖苷键分裂,产生的糖部分称为糖基(glycone)、非糖部分称为配基(aglycone)。现已确定动物体内代谢产生的许多糖苷具有解毒作用。哺乳类、鱼类及一些两栖类动物体内的许多毒素、药物或废物,包括固醇类激素的降解产物可能是通过与葡萄糖醛酸形成葡萄糖苷酸而排出体外的。