

## 第九节 糖 类

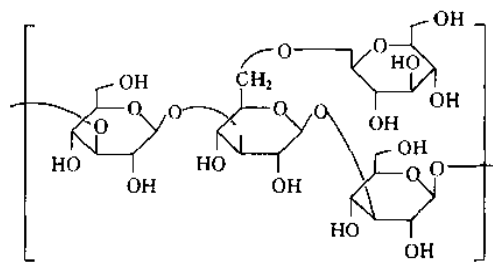
糖类是植物光合作用的初生产物,广泛存在于动、植物体内。根据组成糖分子的糖基数目,可将其分成单糖、低聚糖和多糖。

单糖是多羟基醛或酮,是组成糖类化合物的基本单元。自然界存在的单糖有 200 多种,从三碳糖至八碳糖都有,但常见的是五碳、六碳糖。低聚糖是由二至九个单糖基通过甙键连接而成的直糖链或支糖链的聚糖。按单糖基数,又可分为二糖、三糖、四糖等。多糖是由十个以上的单糖基通过甙键连接而成的。一般多糖常由一百个以上甚至几千个单糖组成。

中药中的单糖以游离状态存在很少,常见的仅是葡萄糖(glucose)和果糖(fructose)等少数几种,而大多数则是以结合状态存在,例如葡萄糖、半乳糖(galactose)、鼠李糖(rhamnose)、木糖(xylose)、阿拉伯糖(arabinose)、葡萄糖醛酸(glucuronic acid)、半乳糖醛酸(galacturonic acid)等以结合状态普遍存在于中药中。去氧糖和甲氧基糖等是强心甙、皂甙等的重要组成部分,能够影响这些中药成分的生物活性。中药中含有的低聚糖比较普遍,例如当归中含有多量的蔗糖,人参中除含有蔗糖、麦芽糖外,还含有三糖、四糖和一些聚合度更高的低聚糖,天门冬中含有多种低聚糖。多糖,例如淀粉、纤维素、果聚糖(fructan)、半纤维素(hemicellulose)、树胶(gum)、粘液质(mucilage)、甲壳质(chitin)、糖原(glycogen)、肝素(heparin)、透明质酸(hyaluronic acid)和硫酸软骨素(chondroitin sulfate)等广泛分布于动植物体内。由于多糖是高分子化合物,分离纯化和结构测定都有一定的困难,目前只能大致测定主链、侧链的连接位置和甙键构型,以及组成的单糖比例。70 年代起,发现从高等植物、动物、地衣、藻类、真菌和细菌中分得的一些多糖,对某些实验性动物肿瘤有明显的抑制作用,其作用机制主要为活化免疫系统和诱导干扰素的产生,从而发生抗癌作用。它与一般抗癌药物不同,是一种非细胞毒抗癌剂,毒性很小,因而受到重视。例如从香菇(*Lentinus edodes* (Berk) Sing)中提取出的香菇多糖(lentinan)是相对分子质量 100 万,主链为  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-葡聚糖,每五个 D-葡萄糖基的 C-6 有两个支链,连接  $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 6)和  $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 3)-葡萄糖支链。从猪苓(*Polyporus umbellatus*)中提取得到的猪苓多糖,是  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3),  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4),  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)结合的葡聚糖。从昆布属(*Laminaria*)植物中提得的昆布多糖(laminaran)是由聚合度为 20 的  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)葡聚糖,末端接一甘露糖组成。从地衣类 *Cetraria* 属植物中提得的地衣聚糖(lichenan)是聚合度 180~200 的葡聚糖,其中 2/3 为  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), 1/3 为  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)结合。这些多糖都具有抗肿瘤活性。蒙古黄芪(*Astragalus membranaceus*)中含有的黄芪多糖,由葡萄糖 1,4 相连而成,并在 6 处有分支,相对分子质量约 5 000,具有显著的免疫促进活性。

多糖的化学结构不同,抗肿瘤活性有很大的差异,目前尚难总结出构效关系的规律。对有些多糖曾进行了一些结构改造的研究,例如从茯苓(*Poria cocos* (Schw.) Wolf)中提得的茯苓聚糖(pachyman)是主链  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)、支链  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)-葡聚糖,无抗肿瘤活性,当切断支链成茯苓次聚糖(pachymarane)后对  $S_{180}$  抑制率可达 96.8%。

多糖还具有其他生理活性,例如从深层培养的香菇菌丝体中提得一种蛋白多糖 KS-2,其主链为  $\alpha$ -甘露聚糖,另有少量丝氨酸、苏氨酸、丙氨酸构成的肽链,相对分子质量为  $(6.0 \sim 9.5) \cdot 10^4$ 。其对流感病毒的小鼠有保护和治疗作用,口服或腹腔注射效果均明显。但在体外,对流感病毒无直接灭活作用。又如鹿茸多糖有抗溃疡作用。灵芝多糖 GLA 有延缓衰老作用<sup>[75]</sup>。



[ $\beta$ -D-glu(-1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glu(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glu(1 $\rightarrow$ 3)]<sub>n</sub>  
茯苓次聚糖

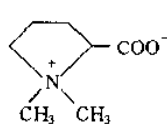
## 第十节 氨基酸、多肽和蛋白质

### 一、氨基酸

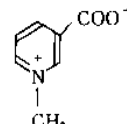
氨基酸以游离形式或结合形式存在于生物体内。能组成蛋白质的氨基酸被称为蛋白氨基酸,均为  $\alpha$ -氨基酸,有 20 种:丙氨酸(alanine, Ala),精氨酸(arginine, Arg),天冬氨酸(aspartic acid, Asp),天冬酰胺(asparagine, Asn),半胱氨酸(cysteine, Cys),谷氨酸(glutamic acid, Glu),谷氨酰胺(glutamine, Gln),甘氨酸(glycine, Gly),组氨酸(histidine, His),异亮氨酸(isoleucine, Ile),亮氨酸(leucine, Leu),赖氨酸(lysine, Lys),蛋氨酸又名甲硫氨酸(methionine, Met),苯丙氨酸(phenylalanine, Phe),脯氨酸(proline, Pro),丝氨酸(serine, Ser),苏氨酸(threonine, Thr),色氨酸(tryptophan, Trp),酪氨酸(tyrosine, Tyr),缬氨酸(valine, Val)。

在生物合成蛋白质时,蛋白氨基酸依照不同的基因密码连接成不同顺序的肽链。

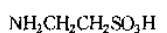
不能组成蛋白质的氨基酸,被称为非蛋白氨基酸,自然界约有 700 多种,其中约有 240 种分布于植物界。这类氨基酸结构上有较多的变化,氨基除连接在羧基的  $\alpha$ -位外,还有连接在  $\beta$ ,  $\nu$ ,  $\delta$  位的,如  $\beta$ -丙氨酸( $\beta$ -alanine)、 $\nu$ -氨基丁酸( $\nu$ -aminobutyric acid)、 $\delta$ -氨基乙酰丙酸( $\delta$ -aminovulvic acid)等;氨基除了伯氨基外,还有仲氨基和叔氨基,如 N-甲基氨基酸和 N,N-二甲基氨基酸。当氨基为季铵盐时,它就不再具有氨基酸的典型性质,例如益母草(*Leonurus sibiricus* L.)叶中含有的具有祛痰、镇咳等作用的水苏碱(stachydrine),胡芦巴(*Trigonella foenum-graecum* L.)种子中含有的抗癌活性成分胡芦巴碱(trigonelline)等,羧基被磺酸根或磷酸根取代的氨基酸,如熊胆和牛黄中含有的牛磺酸(taurine)、海葵(*Anthopleura elegantissima*)中含有的氨基磺酸(ciliatine)等。其他非蛋白质氨基酸也陆续被发现,如胍基乙酸(guanidino-acetic acid)是存在于珊瑚(*Pterogorgia acerosa*)中的含胍基氨基酸,5,6-二羟基吡啶-2-羧酸低聚物是存在于海鲇(*Arius felis*)中的含吡啶氨基酸等<sup>[76]</sup>。



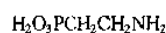
水苏碱



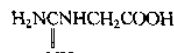
胡芦巴碱



牛磺酸



氨基磺酸



胍基乙酸