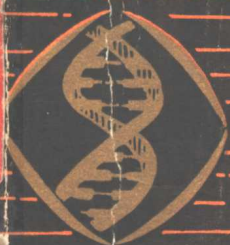


生物学研究概说

生物的能量贮存

〔英〕C. W. 琼斯 著



科学出版社

· 生物学研究概说 ·

生物的能量贮存

〔英〕C. W. 琼斯 著

李立人 译

邱国雄 校

科学出版社

1980

内 容 简 介

本书以氧化磷酸化反应为主要例子,扼要地介绍了生物能量贮存的主要特征和可能的机理。本书的前面几章叙述生物体系中能流的本质和在活细胞中进行的各种类型的能量贮存过程,着重阐述了与之相连接的氧化-还原反应的概念,这类反应使电子和氢在传递过程中,逐级释放能量,并使它转换成为可供各种生物功能包括各种生理生化反应所利用的能量贮存的形式。后面几章则讨论生物膜在能量贮存中的作用,它们的定向性质和作用机理。

本书对于从事生物力学、生物膜和细胞代谢等方面的研究者,是一本适宜的入门书,对大专院校的生物化学、生物物理和植物生理等专业的教师及高年级学生和研究生也是一本有用的参考书。

C. W. Jones

Outline Studies in Biology

BIOLOGICAL ENERGY CONSERVATION

Chapman and Hall 1976

· 生物学研究概说 ·

生 物 的 能 量 贮 存

[英] C. W. 琼斯 著

李立人 译

邱国雄 校

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1980 年 9 月第一次印刷 印张: 3 1/4

印数: 0001—3,980 字数: 70,000

统一书号: 13031·1336

本社书号: 1855·13—10

定 价: 0.55 元

目 录

1. 生物力能学导言	1
1.1 生物能的换能	1
1.2 三磷酸腺苷(ATP)	4
1.3 磷酸基的转移反应	6
1.4 焦磷酸的裂解	8
1.5 底物水平磷酸化	8
1.6 电子传递中的一些氧化-还原反应	9
1.7 呼吸作用	12
2. 呼吸链的组份	15
2.1 烟酰胺核苷酸脱氢酶	15
2.2 呼吸链的一些脱氢酶	16
2.2.1 黄素蛋白	16
2.2.2 铁-硫蛋白	18
2.2.3 NADH 脱氢酶	19
2.2.4 琥珀酸脱氢酶	21
2.3 烟酰胺核苷酸转氢酶	22
2.4 泛醌	23
2.5 细胞色素	24
2.5.1 b-型细胞色素	27
2.5.2 c-型细胞色素	27
2.5.3 a-型细胞色素	28
2.6 分光光度测定的研究结果	31
2.6.1 吸收光谱	31
2.6.2 氧化-还原作用动力学	33

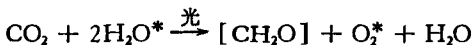
2.7 电子传递	34
3. 偶联膜的机构和功能	37
3.1 线粒体的结构与功能	38
3.2 能量贮存系统的机构	40
3.2.1 呼吸链复合物	40
3.2.2 ATP 酶复合物的形态和性质	41
3.2.3 呼吸链组份的不对称性排列	44
3.2.4 偶联膜的重组	46
3.3 溶质通过偶联膜的运输	47
3.3.1 阴离子	48
3.3.2 阳离子	50
4. 供能态	51
4.1 能量偶联部位	52
4.2 呼吸控制	53
4.3 交叉点	55
4.4 解偶联剂	56
4.5 磷酸化作用的抑制剂	57
4.6 逆转的电子传递	58
4.7 供能态的概念	60
5. 氧化磷酸化反应的机理	61
5.1 化学学说	61
5.1.1 供能的呼吸链载体	62
5.1.2 联系能量的反应	63
5.2 化学渗透学说	64
5.2.1 运输质子的呼吸链	65
5.2.2 偶联膜的离子不透性	68
5.2.3 交换扩散系统	68
5.2.4 运输质子的 ATP 酶	69
5.2.5 联系能量的反应	71

5.3 构象学说	72
5.4 化学学说、化学渗透学说还是构象学说?	75
6. 细菌系统	78
6.1 呼吸作用	79
6.2 氧化磷酸化作用	81
6.3 供能态的利用	83
6.4 无机的电子供体和受体的利用	85
6.4.1 无机的呼吸作用	86
6.4.2 化能矿质营养细菌(化能合成作用)	87
6.5 紫色膜的能量贮存	89
7. 后记	91
建议进一步阅读的书刊	94

1. 生物力能学导言

1.1 生物能的换能

地球上最终的能源是太阳的电磁辐射。高等植物和藻类利用电磁辐射的可见部分和近红外部分，来推动二氧化碳的还原同化，同时放出分子氧 (O^*)。



许多细菌也能进行类似的自养(自我喂饲)过程，但不放出氧气，而是用其他无机的或有机的还原剂，例如 H_2S ，苹果酸等来代替水。



这种依赖光的碳水化合物合成反应被称为光合作用。

把还原当量从还原态的供体 (H_2O , H_2S) 转移到氧化态的受体，是所有光合系统的共同特征。这种转移先是以比较复杂的有机分子作为氧化态的受体，如 NAD^+ 或 $NADP^+$ (第2章)，而最终的受体则是 CO_2 。这种一连串多步骤的反应在一个或不止一个点上受到光能的强化(图 1.1)，因此，把这种传递反应称为光合电子传递(虽然它也有涉及电子、氢原子和氢化物离子的转移)。太阳能先是被特殊适应的吸收光的色素(叶绿素和胡萝卜素)捕集，然后再转化为一种生物学上普遍的能量形式，即三磷酸腺苷(ATP)。这种转换的过程是电子传递的直接结果，这个反应被称为光合磷酸化作用。形成的 ATP 则被用来推动各种各样需能的细胞反应，例如，细胞

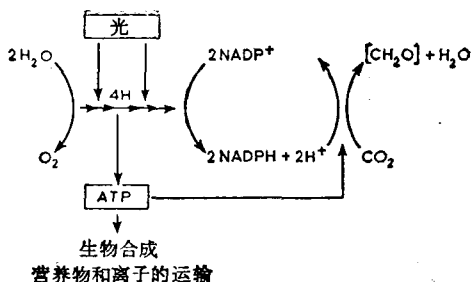


图 1.1 简化的光合作用图解

物质的还原方式生物合成(合成代谢), 营养物运输, 维持离子平衡等。

植物光合作用的最终产物(细胞物质和分子氧)后来被异养有机体(非自我喂饲)的代谢和能量转换系统所利用。因此, 异养有机体也利用太阳能, 只不过是间接而已。它们先把碳水化合物, 脂肪和蛋白质裂解成单体, 然后重新分配, 形成各种较小的、更为氧化的碳骨架, 以及提高另一些分子的还原程度(例如 NADH , NADPH)。这个过程(分解代谢)可导致少量能量的释放, 这些能量可通过底物水平磷酸化偶联而形成 ATP 。

底物水平磷酸化是一种较简单的二步或三步的反应过程, 并且是大多数厌氧生物所采用的唯一能量贮存机理。分解代谢中所形成的 NAD(P)H , 大部分是用于还原某些氧化的碳骨架, 把它同化为特异的细胞大分子, 小部分 NAD(P)H 是在合成低分子量的废弃物中被氧化掉, 例如在酵母的酒精合成中、或在动物组织和某些细菌的乳酸合成中被氧化。这种以有机代谢物作为起始还原剂(AH_2)和最终氧化剂(E)的氧化还原反应(图 1.2)被称为发酵作用。

底物水平磷酸化的能量贮存，只代表需氧性生物总能量贮存能力的一小部分，因为所得到的NADH还可以通过一系列的复杂反应被分子氧（一种强的氧化剂）氧化。这一过程（呼吸作用或氧化过程的电子传递）可释放出大量的能，这些能量又可以通过氧化磷酸化作用（或呼吸链磷酸化，图 1.3）储存于ATP中。氧化磷酸化的效率比底物水平磷酸化更高；葡萄糖在动物组织中的氧化，就是一个很好的例子。在有氧情况下，一个克分子的葡萄糖完全氧化为二氧化碳和

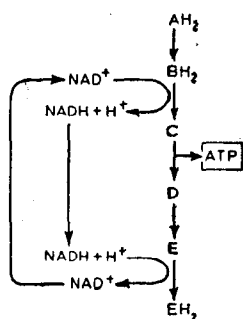


图 1.2 一种假设的发酵途径

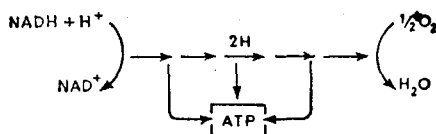


图 1.3 简化的氧化磷酸化图解

水，可净得 38 个克分子的 ATP。而在缺氧时（例如在剧烈运动的肌肉中），葡萄糖被不完全地氧化为二个克分子的乳酸（糖酵解或同型发酵），只同时净产生二个克分子的 ATP。值得注意的是，氧化代谢的最终产物——二氧化碳和水，就是光合作用的主要底物。因此，呼吸作用和光合作用构成了碳、氢、氧循环的重要部分。

有少数几种细菌还改进了它们的厌氧的能量贮存能力；它们除了进行底物水平磷酸化之外，还有一种不用分子氧而是用另外一些种类的氧化剂，来进行氧化反应的呼吸作用（厌氧性呼吸作用）。所用的氧化剂包括有氮的氧化物（例如 NO_3^- ，

NO_2^- 和 N_2O) 和硫的氧化物 (例如 SO_2^- 和 SO_3^{2-}) 或有机氧化剂如延胡索酸。总的来说,这类氧化剂与分子氧相比,是较弱的电子受体,因此,它们的 ATP 产量比从氧化磷酸化得到的要少。然而,这些系统在能量贮存效率上显示一个十分重大的改进,它超过了简单的厌氧性发酵的效率。

一类更为特殊的细菌——无机化能自养菌,能利用分子氧或更为少见的利用无机氧化剂 (例如 NO_3^-), 来氧化各种无机还原剂 (例如 H_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , NO_2^-)。这些不同类型的呼吸系统,根据其有关的供体和受体的确切性质,而产生不同数量的 ATP。这些细菌的大部分象高等植物和某些光合细菌一样,都是自养的,因此必须把它们的大部分的 ATP, 转用于推动二氧化碳的还原同化。它们把营养物转变为细胞物质的效率是十分低的,但是它们这种不寻常的利用无机物质的能力,使它们能在剧烈竞争的环境中,占有一个安全的隐蔽所。

1.2 三磷酸腺苷 (ATP)

以上所述各种生物能量守恒系统的共同特征,就是它们能以形成 ATP 来储存能量。ATP 首先是由 Fiske 和 Subbarow 于 1929 年,从哺乳动物的肌肉提取液中分离出来,并且在几年之后,确定了它的结构(图 1.4)。

在 pH7 时,ATP 的三磷酸侧链的 4 个羟基中,有 3 个羟基是完全解离的 ($\text{pK} = 2.1$), 第 4 个也是离解占优势的 ($\text{pK}_2 = 6.8$)。因此,在生理的条件下,这个分子带有很强的负电荷 (ATP^{4-}), 并易于和二价阳离子,例如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 结合。

可是对 ATP 的化学性质,曾经有许多错误观念,特别是受到生物化学家的误解。把 ATP 看成是高能分子或者含有

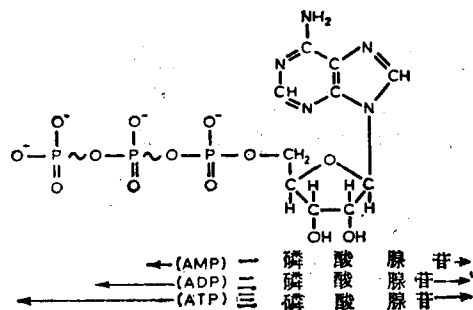
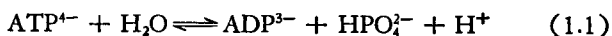


图 1.4 ATP 的结构

高能磷酸键(常用符号~表示)的概念是不正确的。产生这些错误观念的原因,是当 ATP 在 pH 7 进行水解反应时,它的表



观平衡常数 (K') 相当高,这是因为它的反应受较高 pH 的促进,以及由于它的主要产物 (ADP^{3-} 和 HPO_4^{2-}), 都带有负电荷的共振杂化键的关系,这就是说,它们所含的自由能,比原来预想的要少。在平衡时,

$$\Delta G^0' = -2.303RT \log K'$$

这里 $\Delta G^0'$ 是水解时改变的标准自由能(千焦克分子⁻¹), R 是气体常数(8.314 焦克分子⁻¹ K⁻¹), T 是绝对温度(K)。因此,在 298K(25℃) 时观察到的 K' 为 3.5×10^5 的数值,这相当于 ATP 的 ΔG^0 有 -31 千焦克分子⁻¹($\equiv -7.4$ 千卡克分子⁻¹); 负值的意思是指能量从系统中释放出来。在下面我们将看到,这只是一个中等大小的数值,而且当然与反应时的 pH 值有关,因为它的产物之一就是质子。

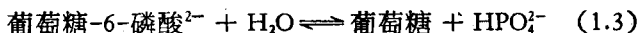
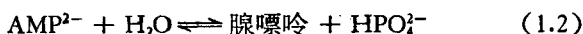
因此 ATP 水解所释放的能量大小,在反映产物和 ATP 分子总结构的本质上多于反映末端磷酸键的化学本身。这对 ADP 来说也是这样;当它水解为 AMP 和 HPO_4^{2-} 时,也伴随有

中等大小的自由能的变化 ($\Delta G^{\circ} = -31$ 千焦克分子⁻¹)。因此 ATP 分子中的符号(~)仅说明,它在这一点水解时会引起中等到较大的自由能释放。在实际中,ATP 水解为 ADP 和无机磷酸的过程中,单纯以热的形式释放能量的情况是很少发生的;如果发生这种情况则对代谢有害。

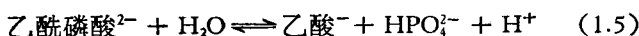
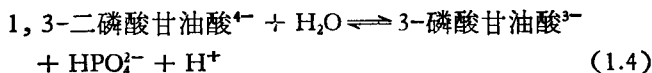
由于 ATP 的水解是一种释能(放能)反应,因此,从 ADP 和无机磷酸合成 ATP 时,也需要吸收同等数量的能量,这也就是说,这个反应在标准条件下,是吸收 +31 千焦克分子⁻¹能量的吸能反应。因此把生物学的氧化-还原反应中,释放的自由能用于合成 ATP,看来这是一种合适的能量贮存的办法。但是,这种办法只是在底物水平的磷酸化反应中,才是一种较为简单的储能过程。

1.3 磷酰基的转移反应

醇式磷酸盐的水解(例如 AMP²⁻或葡萄糖-6-磷酸²⁻)至少产生一个不带电荷的产物,并且不产生质子。



因此,这种水解仅是较弱的放能反应 ($\Delta G^{\circ} \leq -17$ 千焦克分子⁻¹),并与 pH 无关。但是如果这分子是一个羧酸和一个正磷酸的较不稳定的混合酸酐,水解时则情况完全不同(例如 1,3-二磷酸甘油酸或乙酰磷酸),它们产生十分稳定的带负电荷的产物和一个质子。



因此这些反应是很强的放能反应 ($\Delta G^{\circ} \geq 41$ 千焦克分子⁻¹),

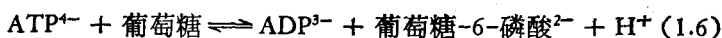
并且和 pH 有关。

根据有机磷酸化合物的水解所释放的自由能大小，可以把它们排成一张类别表(表 1.1)。在这个表中，ATP 的位置挨在中间，在其上面是混合的磷酸酐，而在其下面的则是醇式磷酸盐。

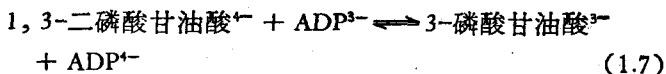
表 1.1 有机磷酸化合物的 ΔG° 值

有机磷酸化合物	ΔG° (千焦克分子 ⁻¹)
1, 3-二磷酸甘油酸	-49.3
乙酰磷酸	-43.9
ATP($\rightleftharpoons$ ADP + P _i)	-31.0
葡萄糖-6-磷酸	-13.8
一磷酸腺苷(AMP)	-8.4

ATP-ADP 系统在生物学中所起的作用，与在这个表中占中间的位置完全吻合，这就是它向其他有机磷酸化合物提供一个占一中心位置的磷酰基($-\text{PO}_3^{2-}$)供体-受体系统。因此，ATP 能提供一个磷酰基给葡萄糖(在己糖激酶存在时)，因为在表中葡萄糖-6-磷酸是在 ATP 之下。



反之，ADP 能从 1, 3-二磷酸甘油酸接受一个磷酰基(在磷酸甘油酸激酶存在时)，因为在表中 ATP 是在 1, 3-二磷酸甘油酸之下。

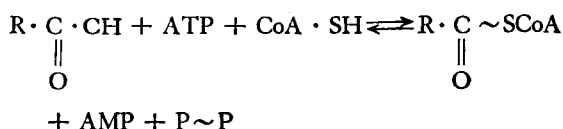


应该指出：在这二类反应中，都没有有机磷水解的实际反应发生。然而，由于热力学仅关心反应的始末状态，而不考虑实际的反应机理。这些反应的 ΔG° 值，可以分别由水解反应和脱水反应的各自 ΔG° 的总和来计算得到。因此，从热力学来看，反应 (1.6) 可看作是反应 (1.1) 和 (1.3) 的逆过程的

总和，而反应(1.7)则是反应(1.4)和(1.1)的逆过程的总和。必须着重指出的是，这两个总反应进行时，净自由能略有释出以保证反应平衡移向右边。

1.4 焦磷酸的裂解

有时候，能量的转移是以 ATP 裂解为 AMP 和焦磷酸(P~P)方式进行的，例如在活化脂肪酸时，ATP 就是这样裂解的，它释出的能量则被储存于共价的硫酯(C~S)键中。

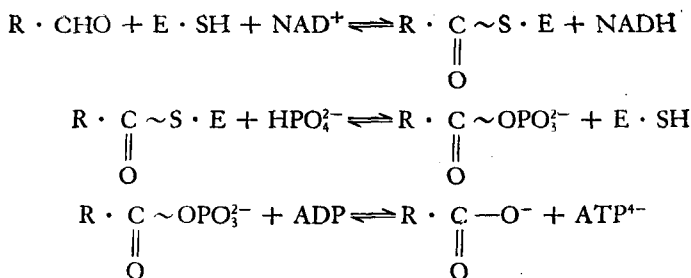


产物 P~P 然后再水解为二个分子的正磷酸，同时以热的形式放出自由能，这使初始活化反应的平衡有利于形成脂肪酰辅酶 A。在蛋白质生物合成时焦磷酸的裂解反应还伴随氨基酸的活化，因而使这些反应实质上也不可逆。

1.5 底物水平磷酸化

我们在第 1.3 节曾看到：ATP 的合成也可以依靠从高能有机磷酸盐转移磷酰基来推动，例如从 1, 3-二磷酸甘油酸或乙酰磷酸转移一个磷酰基给 ADP。这样，凡是能使这种相对不稳定分子形成的任何代谢反应系列都存在一种可在底物水平上进行磷酸化的潜在能源。

在动物和微生物的糖酵解时，1, 3-二磷酸甘油酸可从 3-磷酸甘油醛(R·CHO)的氧化而形成，如以下所示：



3-磷酸甘油醛脱氢酶 (E · SH) 的初始反应是与 NAD⁺ 结合, 然后再催化 R · CHO 的氧化。这种反应所释出的能量就被储存于酶结合的硫酯中 (C~S; $\Delta G^\circ = -43.1$ 千焦克分子⁻¹), 其余的能量再储存于以后的磷酸取代反应中, 产生 1, 3-二磷酸甘油酸 (C~O; $\Delta G^\circ = -49.3$ 千焦克分子⁻¹)。1, 3-二磷酸甘油酸最后在磷酸甘油酸激酶的作用下, 通过磷酰基的转移而引起 ATP 的合成。

在许多厌氧细菌的厌氧生长过程中, 丙酮酸通过乙酰磷酸而氧化成乙酸, 是一个重要的能量贮存过程。这是一个更为复杂的过程, 包括形成酶结合的硫酯、乙酰辅酶 A、乙酰磷酸, 以及然后才形成 ATP。

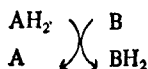
这些反应的显著特点, 是氧化-还原反应发生在磷酰基转移至 ADP 之前, 并且这两过程是先有一个非磷酸化的高能中间产物, 而后又有一个磷酸化的高能中间产物来连接的。总起来看, 这两个反应都是有少量热释放的放热反应。同时也必须指出, 整个系列的能量转移反应都是被水溶性的酶所催化, 通过形成共价的, 易于分离的中间产物而完成的。

1.6 电子传递中的一些氧化-还原反应

有一种更重要的特征是一切生物能量贮存类型所共有

的。这个特征在上一节底物水平磷酸化中已谈到过，它特别与光合磷酸化和氧化磷酸化的电子传递系统有关。这就是有氧化-还原反应参与的磷酸化反应。

任何氧化反应必定有一个还原反应同时发生。因此，在 AH_2 氧化为 A 时， B 就被还原为 BH_2 。



这种 4 个组分的系统是由 2 个氧化-还原对偶 AH_2/A 和 BH_2/B 构成，其中任一对都可接受或提供 $2H(2H^+ + 2e^-)$ ；其他种类的氧化还原对偶也可以传递氢化物离子 ($H^- \equiv H^+ + 2e^-$)，或者就是单单传递一个或二个电子。如果一个对偶 (AH_2/A) 在供给还原当量的倾向上比另一对偶 (BH_2/B) 更强时，那么就会有净还原等当量从还原对偶 (AH_2/A) 的更还原的组分，转移到氧化对偶 (B) 的更氧化的组分。

这种供给或接受还原当量的倾向，可与一标准氧化-还原对偶(即标准电极，如氢电极或甘汞电极)参考而给出定量数值。在温度 ($25^\circ C$)，浓度 ($AH_2 = [A]$) 和 pH (7.0 ，否则另作说明)的标准条件下，测得以毫伏表示的电位值，称之为标准氧化-还原电位 (E'_0)。在非标准条件下测得的氧化-还原电位值，则以符号 E 值代表之。由于 $NADH + H^+/NAD^+$ 和 $H_2O/1/2O_2$ 2 个对偶的 E'_0 值分别为 -320 和 $+820$ 毫伏，所以呼吸时，有 2 个 H 是从 $NADH(+H^+)$ 转移到氧，而不是从水转移到 NAD^+ ，即向增加氧化-还原正电位值的方向转移。

这个反应的标准自由能的变化 (ΔG^0) 与氧化偶联和还原偶联的标准氧化-还原电位之差值大小 ($\Delta E'_0$) 有关，它们的关系可用下面简单的方程式表示：

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E'_0$$

这里 n 为传递的电子数目 (2), F 为法拉第常数 (96,649 千焦伏⁻¹克当量⁻¹)。因此, 当 $\text{NADH} (+\text{H}^+)$ 被分子氧 ($E'_0 = 1,140$ 毫伏) 氧化时, 标准自由能的变化量为 -219 千焦克分子⁻¹。要使反应逆转, 就得向系统供给能量, 因为这时的 $\Delta G'^0$ 值是正的 (第 4、5、6 章)。

光合作用就是这种逆反应的很好的例子。在这个情况中, 还原当量必须从氧化-还原电位高的对偶 ($\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2$) 转移到氧化-还原电位低的对偶 ($\text{NADPH} + \text{H}^+/\text{NADP}^+$), 即向需能的方向转移。克服这一问题的办法, 是向供能系统注入太阳辐射能 (图 1.5)。太阳辐射引起两个光反应系统叶绿素的电荷分离, 从而产生 2 个电子供体 (X^- 和 Z^-) 和 2 个电子受体 (Y^+ 和 W^+)。 W^+ 是一种强氧化剂, 易于从水接受还原当量, 同时释放出分子氧。 X^- 是一种强还原剂, 易于提供还原当量给 NADP^+ 。弱还原剂 Z^- 被弱氧化剂 Y^+ 的氧化, 是一种中等程度的释能反应, 它可以与从 ADP 和无机磷合成 ATP 的反应相联接。电子从 Z^- 转移到 Y^+ , 经过一系列彼此衔接

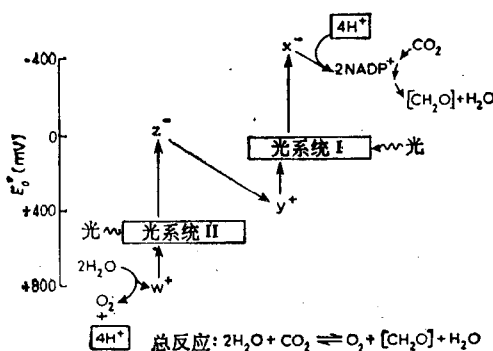


图 1.5 光合作用的氧化-还原原图

的氧化-还原反应, 这些反应与呼吸系统中相应的段十分相