

SHENGWU

苏宏鑫 编著

(第三版)

高中生物**奥赛**讲义

上册



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

高中生物竞赛系列

- ★ 高中生物竞赛培优教程
- ★ 高中生物奥赛讲义
- ★ 备战全国高中生物联赛
(高中生物奥赛讲义配套练习)
- ★ 高中生物竞赛题典
- ★ 冲刺全国高中生物联赛

第三版

高中生物奥赛讲义

(上册)

苏宏鑫 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

前 言

国际生物学奥林匹克竞赛(International Biology Olympiad,简称 IBO),是为中学生举办的世界级生物学竞赛,每年一届;旨在培养中学生对生物学的兴趣、创造力和百折不挠的精神,增强学生自主解决具有一定挑战性问题的能力,促进世界青少年之间的交流。自1990年7月在捷克的奥洛穆茨(Olomouc)成功举办首届 IBO 以来,一直受到世界各国中学生及其家长、教师和社会的广泛关注。我国于1993年组队参赛到2008年的16年间,总共有63名选手参赛,其中就有41名荣获 IBO 金牌,多届获团体世界第一和个人世界第一的好成绩。生物学竞赛活动,对中学生来说既是生命科学知识的竞赛,更是智力、创造力和意志力等综合素质的较量;同时,它对中学生物教师的专业发展和学校生物教学整体水平的提高也都有着极为重要的促进作用。

我国开展中学生生物学竞赛一般分为三个层次:全国中学生生物学联赛→全国中学生生物学竞赛→IBO。目前,有许多省、市、自治区在全国中学生生物学联赛之前还会自行组织一次全国联赛的初赛。

自1995年9月以来,编者一直坚持在中学生生物学竞赛辅导第一线,先后在江西省玉山县第一中学、广丰县实验中学和南昌市第二中学担任生物学竞赛的主教练工作。2002年8月招调到浙江省温州中学,并任该校主教练至今。2005年被全国生物联赛(浙江赛区)竞赛委员会聘为浙江省高中生物学竞赛冬令营教练,2009年被特聘为教授级中学高级教师和浙江省首批中学生生物学竞赛特级教练。

编者的编写工作经历了构思和拟定提纲、编写初稿、实践与补充修改定稿等三个阶段。编者在从事生物学竞赛主教练的头几年,由于找不到一套系统的、适合中学生认知水平和认识规律的、适用于进行生物学竞赛辅导的教材,更没有配套的练习,所以经过2000年到2002年近两年的构思,并根据对《全国中学生生物学竞赛大纲(试行)》、《IBO纲要》和当时几年的全国生物学竞赛和联赛试题的分析、研究、领会和理解,初步梳理出中学生生物学竞赛的一些命题思路、赛点范围和层次,拟写出了万余字的《高中生物奥赛讲义》(简称《讲义》,下同)提纲,并在后来的编写和教学实践中又多次修正、补充和完善。

根据《讲义》提纲的基本框架和思路,编者于2002年暑期开始广泛收集资料并编写,经过四年的努力,到2006年6月才完成《讲义》的初稿。之后,又经过三年四次全面、反复的修改,其间也不断补充新的考点内容和吸纳生命科学研究的最新成果,终于2009年3月定稿。在编写过程中,编者参阅了七十多种的大学教材、专著和生物学专业杂志上的文章;请教过省内外多位生物学竞赛的知名教练;得到了温州市教研院的张庆勉老师和同事郑萍萍、高庚源、曾文俊、苏少华、包虹、高素阳、张微华、尤永安、叶微微、黄华、丁兆峰等老师的帮助,特别是许晖教练用《讲义》的初稿作教材进行过二届四年的竞赛辅导,提出了许多宝贵的建议;还有近七年温州中学百余名生物学竞赛的参赛选手,尤其是周传恺(2005年全国竞赛第三名,金牌)和周东同学(2008年全国竞赛第七名,金牌)在使用《讲义》初稿为生物学竞赛课本的学习过程中,发现过许多问题、提出了不少建议;更有我的妻子林丽敏一直支持并帮助我完成这项工作。可以说,没有他(她)们的研究成果和帮助就不会有《讲义》的诞生,在此对他(她)们表示最诚挚的感谢。

编写《讲义》初稿和定稿的过程,实际上是一边编写初稿,一边就付印并用于竞赛辅导的教学实践,一旦发现问题就立即修改或补充的过程。可以说,七年的编写,也是七年的实践,更是七年的修改与补充,有些章节甚至修改过七次以上。本着对读者高度负责的态度,自2009年8月第一次出版以来的教学实践中,针对书中的一些错漏之处,本次又进行了第4次的修正,并结合近两年全国中学生生物学联赛和竞赛的新趋势,对个别章节作了一定的修改或补充。虽然编者确实尽了最大的努力,但是由于经验和水平所限,错误和不足肯定难免,真诚希望广大读者予以批评指正。

编者在编著《讲义》的过程中,力求体现或者说已经具有以下五个特点:

1. 范围恰当,难度适中。《讲义》内容的编写以现行《普通高中生物课程标准》(实验)为基础,以《全国中学生生物学竞赛大纲(试行)》为范围,以我国近十多年的全国中学生生物学联赛和竞赛的试题内容为依据

和重点,同时也参考了《IBO 纲要》和近十年 IBO 试卷的具体内容,以《大纲》的分数比例安排篇幅。可以说,《讲义》中的多数内容是现行高中生物知识的延伸或解读,同时又符合全国生物学联赛的要求。

2. 自成体系,图文并茂。《讲义》中的知识内容注重了生物学的基础性,努力反映了生物学发展的前沿性,体现了学科知识的系统性和完整性。例如,在细胞内 1mol 葡萄糖完全氧化释放的能量所形成的 ATP,以往认为是 36 或 38mol,《讲义》采用了 30 或 32mol 的最新研究成果;以往认为 2 个电子从 NADH 经呼吸链传递给 O₂ 的过程中,只能将线粒体基质中的 6 个质子泵出到线粒体的膜间腔中,而《细胞生物学》(第 3 版)翟中和等,2009. 认为是 10 个而不是 6 个,且从线粒体的膜间腔中每 3(而不是以往的 2~3)个质子通过 ATP 合成酶复合体进入基质的过程中合成 1 个 ATP。……。在重视学科知识纵向联系的同时又适当注意了横向的比较,并突出生物体具有结构的特点;为此,《讲义》用了上百个表格和千余幅插图。在内容顺序的编排上,力求与高中学生的认知水平和认知规律相符合。譬如,在“动物生物学”这一篇的安排中,编者先安排了“人体及哺乳动物的形态和解剖结构”一章。编者认为,人们对动物界各类动物的形态与解剖结构的研究多数从人体自身开始,其他动物的形态与结构名称很多是从人体的研究中迁移或借用过去的;同时,中学生对其他动物的形态与结构很陌生且又不易领会,而人体自身的形态与结构又是比较熟识或容易认识的;因此,学习了“人体及哺乳动物的形态和解剖结构”之后就更容易学习“动物界的基本类群与分类”了。

3. 学练结合,训练提升。练习具体分为:节后同步练习(90 份),章后综合练习(25 份),全国联赛模拟试题(4 份)等三个部分,另成一册《备战全国高中生物联赛》已于 2010 年 10 月出版。

4. 教师便教,学生易学。编者是一位具有十四年生物学竞赛辅导经历的教练,更是一位已有二十四年教龄的中学生物教师,既了解生物学竞赛的要求,更深知中学生物教学的需要;同时它还集中了百余名温州中学优秀参赛选手的集体智慧。因此,《讲义》既适用于高中学生参加全国中学生生物学联赛及其初赛,对中学教师的生物学教学也有较高的参考价值。在使用《讲义》时,参加全国联赛的选手可按《讲义》的先后次序全面而又详尽地学习;参加全国联赛的初赛的选手应该根据各省市初赛的具体要求,在掌握中学教材基本内容的基础上有选择性地学习,以对中学教材的具体内容作适当的拓展和延伸。

5. 有错必纠,及时更新。虚心接受读者的意见,关注全国中学生生物学联赛和竞赛试题的新趋势,关注生命科学的新发现和新观点,做到及时修正、更新和补充,力求《讲义》符合全国中学生生物学联赛和竞赛的发展要求。

《讲义》共分七篇二十九章。这七篇是:分子与细胞生物学、植物生物学、动物生物学、微生物学、遗传与进化、生态学、生物技术。

自 2010 年开始,全国中学生生物学联赛理论试题增加了生物实验的内容。编者计划用一年多的时间,根据《竞赛大纲》和近十年来全国联赛、全国竞赛、国家队选拔赛的实验竞赛内容编写《高中生物奥赛实验讲义》(含同步练习),并计划于 2012 年初出版,以满足中学生参加全国生物学联赛的需要。

苏宏鑫

2011 年 6 月于浙江省温州中学

目 录

第一篇 分子与细胞生物学

第一章 生命的分子基础	(3)
第一节 水和无机盐	(3)
第二节 糖 类	(4)
第三节 脂 类	(12)
第四节 蛋白质	(18)
第五节 核 酸	(29)
第六节 酶	(39)
第七节 维生素	(50)
第二章 细胞生物学的发展简史	(54)
第三章 细胞的结构与功能	(56)
第一节 细胞膜	(56)
第二节 细胞质	(63)
第三节 细胞核	(84)
第四节 细胞间的相互作用	(87)
第五节 细胞结构综述	(92)
第四章 细胞代谢	(96)
第一节 细胞代谢概述	(96)
第二节 生命与能	(97)
第三节 物质的跨膜运输	(102)
第四节 细胞吸水	(111)
第五节 生物氧化	(113)
第六节 细胞呼吸	(116)
第七节 光合作用	(131)
第八节 糖代谢	(149)
第九节 脂类代谢	(153)
第十节 核酸代谢	(159)
第十一节 蛋白质代谢	(171)
第十二节 细胞中各有机物代谢的相互关系	(183)
第五章 细胞的生命历程	(187)
第一节 细胞增殖及其调控	(187)
第二节 细胞生长与分化	(200)
第三节 细胞的衰老与凋亡	(203)
第四节 细胞癌变	(206)

第二篇 植物生物学

第六章 生物系统学综述	(211)
第一节 生物多样性	(211)
第二节 生物分类学的发展	(212)
第三节 生物分类等级和生物系统树	(214)
第四节 生物的分界	(216)
第七章 种子植物形态和解剖结构	(218)
第一节 植物组织	(218)
第二节 种 子	(224)
第三节 根	(227)
第四节 茎	(237)
第五节 叶	(251)
第六节 花	(263)
第七节 果 实	(270)
第八章 植物界的基本类群和分类	(276)
第一节 藻类植物	(276)
第二节 地衣植物	(290)
第三节 苔藓植物	(292)
第四节 蕨类植物	(298)
第五节 裸子植物	(306)
第六节 被子植物	(316)
第九章 植物的生命活动	(335)
第一节 植物体的新陈代谢	(335)
第二节 植物的生长发育和繁殖	(353)
第三节 植物生命活动的调控	(372)
第四节 植物体的成熟、衰老及其调控	(390)

第一篇

分子与细胞生物学

第一章 生命的分子基础

生命是一种自然现象,因此生命具有一定的物质基础,即原生质。原生质是具有生物活性的物质,其各种化学成分按照一定的化学规律构建成具有特定结构体系的原生质体,即细胞。所以细胞是生物体进行生命活动的基本单位。构成原生质的化学物质可分为无机物和有机物两大类。无机物包括水和无机盐。有机物一般是指除 CO、CO₂、碳酸、碳酸盐和金属碳化物等以外的含碳化合物,一般可分为糖类、脂类、蛋白质和核酸等四类;此外还有一些具有调节机体生命活动的微量有机物,它们是:激素、维生素、抗生素等。原生质最重要的生理特性是具有生命现象,即生命体系利用外界提供的能量来提高或维持自身结构和生理功能的有序性,这也是生命的本质所在。

自然界中存在 103 种元素,其中含量最丰富的元素是氧、硅、铝和铁。而在生物体中大约只有 25 种元素是构成生命不可缺少的元素(表 1-1),其中碳、氢、氧、氮、硫、磷、氯、钙、钾、钠、镁 11 种元素含量比较多,称为常量元素;余下的 14 种元素:铁、铜、锌、锰、钴、钼、硒、铬、镍、钒、锡、硅、碘和氟含量很少,称为微量元素。在自然界中碳、氢和氮三种元素的总和还不到元素总量的 1%,然而在生物体中氧、碳、氢和氮 4 种元素竟占了 96% 以上。这种“反自然”现象与生命具有浓集自然界中稀少元素的能力有关,而这种能力也正是生命的一种突出的特征。

表 1-1 人体中存在的 25 种元素

常量元素	O	C	H	N	Ca	P	K	S	Na	Cl	Mg
质量百分比(%)	65	18.5	9.5	3.3	1.5	1.0	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1
微量元素(少于 0.01%)	Ni Cr Cu Co F I Fe Mn Mo Se Si Sn V Zn										

碳元素是生物体中最基本的元素。细胞中具有生物活性的是有机物,而构成有机物基本骨架的元素就是碳元素。从生物体的物质组成来说,由于碳原子比较小,有 4 个外层电子,能和别的原子形成 4 个强的共价键,从而在生物体中生成数量很大的各种含碳化合物。更为主要的是,碳原子彼此之间可以连接成链状或环状的巨大分子,像糖、脂肪、蛋白质和核酸这四类重要的生物大分子的基本骨架就是链状或环状的。从生物体的能量贮存来看,有机分子中典型的碳碳共价键中所贮藏的能量大约为 63~714kJ/mol(15~170kcal/mol),其具体数值随所连接的不同原子而异;在生物氧化过程中碳化合物共价键的断裂可以释放出大量的能量。

第一节 水和无机盐

一、水

水在生物体中的含量最多,一般在 70%~90% 左右。其中,大部分的水在细胞中能自由移动,叫自由水(又称游离水);少数水被纤维素、淀粉、蛋白质、葡萄糖、氨基酸等多种亲水分子及其离子物质,以氢键、静电引力所吸附,成为结合水(又称束缚水),约占总水量的 4.5%。

水分子是极性分子,并且水分子之间很容易形成氢键。因此,水不仅是生物体的重要组成部分,而且在生物的生命活动中有着极为重要的作用。水分子的生物学功能主要有以下几个方面:

1. 有较强的内聚力和表面张力 这样能保证水在植物体内的导管中形成连续的水柱而不断裂,可以从根部一直上升到参天大树的树梢上。

2. 有较大的比热和蒸发热 水的比热为 4.184J/g , 能有效地维持生物体内热化学反应环境的稳定。在 100°C 时, 1g 液态水变为气态水需要 $2\,259.36\text{J}$, 这么大的蒸发热对于生物体有效地保持体内水分、散发体内热量都有着极为重要的意义。

3. 结合水对亲水大分子的空间结构和生物学功能有重要作用 结合水的存在使纤维素、淀粉、蛋白质等多种亲水大分子的空间结构得以稳定, 从而保证其特定的生物学功能。例如, 蛋白质分子失去结合水就容易发生凝聚沉淀而变性。

4. 水有良好的溶剂 极性的水分子能有效地溶解电解质, 从而促进了反应物分子之间的碰撞机会而迅速发生反应。因此, 在一定范围内细胞中的“自由水/结合水”的比值越高, 代谢活动就会越旺盛。

5. 水保证了生物膜等细胞结构的稳定 生物膜的主要成分磷脂分子, 其头部亲水而尾部疏水。在大量水分子的作用下, 磷脂分子亲水的头朝膜的两侧而疏水的尾朝膜的中央, 因而水有维持膜结构稳定的作用。

6. 水也是生物体中某些化学反应的必需原料 例如, 光合作用和呼吸作用、ATP 和有机大分子的水解都需要水分子参与反应。

由此可见, 生物体缺乏水分, 就不能进行正常的生命活动, 甚至会危及生命。

二、无机盐

细胞中的无机盐一般都以离子的形式存在, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等, 它们主要有以下方面的作用:

1. 有些无机离子是合成有机物的原料 如 PO_4^{3-} 是合成磷脂、核酸、ATP 等重要物质的必需原料。
2. 有些无机离子是酶的活化因子和调节因子 如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。
3. 能维持细胞的渗透压和细胞的正常形态 细胞的无机离子足量, 就有较高的渗透压, 细胞就能吸水, 保持正常的细胞形态, 从而发挥正常的细胞功能; 否则, 细胞就会萎缩, 严重的会引起细胞死亡。
4. 有些无机离子有缓冲 pH 的作用 例如, H_2CO_3 和 KHCO_3 、 HPO_4^{2-} 和 NaH_2PO_4 等弱酸及其强碱盐都是细胞中重要的酸碱缓冲对, 对于稳定细胞中的 pH 稳定有着重要作用。

此外, 有些无机盐对于某些细胞的特殊功能也是必需的, 如肌肉收缩需要适量的 Ca^{2+} ; 适量的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等无机离子都是神经传导所必需的。

第二节 糖类

糖类物质是含多羟基的醛类或酮类的化合物, 或者水解时能产生这些化合物的物质。糖类物质是地球上数量最多的一类有机物质, 地球生物量干重的 50% 以上是葡萄糖的聚合物。糖类物质按干重计, 占植物的 85%~90%, 占细菌的 10%~30%, 占动物的不到 2%。糖类是生物体主要的供能物质和结构成分。糖由 C、H、O 三种元素组成, 其原子数的比为 $\text{C}:\text{H}:\text{O}\approx 1:2:1$, 分子通式可写成 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 。但是符合这一通式的不一定都是糖, 如乙酸 (CH_3COOH) 和乳酸 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) 的 $\text{C}:\text{H}:\text{O}=1:2:1$, 而鼠李糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$) 却又不符合这一通式。有的糖如糖蛋白还含有 N、S 等元素。

一、单糖

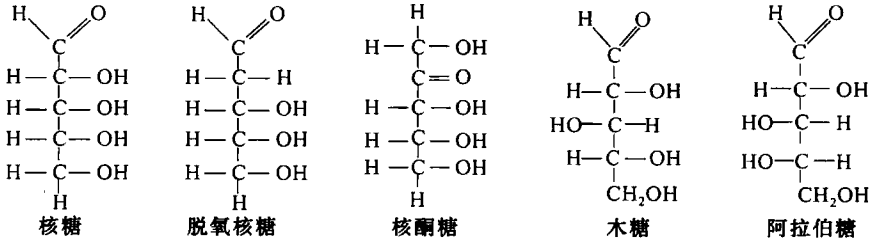
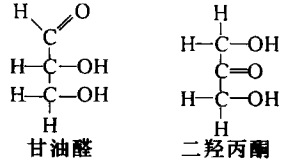
单糖就是不能再水解的糖, 是构成各种糖分子的基本单位。在糖通式中, 单糖的 n 是从 3 到 7 整数的, 分别称为丙糖、丁糖、戊糖、己糖和庚糖。例如, 葡萄糖分子的 $n=6$, 其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。开链形式的糖分子包含有若干个 $-\text{OH}$ 以及一个醛基或一个酮基, 其中醛基和酮基起着特殊的作用: ①它能够同本分子的一 OH 反应, 而成为环状, 原来酮基或醛基 C 与 O 之间的连接变成单键; ②一旦成环, 环上的一 OH 能与另一糖分子上的一 OH 形成糖苷键而成为二糖, 通过相同的连接方式将有更多个单糖分子连接起来成为寡糖, 直至可以由数千个单糖分子连成相对分子质量非常大的多糖。由于每个单糖有几个自由的一 OH , 都可以与另一单糖形成键, 这样形成不同多糖结构的类型可能就非常多。由两个葡萄糖构成的二糖连接形式就多达 11 种, 而三种不同的己糖可以参与构建几千种不同的三糖。

(一) 几种重要的单糖

1. 丙糖 如甘油醛(醛糖)和二羟丙酮(酮糖)。它们的磷酸酯是细胞呼吸作用和光合作用中重要的中

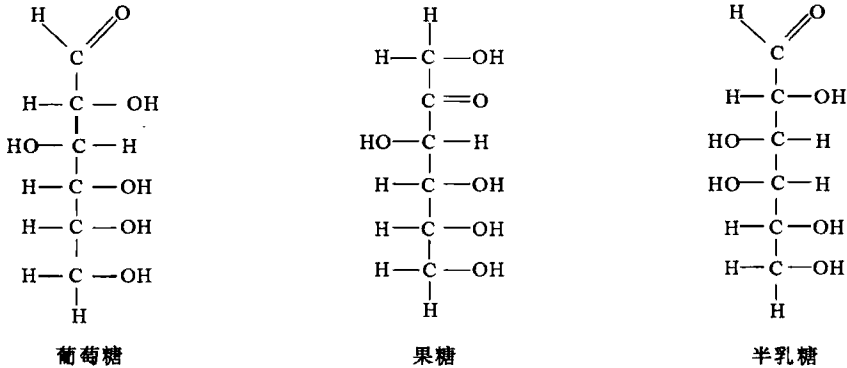
间代谢物。

2. 戊糖 戊糖中最重要的有 D-核糖、D-脱氧核糖和核酮糖。核糖和脱氧核糖是核酸的重要成分,核酮糖是重要的中间代谢物。此外,D-木糖多以戊聚糖形式存在于植物和细菌的细胞壁中,是树胶和半纤维素的成分。D-阿拉伯糖多以结合态存在于半纤维素、树胶、细胞多糖中。L-阿拉伯糖也称果胶糖,广泛存在于植物和细菌的细胞壁和树皮创伤处的分泌物(树胶)中,它是果胶、半纤维素、树胶和植物糖蛋白的重要成分。



3. 己糖 又称六碳糖,是最常见的单糖。D-葡萄糖、D-果糖、D-半乳糖、甘露糖等都是六碳糖。上述四种六碳糖的分子式都是 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,但结构式各有不同,所以它们彼此都是同分异构体。D-果糖在糖中甜度最高。

葡萄糖和果糖可以以游离状态存在,亦可以以结合状态存在。游离态的葡萄糖存在于动、植物细胞中;游离态的果糖存在于果实和蜂蜜中。半乳糖作为构件存在于琼脂、乳糖、蜜二糖、半纤维素及其他一些多糖分子中。甘露糖以结合态存在于某些多糖或糖蛋白中。



(二) 单糖的构型

1. 单糖的旋光性

(1) 平面偏振光 当光波通过尼科尔棱镜时,会出现一种物理现象,即只允许某一平面振动的光波通过,其他的光波都被阻断,这种光称为平面偏振光(图 1-1)。这种现象与棱镜的物质结构有关。

(2) 旋光性的现象和应用 当这种平面偏振光通过旋光物质的溶液(如乳酸,图 1-1)时,光的偏振面向右旋一定的角度,该物质称为右旋光性物质(以“+”表示),向左旋的称为左旋光物质(以“-”表示)。一种旋光物质的旋光度(α_D)与该旋光物质的浓度(c :每毫升溶液含有的旋光物质的克数)及偏振光通过待测液的路径长度(L :dm)的乘积成正比:

$$\alpha_D = [\alpha]_D \times c \times L$$

式中: $[\alpha]_D$ 为某旋光物质的比旋光度,它是一个物理常数,只与这种旋光物质的结构、光的波长和温度有关; t 表示温度, λ 表示光的波长。例如,在钠光(λ 以 D 表示)下,D-葡萄糖的 $[\alpha]_D^{20}$ 为 $+52.2$,D-果糖的 $[\alpha]_D^{20}$ 为 -92.4 。因此,在旋光检测仪中可以根据旋光度的大小测定该物质溶液的浓度。

(3) 旋光性的原因 单糖等有机物有旋光性,这可能与它的分子内部结构有关;如果分子内部结构是对称的(如有对称面、对称中心、对称轴),就没有旋光性;反之就有旋光性。

生物体内存在的有机分子主要是由 C、H、O、N 四种元素组成的,其中只有 C 原子有可能形成不对称

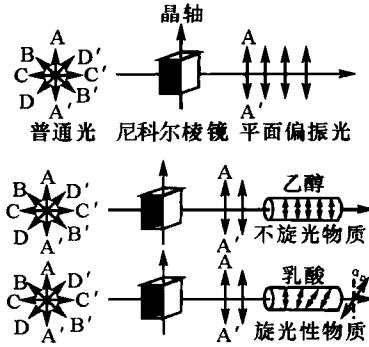


图 1-1 平面偏振光的形成及物质的旋光现象

性。原因是 C 原子表现为四价，即可与四个原子或原子团共价连接，如果连接的四个原子或原子团有相同的，这个分子就表现为对称性；否则就表现为不对称性，这个 C 原子称为不对称碳原子，或称为不对称中心、手性碳原子、手性中心。

2. 单糖的构型 同一分子的所有原子或原子团以不同的空间顺序共价连接，可以形成多种构型的分子。不对称 C 原子上相连的原子或原子团可有两种不同空间排列方式，形成左右或互为镜像的关系，这样的异构体即称旋光异构体，又称镜像异构体，这个 C 原子称为手性碳原子。一般旋光性化合物构型的参照物是甘油醛(图 1-2)，即远离醛基的手性 C 原子上的 -OH 在右边的定为 D 型，在左边的定为 L 型。这种 D 型与 L 型的互变需要相关共价键的断裂与重建，以及相关原子或原子团的重排。

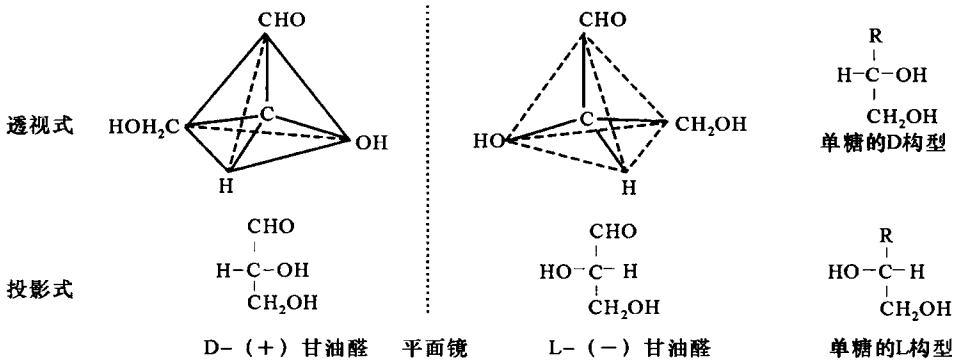
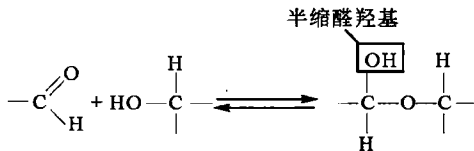


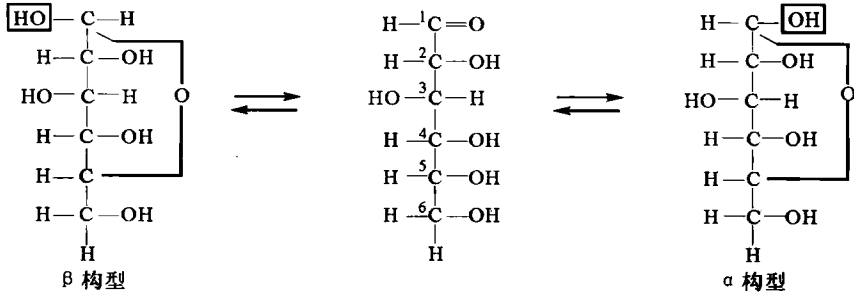
图 1-2 甘油醛的对映体及单糖的 D 与 L 构型

(三) 单糖的环式结构

1. 环式结构和船、椅式构象 五碳糖、六碳糖等单糖分子在溶液中大多不成上述的链式，而成环式结构。单糖分子内的醛基或酮基可以自发地、迅速地同一分子另一个碳原子上的羟基发生可逆的反应，生成半缩醛，从而形成环式结构，其中第一位 C 原子上的羟基称为半缩醛羟基，化学性质很活泼。



例如葡萄糖分子结构的链式和环式之间的互变：



上面的环式结构不够直观,更合理的是 Haworth 提出的透视式环状结构,如图 1-3 所示(为了表明分子的立体性,环的一半,即靠近读者的一半,画成粗线)。

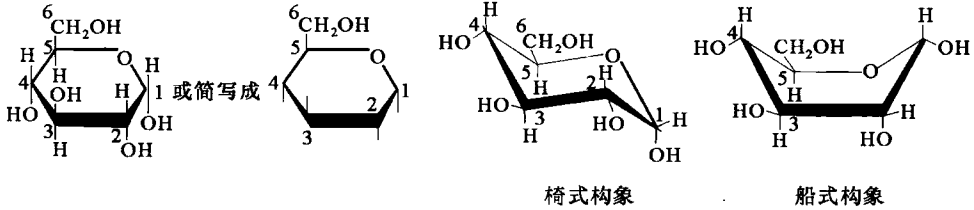


图 1-3 葡萄糖透视式环状结构和 α -D-葡萄糖的椅式、船式构象

但是实际上,环上的碳原子是位于不同平面上的,使葡萄糖分子成为船式或椅式构象(图 1-3)。其中,椅式构象最为稳定。船、椅式的互变只存在单个共价键的旋转,而不存在共价键的断裂与重建,像葡萄糖分子这种船式和椅式的异构现象就叫构象异构。

2. α 、 β 构型 如图 1-4,在葡萄糖分子中,如果半缩醛羟基与末位不对称碳原子(即倒数第二位碳原子)上的 $-OH$ 同在环的一侧,称 α -型;如果是分别在环的两侧,称 β -型。这样 D-葡萄糖分子就有 α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖两种构象。在溶液中, α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖可以互相转变。

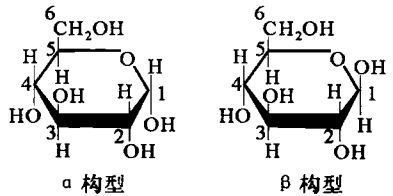


图 1-4 D-葡萄糖的两种构型

在自然界中,游离的单糖中最常见的是葡萄糖、甘露糖和果糖等己糖,其他 4 种单糖(即 C_3 、 C_4 、 C_5 和 C_7 单糖)迄今尚未发现,有的作为聚糖的单糖基存在,水解聚糖可得到相应的单糖。

自然界中存在多种重要的单糖衍生物,可分为糖醇、糖醛酸、氨基糖及糖苷、糖酯等。如甘露醇、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸、D-氨基葡萄糖、氨基半乳糖等。

(四) 同分异构体

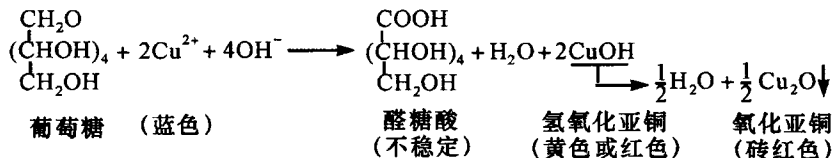
同分异构体分为结构异构体和立体异构体。原子组成相同而具体结构不同的各种物质称为同分异构体。其中,分子中原子连接的次序不同就构成了不同的结构异构体,如葡萄糖、果糖和半乳糖的结构式不同。如果结构式相同而原子的空间取向不同就形成了立体异构体,其中不能通过旋转单键来互变的为构型异构,葡萄糖的 D 与 L 构型, α 与 β 构型,即透视式或投影式有差异,这种异构体的互变一定涉及共价键的断裂与重建;能通过旋转单键来互变的则为构象异构,如葡萄糖的船式和椅式构象。

(五) 单糖的化学性质

1. 弱碱条件下的异构化 单糖对稀酸相当稳定,但在碱性溶液中能发生多种反应,产生不同的产物,异构化是其中的一种反应。单糖的异构化是室温下碱催化的烯醇化作用的结果。例如,D-葡萄糖在 $Ba(OH)_2$ 溶液中放置数天,溶液中就有 63.5% D-葡萄糖、21% D-果糖、2.5% D-甘露糖以及 10% 不能发酵的酮糖和 3% 其他物质。这是单糖在碱性水溶液中通过烯二醇中间物发生分子内原子重排的结果。如图 1-5 所示。

2. 单糖的氧化 单糖的游离醛基可在碱性溶液中被弱氧化剂(如各种重金属离子)氧化成羧基,产生糖酸。这种在碱性溶液中的测定,只能是对醛糖的定性和半定量测定,因为在碱性溶液中会引起糖碳架的断裂和分解。此外,许多酮糖(如果糖)在碱性溶液中能异构为醛糖,因而也具有还原性。药房出售的糖原

病自测试剂盒就是采用此原理,所用试剂含柠檬酸、碳酸钠和硫酸铜,反应如下式所示:



其中,柠檬酸用作螯合剂,与 Cu^{2+} 络合以防止形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 而使 Cu^{2+} 沉淀。

如果用硝酸银作氧化剂,将葡萄糖溶液均匀地涂布在干净的玻璃上,再加硝酸银溶液,银离子被还原成金属银并均匀地分布在玻璃上形成镜面,此反应称为银镜反应。

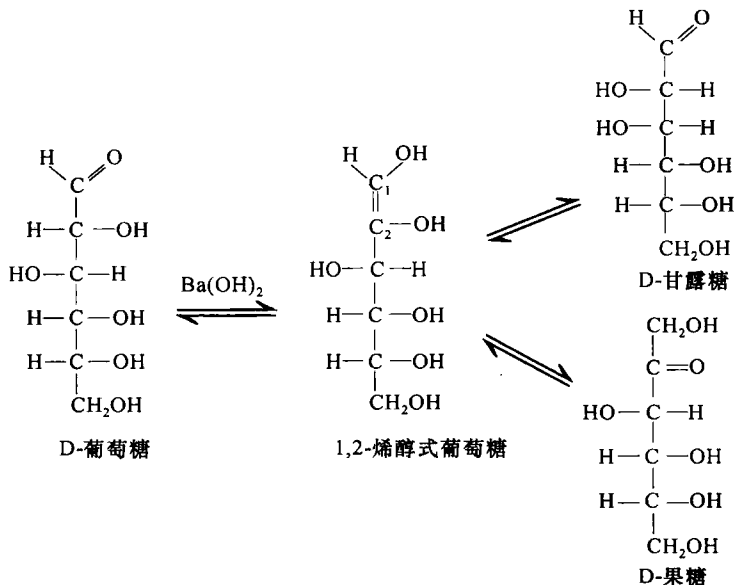
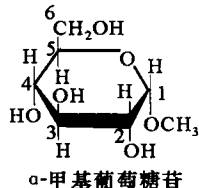


图 1-5 单糖在碱催化下的酮—烯醇互变异

3. 缩醛反应 单糖的半缩醛(酮)羟基能与醇或酚的羟基缩合脱水而成缩醛(缩酮),称为糖苷(或苷),也称为糖甙(甙)。例如葡萄糖与甲醇(CH_3OH)作用生成 α -甲基葡萄糖苷。半缩醛(酮)的羟基的糖部分称为糖基,与之缩合的“非糖”部分称为糖苷配基,其键称为糖苷键。糖苷的配基如果是糖,就缩合成双糖、寡糖和多糖。

4. 形成糖脎 糖的醛基、酮基与苯肼($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$)反应产生稳定的糖脎。不同还原糖生成的脎,其晶体形状和熔点各不相同,如葡萄糖脎是一种黄色细针状晶体,麦芽糖脎是长薄片形。因此,成脎反应可用来鉴别多种还原糖。

5. 形成糖酯 糖的羟基可形成酯。在机体内有很多单糖与磷酸形成酯,如 1-磷酸葡萄糖、1,6-二磷酸果糖、ATP 等都是重要的代谢产物。



二、寡糖

由 2~20 个单糖缩合而成的糖称为寡糖。现已发现,在某些激素、抗体、维生素和其他各种重要分子中都含有寡糖基。寡糖也存在于细胞膜表面,构成细胞膜表面的糖被,与细胞间的识别机制有关。自然界中最多的寡糖是双糖。

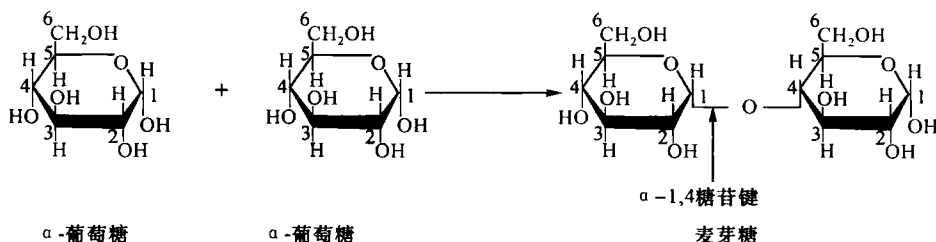
(一) 双糖

双糖有麦芽糖、蔗糖、纤维二糖、乳糖等。

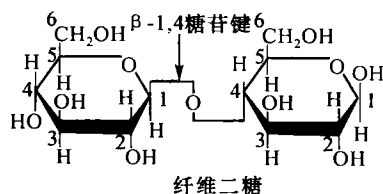
1. 两个葡萄糖分子在碳 1,4 位上缩合形成的双糖

(1) 麦芽糖 麦芽糖是淀粉的重复结构单位,由两个 α -葡萄糖之间脱水构成。饴糖即是通过淀粉水解

得到的麦芽糖的浓缩物。具体是一个葡萄糖分子的 1 位 C(α -1C)和另一葡萄糖分子的 4 位 C(α -4C)连接,失去一分子水,形成 α -1,4 糖苷键,即成麦芽糖。在植物体中,这种从头合成的麦芽糖是不多的,主要来自淀粉的水解,因此属于次生寡糖。所以麦芽糖通常只存在于发生淀粉水解的组织,如麦芽中;动物细胞中不存在麦芽糖。

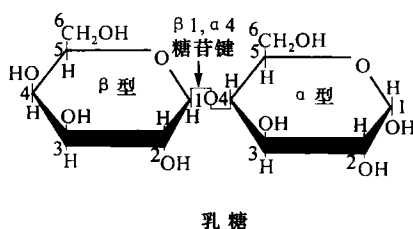
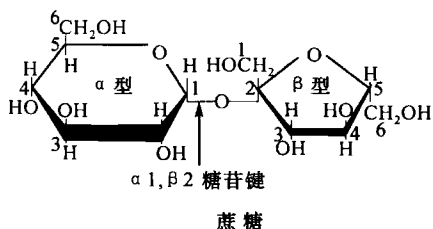


(2)纤维二糖 纤维二糖由两个 β -葡萄糖分子缩合脱水,通过 β -1,4 糖苷键形成。纤维二糖是纤维素的重复结构单位,也属于次生寡糖。霉菌及草食动物肠道内有共生的纤毛虫和某些细菌,能分泌纤维素酶,可水解 β -1,4 糖苷键,人及大多数动物和酵母菌都没有纤维素酶。



2. 由葡萄糖与其他单糖分子缩合成的双糖

(1)蔗糖 食用的糖主要是蔗糖。甘蔗、甜菜、胡萝卜以及香蕉、菠萝等水果中都富含蔗糖,动物细胞中不存在蔗糖。一分子 α -葡萄糖和一分子 β -果糖缩合脱水即成蔗糖。将甘蔗榨成汁,加热浓缩即成红糖,结晶品就是白砂糖,再经重结晶即为冰糖,冰糖很纯,但丧失了原甘蔗汁中的营养成分,故食用红糖营养价值较高。白砂糖和冰糖即为蔗糖。



(2)乳糖 一分子 β -半乳糖和一分子 α -葡萄糖结合脱水即成乳糖。乳糖存在于哺乳动物乳汁中,人乳中 5%~7%为乳糖,牛奶中 4%为乳糖。

(二)其他寡糖

小分子糖中,除双糖外,还有由 3~6 个单糖结合而成的三糖、四糖等。例如,棉子、甜菜和桉树中的棉子糖是由 3 个单糖分子,即半乳糖、葡萄糖、果糖组成的三糖 $C_{18}H_{32}O_{16}$ 。

三、多糖

自然界数量最大的糖类是多糖。多糖分子是由很多单糖分子(通常为葡萄糖分子)缩合脱水而成的分支或不分支的长链分子,相对分子质量在 3 万到 400 万之间。

(一)同多糖

常见的同多糖有淀粉、纤维素和糖原等,由多个同一种单糖分子(如葡萄糖)缩合脱水而成。

1. 淀粉 淀粉是植物细胞中以贮藏状态存在的糖。淀粉分子的通式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, n 为 α -D-葡萄糖分子的数目,从数百至数千不等。各葡萄糖分子的 α -1C 与相邻葡萄糖分子的 α -4C 连接,脱水形成糖苷键,而形成长度不等的链状分子,即淀粉分子。

根据链的分支与否,可将淀粉分为直链淀粉和支链淀粉两类。直链淀粉不分支,通常卷曲成螺旋形(图 1-6),通常有 250~500 个葡萄糖残基,相对分子质量从几千到 500000 不等。支链淀粉分子较大,相对分子质量在 200000 以上,可达 100 万。支链淀粉中的分支与主链之间的第一个键就是 α -1,6 糖苷键(图 1-7),支链淀粉约有 1000 个葡萄糖残基,一般每隔 24~30 个葡萄糖残基就有一个分支。一般的淀粉中都含有直链和支链两类分子,如马铃薯淀粉中 22%是直链的,78%是支链的。但也有只含一种分子的,豆类如皱缩

豌豆种子的淀粉含直链淀粉高达 98%，而糯米淀粉几乎全为支链淀粉。

直链和支链淀粉在理化性质上有明显差异：①直链淀粉不溶于水，仅少量溶于热水；而支链淀粉易溶于水，并形成胶体。所以天然淀粉溶液中支链淀粉是直链淀粉的保护胶体。②直链淀粉遇碘分子(I₂)变为深蓝色，支链淀粉遇碘分子变棕红色，这是鉴定淀粉的简便方法。

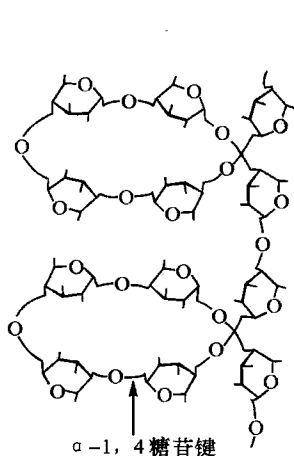


图 1-6 直链淀粉，示螺旋形分子

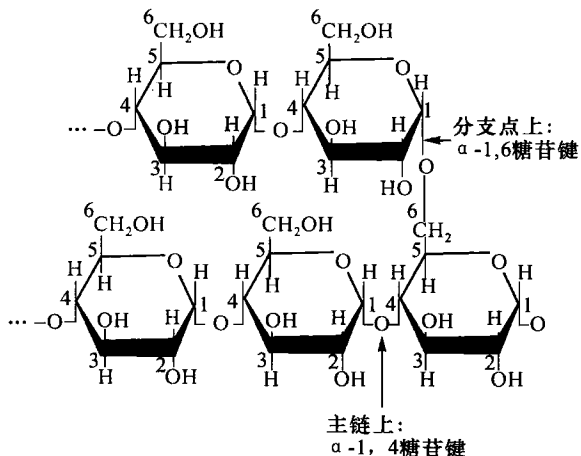


图 1-7 支链淀粉中葡萄糖结合方式
(示分支处的 α-1,6-糖苷键)

当碘分子(I₂)与淀粉相遇时，淀粉分子链每一圈可容纳一个 I₂，通过朝向圈内的羟基上的氧与碘之间的相互作用形成稳定的蓝色的“淀粉-碘”络合物。产生特征性的蓝色需要约 36 个即 6 圈的葡萄糖残基，因此支链淀粉、直链淀粉，以及不同的糊精与 I₂ 之间形成的络合物呈色不一。

淀粉在酸或淀粉酶作用下被逐步水解，先生成分子大小不一的中间产物，统称糊精，再水解成麦芽糖，最后为葡萄糖。糊精依分子质量的递减，与碘作用呈现由蓝紫色、紫色、红色到无色。

淀粉 → 淀粉糊精 → 红糊精 → 消色糊精 → 麦芽糖 → 葡萄糖

遇碘分子显色：蓝色 蓝紫色 红色 不显色 不显色 不显色

2. 糖原 糖原是动物细胞中贮存的多糖，又称动物淀粉。糖原也是由葡萄糖通过 α-1,4 糖苷键连接而成的，但糖原的分支比支链淀粉多，主链每隔 8~12 个葡萄糖残基就有一个分支，每个分支约有 12~18 个葡萄糖分子(图 1-8)。如肝糖原主链约有 5000 个葡萄糖单位，它的分支程度更高，分支链更短，平均每 8~12 个残基发生一次分支。糖原在水中的溶解度大于淀粉，遇碘变为红褐色。

3. 纤维素 纤维素是生物圈中最丰富的有机物，约占植物界碳素总量的 50% 以上，是植物和某些真菌细胞壁的主要结构物质，也是海洋无脊椎动物被囊类的重要成分，甚至有人报道在人的结缔组织中也有少量纤维素存在，但不作为主要的结构物质。

纤维素分子由 10000~15000 个 β-D-葡萄糖残基通过 β-1,4 糖苷键连接而成，呈不分支直链，直链彼此平行，羟基之间形成氢键，再加上半纤维素、果胶和木质素的黏结作用，使得完整的纤维具有坚硬和不溶于水的性质。这也是纤维素和直链淀粉、支链淀粉、糖原的一个主要不同之处，后三者都是由 α-D-葡萄糖缩合而成的。纤维素水解时产生纤维二糖，再进一步水解成 β-D-葡萄糖。

纤维素的 β-1,4 糖苷键水解需要纤维素酶。人没有纤维素酶，不能消化纤维素。但食物中纤维素成分能刺激肠道蠕动，减少癌的发生，因而是重要的。在酸或碱的作用下，纤维素可以水解成葡萄糖：

纤维素 → 纤维素糊精 → 纤维二糖 → 葡萄糖

4. 壳多糖 壳多糖又称几丁质、甲壳质，是自然界中第二类最丰富的多糖，是昆虫和甲壳类外骨骼的主要成分。它的结构与纤维素极为相似(图 1-9)。所不同的是，壳多糖的基本组成单位是葡萄糖胺，即糖的 C₂ 上的羟基被乙酰化的氨基所取代。也就是说，壳多糖是 N-乙酰 D-氨基葡萄糖胺的同聚物，相对分子质

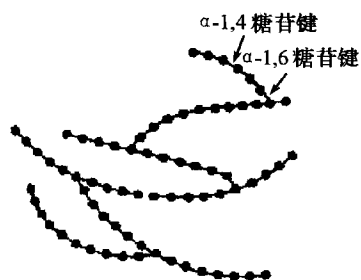


图 1-8 糖原分子示意图