

高等医药院校试用教材

生物化学

(供中药专业用)

主编 赵伟康 副主编 齐治家

上海科学技术出版社

高等医药院校试用教材

生 物 化 学

(供中药专业用)

主 编 赵伟康
副 主 编 齐治家
编 写 者 万叔援 冯群先 郑德基
姚鸣春 郝琴媚 李 忠
周梦圣 胡 霖 陆桂祥
顾文聪

上海科学技术出版社

(沪)新登字 108 号

高等医药院校试用教材

生物化学

(供中药专业用)

主编 赵伟康

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 21.5 字数 505,000

1988 年 3 月第 1 版 1992 年 5 月第 3 次印刷

印数 10,001—12,500

ISBN 7-5323-0378-0/Q·5(课)

定价: 5.60 元

编写说明

生物化学是生命的化学。它是运用化学的理论和方法,从分子水平来研究生物体的化学组成和生命活动中所进行的化学变化及其调控规律,从而阐明生命现象本质的一门学科。

本书是根据卫生部 1982 年 10 月颁发的中药专业教学计划和修订的生化教学大纲,并总结多年来中药专业生化教学的经验而编写的。

在编写过程中,我们力求从培养高级中药专业人材出发,既保证教材内容的科学性和系统性又注意贯彻“少而精”和理论联系实际的原则,使学生能在较短时间内掌握生物化学的基本理论和基础知识,为进一步学习有关西医基础课和中药药理、中药制剂和植物生理等专业课打下良好基础。同时,尽可能编入本学科的新进展和中药对代谢影响的研究资料,以扩大学生视野,启发学生思路。超出教学大纲所要求的内容,均用小字排版,供学生参考用。

高等中医院校的中药系,主要培养中药制剂、中药药理研究等方面的高级人材,为保障人民健康事业服务,故本教材仍以正常人体的生化基本代谢规律为主要内容。考虑到植化及中药制剂工作的需要,增加了“生物大分子物质的分离和提纯”一章。因了解药物的体内过程对提高临床药物治疗的有效性和安全性具有重大意义,为此加强了“药物的转运与代谢转化”一章,为开展中药药物代谢动力学的研究打下必要的基础。近年来,植物生化发展较快,中药组织及细胞培养的研究日趋增多,为了适应发展需要,在有关章节中适当补充“光合作用”和“中药生化成分”等材料。并考虑到中药在延缓衰老作用方面有其独特的优势,以及微量元素对机体的重要性,本书又增添了“衰老生化概述”和“微量元素与中医药”两章。全书共十七章,书后附有生化检验正常值表和英汉常用生化名词缩写表。

本教材的编写分工:氨基酸、肽及蛋白质化学、代谢调节由赵伟康编写;核酸化学由郑德基编写;生物氧化、脂类代谢由姚鸣春编写;蛋白质代谢、DNA、RNA 及蛋白质的生物合成、微量元素与中医药由齐治家编写;核苷酸代谢、胆色素代谢由冯群先编写;水盐代谢与酸碱平衡由郗琴媚编写酶。并邀请万叔援编写糖代谢;胡霖编写生物大分子物质的分离和提纯;周梦圣编写;陆桂祥编写药物的转运和代谢转化;李忠编写中药生化成分与生化药物;顾文聪编写衰老生化概述。

由于我们专业知识水平有限,在编写过程中,错误及缺点在所难免,希望同志们在使用本教材过程中,提供宝贵意见,以便今后修订改进。

编者

1986年12月

目 录

1. 氨基酸、肽与蛋白质化学	1	2.2 核苷和(单)核苷酸的结构	33
1.1 蛋白质的分类	1	2.2.1 核苷的结构	33
1.1.1 根据分子形状	1	2.2.2 核苷酸的结构	34
1.1.2 根据组成成分	1	2.3 核酸的结构	35
1.1.3 根据溶解度	1	2.3.1 核酸分子中核苷酸之间的联接方式及 其简写式	35
1.1.4 根据蛋白质功能	1	2.3.2 核酸的分子结构	36
1.2 蛋白质的分子组成	1	2.4 核酸的理化性质	42
1.2.1 蛋白质的元素组成	1	2.5 体内重要的游离核苷酸	42
1.2.2 组成蛋白质的基本单位—— α -氨基酸	2	2.6 核酸研究的展望	44
1.3 氨基酸的结构、分类和性质	2	3 酶	45
1.3.1 氨基酸的结构	2	3.1 酶的概念	45
1.3.2 氨基酸的分类	2	3.1.1 酶是一类蛋白质	45
1.3.3 氨基酸的理化性质	6	3.1.2 酶在活细胞内合成	46
1.4 肽	12	3.1.3 酶具有催化作用	46
1.4.1 肽键和肽	12	3.2 酶的催化机理	47
1.4.2 体内某些重要的活性肽类	13	3.2.1 酶的催化作用和活化能	47
1.4.3 多肽的人工合成	13	3.2.2 酶的中间产物学说	48
1.5 蛋白质的分子结构	15	3.2.3 酶的活性中心	49
1.5.1 一级结构	16	3.2.4 酶原及酶原致活	50
1.5.2 二级结构	19	3.3 酶促反应动力学	52
1.5.3 三级结构	19	3.3.1 酶浓度对酶促反应的影响	52
1.5.4 四级结构	20	3.3.2 底物浓度对酶促反应的影响	52
1.5.5 蛋白质分子中的副键	20	3.3.3 温度对酶促反应的影响	57
1.6 蛋白质结构与功能的关系	21	3.3.4 pH对酶促反应的影响	58
1.6.1 胰岛素	22	3.3.5 抑制剂对酶促反应的影响	58
1.6.2 血红蛋白	22	3.3.6 激动剂对酶促反应的影响	65
1.7 蛋白质的理化性质	24	3.4 酶的命名、分类和活性测定	65
1.7.1 蛋白质的分子大小和形状	24	3.4.1 习惯命名法原则	65
1.7.2 蛋白质是高分子化合物	24	3.4.2 国际系统命名法	65
1.7.3 蛋白质分子的扩散与沉降	25	3.4.3 国际系统分类编号	65
1.7.4 蛋白质溶液的粘度	26	3.4.4 酶活性测定	66
1.7.5 蛋白质的两性电离和等电点	26	3.5 酶与医药学的关系	66
1.7.6 蛋白质的沉淀	27	3.5.1 酶与疾病的关系	66
1.7.7 蛋白质的变性	28	3.5.2 酶制剂在医药上的应用	68
1.7.8 蛋白质的变构作用	29	4 生物大分子物质的分离和提纯	69
1.7.9 蛋白质的免疫性	29	4.1 生物大分子物质分离与提纯的一般 程序	69
1.7.10 蛋白质的显色反应	30	4.2 材料的选择和处理	70
2 核酸化学	31	4.2.1 材料的选择	70
2.1 核酸的化学组成	31		
2.1.1 核糖	31		
2.1.2 碱基——嘧啶及嘌呤化合物	32		

4.2.2 细胞的破碎	70	6.4.4 中药对血糖的影响	106
4.2.3 亚细胞结构的分离	71	6.5 糖元的合成和分解	106
4.2.4 生物大分子的抽提	72	6.5.1 糖元合成	106
4.3 分离和提纯各种生物大分子物质的 原理和技术	73	6.5.2 糖元分解	108
4.3.1 利用溶解度进行分离和提纯	73	6.5.3 影响糖元合成与分解的中草药	109
4.3.2 利用电荷进行分离和提纯	75	6.6 糖的氧化分解	109
4.3.3 利用体积和比重进行分离和提纯	78	6.6.1 糖酵解(糖的无氧分解)	110
4.3.4 利用吸附力进行分离和提纯	80	6.6.2 糖的有氧氧化	113
4.4 分析与测定技术	83	6.6.3 磷酸戊糖通路	117
4.4.1 紫外与可见光谱分析	84	6.6.4 糖异生作用	118
4.4.2 激光拉曼光谱	84	6.7 糖代谢紊乱	119
4.4.3 放射免疫分析	84	6.7.1 低血糖	119
4.4.4 酶活力法	85	6.7.2 高血糖及糖尿	119
4.4.5 利用特殊功能特性进行纯度分析	86	6.7.3 治疗糖尿病的中草药	120
4.4.6 化学结构分析	86	6.7.4 糖尿病中医辨证分型与激素等变化的 关系	121
4.4.7 全染色剂染色法	87	6.8 植物光合作用的概念	121
5 生物氧化	88	6.8.1 光反应系统	121
5.1 概述	88	6.8.2 暗反应	123
5.1.1 生物氧化的概念和生理意义	88	7 脂类代谢	126
5.1.2 生物氧化的特点	88	7.1 脂类在体内的分布和生理功能	126
5.1.3 生物氧化的方式	88	7.1.1 脂类的分布	126
5.2 生物氧化体系——呼吸链	90	7.1.2 脂类的生理功能	126
5.2.1 呼吸链的组成及作用机理	91	7.2 脂类的消化吸收	126
5.2.2 体内重要的呼吸链	94	7.2.1 脂肪的消化吸收	126
5.2.3 呼吸链的氧化还原电位	96	7.2.2 类脂的消化吸收	127
5.3 能量的释放、转移、贮存和利用	96	7.2.3 某些中草药对脂类消化吸收的影响	128
5.3.1 高能磷酸键的形成和释放	96	7.3 脂类的运输、贮存和动员	128
5.3.2 能量的转移、贮存和利用	98	7.3.1 血脂	128
5.4 非线粒体氧化体系	99	7.3.2 脂类在血浆中的运转	128
5.4.1 过氧化物酶体中的氧化体系	99	7.3.3 脂肪的储存与动员	130
5.4.2 微粒体氧化体系	100	7.4 甘油三酯的中间代谢	131
5.5 中草药对生物氧化的影响	100	7.4.1 甘油三酯的水解	131
5.5.1 某些中草药对氧化磷酸化的影响	100	7.4.2 甘油的代谢	133
5.5.2 中草药抑制生物氧化酶系的作用	100	7.4.3 脂肪酸的氧化	133
6 糖代谢	101	7.4.4 酮体的生成和利用	136
6.1 物质代谢概念	101	7.4.5 脂肪酸的合成	137
6.1.1 消化吸收	101	7.4.6 甘油三酯的合成	139
6.1.2 中间代谢	101	7.4.7 激素对脂肪代谢的调节	141
6.1.3 排泄	102	7.5 磷脂和胆固醇的代谢	141
6.2 糖的生理功用	102	7.5.1 磷脂的代谢	141
6.3 糖的消化与吸收	102	7.5.2 胆固醇的代谢	143
6.3.1 糖的消化	102	7.6 胆汁酸的代谢	146
6.3.2 糖的吸收	103	7.6.1 胆汁酸的种类及代谢	146
6.4 血糖	104	7.6.2 胆汁酸的肠肝循环	147
6.4.1 血糖的来源和去路	104	7.6.3 胆汁酸的功能	147
6.4.2 血糖浓度的调节	104	7.7 脂类代谢紊乱	147
6.4.3 耐糖现象	105	7.7.1 高脂血症	147

7.7.2 高脂蛋白血症与动脉粥样硬化的关系	148	10.1.1 半保留复制	187
7.7.3 降血脂药物	149	10.1.2 参与 DNA 复制的主要酶类	188
7.8 某些中草药对脂类代谢的影响	149	10.1.3 DNA 的复制过程	189
7.8.1 单味中草药的降脂作用	149	10.1.4 DNA 损伤及修复	191
7.8.2 降脂复方	150	10.1.5 反向转录	191
8 蛋白质代谢	151	10.1.6 基因突变	192
8.1 蛋白质代谢概述	151	10.1.7 基因重组	193
8.1.1 蛋白质在人体中的重要性	151	10.2 RNA 的生物合成	194
8.1.2 氮平衡	152	10.2.1 参加转录的主要物质	194
8.1.3 必需氨基酸与非必需氨基酸	152	10.2.2 RNA 生物合成(转录)过程	195
8.1.4 食物中蛋白质营养价值的估量及其互补作用	154	10.3 蛋白质的生物合成	197
8.1.5 关于蛋白质需要量	155	10.3.1 参与蛋白质合成的三种核糖核酸	197
8.1.6 关于氨基酸溶液补给问题	155	10.3.2 蛋白质的合成过程	199
8.2 蛋白质的消化和腐败及氨基酸的吸收	156	10.4 蛋白质、核酸的生物合成与医学的关系	203
8.2.1 蛋白质的消化	156	10.4.1 分子病	204
8.2.2 蛋白质在肠内的腐败	158	10.4.2 蛋白质生物合成的阻断剂	204
8.2.3 氨基酸的吸收	159	10.5 中药对 DNA、RNA 及蛋白质合成的影响	204
8.3 氨基酸分解代谢的一般途径	159	10.5.1 柴胡皂甙	204
8.3.1 氨基酸的脱氨基作用	159	10.5.2 人参	205
8.3.2 氨的代谢途径	162	10.5.3 大黄、黄连	205
8.3.3 酮酸的代谢途径	166	10.5.4 几种具有抗癌作用的中药对核酸、蛋白质的影响	206
8.3.4 氨基酸脱羧基作用	166	11 代谢调节	208
8.4 个别氨基酸的代谢	168	11.1 糖、脂类和蛋白质代谢的相互关系	208
8.4.1 一碳单位的代谢	168	11.2 细胞水平的调节	209
8.4.2 含硫氨基酸的代谢	169	11.2.1 酶结构的调节	209
8.4.3 芳香族氨基酸的代谢	171	11.2.2 酶含量的调节	213
8.4.4 分枝氨基酸的代谢	173	11.3 激素水平的调节	216
8.4.5 氨基酸与生物碱的生物合成	174	11.3.1 作用于细胞膜受体的激素调节机理	216
8.5 激素对蛋白质代谢的调节	174	11.3.2 作用于细胞内受体的激素调节机理	219
8.5.1 甲状腺激素	174	11.4 神经-体液调节	221
8.5.2 糖皮质激素	175	11.5 中药对内分泌系统的调节作用	222
8.5.3 性激素	175	11.5.1 中药对下丘脑-垂体-肾上腺皮质轴的影响	222
8.5.4 生长激素(GH)	175	11.5.2 中药对甲状腺激素的影响	223
8.5.5 胰岛素	175	11.5.3 中药对下丘脑-垂体-性腺轴的影响	223
9 核苷酸代谢	176	11.5.4 中药对交感-肾上腺髓质系统的影响	224
9.1 核酸的消化与吸收	176	12 水盐代谢与酸碱平衡	225
9.2 核苷酸的分解代谢	177	12.1 人体水和电解质的组成	225
9.2.1 嘌呤核苷酸的分解	177	12.1.1 人体水的含量与分布	225
9.2.2 嘧啶核苷酸的分解	178	12.1.2 体液中电解质的含量与分布	225
9.3 核苷酸的生物合成	178	12.2 体液平衡及其调节	226
9.3.1 嘌呤核苷酸的生物合成	178	12.2.1 水代谢	226
9.3.2 嘧啶核苷酸的生物合成	183	12.2.2 钠、钾代谢	228
9.4 抗核苷酸代谢的药物	184	12.2.3 体液平衡的调节	230
9.5 某些中药对 cAMP 与 cGMP 的影响	186	12.3 水与电解质的代谢紊乱	233
10 DNA、RNA 及蛋白质的生物合成	187		
10.1 DNA 的生物合成	187		

目 录

<p>12.3.1 脱水233</p> <p>12.3.2 钾代谢紊乱234</p> <p>12.4 钙磷代谢234</p> <p> 12.4.1 体内的钙磷含量、分布及其生理功能 ...234</p> <p> 12.4.2 钙磷的吸收与排泄235</p> <p> 12.4.3 血中的钙磷236</p> <p> 12.4.4 钙磷代谢的调节236</p> <p>12.5 某些中草药对水盐代谢的影响238</p> <p> 12.5.1 利尿药238</p> <p> 12.5.2 抗利尿药239</p> <p> 12.5.3 使异常下降的渗透压调节点正常化的方剂239</p> <p> 12.5.4 影响钙代谢的中药239</p> <p> 12.5.5 中药输液剂239</p> <p>12.6 酸碱平衡239</p> <p> 12.6.1 体内酸性及碱性物质的来源239</p> <p> 12.6.2 体内酸碱平衡的调节240</p> <p> 12.6.3 酸碱平衡的紊乱244</p> <p> 12.6.4 纠正酸碱中毒的药物245</p> <p>13 胆色素代谢247</p> <p> 13.1 概述248</p> <p> 13.1.1 胆红素的化学248</p> <p> 13.1.2 胆红素的来源249</p> <p> 13.2 胆红素的生成与转变250</p> <p> 13.3 胆红素在肝细胞中的代谢及其在肠内的转变251</p> <p> 13.3.1 肝细胞对胆红素的摄取和转化251</p> <p> 13.3.2 胆红素在肠道内的转变254</p> <p> 13.4 胆红素代谢异常与中医药255</p> <p> 13.4.1 高胆红素血症与黄疸255</p> <p> 13.4.2 黄疸与中医药256</p> <p> 13.4.3 中药的保肝作用257</p> <p>14 药物的转运与代谢转化258</p> <p> 14.1 生物膜结构与药物转运258</p> <p> 14.1.1 生物膜概念258</p> <p> 14.1.2 生物膜的化学组成及结构258</p> <p> 14.1.3 药物转运263</p> <p> 14.2 药物代谢266</p> <p> 14.2.1 药物代谢反应进行的部位266</p> <p> 14.2.2 药物代谢反应的类型266</p> <p> 14.2.3 催化药物转化的酶系273</p> <p> 14.3 影响药物代谢的因素275</p> <p> 14.3.1 药物代谢酶的诱导275</p> <p> 14.3.2 药物代谢酶的抑制276</p> <p> 14.3.3 药物代谢的双相作用276</p> <p> 14.3.4 年龄、性别、种属等因素的影响277</p> <p> 14.4 药物代谢转化的意义279</p> <p> 14.4.1 消除外来异物279</p> <p> 14.4.2 改变药物的活性或毒性279</p>	<p> 14.4.3 对体内活性物质的灭活279</p> <p> 14.4.4 对临床诊疗及寻找新药的意义279</p> <p>15 中药生化成分和生化药物280</p> <p> 15.1 中药生化成分280</p> <p> 15.1.1 研究中药生化成分的重要意义280</p> <p> 15.1.2 中药的氨基酸、多肽、蛋白质类成分280</p> <p> 15.1.3 中药的核酸和核苷酸类成分283</p> <p> 15.1.4 中药的糖类成分283</p> <p> 15.1.5 中药的有机酸类、脂类成分286</p> <p> 15.1.6 中药的维生素和微量元素289</p> <p> 15.1.7 影响中药生化成分的若干因素291</p> <p> 15.2 生化药物293</p> <p> 15.2.1 概述293</p> <p> 15.2.2 生化药物的资源293</p> <p> 15.2.3 氨基酸类药物294</p> <p> 15.2.4 多肽和蛋白质类药物296</p> <p> 15.2.5 酶类药物296</p> <p> 15.2.6 核酸类药物299</p> <p> 15.2.7 粘多糖类药物300</p> <p> 15.2.8 脂类药物301</p> <p>16 衰老生化概述302</p> <p> 16.1 衰老机理的学说302</p> <p> 16.1.1 神经-内分泌功能减退学说302</p> <p> 16.1.2 交联学说302</p> <p> 16.1.3 自由基学说303</p> <p> 16.1.4 差错学说304</p> <p> 16.1.5 遗传程序学说304</p> <p> 16.2 衰老时机体的生化变化304</p> <p> 16.2.1 衰老时代谢变化304</p> <p> 16.2.2 衰老时细胞中酶的变化306</p> <p> 16.2.3 衰老时免疫功能的变化308</p> <p> 16.2.4 衰老时神经-内分泌的变化309</p> <p> 16.2.5 衰老时胶原的改变310</p> <p> 16.2.6 衰老时自由基诱导的有害变化311</p> <p> 16.3 延缓衰老的中药与方剂312</p> <p> 16.3.1 单味药312</p> <p> 16.3.2 方剂312</p> <p>17 微量元素与中医药314</p> <p> 17.1 微量元素的概念314</p> <p> 17.1.1 微量元素在体内的分布及其存在形式314</p> <p> 17.1.2 微量元素的吸收与排泄314</p> <p> 17.1.3 微量元素的测定方法及其在实验中的污染316</p> <p> 17.2 个别微量元素的生理作用317</p> <p> 17.2.1 锌317</p> <p> 17.2.2 铬318</p> <p> 17.2.3 硒320</p> <p> 17.2.4 铜321</p>
---	--

17.2.5 锰	321	17.3.2 肾虚病人头发中微量元素	325
17.2.6 氟	323	17.3.3 阴虚、阳虚患者血清中微量元素	326
17.2.7 钴	323	17.3.4 虚证(风湿病)的微量元素	326
17.2.8 钼	324	17.3.5 中药的微量元素	326
17.3 微量元素与中医临床	324	17.3.6 寿命与微量元素	327
17.3.1 微量元素锌、锰与中医肾的关系	324		

1 氨基酸、肽与蛋白质化学

蛋白质是生命的物质基础。据估计每个大肠杆菌约有 3,000 种不同结构的蛋白质分子,复杂的人体则有 100,000 种以上。正是依靠这些多种多样的蛋白质分子,生物体才能精确地完成各种复杂的生理功能。大量资料表明,催化生物体内一切化学反应的酶,调节新陈代谢的某些激素,运载 O_2 和 CO_2 的血红蛋白,在生物氧化过程中传递电子的细胞色素,运输脂类的血浆脂蛋白,协调机体运动的肌动蛋白和肌球蛋白,参与免疫的抗体,传递信息的受体,决定生物生长、繁殖和遗传、变异的核蛋白,控制或调节基因表达的组蛋白等都是蛋白质,可见蛋白质和生命活动息息相关。

蛋白质功能的广泛性与其结构的多样性是密切相关的。近年来由于各种分析技术的飞速发展。如氨基酸的顺序分析、X-线衍射技术、各种层析、电泳、超速离心技术及电子显微镜等的应用,使我们对蛋白质等生物大分子的结构与功能的研究进入新的阶段,对探索生命活动的基本规律,防治疾病以及发展工农业生产均有重大意义。

1.1 蛋白质的分类

蛋白质的分类方法有四种,一是根据蛋白质分子的形状,二是根据蛋白质组成,三是根据蛋白质的溶解度,四是根据蛋白质的功能。

1.1.1 根据分子形状 可分球状蛋白和纤维状蛋白

球状蛋白: 分子似球状,如红细胞中的血红蛋白,血清中的各种球蛋白等。大多数蛋白质属球状蛋白。

纤维状蛋白: 分子呈纤维状,如指甲、毛发、甲壳中的角蛋白,腱和韧带中的弹性蛋白和蚕丝中的丝蛋白等。

1.1.2 根据组成成分 可分单纯蛋白和结合蛋白

单纯蛋白 蛋白质组分中只含 α -氨基酸。天然蛋白质大多属于此类。

结合蛋白 由单纯蛋白与非蛋白质物质结合组成。如核蛋白由蛋白质与核酸结合而成;脂蛋白由蛋白质与脂类结合;糖蛋白由蛋白质与糖类结合。上述非蛋白部分如核酸、脂类和糖类等统称辅基。

1.1.3 根据溶解度 可分白蛋白(清蛋白)、球蛋白、谷蛋白和硬蛋白等

1.1.4 根据蛋白质功能 可分活性蛋白与非活性蛋白

活性蛋白 在生命活动过程中,一切有活性的蛋白质以及它们的前体。如酶、激素、运输蛋白、运动蛋白、防御蛋白、受体蛋白、控制生长与分化的蛋白和结构蛋白(膜蛋白)等。

非活性蛋白 对机体起保护或支持作用的蛋白质。如胶原、角蛋白和弹性蛋白等。

1.2 蛋白质的分子组成

1.2.1 蛋白质的元素组成

经元素分析,蛋白质除含氮(N)外,均含有碳(C)、氢(H)、氧(O)。此外,多半含硫(S),

有些还含磷(P)、铁(Fe)、锰(Mn)、锌(Zn)、铜(Cu)、钴(Co)和碘(I)等。由于糖和脂肪一般不含N、因此, N是蛋白质的特征性元素。多数蛋白质含N量相当接近, 约在16%左右。即任何生物样品, 每含1克N约相当于6.25克蛋白质, 故以蛋白质样品中含N量乘以6.25(100/16)即得蛋白质含量。

1.2.2 组成蛋白质的基本单位—— α -氨基酸

蛋白质的分子量约从6,000到几千万。蛋白质经酸、碱或蛋白酶完全水解可得到各种 α -氨基酸的混合物。组成胰岛素等蛋白质的氨基酸数目和分子量见表1-1。

表 1-1

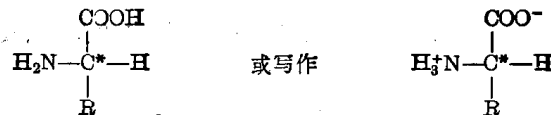
蛋 白 质	氨 基 酸 数 目	分 子 量
胰 岛 素	51	5,700
溶 菌 酶	119	14,400
肌 红 蛋 白	153	17,600
胰 蛋 白 酶	180	23,800

1.3 氨基酸的结构、分类和性质

1.3.1 氨基酸的结构

氨基酸是蛋白质水解的最终产物, 也是组成各种蛋白质的基本单位, 主要有20种。除脯氨酸外, 均属 α -氨基酸, 即在羧基相邻的碳原子(α -碳原子)上连着一个氨基($-\text{NH}_2$)。不同侧链部分用R表示。除R=H的甘氨酸外, 它们的 α -碳原子都是手性碳原子, 故有D型和L型两种构型。组成蛋白质的氨基酸大多属L型, 某些细菌的细胞壁及抗生素中存在D型氨基酸。

L- α -氨基酸的通式如下:



各种不同氨基酸的差异在于R基的不同, 后者具有疏水性或亲水性, 也可以是酸性、碱性或中性。20种常见氨基酸的结构见表1-2~1-5。

1.3.2 氨基酸的分类

氨基酸有两种分类法, 根据侧链R基的结构不同, 氨基酸可分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸和杂环氨基酸。脂肪族氨基酸又分含烷基侧链(包括直链和支链)、含羟基侧链、含硫侧链、含羧基侧链、含氨基侧链和含酰胺侧链氨基酸等。

根据R基的极性又可将氨基酸分为四大类。

1.3.2.1 含非极性R基团的氨基酸(表1-2)

这类氨基酸的R基团, 四种含烷基侧链(丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸); 两种含芳香环侧链(苯丙氨酸和色氨酸); 一种含硫侧链(甲硫氨酸); 脯氨酸为含氮杂环吡咯的衍生物, 其氮原子为仲胺, 属亚氨基酸。

1.3.2.2 含极性而不带电荷的R基团的氨基酸(表1-3)

这些氨基酸所含的极性R基团能形成氢键。其中丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸的极性是由

表 1-2

名称及缩写	结构式	pI
丙氨酸 (α -氨基丙酸) (Ala; A)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	6.00
缬氨酸 (α -氨基- β -甲基丁酸) (Val; V)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{CH} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \text{CH}_3 \diagup \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.96
亮氨酸 (α -氨基- γ -甲基戊酸) (Leu; L)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \text{CH}_3 \diagup \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.93
异亮氨酸 (α -氨基- β -甲基戊酸) (Ile; I)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \text{NH}_3^+ \end{array}$	6.02
脯氨酸 (α -吡咯啉甲酸) (Pro; P)	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} - \text{COO}^- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	6.30
苯丙氨酸 (α -氨基- β -苯基丙酸) (Phe; F)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.48
色氨酸 (α -氨基- β -(3-吲哚基)丙酸) (Trp; W)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Indole} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.89
甲硫氨酸(蛋氨酸) (α -氨基- γ -甲硫基丁酸) (Met; M)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.74

表 1-3

名称及缩写	结构式	pI
甘氨酸 (α -氨基乙酸) (Gly; G)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.97
丝氨酸 (α -氨基- β -羟基丙酸) (Ser; S)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.68
苏氨酸 (α -氨基- β -羟基丁酸) (Thr; T)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.60
半胱氨酸 (α -氨基- β -巯基丙酸) (Cys; C)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.07
酪氨酸 (α -氨基- β (对羟基苯基)丙酸) (Tyr; y)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.66
天冬酰胺 (Asn; N)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.41
谷氨酰胺 (Gln; Q)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	5.65

其—OH 提供的, 而天冬酰胺及谷氨酰胺的极性则由于其酰胺基; 半胱氨酸的极性因其含巯基(—SH)。甘氨酸虽无 R 基, 但因其带电荷的氨基和羧基占了整个分子的大部分, 故也具有明显的极性。

1.3.2.3 R 基团带负电荷的氨基酸(表 1-4)

这类氨基酸在 pH 7.0 时具有净的负电荷, 它们都是含有羧基侧链的一氨基二羧基氨基酸, 属酸性氨基酸。

1.3.2.4 R 基团带正电荷的氨基酸(表 1-5)

这类氨基酸在 pH 7.0 时具有净的正电荷。如赖氨酸在 ϵ 位置上有一 NH_2 ; 精氨酸带有正电荷的胍基, 而组氨酸则带有弱碱性的咪唑基。

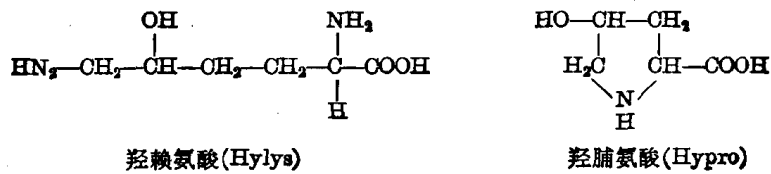
表 1-4

名称及缩写	结构式	pI
门冬氨酸 (α-氨基丁二酸) (Asp; D)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	2.77
谷氨酸 (α-氨基戊二酸) (Glu; E)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	3.22

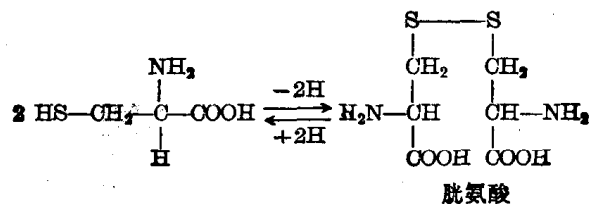
表 1-5

名称及缩写	结构式	pI
赖氨酸 (α, ε-二氨基己酸) (Lys; K)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	9.74
精氨酸 (α-氨基-β-胍基戊酸) (Arg; R)	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	10.76
组氨酸 (α-氨基-β-(3-咪唑基)丙酸) (His; H)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array} \end{array}$	7.59

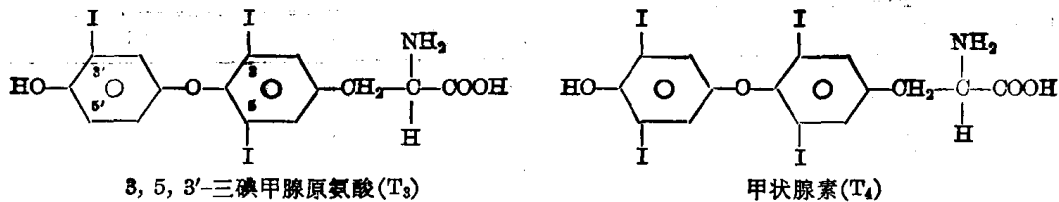
以上 20 种氨基酸是指在蛋白质生物合成时, 体内具有三联体密码, 能掺入蛋白质分子中的氨基酸。但蛋白质合成后, 分子中某些氨基酸的侧链可发生变化, 形成氨基酸衍生物。如赖氨酸和脯氨酸在胶原中可分别羟化成羟赖氨酸和羟脯氨酸。



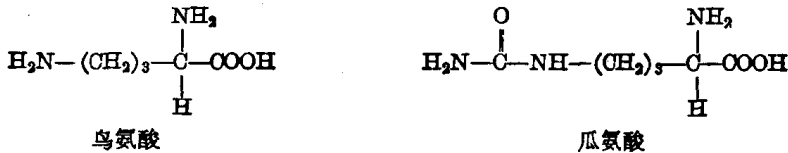
二分子半胱氨酸可氧化, 借二硫键结合成胱氨酸:



酪氨酸经碘化可生成甲状腺激素 T_3 和 T_4 ：



此外，生物体内还有一些不参与构成蛋白质的游离氨基酸，如鸟氨酸和瓜氨酸等。它们是氨基酸的代谢中间产物。这些不存在于蛋白质中而以游离或结合状态存在的氨基酸，又称非蛋白氨基酸。



植物中含有数百种非蛋白氨基酸，这些植物氨基酸的功能大多还不清楚。如茶叶中含有大量茶氨酸 (theanine)，它与茶叶的品质有关。紫云英籽中含刀豆氨酸 (Canavanine) 和同型丝氨酸 (homoserine) 等，它们在氮素运转贮藏上起一定作用。有些植物氨基酸如黎豆氨酸 (djnkolic acid) 及 β -氰丙氨酸 (β -cyanoalanine) 等对其它生物是有毒的。这些植物非蛋白氨基酸的分子结构如下：

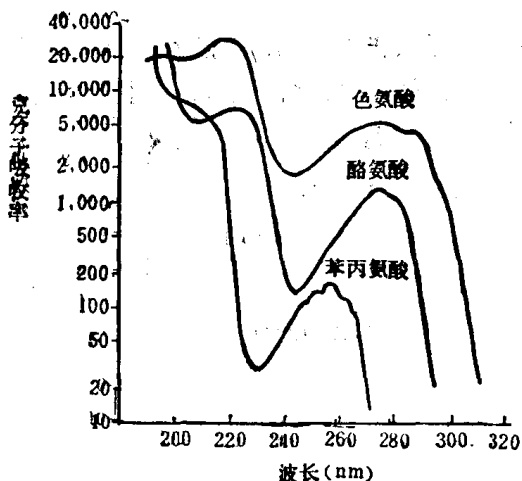
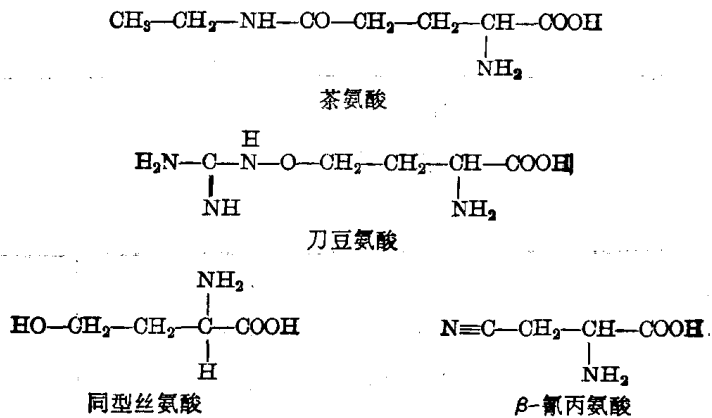


图 1-1 三种芳香族氨基酸的紫外线吸收曲线 (pH 6.0)

1.3.3 氨基酸的理化性质

1.3.3.1 一般物理性质

α -氨基酸都是无色结晶，熔点在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，融熔时即分解。氨基酸能溶于稀酸或稀碱溶液，但难溶于乙醚而微溶于乙醇。在纯水中各种氨基酸的溶解度差异甚大。如胱氨酸、酪氨酸和天冬氨酸等在水中很难溶解，而脯氨酸、精氨酸、赖氨酸等则易溶于水。

1.3.3.2 光学性质

(1) 紫外吸收性 虽然蛋白质中存在的 20 种氨基酸均不吸收可见光，但色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸可显著地吸收紫外光，特别是色氨酸和酪氨酸对 280 nm 波长，苯丙氨酸对 260 nm 波长的光吸收最强，其光吸收强度与氨基酸浓度成正比关系。由于大多数蛋白质中

均含有色氨酸和酪氨酸,故测定 280 nm 波长的光吸收强度,可作为溶液中蛋白质含量的快速定量测定。此法简单易行,但受嘌呤、嘧啶、核酸等化合物的干扰,在应用上受到一定限制。

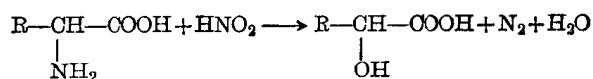
(2) 旋光性 除甘氨酸外,其他氨基酸的 α -碳原子都是手性碳原子。因此,均具旋光性,其旋光特性可用比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 表示。

1.3.3.3 氨基酸的重要化学反应

氨基酸具有羧基、氨基和 R 基。因之,它们既具有一 COOH 性质(如成盐、成酯、成酰胺、脱羧和酰氯化等),又具有一 NH₂ 的性质(如成盐、脱氨、与 HNO₂ 作用、以及酰化等),还有一部分则为氨基、羧基共同参与或侧链 R 基团参加的反应。下面分别摘要介绍:

(1) 由氨基参加的反应

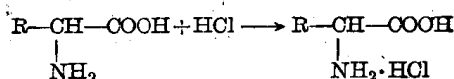
① 与 HNO₂ 反应 凡 α -氨基酸的 α -氨基都能与 HNO₂ 作用而放出 N₂, 并产生 α -羟羧酸。



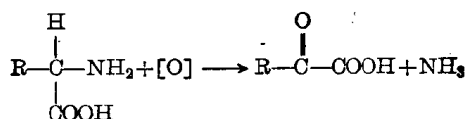
反应所放出的 N₂, 一半来自氨基酸的氨基, 另一半来自 HNO₂, 故测定 N₂ 的多少, 就能算出氨基的含量。

蛋白质水解时, 自由氨基逐渐增多; 氨基酸合成蛋白质时, 自由氨基逐渐减少, 故测定自由氨基的含量, 能判断蛋白质水解或合成的进展情况。

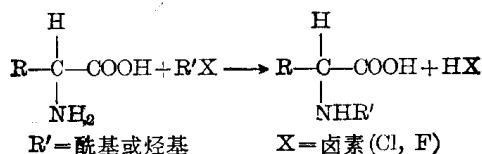
② 成盐反应 氨基酸的氨基与 HCl 作用, 即产生氨基酸盐酸盐。用 HCl 水解蛋白质制得的氨基酸即为其盐酸化合物。





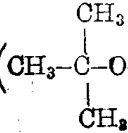
③ 脱氨反应 氨基酸经氧化剂或酶的作用可脱氨而产生酮酸。该反应是生物体内氨基酸分解代谢的重要方式之一。



④ 酰基化和烃基化反应 氨基酸氨基的一个 H 可被酰基或烃基(包括环烃及其衍生物)所取代, 从而对氨基酸的氨基起保护作用。

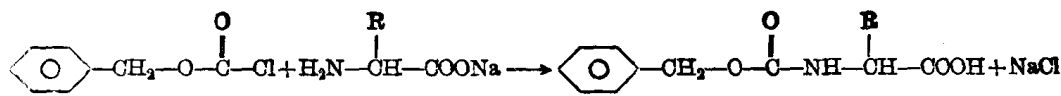


常用的酰基化试剂有苄氧甲酰氯(-CH₂-O-C(=O)-Cl, 其中苄氧甲酰基可简写成 Cbz), 对-甲

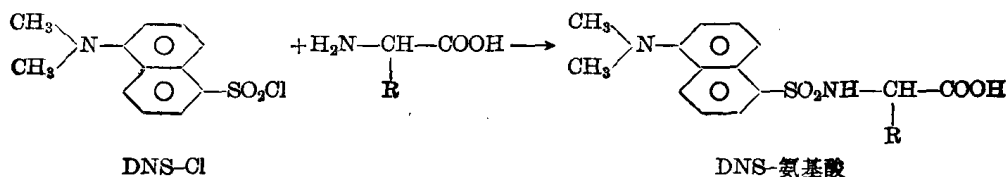
苯磺酰氯(-SO₂-Cl, 其中对-甲苯磺酰基可简写成 Tos), 叔丁氧甲酰氯()

其中叔丁氧甲酰基可简写成 t-BOC 或 BOC)。例如, 苄氧甲酰氯在弱碱液中与氨基酸钠盐作用可置换

-NH₂中的一个H:

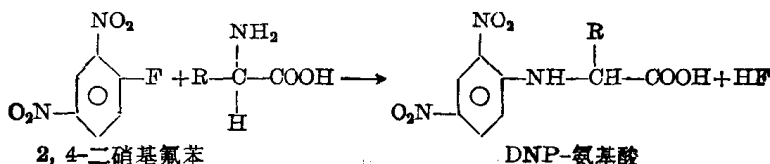


上述反应产物也可写作 Cbz-NH-CH(R)-COOH。以上各反应已广泛用于人工合成肽的工作中。
5-二甲氨基萘-1-磺酰氯, 简称 DNS-Cl, 与氨基酸作用, 生成具有荧光的 DNS-氨基酸, 反应如下:



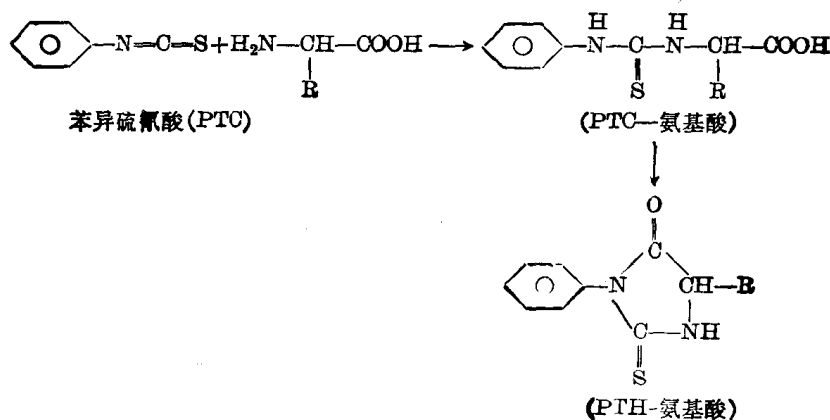
常用的烃基化反应有桑格反应和艾德曼反应。

桑格反应(Sanger reaction): 在弱碱性溶液中, α-氨基酸的-NH₂可与 2, 4-二硝基氟苯发生烃基化反应, 生成稳定的黄色二硝基苯代氨基酸(DNP-氨基酸)。



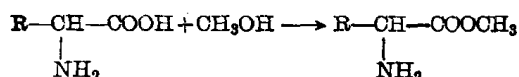
此反应在蛋白质化学的研究史上起过重要作用。Sanger 曾用该反应测出了第一个蛋白质——胰岛素的排列顺序。该反应现仍用于蛋白质氨基末端氨基酸的测定。各种 DNP-氨基酸可通过层析分离和检定。

艾德曼反应(Edman reaction): 苯异硫氰酸(PTC)与氨基酸或肽的 α-氨基反应可产生相应的苯硫氨甲酰氨基酸(PTC-氨基酸), 后者在无水酸(HF)中环化成苯乙内酰硫脲(PTH-氨基酸)。产物经层析分离, 显色后鉴定。艾德曼反应可用于鉴定多肽链中的氨基末端氨基酸。



(2) 由羧基参加的反应

① 成酯和成盐反应: 氨基酸与无水甲醇作用即产生氨基酸甲酯:



如将氨基酸与 NaOH 反应, 则得氨基酸钠盐。氨基酸的羧基一旦被酯化或成钠盐, 其羧基的化学性质常被掩蔽。

② 酰氯化反应: 酰化氨基酸同 PCl₅ 或 PCl₃ 在低温下作用, 其-COOH 即成-COCl