

## Теоретический материал:

### Тема: Полисахариды: гомополисахариды и гетерополисахариды

Высокомолекулярные полисахариды широко распространены в растительных организмах. Одни из них, такие как крахмал, инулин, гликоген, являются запасными питательными веществами, другие, к примеру целлюлоза, образуют остов растений. К полисахаридам относятся и пектиновые вещества. Общим признаком всех полисахаридов является то, что они представляют собой высокомолекулярные соединения.

*Инулин* содержится в клубнях ряда растений. Он легко растворяется в воде, образуя коллоидные растворы. При кислотном или ферментативном гидролизе инулин полностью превращается во фруктозу.

*Целлюлоза, или клетчатка*, является главной составной частью оболочек растительных клеток.

### Полисахариды: гомополисахариды и гетерополисахариды (ГАГ)

Полисахариды (гликаны) – высокомолекулярные углеводы. По химической природе они являются полигликозидами (полуацетальями). Они составляют основную массу органической материи в биосфере Земли.

Биологическая роль:

1. Структурная – являются компонентами клеток и тканей.
  2. Энергетическая
  3. Резервная (депонирующая)
- Защитная

Полисахариды имеют большую молекулярную массу, им присущ высокий уровень структурной организации макромолекул. Наряду с первичной структурой, т.е. определенной последовательность мономерных остатков, важную роль играет вторичная структура, пространственное расположение макромолекулярной цепи.



состоящие из остатков одного моносахарида:

Растительного происхождения:  
крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества.

Животного происхождения: гликоген, хитин.

Бактериального происхождения:  
декстраны

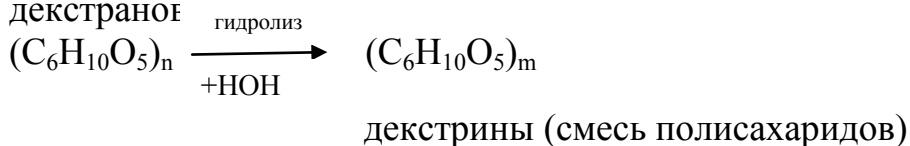
состоящие из остатков разных моносахаридов (ТАГ). В

организме связаны с белками, образуя ПГ (сложные белки), надмолекулярные комплексы

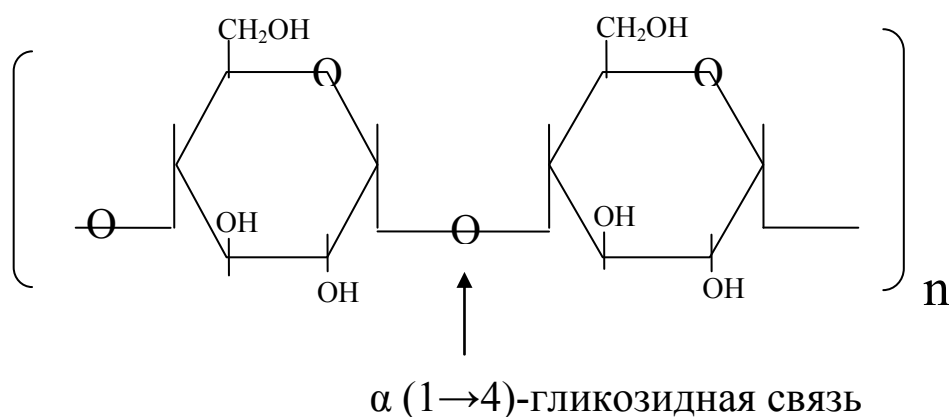
*Крахмал* накапливается в виде запасного вещества в семенах, клубнях, луковицах, а иногда в стеблях и листьях растений. Он состоит из амилопектина и амилозы. Амилопектин дает клейстер, амилоза образует коллоидный раствор. Присоединяя воду, крахмал постепенно расщепляется до более простых углеводов. Вначале он превращается в растворимый крахмал (растворяется в горячей воде без образования клейстера), затем расщепляется на декстрины - твердые вещества, растворимые в воде.

*Декстрины* являются полисахаридами, но менее сложного строения, чем крахмал. При гидролизе декстринов получается мальтоза, которая, как было сказано выше, расщепляется на две молекулы глюкозы. Таким образом, конечным продуктом гидролиза крахмала является глюкоза. В кондитерской промышленности крахмал не только входит в состав кондитерских изделий, но и широко применяется как вспомогательный материал для изготовления форм при отливке корпусов конфет.

Крахмал состоит из полимеров двух типов, построенных из D-глюкопиранозы, амилозы (10-20%), амилопектина (80-90%). Образуется в растениях в процессе фотосинтеза и запасается в клубнях, корнях, семенах. Белое аморфное вещество, в холодной воде не растворяется, в горячей набухает и частично растворяется, происходит частичный гидролиз до декстранов

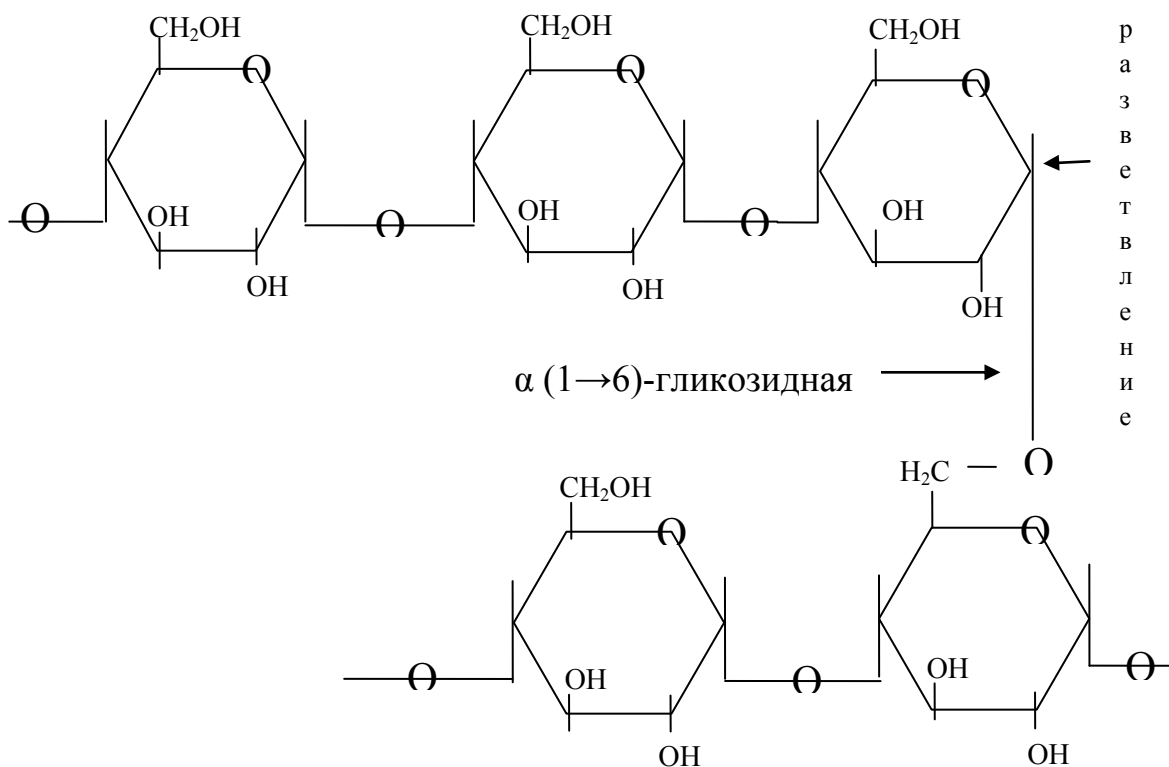


Амилоза – полисахарид, в котором остатки D-глюкопиранозы связаны  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -гликозидными связями, т.е. дисахаридным фрагментом амилозы является мальтоза.



Цепь неразветвленная, включает до 1000 гликозидных остатков, 160 тыс мономеров. Макромолекула свернута в спираль, на каждый виток приходится 6 моносахаридных звеньев. Комплекс амилазы + йод имеет синий цвет (йодкрахмальная проба).

Амилопектин имеет разветвленное строение, молекулярная масса 1-6 млн. Амилопектин – разветвленный полисахарид, в цепях которого остатки Д-глюкопиранозы связаны  $\alpha$  (1→4)-гликозидными связями, а в точках разветвления  $\alpha$  (1→6)-гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются 20-25 глюкозных остатков.

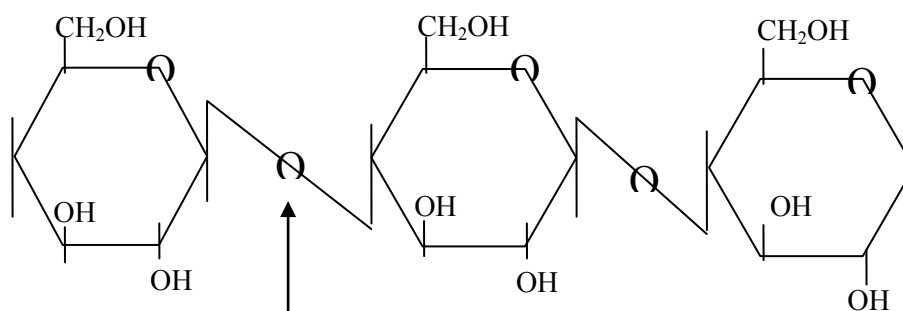


Гидролиз крахмала в ЖКТ происходит под действием  $\alpha$ -амилазы слюны,  $\alpha$ -амилазы панкреатического сока, олиго(1-6)-гликозидазы, амило(1-6)-гликозидазы, мальтазы и изомальтазы, которые расщерляют  $\alpha$ (1→4) и  $\alpha$ (1→6)-гликозидные связи. Конечным продуктом гликолиза являются глюкоза и мальтоза.

Целлюлоза (полисахарид, называемый также клетчаткой) распространен в растениях. Обладает большой механической прочностью – опорный материал растений.

Древесина 50-70% целлюлозы, хлопок 100% целлюлозы.

Целлюлоза – линейный полисахарид, в котором остатки Д-глюкопиранозы связаны  $\beta$ (1→4)-гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент целлобиоза. Молекулярная масса от 100 тыс до 2 млн, содержит 2,5-12 тыс глюкозных остатков.



$\beta$  (1 $\rightarrow$ 4)-гликозидная связь

$\beta$ -конфигурация имеет линейную форму, способствует образованию водородных связей внутри цепи, а также между соседними цепями.

Свойства:

- высокая механическая прочность
- волокнистость
- нерастворимость в воде
- химическая инертность материала для построения клеточных стенок растений.

Клетчатка в ЖКТ не подвергается гидролизу, нет энергии  $\beta$ -гликозидаз, но необходима человеку.

Биологическая роль:

- усиливает перистальтику кишечника, являясь питательной средой для микроорганизмов
- обеспечивает формирование кала
- связывает соли тяжелых металлов
- связывает избыток экзогенного холестерина
- связывает радиоактивные вещества
- использовании в диетотерапии при ожирении

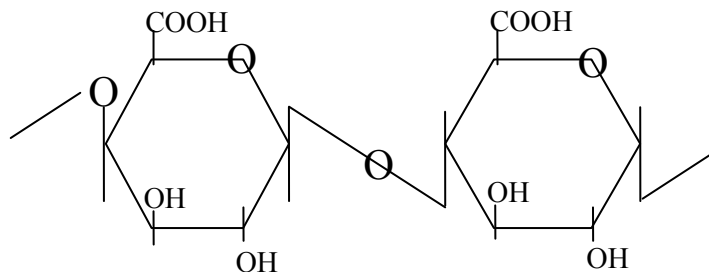
} способствует  
выводу

Эфирные производные целлюлозы: ацетаты (искусственный шелк), нитраты (взрывчатые вещества), вискозное волокно, целлофак.

*Пектиновые вещества* в большом количестве содержатся в плодах некоторых растений (крыжовнике, землянике, яблоках). Пектиновые вещества являются кальциевыми и магниевыми солями полигалактуроновой кислоты; они подразделяются на протопектин и пектин. Протопектин откладывается преимущественно в стенках клеток и в процессе созревания плодов и овощей превращается в растворимый пектин, чем и объясняется размягчение тканей. Благодаря присутствию пектиновых веществ сахарные фруктовые сиропы, нагретые до кипения и затем охлажденные, способны образовывать желеобразные массы. Это свойство пектиновых веществ используют в производстве мармелада, желе, пастилы.

Пектиновые вещества содержатся в плодах, овощах, образуют гель в присутствии органических кислот, используют в пищевой промышленности (желе, мармелад). В основе лежит пектиновая кислота.

Пектиновая кислота – полисахарид, в котором остатки Д- галактуроновой кислоты связаны  $\alpha(1\rightarrow4)$ - гликозидными связями.

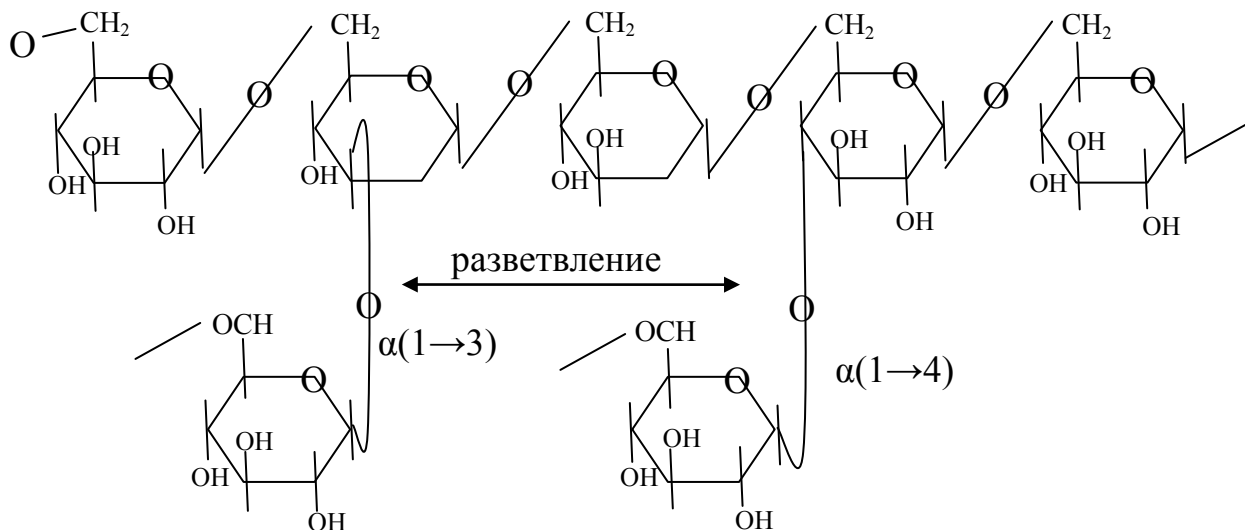


### Биологическая роль

- некоторые пектиновые вещества оказывают противоязвенное действие
- являются основой препаратов, например, плантаглюцид из подорожника

Декстраны – разветвленные полисахариды, построенные из остатков  $\alpha$ -Д-глюкопираноз бактериального происхождения. Основными типами связи являются  $\alpha(1\rightarrow6)$ , а в местах разветвления  $\alpha(1\rightarrow4)$ ,  $\alpha(1\rightarrow3)$  и реже  $\alpha(1\rightarrow2)$ -гликозидные связи.

### Строение



Декстраны используются как заменители плазмы крови. Молекулярная масса несколько млн, но для инъекции их гидролизуют до массы 50-100 тыс с помощью ультразвука и получают «клинические декстраны» (препарат полиглюкин). Они обладают антигенными свойствами; синтезируют на поверхности бактериями, компонентами налета на зубах.

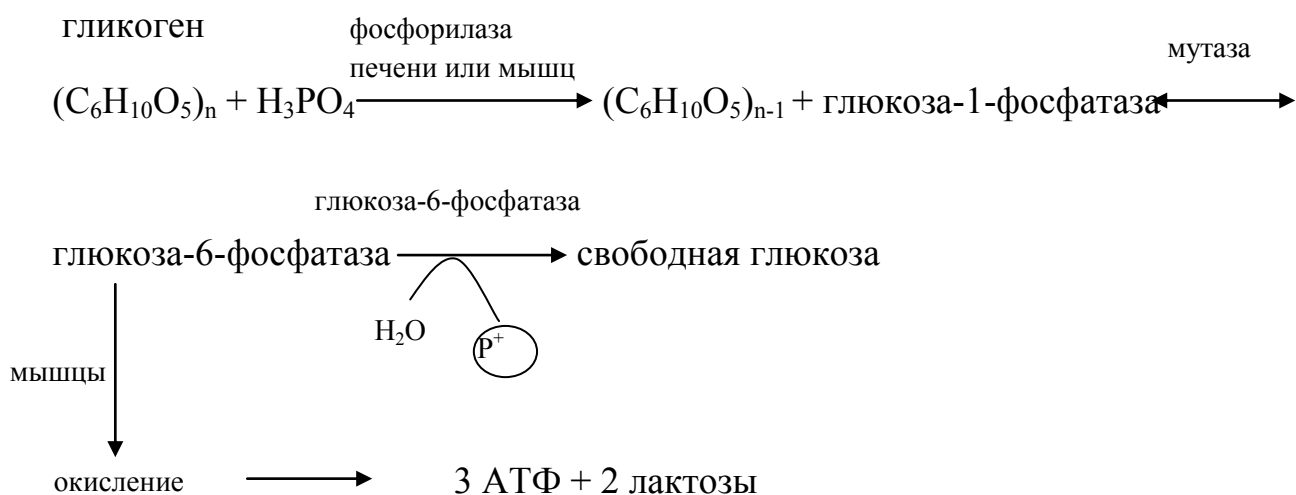
*Гликоген* содержится в печени и различных тканях животных и человека в виде запасного вещества, поэтому его называют иногда животным крахмалом.

Гликоген по строению подобен амилопектину, но имеет еще большее разветвление цепей, между точками разветвления содержится 10-12 гликозидных звеньев. Разветвления вдвое больше, чем амилопектинные. Молекулярная масса 100 млн. Выполняет депонирующую функцию 100 г в печени, 200 г в липидах.

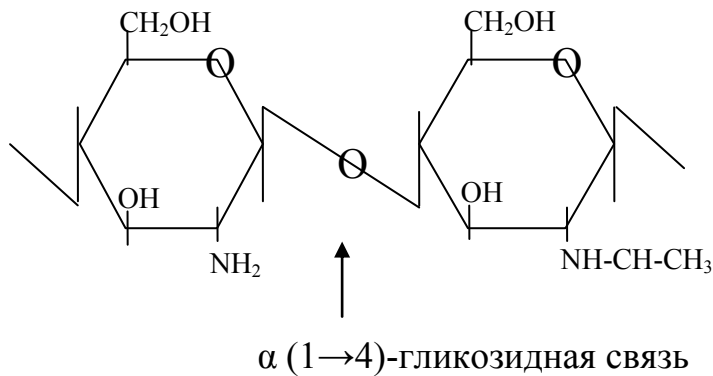
Сильное разветвление способствует:

- 1) образованию более компактной молекулы гликогена (в виде гранул);
- 2) ветвление обеспечивает более растворимую структуру гликогена;
- 3) структура гликогена не изменяет осмотических свойств клетки, что не приводит к ее гибели;
- 4) при разветвлении образуется множество нередуцирующих (C<sub>4</sub>) колец, что обеспечивает быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы при глюкоземии (снижение уровня глюкозы в крови) путем мобилизации гликогена из печени. При физической нагрузке, стрессовых ситуациях гликоген мышц мобилизуется для снабжения их энергией, т.к. мышцы запасают гликоген только для своих нужд, как «эгоисты», а печень - «альтруист» - для поддержания глюкозы крови на постоянном уровне.

Гидролиз гликогена идет с участием фосфорной кислоты, т.е. фосфоролитическим путем под действием энергии.



Хитин – линейный полисахарид, в котором остатки N-ацетил-Д-глюкозамина связаны α(1→4)- гликозидными связями. Выполняют опорную и механическую функции в животных организмах (оболочки тела насекомых, ракообразных и т.д.).



### Гетерополисахариды

Основное вещество соединительной ткани представляет собой прозрачный материал со свойствами геля, включает гетерополисахариды ГАГ (глюкозамингликаны). ГАГ – линейные биополимеры, отрицательно заряженные гетерополисахариды, ранее именуемые кислыми мукополисахаридами (от лат. *mucus* – слизь), поскольку они содержат карбоксильные и сульфогруппы (обнаружены в слизистых сегментах, обеспечивая вязкие смазочные свойства). ГАГ связывают большое количество воды, межклеточное вещество приобретает желеобразный характер.

#### Классификация ГАГ

Известно 6 классов ГАГ

1. гиалуроновая кислота (гиалуронат)
2. хондроитин -4-сульфат (хондроитинсульфат А)
3. хондроитин-6-сульфат (хондроитинсульфат С)
4. дерматансульфат
5. кератансульфат
6. гепарансульфат, гепарин

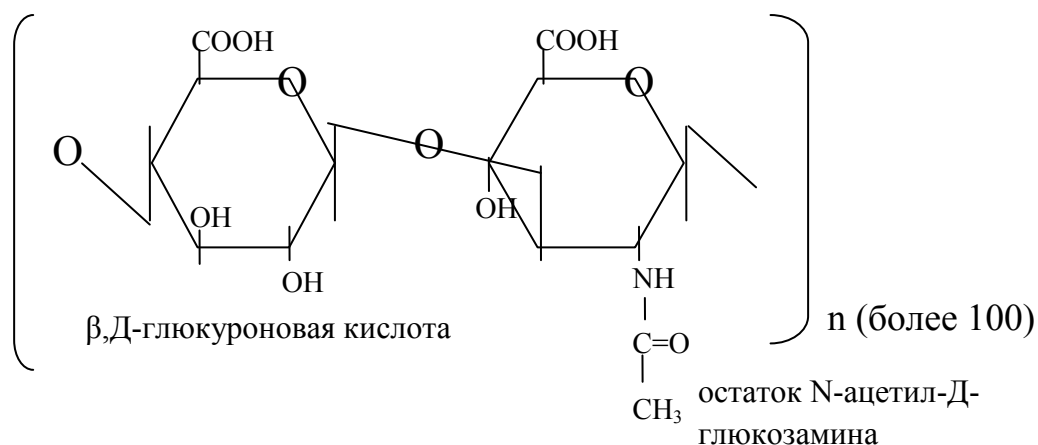
Биологическая роль ГАГ

1. Они являются структурными компонентами межклеточного материала
2. ГАГ специфически взаимодействует с коллагеном, эластином, фибропектином, ламинином и другими белками межклеточного матрикса
3. ГАГ – полианионы, присоединяющие воду, катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и, таким образом, участвуют в формировании тургора различных тканей и роль депо макроэлементов
4. ГАГ выполняют роль молекулярного щита в межклеточном матриксе, они препятствуют распространению патогенных микроорганизмов
5. Выполняют рессорную функцию в суставах, хрящах
6. Гепарансульфаты способствуют фильтрационному барьера в почках
7. Кератансульфаты и дерматансульфаты обеспечивают прозрачность роговицы
8. Гепарин – естественный антикоагулянт

Гепарансульфаты – компоненты плазматических мембран клеток, где они играют роль рецепторов, участвующих в клеточной адгезии и межклеточных взаимодействиях.

### Гиалуроновая кислота (гиалуронат)

Это ВМС гетерополисахарид, построенный из дисахаридных остатков, соединенных  $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями. Дисахаридный фрагмент состоит из остатков Д-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-Д-глюкозамина, связанных  $\beta(1\rightarrow3)$ -гликозидной связью.



Линейный ГАГ, ВМС мм  $10^5$ - $10^7$  Д, отрицательно заряжены – полианион, за счет  $\text{COO}^-$  группы, присоединяет  $\approx 500$  молекул воды,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  и образует желеобразный матрикс, принимает участие в водно-солевом обмене.

Период полураспада 3-5 суток. Единственный ГАГ, который может находиться в свободной форме виде. Находится в стекловидном теле глаза, пуповине, хрящах, суставной жидкости, уменьшающей трение.

Гиалуроновая кислота находит широкое применение

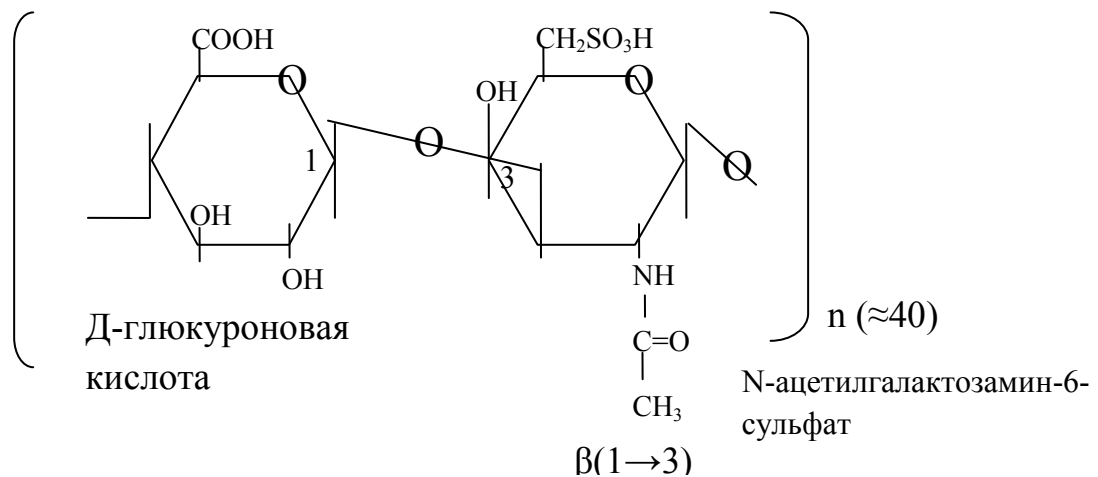
1. Применяют для замещения синовиальной жидкости путем ее имплантации в суставы
2. Используют внутрисуставно при лечении стероидной артропатии, дегенерации хрящей, а также для остеостимуляции (образование хрящей и костей)
3. ГК – ингибитор метастаз
4. ГК снижает кровоточивость при лучевой болезни, лучевой терапии у больных со злокачественными новообразованиями
5. ГК обволакивает частицы лекарственных веществ с образованием высокоэластичной матрицы, из которой лечебный препарат высвобождается в течение длительного времени – пролонгатор; снижает токсическое действие лекарств и повышает терапевтический эффект
6. ГК противодействует распространению бактерий



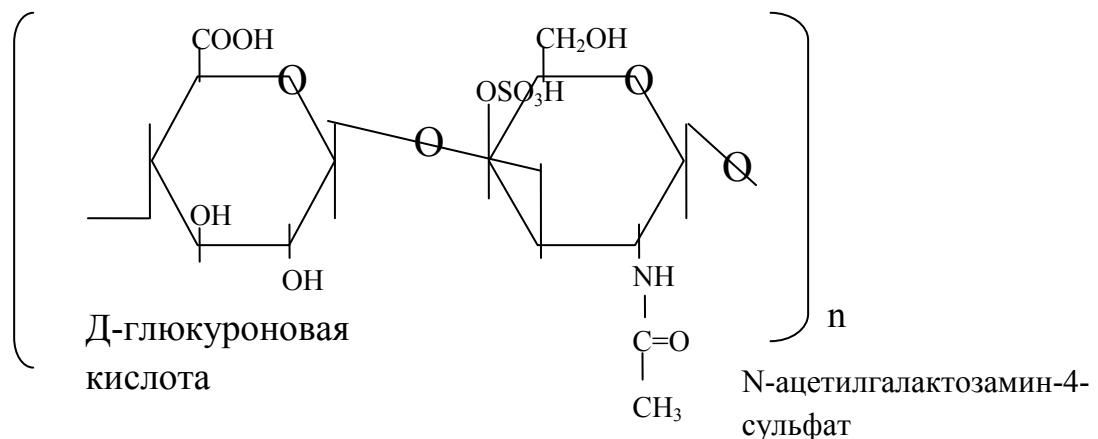
7. В коже играет роль репаративных функций соединительной ткани, поэтому ее используют как косметическое средство (увлажняет кожу, уменьшает образование морщин, повышает тургор кожи, защитные функции кожи)
8. Лекарственные препараты гиалуроновой кислоты используют для лечения ожогов, язв на слизистых поражениях десен, кожи
9. 1,5% растворы ГК используют для механической защиты тканей во время полостных, гинекологических операций, для обработки инструментов (катетеров, головок эндоскопов) с целью снижения риска травм.

Хондроитинсульфаты (4,6) – это сульфированные соединения. Присутствуют в хряще, кости, склере, стенке аорты, сухожилиях, клапанах сердца, пульпонозных ядрах и межпозвоночных дисках. Молекулярная масса  $10^4$ - $10^6$  Д, одна полисахаридная цепь содержит  $\approx 40$  повторяющихся дисахаридных фрагментов. ХНС являются важным составным компонентом сложного белка ПГ агрекана – хрящевого матрикса.

ХНСК (6сульфат)

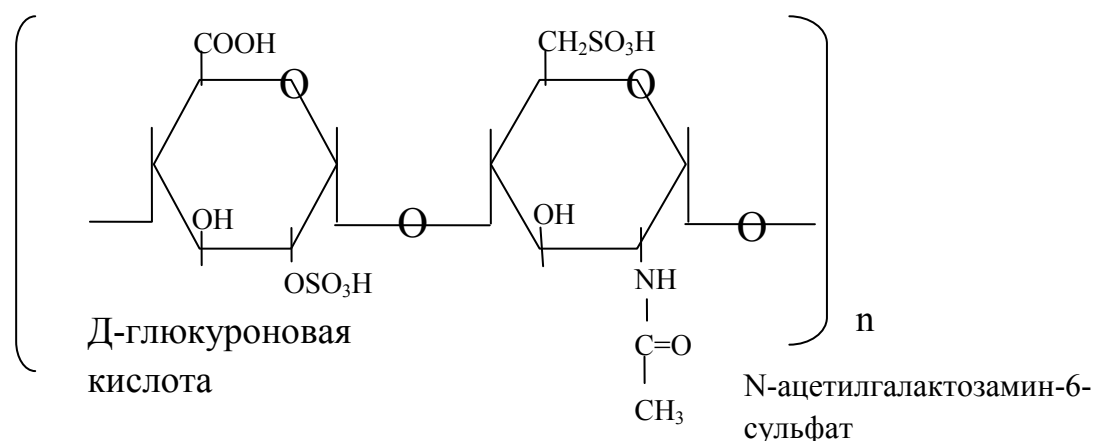


ХНСК (4сульфат)

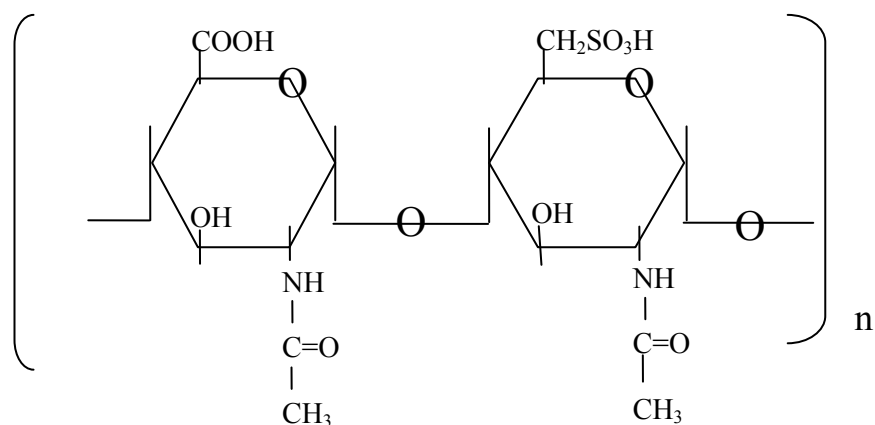


Гепарин – компонент противосвертывающей системы крови, антикоагулянт, применяющийся при лечении тромбозов. Синтезируется тучными клетками печени и находится в гранулах этих клеток. Обнаружены в легких, печени, коже.

Дисахаридный фрагмент гепарина похож на гепарансульфат. Отличие заключается в том, что в гепарине больше N-сульфатных групп, а в гепарансульфате преобладают N-ацетильные группы. Молекулярная масса от  $6 \cdot 10^3$  до  $25 \cdot 10^3$



Гепаринсульфат входит в состав протеогликанов (ПГ) базальных мембран, постоянный компонент клеточной поверхности. Молекулярная масса  $5 \cdot 10^3 - 12 \cdot 10^3$



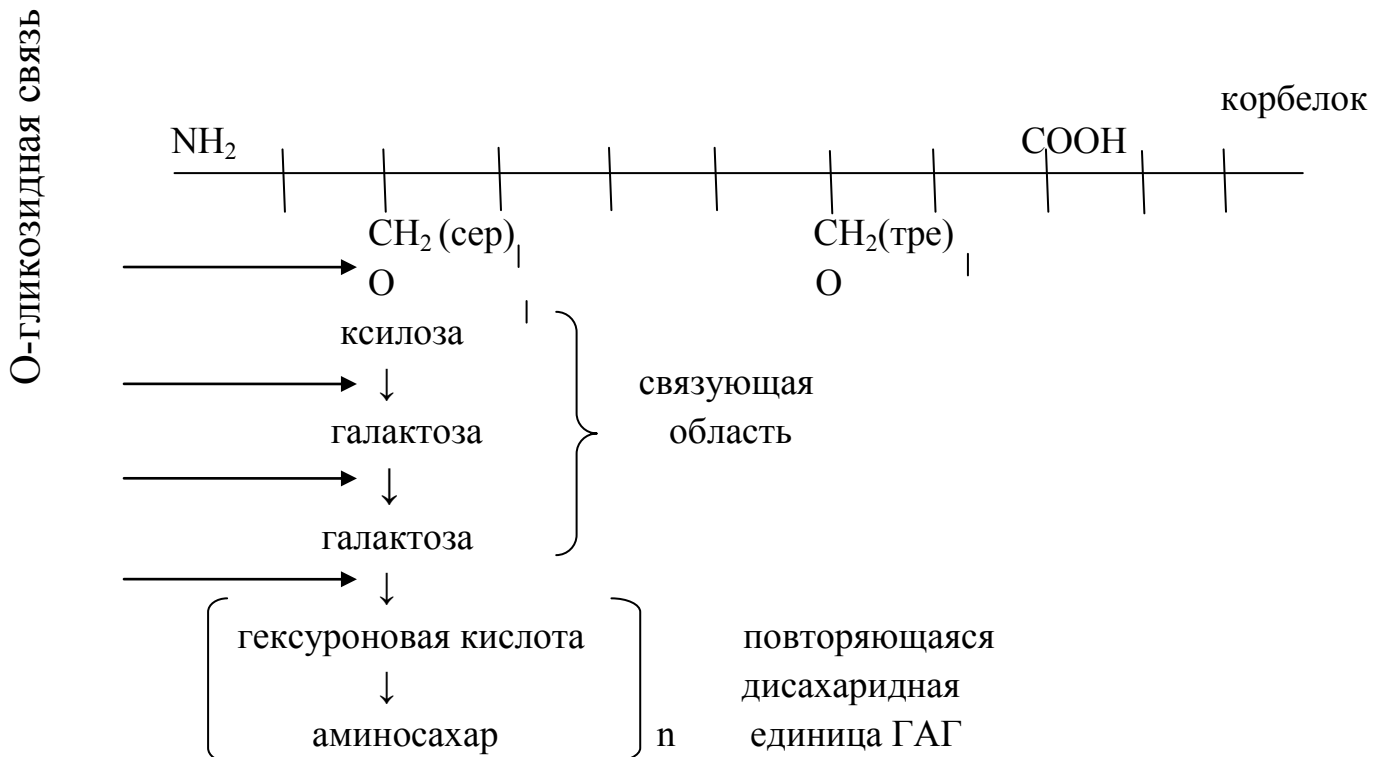
В свободном виде ГАГ не встречаются, кроме гиалуроновой кислоты. Они связаны с белками, образуя комплексы сложных белков протеогликанов (ПГ) или гликопротеинов (ГП)

### ПГ (протеогликаны)

Углевод-белковый полимер, в составе которого 5-10% белка и 90-95% ГАГ. Они образуют основное вещество соединительной ткани и составляют до 30% сухой массы ткани, т.е. третья часть соединительной ткани. Белковая часть называется коровым или сердцевидным. Присоединение полисахарида

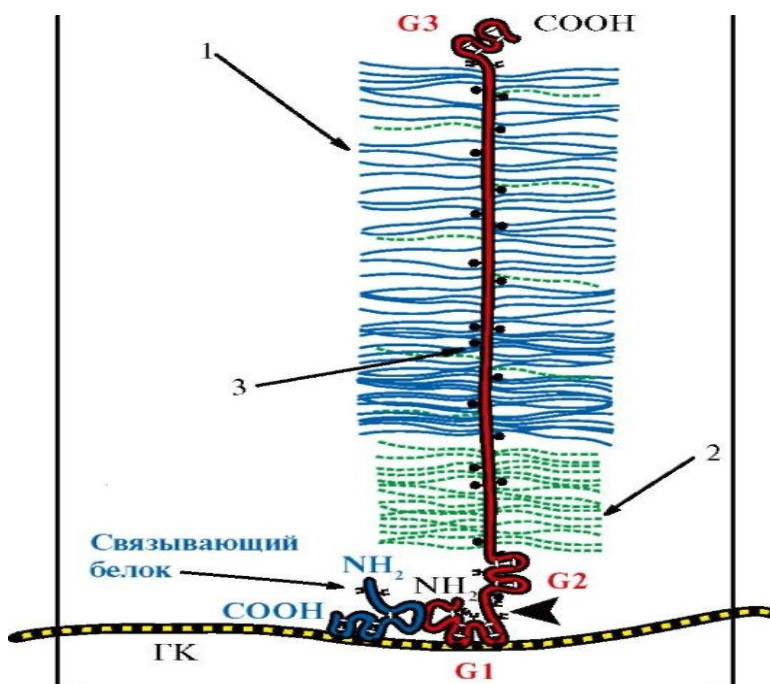
к белку осуществляется через связующую область, в состав которой входит трисахарид галактоз-галактоз-ксилоза.

Схема



Основной представитель ПГ – агрекан хрящевого матрикса. К одной молекуле белка присоединяется до ста цепей хондроитинсульфатов и  $\approx 30$  цепей кератансульфатов. По форме молекула напоминает бутылочный «ершик», молекулярная масса  $200 \cdot 10^6$  Д. входит одна молекула ГК и 100 молекул агрекана и такое же количество корбелка.

Рис. 3



1 – 100 цепей КНС

2 – кератансульфаты, около 30 цепей

3 – корбелок, около 220 куд

$G_1G_2G_3$  – глобулярные домены

$G_1$  – осуществляет связывание агрекана с ГК

$G_2$  – функция неизвестна

$G_3$  – обеспечивает присоединение агрекана к другим молекулам межклеточного матрикса и участвует в межклеточных взаимодействиях.

ПГ – поливалентные анионы, связывают катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  - участвуют в водно-солевом обмене.

Гликопротеины – содержат 80% белка, около 20% углеводов (глюкоза, галактоза, манноза, фукоза, сиаловые кислоты, ГАГ). В ГП полипептидная цепь соединена с разветвленными полисахаридами (олигосахариды)

Выделяют 3 группы ГП (гликопротеинов)

1. ГП – «зрелой СТ» - фибриллярные специализированные белки межклеточного матрикса (коллаген, фибринопектин, нидоген, ламинин, эластин).
2. ГП – растворимые – глобулины крови, ферменты, гормоны, компоненты плазмы крови, иммуноглобулины, муцины (слюна, секреты кишечника, бронхов), церулоплазин, внутренний фермент Касла, ТТГ.
3. ГП – структурные компоненты мембран (рецепторы для гормонов).

К полипептидной цепи присоединяются до 55 олигосахаридных цепей, состоящих в среднем из 21-23 моносахаридных остатков. Углеводная и пептидная связи связываются между собой гликозидными связями с участием гидроксильных групп остатков серина и треонина. В составе ГП могут находиться детерминанты (невосстанавливающие концы олигосахаридных цепей), которые определяют групповую специфичность крови и антигенные свойства, что определяет роль углеводов в жизнедеятельности человека