

高等水产院校交流讲义

生物化学

山东海洋学院主编

水产养殖专业用

农业出版社

目 录

第一章 緒論	1
一、生物化的学定义	1
二、生物化学发展簡史	1
三、生物化学与其他化学及生理学的关系	5
四、本課程的性质与任务	5
第二章 水产动植物中的糖	6
一、魚类和貝类所含的糖	6
二、海藻中所含的糖	10
第三章 脂肪	16
一、重要的脂肪	16
二、脂肪的理化性质	23
三、魚类和藻类所含的脂肪	25
第四章 蛋白质	29
一、概論	29
二、氨基酸的种类	29
三、氨基酸的物理及化学性质	33
四、蛋白质的化学結構	39
五、蛋白质的合成	41
六、蛋白质的物理及化学性质	41
七、蛋白质的分类	44
八、核蛋白	46
九、血紅蛋白	51
十、魚类肌肉中的蛋白质	53
十一、水产动植物的氨基酸	55
第五章 酶	57
一、酶的概念	57
二、酶的命名与分类	57
三、酶的理化性质及其特异性	59
四、酶作用的机构	61
五、影响酶反应速度的因素	63
六、酶的形成及其适应性	65

七、酶的测定	66
八、酶的制备	67
九、鱼类、贝类和藻类的酶	68
第六章 动物激素、抗菌素、植物生长刺激素	71
一、动物激素	71
二、抗菌素	81
三、植物生长刺激素	87
第七章 消化与吸收、腐败与解毒	91
一、概述	91
二、醣、蛋白质、脂肪的消化与吸收	91
三、鱼类和贝类的消化与吸收	94
四、腐败细菌的作用与腐败产物	95
五、解毒作用	97
六、鱼肉的腐败及其腐败细菌	99
第八章 生物氧化	102
一、生物氧化的意义	102
二、生物氧化的特点	102
三、生物氧化学說的发展	103
四、生物氧化还原体系	105
五、生物氧化的重要酶类	107
六、过氧化氢酶与过氧化物酶	113
七、能的利用与高能磷酸键	114
第九章 物质代謝概論及糖的中間代謝	117
一、物质代謝的概念	117
二、物质代謝的研究方法	118
三、血糖	120
四、肝糖元的生成与分解	122
五、肌糖元的酵解作用	123
六、丙酮酸的氧化及三羧循环	127
七、肌肉收缩的化学变化及能量转变	131
八、植物机体中糖的合成	132
第十章 脂肪的中間代謝	136
一、血液的脂肪与貯存的脂肪	136
二、甘油的分解代謝	136
三、脂肪酸的氧化作用	137
四、 β -氧化与酮体的生成	139
五、生物体内脂肪的合成	140

六、类脂质的代谢	142
七、鱼类脂肪的代谢	144
第十一章 蛋白质的中间代谢	147
一、血液的氨基酸含量	147
二、氮的平衡	147
三、蛋白质的合成与分解	148
四、氨基酸的一般新陈代谢	148
五、氮在代谢过程中的转变	149
六、酮酸的代谢转变	153
七、氨基酸与糖或脂肪酸的互变	154
八、个别氨基酸的特殊代谢	154
九、肌酸与肌酸酐的生成与互变	158
十、核酸的合成与分解	159
十一、鱼类生物化学比较观	161
第十二章 无机盐、水及能的代谢	165
一、无机盐类的代谢	165
二、水的代谢	168
三、能的代谢	169
第十三章 蛋白质、糖、脂肪及其他物质代谢的相互联系	177
一、各种物质代谢的相互联系	177
二、有机体物质代谢的普遍性与特殊性	179
三、物质代谢与外界环境的关系	183
四、物质代谢规律在生产实践中的应用	186
第十四章 营养化学与水产动植物的营养价值	190
一、食物	190
二、我国一般食物的成分	190
三、营养成分及其功用	190
四、水产动植物的营养价值	206

第一章 緒 論

一、生物化学的定义

生物化学, 俄文是 Биохимия, 英文是 Biochemistry (Био 或 Bio 来自希腊文, 即生命之意), 按其字义来说, 即生活物质的化学; 也就是研究生命化学现象的科学。

什么是生命? 恩格斯对这个問題曾經作了經典式的解答: “生命是蛋白质的存在方式, 这种存在方式实质上就是这些蛋白体的化学成分的不断自我更新。”^① 他又說: “無論在什么地方, 要是我們遇到生命, 我們总是看到生命是与某种蛋白体相联系的, 并且無論什么地方, 要是我們遇到任何不处于分解过程中的蛋白体, 我們毫无例外地总是遇到生命的現象。”^②

从广泛的意义来说, 生物化学就是: 研究人类、动物、植物及微生物有机体的化学成分, 在有机体内所进行, 并成为有机体生活机能基础之化学变化过程的科学, 也就是应用化学、物理及生物化学的方法, 了解生物体的物质組成, 化学反应及其与环境关系的科学。但是, 研究生物化学的目的, 不仅是了解这些现象, 而更重要的是, 利用这些已經理解的知識, 去改造自然, 增加生产, 为人民創造更多的财富。

二、生物化学发展簡史

生物化学到 19 世紀末年才成为独立的一門科学。可是, 在我国由于实际生活的需要, 通过实践, 在生产、飲食及医学等方面, 早就有了与生物化学有关的經驗、創造和发明。現在按照历史的前后分別叙述如下:

我国在公元前 2300 年就知道怎样酿酒, 战国策有夏禹 (公元前 23 世紀) 时仪狄作酒的記載。所謂酿酒就是近代发酵工业的一部分, 也就是生物化学在生产实践的具体应用的一个范例。

公元前 12 世紀, 周礼就有做酱的記載, 因为当时做出的酱种类很多, 所以有“百酱”之称。到了公元前六世紀, 孔子曾經說过: “不得其酱不食”, 由此可見, 酱已成为当时調味的必需品。相傳公元前 2 世紀, 人們已經知道怎样做豆腐。由上可見, 我国人民早就已經能够掌

① 恩格斯, 反杜林論, 人民出版社, 1956 年版, 第 82 頁。

② 恩格斯, 反杜林論, 人民出版社, 1956 年版, 第 83 頁。

握生物化学及胶体化学的应用。除上述的酒、酱及豆腐外，在公元前 12 世紀人們已經知道怎样用麦芽制成飴糖，因此在詩經有“蘆茶如飴”，在周礼有飴为五味之一的記載。

公元第四世紀，葛洪著“肘后方”，記載海藻酒可以防止瘰癧（甲状腺肿——大脖子病）。欧洲在公元 10 世紀才有这种疾病的記載，到 1170 年，才知海藻及海綿燒灰能治甲状腺肿。

公元 7 世紀，孙思邈（公元 581—682 年）就有因缺乏維生素 B₁ 而引起的脚气病的詳細記載，当时他已經知道这是一种食米区的疾病，那时用于治疗这种疾病的有車前子、防风、杏仁等，根据現在分析結果，知道都含有維生素 B₁，这种发现比西欧学者約早一千余年。

公元 10 世紀，我国人民就知道利用各种动物脏器治疗疾病，例如利用羊靨（包括甲状腺的头部肌肉）治甲状腺肿；紫河車（胎盘）作强壮剂。这种脏器疗法，是近代内分泌学的开端。

明朝李时珍（1522—1596）从 1552 年起，对本草进行了多年的研究，于 1578 年著有“本草綱目”一书。此書記載 1880 种药物，其中除植物药物以外，尙載魚类 63 种，介类 45 种。对海藻治甲状腺肿，亦有独特看法。李时珍是我国古代偉大自然科学家之一。“本草綱目”是世界名著，許多国家都有譯本。

由此可見，我們的祖先，对生物化学的发展是有过偉大貢獻的。但由于历代封建制度的限制，自然科学的发展受到了一定的影响，尤其自从清朝以来，閉关自守，誘導学者專門钻研經书，輕視自然科学，加以百年来帝国主义的侵略，以及解放前国民党反动派的統治，我国自然科学的发展很慢。生物化学也不能例外。近代生物化学是在 20 世紀 20 年代，才开始逐渐发展成为一門独立的科学，吳宪及其同工者在蛋白质变性、免疫化学、血液化学及营养学等方面有一定的貢獻，其中吳宪的蛋白质变性学說尤为著名。由 20 年代至解放以前，由于反动政府不重視自然科学的发展，研究工作是零乱的。例如，我国科学工作者自己用科学方法測定本国食物成分，規模較大的一次是开始于 1947 年，但是由于国民党反动政府对科学研究素不重視，經費支絀，設備簡陋，因此，虽工作二年有余，成績很小。解放后，科学研究工作受到党和政府的重視与大力支持，在中央卫生研究院营养学系全体同志努力之下，完成了 450 种食物的分析，并出版了“食物成分表”一书。此书不但在科学研究上有价值，而且对于我国的营养和膳食工作者，是一个很有价值的貢獻。

在解放初期，生物化学工作者着重整頓組織机构，到 1952 年才开始了有計劃系統性的研究，边打基础，边解决实际问题，边培养新生力量。在这个时期，进行了許多研究工作。例如，在酶的提純、性质与作用动力学方面的研究，获得了很大的成果，自心肌制得的电泳接近均一的琥珀酸脫氫酶，其活力較心肌匀浆高 200 多倍，比美国 Singer 等人所制純剂的活力約高一倍。在細胞色素的研究方面，对于动物心肌細胞色素 C 不仅提供了一个新的簡易的制备方法，而且得到电泳均一的产物，并根据一些光吸收常数的測定，提出含铁高于 0.43% 的制剂不一定更純的看法。在肌肉蛋白方面，比較系統深入地进行了理論性研究，研究了原肌球朊的抽提、淨化、結晶、化学結構、理化性质、基团与聚合关系；发现不同来源的原肌球朊在化学微細結構、結晶形状、分子量等有所不同，但都具有在中性水溶液中聚合、在盐溶

液中解聚等共同特性；并从橫紋肌、心肌等找到两种新的結構蛋白。在新陳代謝方面，通过磷酸盐对金霉素产量的分析，证明菌体的糖代謝存在两条途徑。对于动物肝組織的色氨酸降解代謝也作出一定的成果。在食物与营养方面，除上述系統地分析了450种食物成分以外，并研究了不同因素对于蔬菜、水果維生素C含量的影响，测定了主要食粮的氨基酸含量。对于海藻的各种化学成分的分析也获得相应的成績。以上仅仅是枚举的几个例子。总之，在蛋白质、酶、核酸、器官及中間代謝、維生素、激素、植物生化、微生物生化、营养、食物化学、工业发酵、抗菌素、病毒和临床生化等各个領域都有很大的进展。特別自1958年大跃进以来，在建設社会主义总路綫的指引下，工农业生产获得了空前的大跃进，对生物化学亦提出了新的重大的要求，因而促进了生物化学进一步的发展。

西欧生物化学在发展过程中，唯物論者与唯心論者展开了猛烈的斗争。俄国偉大科学家罗蒙諾索夫(Ломоносов, 1711—1765)首先发现了物质和运动不灭定律。这个自然規律的发现，不仅推翻了生命力学說和其他唯心論的根据，同时給生物化学奠定了新的基础，并走向了新的道路。从化学反应和生命現象的关系来看，罗蒙諾索夫认为生命現象同样的受自然規律所支配，也可用研究无生命現象的方法无止境地来研究生命的現象。

罗蒙諾索夫认为无机物和有机物没有不可越过的鴻沟，这种論据由伍勒(F. Wöhler, 1800—1882)从无机物合成第一个有机物——尿素(即体内氮的新陳代謝主要的最終产物)得到更充分的证据，尿素人工合成的成功，給罗蒙諾索夫的唯物論观点以有力的证据，不但扫清了有机化学发展道路上的障碍，而且开辟了生物化学发展的前途。L. Pasteur (1822—1895)研究微生物发酵作用，他的研究結果，对发酵工业具有偉大的貢獻。可是，他对发酵的基本概念，有許多是錯誤的。例如，他說只有完整的微生物細胞所含的“活体酶”才能引起发酵作用。J. Liebig (1803—1873年)反对这种說法，他认为微生物之所以有发酵作用，是由于微生物細胞內含有酶。J. Liebig的正确观点，一直到1871年才被M. M. Манассеина所证实，她发现用細砂磨碎的酵母死細胞也能使糖液发酵。

1878年，偉大革命导师恩格斯早就在其經典著作“反杜林論”中明确指出蛋白质与生命的关系。他又在另一偉大著作“自然辯证法”中指出：“如果有一天用化学方法制造蛋白体成功了，那末它們一定会呈示生命現象和实行新陳代謝，虽然可能是微弱的和短暫的。”^①恩格斯所說的蛋白体可能不是我們現在所說的純粹蛋白质，但他在19世紀明确指出生命与蛋白质的关系，并預言生物化学家可以合成蛋白质，引起了近代科学家对蛋白质化学研究的重視。因此，在苏联生物化学发展最主要方向之一，就是研究如何从蛋白质演变成成为有生命物质的問題。

近五十余年来，近代生物化学在國內外有着惊人的发展，在发展过程中，正如苏联生物化学家B. A. Энгельгардт氏所說的，可分为下列三个阶段：

第一阶段主要是研究生命物质的化学組成，也就是所謂叙述生物化学阶段。

① 恩格斯，自然辯证法，人民出版社，1955年版，第265頁。

第二阶段即动态生物化学阶段。在这一阶段所研究的主要是有生命物质的化学变化及其转变的过程。在这个阶段当中,生物化学家对维生素、激素的生理功能及其理化性质,各种酶的结晶及其应用,中间新陈代谢、蛋白质生命现象等,都有划时代的贡献。不过这些成就都是从离体的器官提纯的酵素,孤立的反应做出来的结果,不免对生物体的整体性、统一性及其与环境的影响,缺乏应有的认识,因此,所得的结果,就不能代表整个生物体的全面反应。

第三阶段就是所谓机能生物化学阶段。在这个阶段主要是应用巴甫洛夫条件反射原理,联系生理机能,神经管制,尤其是大脑皮质的支配及内外环境条件,研究有机体的化学变化过程,着重于酶和蛋白质在物质代谢过程所起的作用。

上面所说三个阶段的划分,多少有人为的成分在内,我们应以辩证唯物主义观点看问题,认识到它们是生物化学发展过程中互相紧密联系,彼此并不孤立的三个部分,没有有机体组成的研究,就不可能研究中间代谢及蛋白质生命现象,没有动态生物化学的研究,也就不可能有机能生物化学的发展。因此,我们可以说,机能生物化学是叙述生物化学及动态生物化学发展的更高阶段。

近十几年来,由于原子物理学的迅速发展,生物体内新陈代谢的研究已广泛应用探索原子。这种探索原子好象经久不灭的小灯,如果在生物体内运动着,就好象提灯的人在黑漆漆的夜里移动一样。因为这些同位素具有放射性,它不断地放出光芒,我们就可以用特殊仪器检出它的所在地。利用探索原子不但可以测定食物在人体及动物体内的变化过程,而且还可以用放射性同位素研究培育及养殖上的问题。可以预料,探索原子对于今后海洋生物及海藻类养殖的研究,必然会显示其重要作用。

生物化学在生物学的发展中占有主导地位,这是因为在生命机能出现的基础上具有物理和化学的过程,没有深刻地理解这些过程,就不可能把生物化学的规律性用之于实践。

生物化学的发展和提高,是与生命的起源和发展、遗传、生长和发育、免疫、预防和治疗疾病、人类和动植物的营养,食品加工以及建立与国民经济有关重要化合物的合成的新方法等有关。因此,在未来生物化学的发展远景中,就要在实际和理论方面解决上述诸问题。

近三十年来,生物化学和其他科学一样,在先进国家有惊人的发展。其中以蛋白质、核酸、酶、新陈代谢、激素和维生素研究的进展尤其显著。

总之,近年来生物化学的研究有迅速的发展,其原因主要是由于工农业生产的高度发展,给生物化学带来了新的课题和要求;同时也是由于医学和生物科学本身的发展。此外,新方法和新技术的发明和运用,其中包括层析法,尤其是滤纸层析法、逆流分离法、同位素技术、电泳法以及其他许多物理化学的方法;由于这些方法的应用,使得以前许多难解决或未解决的问题获得解决,大大扩展了生化研究的深度和宽度。

综合上面所述,生物化学的发展,是与医学、农学和其他科学,以及工农业的迅速发展和实践分不开的,另一方面,也必须以辩证唯物论的哲学理论和实践为指导方针,对生物化学的研究才能取得更大的成绩。

三、生物化学与其他化学及生理学的关系

生物化学是在 19 世紀末年与 20 世紀初期才成为一門独立的科学，并在教学中成为一个单独的科目，它是在分析化学、理論化学的基础上发展起来的一門科学。在 19 世紀末年以前，生命物质化学問題的研究，是由有机化学和生理学来进行的。有机化学一般是研究含碳化合物，着重于有机物的合成与分析；生理学的研究着重于生物各种組織或器官的机能。从生物化学的发展史来看，它起源于有机化学与生理学，然后发展为一門新兴的独立的科学。

四、本課程的性质与任务

生物化学由于研究对象的不同，大致可分为：动物生物化学、植物生物化学及微生物生物化学。如果按照应用不同来分，又可分为：工业生物化学、农业生物化学、医学生物化学等。本課程的内容性质偏重于一般生物的物质組成和物质代謝的普遍現象和規律。

由上可知，生物化学范围是如此之广，内容如此之多，因此我們就不可能在这个課程里都能讲到。我們需要在这里明确指出的是：我們在不影响生物化学完整体系的情况下，准备把魚貝海藻材料以及激素、抗菌素及植物生长刺激素的应用，穿插在其中；进一步将以比較生物化学观点，比較高等动物的新陳代謝作用和魚的新陳代謝的不同。希望同學們能够应用生物化学的方法，了解生物体（尤其是海洋水产动植物）的物质組成、化学反应以及其与环境的关系。

复 习 提 綱

1. 什么是生物化学？
2. 什么是生命？对于生命恩格斯是怎样解釋的？
3. 我們在生物化学科学上有哪些貢獻？
4. 什么是生命力学說？在生物化学发展过程中，唯物論者是怎样与唯心論者作斗争的？
5. 生物化学的发展可分为几个阶段？說明其不同及其联系性。

第二章 水产动植物中的糖

在有机化学,关于糖的定义、分类、性质和制备等曾经有较为详细的阐述,大家已经学习过,在这里即不再重复。本章所要阐明的是:鱼类、贝类和藻类中所含的糖,着重在它们的化学构造、存在、性质及其用途。因为在贝类和藻类,尤其是在藻类中存在着一些与高等植物极不相同的糖,所以在学习这一章时,还应当以比较生物化学的观点来和高等植物的糖作一比较。

一、鱼类和贝类所含的糖

一、葡萄糖 在血液中所含的葡萄糖,称为血糖。鱼类所含的血糖和哺乳动物是完全一样的,其含量各种鱼类皆有不同。例如鲑鱼平均含量是在100毫升血液中含葡萄糖63.5毫克,鲛鱼是55.1毫克,比目鱼是31.0毫克,而鲛鳕鱼只有5.6毫克。根据对于15种海产硬骨鱼类的研究结果,血液中葡萄糖的含量与体型、活动性和习性之间有很密切的关系。总之,活动性强,摄取海洋表面饵料或迅速运动捕食生物的鱼类,血糖含量即多;相反,活动迟钝,棲息在底层的鱼类含量即少。

贝类血液中的亦含有葡萄糖,其含量由于种类而不同,大致在0—65毫克/100毫升。绝食期间减少,饱食后,则有显著的增加。

二、糖元 糖元或称动物淀粉,是在动物组织内分布很广的一种多糖,在动物糖代谢中占有重要地位。最初是从肝脏和肌肉中发现的,所以又称为肝糖。

糖元的实验式和淀粉一样,都是 $(C_6H_{10}O_5)_x$ 。在化学结构上与枝链淀粉非常相近,但枝链多而且短。每一直链含葡萄糖分子12—18个,每个葡萄糖分子之间皆以1,4糖苷键相连。由12—18个葡萄糖分子构成的直链是通过1,6糖苷键交叉地连接着的。糖元加酸水解时,首先产生糊精,继而麦芽糖,最终产物是 α -葡萄糖。其化学结构式示意如下:

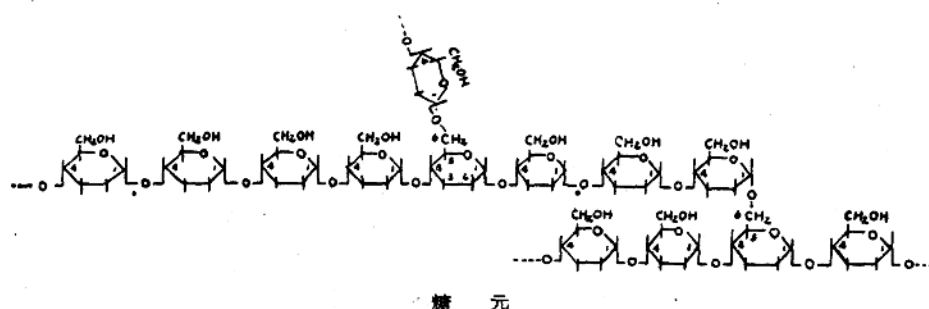




图1 表示糖元分子的结构图

在各种肝糖里,葡萄糖分子的数目在6,000—24,000之间,分子量在1—4百万的范围以内。

糖元没有还原性。遇碘呈紫红色或褐红色。当糖元分子水解时,它和碘所起的颜色就从紫红色,随着支链的缩短而逐渐变浅,完全水解为葡萄糖时,则不再呈色。

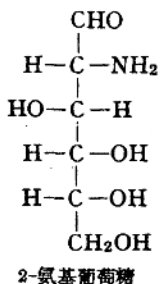
糖元易溶于热水,在20℃可溶15—21%。在乙醇、乙醚等有机溶剂中不溶。肌肉经水解、沉淀蛋白质以后,加入酒精,使为溶液的50%以上,糖元即沉淀析出。干燥后的糖元为无臭、无味、无定形的白色粉末。

鱼的肌肉所含的肌糖元和肝脏中所含的肝糖元,在化学结构和生理生化功能上,都和哺乳动物的一样。关于它们分解与合成的变化将在后面糖的中间代谢一章中作详细交待。根据前人的研究报导,鱼体的肝糖元是随着季节、成长期而有变化的。在产卵期的鲢鳙鱼,当从海洋溯河上游,游近河口时,鱼体所含的糖元,就几乎完全消失。但在成长期间,各组织中即有大量贮存。

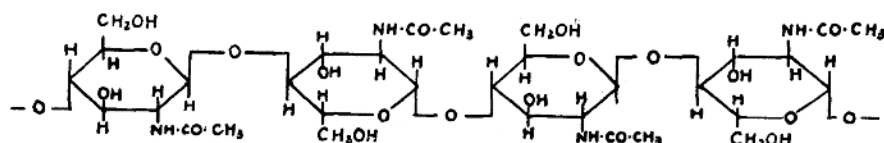
在贝类,除在血液中含有葡萄糖外,在肌肉组织中还含有多量的糖元。贝类所含的糖元亦随季节而变化。在3—4月含量最高,在7—9月即降至最低量。牡蛎在产卵几个月以前,糖元主要贮存在胃、肠、肝、胰等器官及其周围,其后,渐移向生殖腺及外套膜边缘,其含量可达30%以上。

三、甲壳质 甲壳质又叫几丁质,或叫壳多糖,是一种含氮的多糖。甲壳质是组成甲壳类和昆虫类外壳的主要成分,据分析,毛蟹壳含22.1%,鳊场蟹壳含10.4%,虾壳含量还要多一些,制造甲壳质之原料以虾壳为佳。

甲壳质水解后,得到2-氨基葡萄糖与醋酸,2-氨基葡萄糖是己糖的重要衍生物,葡萄糖的第二碳原子的羟基为氨基所取代,其分子结构式如下:

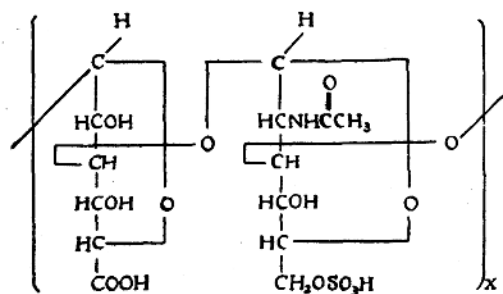


甲壳质的分子结构为许多 2-乙酰胺- β -葡萄糖分子, 以 1,4 连接键相结合, 其化学结构式如下:



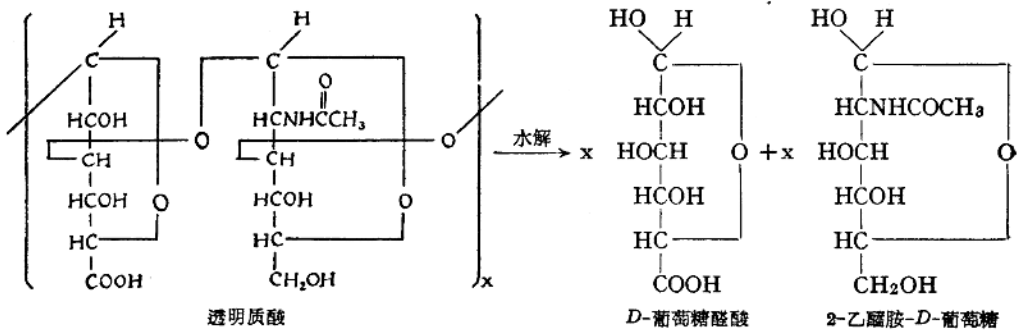
甲壳质极为稳定, 不溶于水、酒精、乙醚及碱溶液, 在浓酸溶液中则被水解。在 0.5—2% 醋酸溶液中, 溶为玻璃状洁白透明之胶液。由于甲壳质具有耐晒、耐热、耐腐蚀、不潮解、不风化、不畏虫蛀和不溶于水的特性, 所以它在工业上有广泛的用途。可用作纺织品上浆料、染色固着剂、电线保护膜、造纸、木材加工、人造纤维及塑料。在渔业上用以染网以代替猪血和桐油。此外, 甲壳质含有活性氨基, 能与锌、镉等金属结合, 所以也有人曾提出它对放射线可能起防护作用。

四、软骨素 软骨素存在于畜类耳、鼻等软骨组织中, 在鱼类, 板鳃类含有软骨组织。软骨组织中的软骨粘蛋白是由蛋白质与硫酸软骨素结合而成。硫酸软骨素经水解失去硫酸后, 即成为软骨素。软骨素是由二分子 2-乙酰胺- D -半乳糖和 D -葡萄糖醛酸所组成的一种粘多糖。这种粘多糖的构造和唾液中的粘液质相似, 只是粘液质所含的糖是 2-乙酰胺葡萄糖而已。从下列结构式可以看出: 2-乙酰胺- D -半乳糖与 D -葡萄糖醛酸是以氧桥在 1,3 碳原子处连接起来的, 而硫酸连接在 2-乙酰胺- D -半乳糖的第六个碳原子上, 构成硫酸酯。并以此双糖为单位, 缩合成软骨素。



硫酸软骨素

五、透明质酸 透明质酸是由等分子量的 2-乙酰胺- D -葡萄糖与 D -葡萄糖醛酸缩合而成的一种粘多糖, 它与软骨素所不同的是以 2-乙酰胺- D -葡萄糖代替了 2-乙酰胺- D -半乳糖。透明质酸在水解时, 除生成 D -葡萄糖醛酸以外, 还生成 2-乙酰胺- D -葡萄糖。



透明质酸最初是在眼球内的玻璃体中发现，又名琉璃糖醛酸。它与水能形成粘度较高的胶状液体，存在于各种动物组织中。在组织中，它有吸附水分的功能；同时还有保护及结合细胞使其不致分散的作用。在关节的滑润液中亦含有透明质酸盐，滑润液的高稠性及作为生物滑润剂的性能主要是取决于透明质酸的含量（约 0.03%）。

六、肝素 肝素亦是一种粘多糖，最初是从肝脏中找到的，所以名之为肝素。它是由许多 2-硫酸胺基-D-葡萄糖和 D-葡萄糖醛酸结合的甙糖分子缩合而成的。加酸水解，首先生成 ψ -肝素，继而分解为甙糖分子的片段。最终产物是 2-胺基-D-葡萄糖和 D-葡萄糖醛酸。后者仍可进一步水解成 CO_2 及其他水解产物。

肝素的分子结构式及其水解步骤如下：

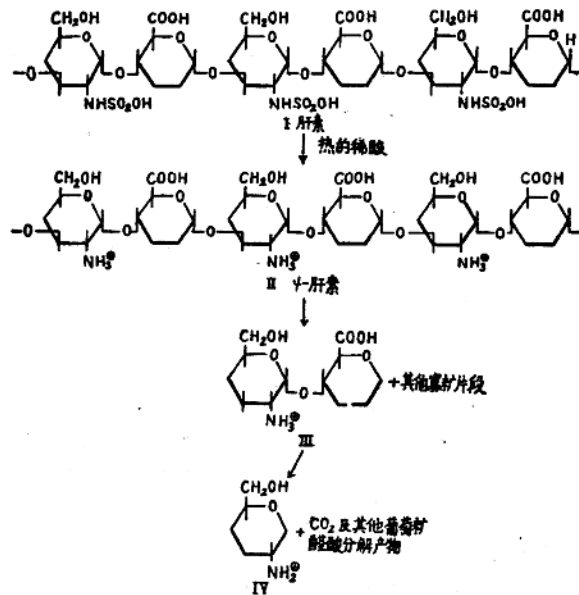


图 2 肝素分子结构式及其水解步骤

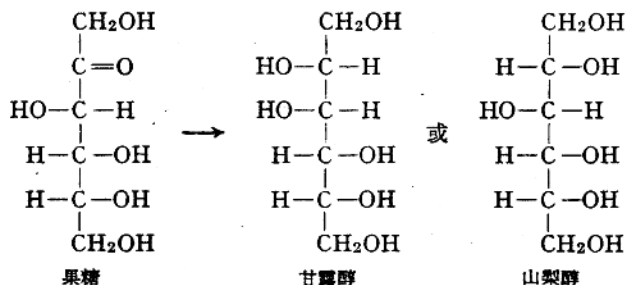
肝素是肝和其他动物组织的一种成分,是血液凝固的强抑制剂。它在肝脏中含量最多,在肺、肌肉、血管壁及肠粘膜中次之,在脾脏、心脏及胸腺中含量较少,在正常血液中则几乎不存在。肝素的作用是使凝血酶失去作用,与凝血酶相拮抗,故血液在体内不会凝固。它与血液凝固的关系如下:



二、海藻中所含的糖

海藻中所含的糖和陆生植物中的糖不同,大多数的海藻不含单糖,即使有,也只是痕迹而已。例如褐藻仅含有极微量的葡萄糖,贰糖类的蔗糖和麦芽糖在海藻中也不存在,淀粉只有在绿藻可以见到,纤维素除了显花植物的海草以外,其余藻类含的较少。海藻所含的糖有很多是陆生植物所没有的,其中,不少是在工业上、医药上和科学研究方面有用的物质。现在把其中主要的几种简述如下。

一、甘露醇 甘露醇本身不是一种糖,它是含有6个碳原子的醇,可以从甘露糖还原得到。果糖还原得到两种产物,其中之一即为甘露醇,这证明果糖与甘露糖自第三碳原子以下,其构造是相同的。



甘露醇广泛的分布于各种植物内,象桦树汁液,柿子等等,但在褐藻,尤以昆布科含量为多。我们在海带表面看到的白色粉末,大部分就是甘露醇,其含量约为干物质的24%,为制取甘露醇的主要原料之一。

甘露醇在海带中的含量因季节而变化,夏季含量高,冬季含量低。其变化亦因海带生长的地区而异。总之,在幼体含量少,随着成熟而含量增长。过了夏季则又趋于下降。从甘露

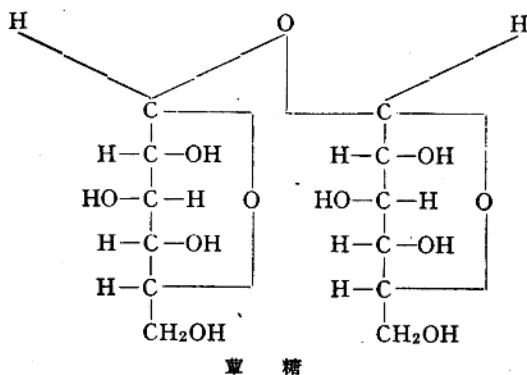
醇、褐藻酸与昆布糖的全年的消长周期来看,甘露醇含量的变化大致与昆布糖相同,而恰好与褐藻酸相反。其间是否互有联系,如何联系,尚待生物化学家作进一步的研究。

1958年,在鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义总路线的光辉照耀下,党指出了海藻综合利用的方向,从海带中提取甘露醇试制成功,为甘露醇工业化奠定了基础。

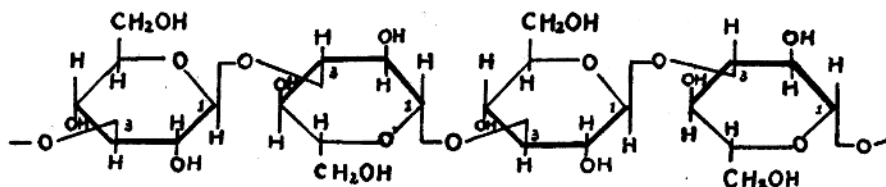
甘露醇为白色针状的结晶,熔点 166°C ,水溶液的比旋光度为 -0.2 。如将硼砂加于甘露醇的水溶液中,则其比旋光度急剧增加到 $[\alpha]_D^{20} = +23^{\circ}$ 至 $+24^{\circ}$ 。通常即用这种性质来鉴定甘露醇的纯度,并用以定量。甘露醇易溶于水及热酒精,在冷酒精中不溶,从海带中提甘露醇即利用这一性质。

甘露醇的用途很广,可作糖尿病人糖的代用品,微生物尤其是固氮菌培养的碳原,其硝化物可作雷管、导火线,与苯二酸可生成树脂。

二、蕈糖(Trehalose 或 Mycose) 蕈糖或叫做海藻二糖,是贰糖类,存在于大多数的红藻中,它是到目前为止在海藻中发现的唯一的贰糖。分子式写作 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$,是葡萄糖- β -葡萄糖苷。它的两个葡萄糖分子的醛基互相结合,故无还原性。



三、昆布糖(Laminarin) 昆布糖即褐藻淀粉,顾名思义,就知道它是存在于昆布。在褐藻类皆有发现,但以海带的含量为最多。它的简单分子式是 $\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{O}_{51}$,是10个分子的葡萄糖脱去9个分子的水缩合而成的。葡萄糖之间是以1,3糖苷键相结合。

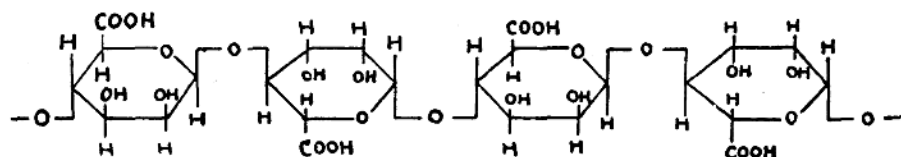


昆布糖是白色无味的粉状物质,易溶于水,不溶于无水乙醇在热的75%酒精中溶解,但冷却后即又沉淀出来。能溶于50%酒精溶液。具光学左旋性 $[\alpha]_D^{20} = -12.5$ 至 -13° 。对于斐林试剂有极弱的还原性,遇稀碘溶液不变色。可被淀粉酶水解,水解产物是 α -葡萄糖。

昆布糖在海带中的含量,随季节而有变化,在10月間含量最多,2、3月最少。它和高等植物的淀粉一样,是一种儲藏物质。

四、褐藻胶 褐藻胶这名称,广义的是指褐藻酸及其所有的盐类;狭义的仅指褐藻酸钠。褐藻酸或称海藻酸,它是褐藻(昆布、裙带菜、墨角藻、馬尾藻)含有的一种粘质物,含量占干物的20—30%,10—3月分含量最高,其在藻体中含量的季节变化,大致正与甘露醇和褐藻淀粉相反,此点頗值得我們注意。它是构成褐藻細胞膜的主要成分。褐藻酸是許多分子的 β -D-甘露糖醛酸縮合而成的。它容易为金属置换2个氢原子而成为金属盐,与鈉結合为褐藻酸钠,与鈣則結合为鈣盐。在藻体的細胞膜中即以褐藻酸的鎂盐、鈣盐、銅盐、鉀盐等混合存在。

褐藻酸的构造如下,为 β -D-甘露糖醛酸1,4糖苷鍵相結合。



褐藻酸不溶于水,乙醇及乙醚,在硷性溶液中生成硷金属盐。其一价硷金属盐溶于水,但不溶于有机試剂。在水溶液中加入酒精,則褐藻酸钠盐或鉀盐沉淀析出;褐藻酸的二价以上的金属盐,除鎂盐外,如鈣盐、鋁盐等,則在水中不溶。在酸性溶液中則成游离酸凝固析出。

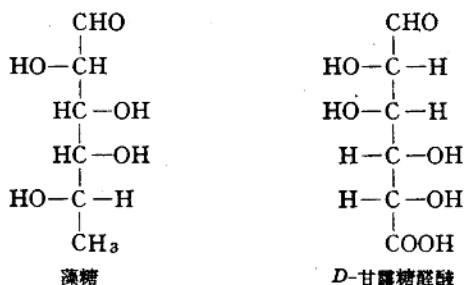
由于海藻胶具有上述性质,所以其制造的基本原理是:先用碱提取,再用酸凝聚,然后再用碱溶解,最后用酒精脱水干燥。

褐藻酸钠有高度的亲水性与粘稠性,其粘度随藻类原料的种类而不同,亦因季节而变化。海藻子中褐藻胶的含量和粘度比較高的季节是在10月至翌年2月期間,这就是說,应在这段时间內进行采集。加工方法对于粘度亦有很大的影响,应当注意到,粘度为鉴定褐藻酸钠品质的主要标准之一。

褐藻酸的用途很广,可作为乳化剂、稳定剂、澄清剂、硬水軟化剂、增稠剂、浆料、防水剂、人造纖維凝固剂,用于食品、药物、紡織、橡胶、选矿等工业中。在医药上可制作外科手术綫,代用血浆等,在水产加工方面,可应用褐藻胶来延长冻魚片的保存期,防止脱水、氧化、变色变味,保持天然鮮度。解放后,在青島已建立了全国第一座褐藻胶工厂,利用山东沿岸的馬尾藻类資源,大量制造褐藻胶,以供应各方面建設的需要。

五、褐藻糖胶与褐藻粘质 褐藻糖胶及褐藻粘质皆为褐藻綜合利用中的产品。褐藻糖胶是一种多糖,是巨藻、昆布及墨角藻等藻类細胞壁的成分,它的化学成分是多糖硫酸酯的鈣盐。

水解后生成藻糖及D-甘露糖醛酸。

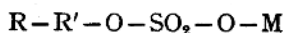


褐藻糖胶可被硷性醋酸铅沉淀, 具光学左旋性, 在工业上用作乳化剂及稳定剂。

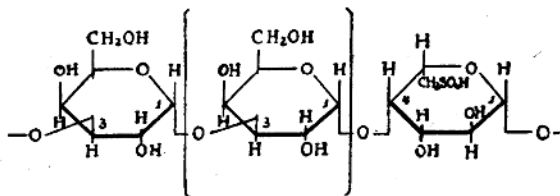
褐藻粘质亦为自褐藻中提取的一种粘性物质, 其性质及如何应用目前尚不明了, 有待今后研究。

六、红藻淀粉 红藻淀粉是仅仅存在于红藻类的一种多糖, 它的性质由于红藻的种类而不同。一般说来, 淀粉颗粒呈皿形, 在细胞中常以其凹进一面与色素体相连。直径大小自0.5—6微米。遇碘多呈黄褐色或赤褐色, 有的也呈紫红色。用淀粉酶或加酸可以水解, 最终产物是葡萄糖。红藻淀粉也是一种储藏物质, 和高等植物的淀粉相似, 在温水中吸水膨胀而成胶态溶液。

七、琼胶 琼胶又名琼脂, 俗称洋菜或冻粉, 是红藻(石花菜、牛毛菜等)加水煮沸, 将浸出液过滤、冷却、凝固, 反复冻结、融解之后, 干燥所得。它是多糖的酸性硫酸酯的金属盐, 如以公式表示之即为:



其中 M 是金属, R-R' 是多糖。所含的糖主要是琼脂糖 (Gelose), 遇碘生成红紫色, 加酸水解后才能还原斐林氏溶液。水解产物以 D-半乳糖为主, 其次为 L-半乳糖。分子量是 5,000—30,000, 在半乳糖分子之间的连接方式和淀粉, 纤维素的 1,4 连接不同, 它是每 9 个 D-半乳糖与 1 个 L-半乳糖相联结; 9 个 D-半乳糖相互间以 1,3 糖苷键联结。而 D-半乳糖与 L-半乳糖之间则以 1,4 糖苷键结合; 大约每 53 个半乳糖单位联结 1 个 SO_4H 基, 所以琼胶的结构式可推测如下:



琼胶有许多特性, 其中最主要的是凝固点与熔点相差很大, 约为 50°C 。有很大的滞后性, 以及不易被细菌所分解 (在细菌中仅有很少一部分海洋细菌能够分解琼胶, 而绝大部分是不能分解它的)。所以琼胶是细菌培养基的理想凝固剂, 应用很广。此外, 在医药和食品