

军医专业五年制试用教材

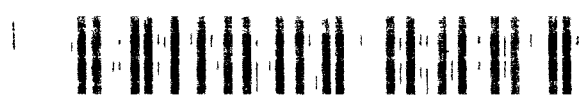
生物化学

(上)

生物化学教研室編



中国人民解放军第一军医大学



第一章 緒論	(1)
第一节 生物化学的研究对象和任务.....	(1)
一、生物体的物质组成.....	(1)
二、生物分子的结构与功能.....	(2)
三、新陈代谢.....	(3)
四、代谢的调节和控制.....	(3)
五、分子遗传学.....	(4)
第二节 生物化学的发展.....	(4)
第三节 生物化学与医药、卫生各学科的关系.....	(5)
第四节 本书的基本内容.....	(6)
第二章 蛋白质化学	(7)
第一节 蛋白质的分子组成.....	(7)
一、蛋白质的元素组成.....	(7)
二、组成蛋白质分子的基本单位——氨基酸.....	(8)
第二节 蛋白质的分子结构.....	(14)
一、蛋白质分子的一级结构.....	(15)
二、蛋白质分子的空间结构.....	(16)
第三节 蛋白质的理化性质.....	(20)
一、两性电离和等电点.....	(20)
二、高分子性.....	(21)
三、变性.....	(22)
四、沉淀.....	(23)
五、呈色反应.....	(24)
第四节 蛋白质分子的结构与功能的关系.....	(24)
一、肽链的氨基酸顺序与功能的关系.....	(25)
二、蛋白质的构象与生物学功能的表现.....	(26)
第五节 蛋白质的分类.....	(30)
第三章 核酸的化学	(32)
第一节 核酸的化学组成.....	(32)

一、戊糖·····	(32)
二、嘧啶硷·····	(33)
三、嘌呤硷·····	(34)
四、组成核酸的基本单位——核苷酸·····	(36)
五、核酸中核苷酸的连接方式·····	(38)
第二节 DNA的分子结构·····	(39)
一、DNA的硷基组成及硷基配对·····	(39)
二、DNA的双螺旋结构·····	(40)
三、DNA的变性及复原·····	(42)
四、DNA的三级结构·····	(43)
第三节 RNA的分子结构·····	(43)
一、“信使”RNA (mRNA)·····	(44)
二、转运RNA (tRNA)·····	(45)
三、核蛋白体RNA (rRNA)·····	(47)
四、核内RNA (nRNA)·····	(48)
第四节 游离核苷酸·····	(49)
第四章 酶 ·····	(51)
第一节 概论·····	(51)
一、酶的概念·····	(51)
二、酶与一般催化剂的比较·····	(51)
三、酶催化作用的基本原理·····	(52)
四、酶的命名与分类·····	(54)
第二节 酶的活性与结构的关系·····	(55)
一、酶的活性中心·····	(55)
二、辅基与辅酶·····	(56)
三、酶作用的专一性·····	(59)
四、同功酶·····	(60)
第三节 影响酶作用的因素·····	(62)
一、温度的影响·····	(62)
二、pH的影响·····	(62)
三、底物浓度的影响·····	(63)
四、酶的激活剂与抑制剂·····	(66)
第四节 酶在医学上的应用·····	(71)
一、酶与某些疾病发生的关系·····	(71)
二、酶在疾病诊断上的应用·····	(72)
三、酶在临床治疗上的应用·····	(73)

第五章 糖代谢	(75)
第一节 糖在体内的一般动态.....	(75)
一、糖在体内的代谢轮廓.....	(75)
二、血糖.....	(76)
第二节 糖的分解代谢.....	(78)
一、糖的有氧分解与糖酵解.....	(79)
二、磷酸戊糖通路.....	(92)
三、糖羧酸代谢.....	(94)
第三节 糖原的合成与分解.....	(94)
一、糖原的合成.....	(96)
二、糖原的分解.....	(100)
三、糖原合成与分解代谢的调节.....	(100)
四、糖异生作用.....	(103)
第四节 激素对糖代谢的调节.....	(105)
一、使血糖降低的激素——胰岛素.....	(105)
二、使血糖升高的激素.....	(106)
第五节 糖代谢失常.....	(108)
一、高血糖与糖尿.....	(108)
二、低血糖.....	(109)
三、糖原积累病.....	(110)
第六章 生物氧化	(111)
第一节 生物氧化的方式和酶类.....	(111)
一、生物氧化中二氧化碳生成的方式.....	(111)
二、生物氧化中物质的氧化方式.....	(112)
第二节 呼吸链的组成和传递顺序.....	(116)
一、呼吸链.....	(116)
二、氧化与磷酸化的偶联作用.....	(119)
三、偶联与脱偶联作用.....	(122)
第三节 高能磷酸键的储存和释放.....	(123)
一、体内重要的高能化合物.....	(123)
二、能量的贮存与利用.....	(124)

第一章 緒 论

第一节 生物化学的研究对象和任务

生物化学就是生命的化学，是一门运用化学的原理及方法研究生物体的学科。在医学院校中，生物化学是一门医学基础课，它主要着眼于搞清维持人体生命活动的一切化学变化。

生物化学的研究任务大致有以下几方面。

一、生物体的物质组成

生物体是由物质组成的。研究生物体内的化学变化，首先探寻其物质组成，并测定其含量，这是理所当然的。

人体约含水55~67%，蛋白质15~18%，脂类10~15%，无机盐3~4%，糖类1~2%。从这个分析来看，人体组成似乎比较简单。但是，若从分子水平来看那就非常复杂了。以蛋白质为例，人体内的蛋白质分子不下十万余种。这些蛋白质分子极少与其他生物体内的相同。实际上，不同种生物体极少有完全相同的蛋白质分子。每一种生物都各有一套其特有的蛋白质。蛋白质都是大而复杂的分子；有人将它们及其它几类物质的大分子特称为生物分子(Biomolecule)。其他几类物质（如核酸、脂类及糖类等）的分子类别也不少。由此可见生物体在组成上的复杂性。现将细胞中不同大小的各种分子举例如表1-1。

表1-1 细胞中分子组合的不同水平

成 分	分 子 量	举 例
无机小分子物质	17—100	CO ₂ , H ₂ O, NH ₃ 等
代谢中间物	50—250	丙酮酸、柠檬酸、苹果酸等
构件分子	100—350	氨基酸、核苷酸、单糖、甘油、脂肪酸等
大分子	10 ³ —10 ⁹	核酸、蛋白质、多糖、脂类等
超分子	10 ⁶ —10 ⁹	核糖体、酶复合体、微管等
细胞器		细胞核、线粒体、高尔基体、叶绿体等

当生物分子被分解时，即可发现组成它们的基本单位，如蛋白质中的氨基酸、核酸中的核苷酸、脂类中的脂肪酸及糖类中的单糖等。这些小分子可以看作是生物分子的构件，故称为构件分子 (building block molecule)。构件分子的为数不多，在一切生物体内都是一样的。实际上，生物体内的生物分子仅由不多几种构件分子借共价键连接而成。组成一个生物分子的构件分子数目多，它的分子就大；因为构件分子不止一种，而且其排列顺序又可以是各式各样的，由此而形成的分子结构当然就复杂。自然界中约一百五十余万种生物都是由这些构件分子所组成的。构件分子在生物体内的新陈代谢中按一定的组织规律，互相连接，依次逐步形成生物分子、亚细胞结构、细胞、组织及器官，最后在神经体液的沟通和联系下，形成一个有生命的整体。

表 1—2 某些生物分子及细胞成分的大小及重量

成 分	长 度 (nm)	分 子 量	重 量 (pg)
丙氨酸	0.5	89	
葡萄糖	0.7	180	
磷脂	3.5	750	
肌红蛋白	3.6	16,900	
血红蛋白	6.8	65,000	
肌球蛋白	160	470,000	
核糖体(大肠杆菌)	18	2,800,000	
噬菌体 ϕ X174	25	6,200,000	
烟草斑纹病毒	300	40,000,000	6.68×10^{-4}
线粒体(肝)	1,500		1.5
大肠杆菌细胞	2,000		2
叶绿体(菠菜叶)	8,000		60
肝细胞	20,000		8,000

二、生物分子的结构与功能

目前，生物学家正在深入探讨细胞、亚细胞结构及生物分子的功能。功能与结构是密切相关的。欲知细胞的功能，必先了解其亚细胞结构；同理，要知道一种亚细胞结构

的功能，也必先弄清构成它的生物分子。目前人们已有足够的手段来探讨生物分子的结构和功能了；生物分子的结构与其功能有密切关系的例子已知道不少。例如，细胞内许多有生物催化剂作用的蛋白质，一般称为酶，它们的催化活性与其分子结构有着密切的关系。又如细胞核中的 DNA 的结构与其在遗传中的作用是息息相关的。生物化学近年来在这方面的的发展是如此迅猛，以致有人将这部分内容称为分子生物学。

三、新 陈 代 谢

生物体不同于无生物，体内有许多化学反应，按一定的规律，无时无刻不在连续不断地进行着。参加这些化学反应的不仅有生物分子，而更多和更主要的还是小的分子和离子。借这些化学反应，生物体能将环境中的物质（营养素）及能量加以转变、吸收和利用。营养素进入体内后，总是与体内原有的混合起来，参加化学反应。在合成反应中作为原料，使体内的各种结构能够生长、发育、修补、替换及繁殖。在分解反应中作为能源物质，经生物氧化作用，放出能量，供生命活动的需要；同时产生的废物则经由各排泄机构排出体外。这就是生物体与其外环境的物质交换过程，一般称为新陈代谢。据估计，一个人在其一生中（按60岁计算），通过物质代谢与其体外环境交换的物质约为60,000公斤水，10,000公斤糖类，1,600公斤蛋白质及1,000公斤脂类。欲求人类生长健康，发育正常，体力充沛，就必须注重物质代谢各方面的研究。

四、代 谢 的 调 节 和 控 制

物质代谢中绝大部分化学反应是在细胞内由酶促成的，而且具有高度自动控制能力。这无疑是生物的重要特点之一。一个小小的细胞内，有几近两千种酶，能在同一时间内催化各种不同代谢中各自特有的化学反应。这些化学反应互不妨碍，互不干扰，各自有条不紊地以惊人的速度进行着，而且还往往互相配合。结果，不论是合成代谢，还是分解代谢，总是同时进行到恰到好处。以蛋白质的合成为例，用人工合成，即使有高深造诣的化学家，在设备完善的实验室里，也需要数月以至数年，或能合成一种蛋白质。然而在一个活细胞里，在37°C及近于中性的环境中，一个蛋白质分子只须几秒钟即能合成。更有使化学家惊奇而自愧不如的是，有成百上千个不相同的蛋白质分子，几乎象在同一个反应瓶中那样同时在进行合成，而且合成的速度和量都正好合乎生物体的需要。这表明，生物体内的物质代谢必定有尽善尽美的安排和一个调节控制系统。根据现有的知识来看，酶的严格特异性及多酶体系的存在，可能是各种不同代谢能同时在一个细胞内有秩序地进行的一个解释。在调节控制方面，动物体内神经体液不会没有影响，而更直接的作用还是细胞内的反馈抑制。

五、分子遗传学

一切生物体有别于无生物的另一突出特性是具有繁殖能力。一切生物体都能自身复制，复制品与原样品几无差别，而且代代相传。从这一现象不难看出遗传的忠实性和稳定性。三十多年前基因还是一个神秘的术语，只代表遗传中的一个因子，其化学本质还弄不清，更谈不到用分子结构来说明了。近年来，随着生物化学的进展，已能证实，基因只不过是DNA分子中核苷酸残基的种种排列顺序而已。现在对生物化学工作者来说，DNA分子的结构已不难测得，遗传信息也可以知晓，不但能在分子水平上研究遗传，而且还能改变遗传，从而创立了遗传工程学。可以预见，这一发展将为人类的幸福作出更大的贡献。

第二节 生物化学的发展

生物化学的发展大致可分为三个阶段，在研究一个生物体时，首先是确定其物质组成，然后描述其组成成份的性质和含量等方面，这一阶段可称为“叙述生物化学”。

在了解生物体的物质组成之后，自然就要深入弄清维系其生命活动的化学反应；这就是研究物质组成在生物体内的代谢变化，以及酶、维生素、激素等在代谢中的作用，代谢过程不是静止的，而是处于动态平衡之中。生物化学发展到这样的阶段就称为“动态生物化学”。

物质代谢主要在细胞内进行。细胞内为什么能有条不紊地同时进行各种物质代谢呢？这主要与构成亚细胞结构的生物分子有关。不同结构的生物分子具有不同的功能，由它们组成的亚细胞结构无疑会有不同的功能。不同的亚细胞结构分布于细胞内不同部位，使各种物质代谢得以有条不紊地进行。不同类别的细胞构成不同的器官和组织，并赋予它们不同的生理功能。研究器官、组织、细胞、亚细胞结构和生物分子等的结构与功能的关系已成为生物化学当前重要课题之一。这就是“机能生物化学”的内容。

上述生物化学的叙述、动态及机能三个阶段是发展中必经的过程，合乎发展的规律。它们之间不是彼此脱节，而是互相衔接。如果没有物质组成的了解，物质代谢的研究就无从着手；如果没有物质代谢的知识，机能生物化学也就难于发展。

我国科学工作者对生物化学也有不少贡献。远在本世纪20年代后期，我国生物化学家就在血液分析方面创立了血滤液的制备及血糖的测定等方法；在蛋白质的研究中，提出了蛋白质变性的学说；在免疫化学上首先使用定量分析方法，研究抗原抗体反应的机制，这些成果不但为当时的生物化学工作者所赏识，而且一直到现在还为大家所采用。解放后，科学得到了重视，在党和政府的关怀下，我国生物化学工作者作出了优异的成绩，其中最突出的是人工合成蛋白质首先在我国获得成功。1965年有生物学活性的蛋白

质，胰岛素，在我国实现了人工全合成；并在1972年用X光衍射研究胰岛素晶体结构，所得结果与国外的相比，更为精确。此外，用鲫鱼的mRNA改变金鱼的一些遗传性状亦已在我国获得结果。在英明领袖华主席的领导下，党和政府大力提倡和支持科学研究，不难预见，我国生物化学的发展将更为迅速。

第三节 生物化学与医药、卫生各学科的关系

一门学科不是孤立的发展起来的，也不会孤立地存在下去。所以生物化学与其他有关生物的学科必然有或多或少的关系。它们总是互相为用、互相渗透的。生物化学有研究动物方面的，也有研究植物方面的，还有研究微生物方面的。它们之间有差异，也有共同之处。生物化学在医药、卫生事业，农业和工业方面都有应用。它是一门基础医学学科，也是一门基础农学学科，且在工业方面的应用也不少，如食品加工、酿造、制药和生物制剂的制取等。

生物化学是从有机化学及生理学发展起来的，一直到现在它与有机化学及生理学之间仍然关系密切。了解生物分子的结构及性质是有机化学和生物化学的共同课题，在分子水平上弄清生理功能显然是生理学和生物化学的一个共同目的。

微生物学及免疫学在研究微生物的代谢，病毒的本质，以及它们的防治等方面莫不应用生物化学的知识和技术。同时，生物化学也常以细菌为研究材料；这样，一方面可以验证在动物体内得到的结果，另一方面由于细菌生长繁殖极其迅速，为在分子水平上研究遗传提供有利条件，于是产生了分子遗传学（生化遗传学），进而又出现遗传工程学。不难看出，生物化学与微生物学、免疫学及遗传学之间的关系是如何的密切。

生物物理学是从生物化学发展起来的，主要应用物理的理论和方法来研究生物体内物质的性质和结构，能量的转变，以及生物体内发生的一些过程，如生物发电及发光等。生物物理学与生物化学总是相辅相成的。

近代药理学往往以酶的活性，激素的作用及代谢途径为其发展的依据，于是出现生化药理学及分子药理学等名称。病理生理学也注重运用生物化学的原理及方法来研究生理功能的失调及代谢途径的紊乱等。甚至组织学、病理学、解剖学及寄生虫学等学科也开始应用生物化学的知识和方法，以探讨和解决它们的问题了。

生物化学作为医学学科的基础，在医药、卫生的各学科中广泛应用是理所当然的。事实也如此，临床医学及卫生保健，在分子水平上探讨病因，作出诊断，寻求防治，增进健康，无不运用生物化学的知识和技术。

第四节 本书的基本内容

本书基本上也包括叙述生物化学、动态生物化学和机能生物化学三部分内容。在叙述生物化学部分首先介绍蛋白质的化学和核酸的化学。蛋白质和核酸是生物体内最重要的两类生物分子，有必要作较详尽的了解。酶和维生素这两类生物学活性物质亦是这部分的内容。但维生素多为酶的辅酶组成成分，在讨论代谢时不免涉及，特别在讨论生物氧化时必有较多的介绍。故只将它们的性质、结构、缺乏病及某些药理作用等方面总结为一章，置于书的最后，以便查阅。

第二部分转入动态生物化学的讨论。在这部分里，不仅有各种物质的分解代谢和合成代谢，而且对能量的转变，各种物质代谢的控制及调节也作一些介绍。

从发展看，在叙述生物化学及动态生物化学之后必然会出现机能生物化学。本书在第三部分中，讨论血液的生化，肝脏的生化，以及水、电解质代谢与酸碱平衡。这一部分也是与临床医学的联系比较密切的部分。

第二章 蛋白质化学

恩格斯指出：“生命是蛋白体的存在方式，这种存在方式本质上就在于这些蛋白体的化学组成部分的不断自我更新。”从现代科学研究所得的成果来看，蛋白体的主要物质应理解为蛋白质与核酸。

近代分子生物学的研究亦充分阐明生物高分子——蛋白质和核酸是生命活动过程中最重要的物质基础，是塑造一切细胞和组织结构的重要组成部分。按总量计，人体干重的45%是蛋白质；从种类来看，自然界存在的蛋白质数量也是极多的。单细胞生物，如大肠杆菌，每个菌体估计含有三千种不同的蛋白质；而比细菌要复杂得多的人体则含有十万种以上不同结构的蛋白质分子。估计整个生物界可能存在着一百亿种不同的蛋白质。正由于蛋白质是如此多种多样，生物体才能表现出千差万别的功能活动。蛋白质之所以重要不仅在于它们是构成生物体的主要成分，更突出的是在于它们在生命活动中起着极其重要的作用。新陈代谢的全部化学反应几乎都是由酶催化的，而所有的酶都是蛋白质。有的蛋白质作为结构上的细胞外成分，例如毛发、结缔组织的胶原；有一些蛋白质则是激素或为氧的载体。有的参与肌肉收缩，有的与基因联结，有的是免疫保护机构的抗体等等。近代分子生物学的研究还表明蛋白质在遗传信息的控制，细胞膜的通透性，以及高等动物的记忆、识别机构等方面都起着重要作用。

第一节 蛋白质的分子组成

一、蛋白质的元素组成

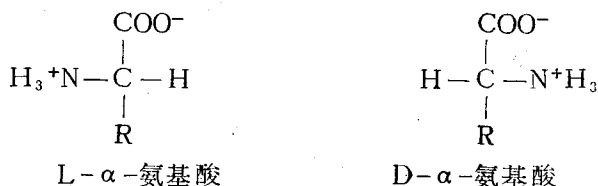
元素分析的结果表明，大多数蛋白质含有碳50—60%，氢6—8%，氧19—24%，氮13—16%。除此之外，还含有硫0—4%。有些蛋白质含有磷，少数含铁、铜、锰、锌、钴、钼等金属，个别蛋白质含有碘。各种蛋白质的含氮量很接近，平均约为16%。由于体内的含氮物质以蛋白质为主，因此一般生物样品每含1克氮，就大约相当于含6.25克(100/16)的蛋白质。只要测定生物样品中的氮含量，就可以按下式推算出其蛋白质的大约含量。

✓每克样品中含氮的克数 $\times 6.25 \times 100\% = 100$ 克样品中蛋白质的含量(克%)

二、組成蛋白質分子的基本單位——氨基酸

蛋白質可以受酸、鹼或酶的作用而水解，例如將蛋白質用6N鹽酸在真空條件下110°C即可水解成為其基本單位——氨基酸。

組成蛋白質的氨基酸都是α-氨基酸。除最简单的甘氨酸之外，其他所有氨基酸的α-碳原子都是不對稱碳原子，表現有光學異構現象。組成蛋白質的氨基酸大都是L-α-氨基酸；但生物界中也發現一些D-氨基酸，如存在於某些抗菌素以及個別植物的生物鹼中。



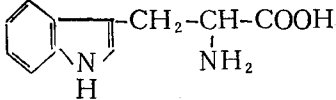
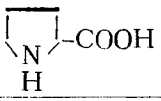
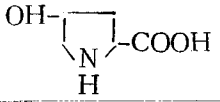
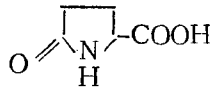
(一) 氨基酸的分類

組成蛋白質的二十多種氨基酸可以按其化學結構分為脂肪族氨基酸（包括一氨基一羧基酸、一氨基二羧基酸、二氨基一羧基酸）、芳香族氨基酸、雜環氨基酸和雜環亞氨基酸等。它們所不同的地方只是α-碳原子上的R不同。現將組成蛋白質的重要氨基酸列表如下（表2-1）。

表 2-1 組成蛋白質的重要氨基酸及其化學結構式

氨基酸 名稱及縮寫符號	結構式
脂肪族氨基酸 1. 一氨基一羧基酸	
甘氨酸(甘) Glycine, Gly	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $
丙氨酸(丙) Alanine, Ala	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $
纈氨酸(纈) Valine, Val	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} $
亮氨酸(亮) Leucine, Leu	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $
異亮氨酸(異亮) Isoleucine, Ile	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} $
絲氨酸(絲) Serine, Ser	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} $

苏氨酸 (苏) Threonine, Thr	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
半胱氨酸 (半胱) Cysteine, Cys	$\text{CH}_2(\text{SH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
甲硫氨酸 (旦) Methionine, Met	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
2. 一氨基二羧基酸 及其酰胺衍生物	
天门冬氨酸 (天) Aspartic acid, Asp	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
天门冬酰胺 (天胺) Asparagine, Asn	$\text{H}_2\text{N-OC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
谷氨酸 (谷) Glutamic acid, Glu	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
谷氨酰胺 (谷胺) Glutamine, Gln	$\text{H}_2\text{N-OC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
3. 二氨基一羧基酸	
精氨酸 (精) Arginine, Arg	$\text{H}_2\text{N-C}(\text{NH}_2)\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
赖氨酸 (赖) Lysine, Lys	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
* 羟赖氨酸 (羟赖) Hydroxylysine, Hyl	$\text{H}_2\text{N-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ <small>并非天然不同</small>
芳香族氨基酸	
苯丙氨酸 (苯) Phenylalanine, Phe	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
酪氨酸 (酪) Tyrosine, Tyr	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
杂环氨基酸	
组氨酸 (组) Histidine, His	$\text{H}_2\text{N-C}_3\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$

色氨酸(色) Tryptophane, Trp	
杂环亚氨基酸	
脯氨酸(脯) Proline, Pro	
*羟脯氨酸(羟脯) Hydroxyproline, Hyp	
焦谷氨酸 Pyroglutamic acid, Pyro-Glu	

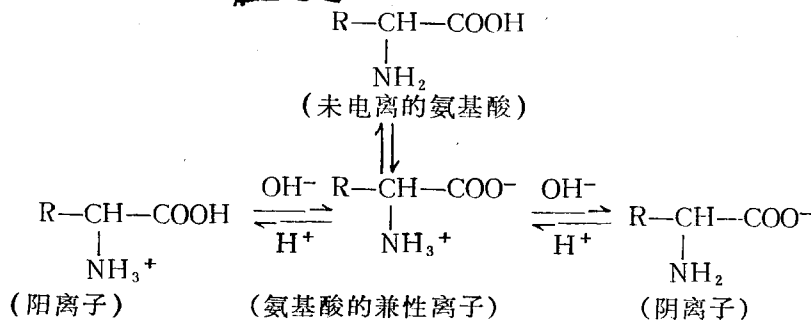
* 羟脯氨酸和羟赖氨酸是在肽键形成后, 相应地自赖氨酸和脯氨酸再羟化而成的。

由于各种氨基酸 R-基团不同, 还可将之区分为非极性和极性氨基酸。非极性氨基酸的 R 基团不带电荷或仅带极微弱的电荷, 在蛋白质链中不表现极性, 如丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、脯氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、色氨酸等。极性氨基酸则按其带电荷的性质又可分为: ①有极性但不带电荷的, 如丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、酪氨酸、天门冬酰胺、谷氨酰胺和甘氨酸。②在中性溶液中带负电荷的, 如天门冬氨酸、谷氨酸, 称为酸性氨基酸。③在中性溶液中带正电荷的, 如赖氨酸、精氨酸、组氨酸, 称为硷性氨基酸。蛋白质的许多理化性质和功能很大程度上与所组成的氨基酸的 R 基团及其分布有关。

(二) 氨基酸的一般理化性质

1. 一般物理性质 天然氨基酸是无色结晶性物质, 熔点很高, 极大多数在 200°C 以上。通常能溶于极性溶剂(如水、乙醇) **而不溶于非极性溶剂**(如苯、己烷、乙醚)中。

2. 氨基酸的两性电离和等电点 氨基酸分子既含有自由氨基, 又含有自由羧基, 在溶液中主要以 $-NH_3^+$ 和 $-COO^-$ 形式存在。氨基和羧基的电离取决于溶液的 pH。在较强的酸性溶液中羧基的电离被抑制, 氨基酸带正电荷; 在较强的硷性溶液中氨基的电离被抑制而带负电荷。这现象被称为 **两性电离**。

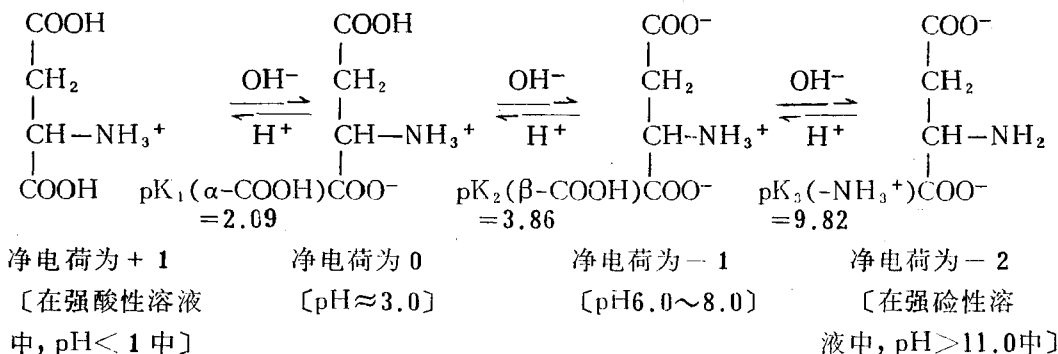


在一定的pH时，某种氨基酸可呈电中性，即带相等的正、负离子（兼性离子）。此时若在电场中，这一氨基酸既不向正极也不向负极移动，这一pH值称为这个氨基酸的等电点，通常以pI表示之。

氨基酸的等电点是可以由实验测定的，也可以根据其可电离基团的解离常数pK值来推算。例如丙氨酸的 $pK_1(-COOH) = 2.35$ ， $pK_2(-NH_3^+) = 9.69$ ，故其等电点为：

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2.35 + 9.69}{2} = 6.02$$

再如，天门冬氨酸按下式电离：

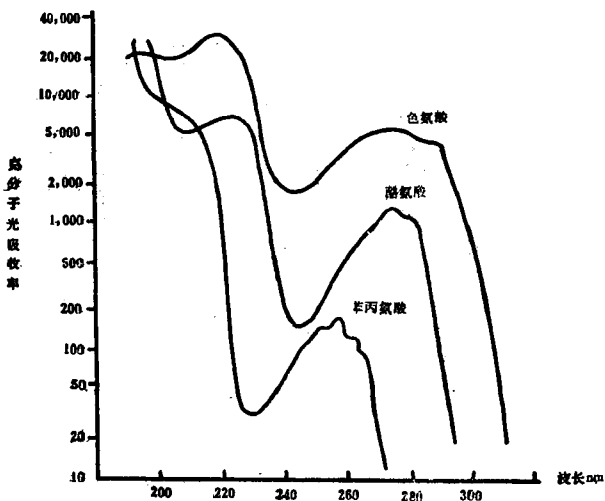


显然，天门冬氨酸的等电点应当按下式计算：

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2.09 + 3.86}{2} = 2.98$$

同理，硷性氨基酸应当按 $pK_2(\alpha\text{-NH}_3^+)$ 与 $pK_3(\text{非}\alpha\text{-NH}_3^+)$ 之和除以 2 而求得。例如，赖氨酸和精氨酸的等电点分别为 9.7 和 10.8，如此计算出来的等电点与实际测出的完全符合。

3. 芳香族氨基酸的紫外吸收光谱 天然氨基酸的水溶液都是无色的，但其中三种芳香族氨基酸（色氨酸、酪氨酸及苯丙氨酸）对紫外光有吸收作用，特别是色氨酸对于 280nm 波长的光吸收最强，而苯丙氨酸对 260nm 波长的光吸收最强。光吸收强度与氨基酸浓度成正比关系，因此可用于这三种氨基酸的定量测定。并且因为大多数蛋白质中均含有色氨酸及酪氨酸，所以测定 280nm 波长的光吸收强度，也可用于蛋白质的定量测定。此法简单易行，但受嘌呤、嘧啶、

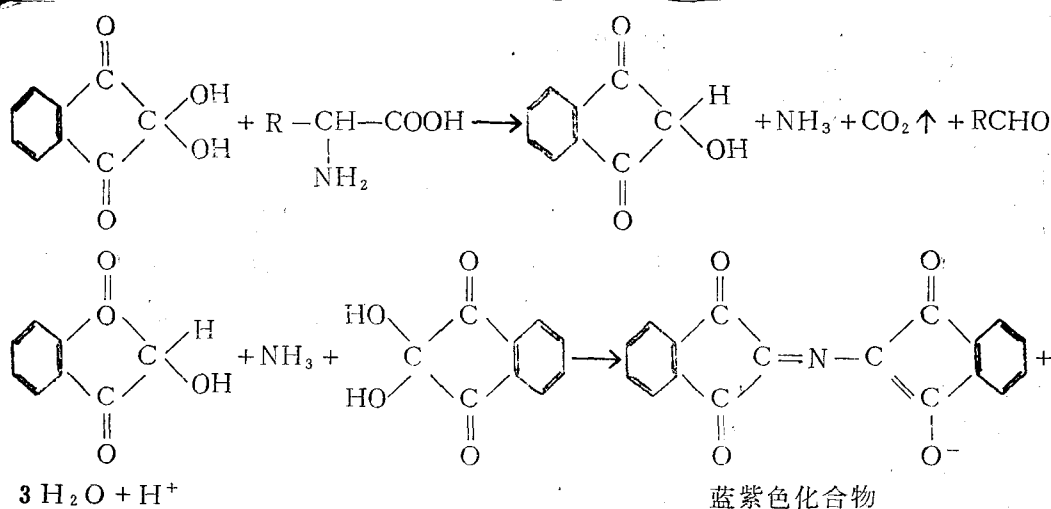


2-1 三种芳香族氨基酸的紫外线吸收曲线 (pH 6)

核酸等化合物的干扰，在应用上受到一定的限制。

4. 氨基酸的颜色反应 有些试剂能与氨基酸生成有颜色的化合物，这些颜色反应常被用于氨基酸的定性和定量测定。

(1) 茚三酮反应 茚三酮能使 α -氨基酸氧化脱羧产生 CO_2 、 NH_3 及醛，而本身被还原。还原型茚三酮与 NH_3 形成蓝紫色化合物，在 570nm 波长处有最大吸收峰。



反应中生成的 CO_2 可用量气法测定。因为一分子氨基酸可生成一分子 CO_2 ，所以用测得的 CO_2 量，可以换算出样品中氨基酸量。另外可用比色法测定蓝紫色产物的生成量来求出样品中氨基酸量。如将茚三酮喷于已经层析分离的氨基酸层析纸上，在有氨基酸的地方就显示出蓝紫色斑点。脯氨酸和羟脯氨酸与茚三酮反应产生黄色。

(2) 个别氨基酸的呈色反应 有些试剂只对某一种或几种氨基酸起颜色反应，这类颜色反应可用于检测某一特殊的氨基酸。其中像米伦氏反应及酚试剂反应，虽然都只与酪氨酸起作用，但由于酪氨酸广泛存在于各种蛋白质中，所以也常被用于检测蛋白质。

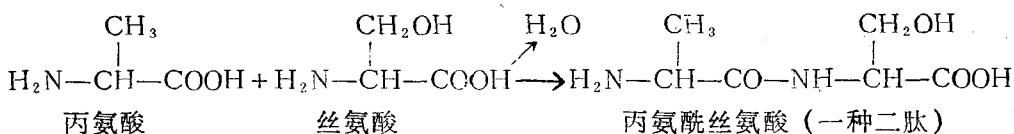
表 2-2 用于氨基酸定性及定量检测的颜色反应

检测的氨基酸	试剂	颜色
精氨酸	α -萘酚和次氯酸钠 (坂口氏反应)	红
半胱氨酸	亚硝基铁氰化钠溶于氨水中	红
半胱氨酸	1,2-萘醌-4-磺酸钠和亚硫酸氢钠	红
色氨酸	乙醛酸溶于 36N 硫酸中	紫
色氨酸	对-二甲氨基苯甲醛溶于 12N 盐酸中	蓝
酪氨酸	硝酸汞溶于亚硝酸，加热 (米伦氏反应)	红

酪氨酸	磷钼钨酸 (酚试剂反应)	蓝
酪、色、苯丙氨酸	浓硝酸并煮沸 (黄蛋白反应)	黄
组氨酸及酪氨酸	重氮苯磺酸, 在硷性溶液中	红

(三) 肽键与肽

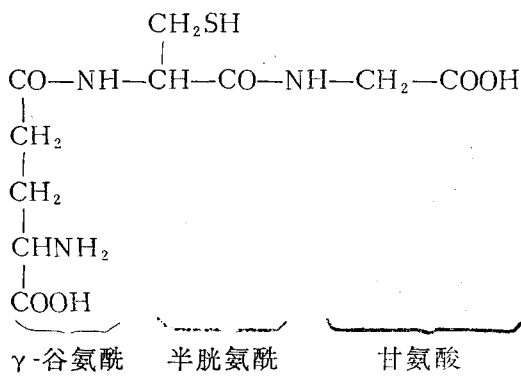
由氨基酸聚合而成的化合物称为肽, 其聚合方式是一个氨基酸的 α -氨基与另一分子氨基酸的 α -羧基脱去一分子水而形成肽链 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 。例如丙氨酸的羧基与丝氨酸的氨基脱去一分子水而互相连接起来, 形成丙氨酰丝氨酸。



由两个氨基酸组成的肽称为二肽, 由三个氨基酸组成的肽称为三肽; 以此类推, 由多个氨基酸组成的肽称为多肽。因为多肽呈链状, 故又称多肽链。多肽链的一端常有游离的 α -氨基, 称为氨基端 (简称N-端), 另一端常有游离的羧基, 称为羧基端 (简称C-

端)。组成肽链的氨基酸单位已不是完整的氨基酸分子了, 因此, 每个 $-\text{NH}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}-$ 单位常称为一个氨基酸残基。在表示肽链中氨基酸残基的顺序时, 习惯上将N-端写在左面, C-端写在右面, 并从氨基端起编写顺序数字。

体内存在的谷胱甘肽是 γ -谷氨酰半胱氨酰甘氨酸。其中N-端的谷氨酸是通过 γ -羧基与半胱氨酸的氨基相连接, 这是一个例外。



促甲状腺激素释放因子则为焦谷氨酰组氨酰脯氨酸。