



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

生物工程 生物技术系列

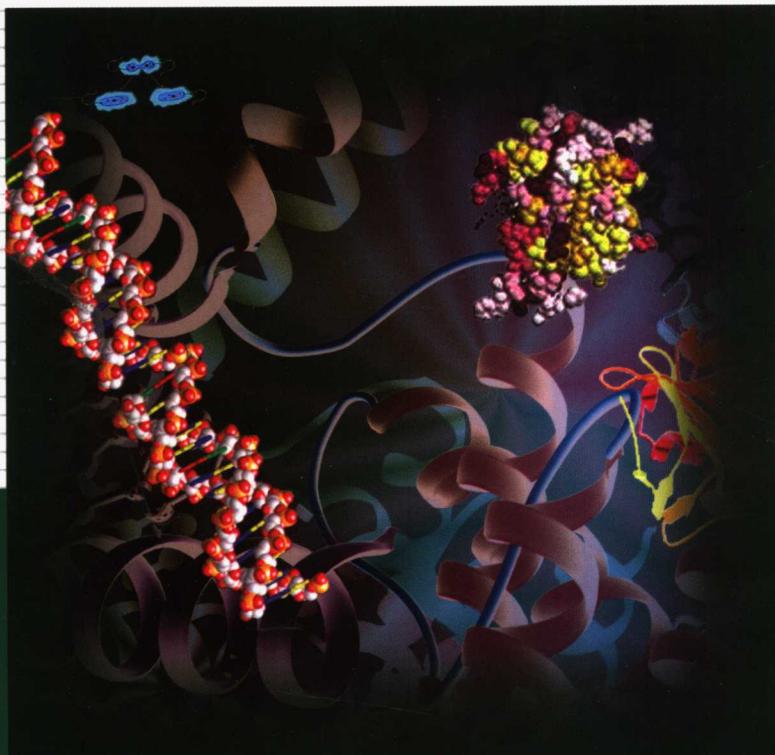
生物化学

第二版

(工科类专业适用)

张洪渊 万海清 主编

张庭芳 李青山 审定



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

生物化学

第二版

(工科类专业适用)

张洪渊 万海清 主编
张庭芳 李青山 审定



· 北京 ·

内 容 提 要

本书以现代生物化学和分子生物学的基础知识为主体，以在工业中的实际应用为实例，并适当介绍了发展趋势及最新成就；知识结构由浅入深，循序渐进，讲叙简明流畅。全书内容共分 15 章：绪论，糖类的化学，脂类和生物膜化学，蛋白质化学，核酸化学，酶化学，维生素、水和矿质平衡，能量代谢与生物能的利用，糖代谢，脂代谢，核酸代谢，蛋白质代谢，代谢的调节控制，基因工程与蛋白质工程，生物化学与新生物技术。各章后附有习题，以巩固所学知识。

本书适合作高等学校工科生物工程、制药工程、食品工程等生物类专业基础课教材，也可供非生物专业的读者自学参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物化学 / 张洪渊，万海清主编。—2 版。—北京：化
学工业出版社，2006.2
高等学校教材
ISBN 7-5025-8026-3

I. 生… II. ①张… ②万… III. 生物化学-高等学
校-教材 IV. Q5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 012287 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

生 物 化 学

第二版

(工科类专业适用)

张洪渊 万海清 主编

张庭芳 李青山 审定

责任编辑：赵玉清

文字编辑：陈 曜

责任校对：宋 瑩

封面设计：郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 536 千字

2006 年 6 月第 2 版 2006 年 8 月北京第 9 次印刷

ISBN 7-5025-8026-3

定 价：29.80 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

第二版序

本书自出版以来，被一些高校作为教材或参考书用于教学中，并已进行多次印刷，以满足日趋扩大的使用本教材学校教学之用。在使用中部分师生提出了一些宝贵意见，其中之一是认为某些章节内容偏浅。因为随着科学技术和现代工业的进步，在专业建设和发展中，已经很难分清“纯工科”和“纯理科”的界限，各校在学科和专业建设上，为适应社会的需要，使学生具有更广泛、更扎实的基础，在教学内容上往往采取“工中有理、理中有工”的策略。为此，我们对原书内容进行了广泛的修改，在内容上无论从广度上还是深度上都有所加强。因此，书的字数和版面均有所增加。

自 20 世纪末开始，特别是进入 21 世纪以来，生命科学已进入一个崭新的时代，尤其是人类基因组的破译，使生命科学领域乃至整个科学技术界为之振奋，新的学科、交叉学科以及相关的专业不断涌现。在这种形势下，作为生命科学的基础和前沿的生物化学，其发展速度和所肩负的任务，也将是以往所不能比拟的。因此，在本书第二版中不仅涉及生物化学与分子生物学所取得的新成就，而且在书本最后一章还专门介绍了生物化学与现代新生物技术和新兴学科的关系。这些新学科和技术包括基因组学（genomics）和后基因组学（post-genomics）、蛋白质组学（proteomics）、生物信息学（bioinformatics）和生物芯片（bio-chips）等，能够使学生对生物化学的发展趋势有个启蒙式的了解并拓展学习的视野，应该说无论对工科或理科所有生物相关专业的学生都是大有裨益的。

在整本书的结构、书写方式等方面没作大的改动，以适应已习惯于使用本教材的师生。在内容取舍、文字表达以及真正体现科学性、思想性、先进性、启发性和适用性方面尚有一定不足之处，恳请读者指正。

本书由张洪渊编写修改第 1 章、第 13 章、第 14 章、第 15 章并负责全书统稿；万海清编写第 4 章、第 5 章、第 6 章、第 11 章、第 12 章；魏炜编写第 2 章、第 3 章、第 7 章；刘克武编写第 10 章；李佳编写第 8 章；刘鑫编写第 9 章；另外，刘晓华参与了第 6 章和第 11 章的编写。

最后，对帮助和支持本书编写和修改工作的有关领导及广大师生表示诚恳的感谢！

张洪渊
2005 年 6 月于四川大学

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、生物化学的涵义	1
二、生物化学的研究内容	1
第二节 生物化学与其他生命科学的关系	1
一、生物化学是分子水平的生物学	1
二、生物化学是现代生物学科的基础和 前沿	2
第三节 生物化学与现代工业	2
一、生物化学对现代化工、轻工、 食品、医药工业的渗透	2
二、酶工程与自动化	3
第四节 21世纪的生物化学发展趋势	3
一、大分子结构与功能的关系	3
二、生物膜的结构与功能	4
三、机体自身调控的分子机理	4
四、生化技术的创新与发明	4
五、生物化学与现代新生物技术	4
第二章 糖类的化学	5
第一节 概述	5
一、糖的定义与元素组成	5
二、糖的分类与命名	5
三、糖类的生物学功能	6
第二节 单糖的结构和性质	6
一、单糖的旋光性与开链结构	6
二、单糖的环状结构	9
三、单糖衍生物	10
四、单糖的性质	13
第三节 寡糖的结构和性质	14
一、寡糖的结构	14
二、寡糖的性质	15
三、环糊精	16
第四节 多糖的结构和性质	17
一、同聚多糖	17
二、杂聚多糖	21
三、复合糖类	25
习题	26
第三章 脂类和生物膜化学	28
第一节 概述	28
一、脂质的概念	28
二、脂质的分类	28
三、脂类的生理功能	28
第二节 油脂的结构和性质	29
一、油脂的结构	29
二、油脂的性质	30
第三节 磷脂和固醇类	31
一、磷脂	31
二、固醇类	34
第四节 生物膜	36
一、生物膜的组成及结构模型	36
二、生物膜的特性	37
三、生物膜的功能	38
四、膜生物工程	39
习题	40
第四章 蛋白质化学	41
第一节 概述	41
一、蛋白质的概念	41
二、蛋白质的分类	41
三、蛋白质的生物学功能	42
第二节 蛋白质的基本单位——氨基酸	43
一、蛋白质的水解——产生氨基酸的基本 手段	43
二、氨基酸的结构特征	44
三、氨基酸的分类	46
四、氨基酸的性质	47
第三节 肽	54
一、肽的概念	54
二、生物活性肽	54
第四节 蛋白质的分子结构	56
一、蛋白质的共价结构	56
二、蛋白质的空间结构	60
三、蛋白质结构与功能的统一性	64
第五节 蛋白质的性质	67
一、蛋白质分子的大小	67
二、两性解离和等电点	68
三、胶体性质	68
四、沉淀作用	69
五、变性作用	69
六、颜色反应	70
第六节 蛋白质及氨基酸的分离纯化与 测定	71
一、分离纯化的一般原则及基本步骤	71
二、分离纯化的基本方法	71

三、氨基酸的分离	73	六、抑制剂对酶反应速率的影响	118
四、蛋白质及氨基酸的分析测定	77	第五节 酶的制备	121
习题	79	一、酶的制备及纯化	121
第五章 核酸化学	80	二、酶活性的测定	125
第一节 概述	80	第六节 酶的多样性	126
一、染色体、基因和 DNA	80	一、核酸酶和蛋白质的自我剪接	126
二、核酸的化学组成	80	二、调节酶	127
第二节 核酸的结构	83	三、多功能酶	127
一、核酸的一级结构	83	四、人工酶	128
二、核酸的高级结构	84	第七节 酶在工业上的应用及酶工程	128
第三节 核酸的性质及纯度测定	87	一、酶在食品工业中的应用	128
一、核酸的溶解性	88	二、酶在化工、轻工方面的应用	130
二、核酸的解离	88	三、酶在医药工业中的应用	131
三、紫外吸收	88	四、固定化酶	132
四、变性与复性	89	五、酶工程	134
五、核酸的含量与纯度测定	90	习题	134
六、核酸碱基序列的测定	91	第七章 维生素、水和矿质平衡	136
第四节 核酸的生物功能	92	第一节 概述	136
一、DNA 的复制与生物遗传信息的储存	92	一、基本营养要素	136
二、RNA 是生物遗传信息表达的媒介	92	二、维生素的含义及其生理功能	136
三、生物遗传变异的化学本质——DNA 结构变化	94	三、维生素的命名及分类	136
四、核酸的催化性质	94	第二节 水溶性维生素与辅酶	137
第五节 核酸化学中的几种重要技术	95	一、维生素 B ₁ 与焦磷酸硫胺素 (TPP)	137
一、核酸的分子杂交技术	95	二、维生素 B ₂ 与黄素辅酶	138
二、PCR 技术	95	三、维生素 PP 与辅酶 I 、辅酶 II	138
三、基因定点突变技术	96	四、泛酸与辅酶 A	139
四、定向分子进化	97	五、维生素 B ₆ 与磷酸吡哆素	140
习题	97	六、生物素	141
第六章 酶化学	99	七、叶酸与叶酸辅酶	141
第一节 概述	99	八、维生素 B ₁₂ 与辅酶 B ₁₂	142
一、酶的概念	99	九、维生素 C	143
二、酶的催化特性	101	第三节 脂溶性维生素	143
三、酶的组成及分类	101	一、维生素 A	143
第二节 酶的结构与功能的关系	103	二、维生素 D	145
一、酶的一级结构与催化功能的关系	103	三、维生素 E	146
二、酶的活性与其高级结构的关系	105	四、维生素 K	146
第三节 酶催化反应的机制	107	五、硫辛酸	147
一、酶促反应的本质	107	第四节 体液平衡	147
二、酶反应机制	108	一、水平衡	147
第四节 酶促反应动力学	111	二、矿质平衡	148
一、酶促反应的基本动力学	111	习题	149
二、酶浓度对酶反应速率的影响	116	第八章 能量代谢与生物能的利用	150
三、温度对酶反应速率的影响	116	第一节 概述	150
四、pH 值对酶反应速率的影响	117	一、生物氧化的方式和特点	150
五、激活剂对酶反应速率的影响	117	二、参与生物氧化的酶类	151

一、线粒体的膜相结构	153	二、脂肪酸的分解代谢	193
二、呼吸链	153	三、脂肪酸的合成代谢	197
第三节 能量代谢中生物能的产生、转移和储存	156	四、三酰甘油的合成	199
一、氧化还原与自由能变化	156	第三节 磷脂代谢和固醇代谢	199
二、高能磷酸键的生成机制	158	一、磷脂代谢	199
三、线粒体外的氧化磷酸化	161	二、固醇代谢	200
四、氧化磷酸化的解偶联作用和抑制作用	162	第四节 脂质代谢在工业上的应用	202
第四节 生物能的利用	162	一、脂质代谢在食品工业中的应用	202
一、ATP是生物体系中自由能的通用货币	163	二、脂肪酸发酵	203
二、体内能量代谢的调节	164	三、共轭亚油酸制备技术	203
第五节 高能化合物的制备技术	165	四、 γ -亚麻酸的制备技术	205
一、ATP的制备技术	165	五、石油开采和处理石油污染	206
二、磷酸肌酸的制备技术	166	习题	206
习题	168	第十一章 核酸代谢	207
第九章 糖代谢	169	第一节 核酸的降解和核苷酸代谢	207
第一节 概述	169	一、核酸的酶促降解	207
一、多糖及寡糖的降解	169	二、核苷酸的分解代谢	207
二、糖的吸收与转运	170	三、核苷酸的合成代谢	209
三、糖的中间代谢概念	170	第二节 DNA复制与修复	213
第二节 糖的分解代谢	171	一、DNA复制有关的酶	214
一、酵解途径(EMP)——糖的无氧分解	171	二、DNA的复制方式	216
二、三羧酸循环(TCA)——糖的需氧分解	175	三、DNA复制过程	217
三、磷酸己糖途径(HMS)——糖需氧分解的代谢旁路	180	四、DNA畸变与遗传病	218
第三节 糖的合成代谢	183	五、DNA损伤与修复	219
一、光合作用	183	第三节 RNA的生物合成	220
二、糖原合成	183	一、RNA聚合酶	220
第四节 糖代谢在工业上的应用	187	二、基因转录的过程	221
一、酒精发酵	187	三、基因转录的方式	223
二、甘油发酵	187	四、转录产物的加工修饰	224
三、丙酮-丁醇发酵	188	五、RNA的复制合成	225
四、有机酸发酵	188	第四节 核酸生物合成的抑制剂	226
五、低聚糖发酵	189	一、核苷酸合成抑制剂	226
六、生物制备1,6-二磷酸果糖技术	190	二、与DNA模板结合的抑制剂	227
习题	190	三、作用于聚合酶的抑制剂	227
第十章 脂代谢	191	习题	227
第一节 概述	191	第十二章 蛋白质代谢	228
一、脂肪的降解	191	第一节 概述	228
二、脂肪的吸收与转运	192	一、蛋白质的消化与吸收	228
三、油脂中间代谢概况	193	二、蛋白质的营养价值	229
第二节 脂肪的代谢	193	第二节 氨基酸的代谢	230
一、甘油代谢	193	一、氨基酸的脱氨基作用	230

二、核糖体	242	二、基因载体	278
三、蛋白质合成的分子机制	242	三、重组 DNA 的筛选及表达	281
四、抗生素与核酸合成及蛋白质合成	247	第三节 蛋白质工程	283
习题	248	一、蛋白质工程的概念	283
第十三章 代谢的调节控制	249	二、蛋白质工程的一般技术	284
第一节 生物体内的代谢调控模式	249	三、蛋白质工程的应用	286
一、细胞内的调控	249	习题	288
二、体液激素的调控	251	第十五章 生物化学与新生物技术	289
三、神经系统的调控	254	第一节 基因组学	289
第二节 反馈调节	255	一、基因组和基因组学的概念	289
一、前馈与反馈	255	二、基因组图谱	289
二、反馈抑制的方式	256	三、人类基因组研究	292
三、反馈调节的机理	258	第二节 蛋白质组学	292
第三节 诱导与阻遏	259	一、蛋白质组学的涵义	293
一、酶的诱导合成	259	二、蛋白质组研究的技术简介	293
二、酶合成的阻遏作用	260	三、蛋白质组学的应用前景	295
三、诱导与阻遏的机制	261	第三节 生物信息学	295
第四节 代谢调控在工业上的实践意义	265	一、生物信息学的涵义	295
一、酶活性调节在工业上的应用	265	二、生物信息学的基本研究方法	296
二、酶合成调节在工业上的应用	269	三、生物信息学的主要研究内容	297
习题	270	第四节 生物芯片	299
第十四章 基因工程与蛋白质工程	271	一、生物芯片的类别和特点	299
第一节 生物工程概述	271	二、生物芯片技术简介	300
一、生物工程的概念及研究技术	271	三、生物芯片的应用	302
二、生物工程在现代工业、农业、医学 实践中的应用	272	附录	304
第二节 基因工程	275	参考文献	312
一、目的基因的获得	275		

第一章 絮 论

第一节 概 述

按惯例，现在通常将数（数学）、理（物理学）、化（化学）、天（天文学）、地（地理学）、生（生物学）等学科称为自然科学的基础学科（或称一级学科）。随着科学的发展，一些基础学科间常常发生交叉而产生一些新的学科，称为边缘学科（或称二级学科）。如生物学与物理学交叉而产生生物物理学，生物学与数学交叉产生生物数学（或称理论生物学）。生物化学则是生物学与化学交叉而产生的一个边缘学科，它是利用化学的理论和方法作为主要手段来研究生物的边缘学科，因此它又被称为生命的化学。

一、生物化学的涵义

生物化学是一门以生物体为对象、研究生命化学本质的科学。它应用物理学、化学、生物学的理论和方法去研究生物体内各种物质的化学本质及其化学变化规律，通过对这些规律的了解，认识和阐明生命现象的本质，并将这些知识应用于工业、农业、医学实践中，为人类的物质文明和精神文明建设服务。

由于生物化学从不同角度进行研究，因而又产生许多分支。因研究对象的不同，可分为动物生化、植物生化和微生物生化，如研究对象涉及整个生物界（包括动植物、微生物和人体），则称为普通生物化学；按生物化学应用领域的不同，分为工业生化、农业生化、医学生化、食品生化等；还有按照生命科学研究领域的不同，随着在分子水平研究领域的拓展，又出现一些新的分支。如从分子水平探讨机体与免疫的关系，称为免疫生物化学；以生物不同进化阶段的化学特征为研究对象，称为进化生物化学或比较生物化学；以细胞和组织器官分化的分子基础为研究内容，称为分化生物化学等。

二、生物化学的研究内容

首先，生物化学要研究构成生物机体各种物质（称为生命物质）的组成、结构、性质及生物学功能。这些物质包括糖、脂、蛋白质、核酸、酶、维生素、激素、抗生素等。这部分内容称为静态生物化学（或有机生物化学）。

其次，研究生物体内各种物质的化学变化、与外界进行物质和能量交换的规律，即物质代谢与能量代谢，称为动态生物化学。

再次，研究重要生命物质的结构与功能的关系以及环境对机体代谢的影响，从分子水平来阐明生命现象的机制和规律。这部分称为功能生物化学（或机能生物化学）。

第二节 生物化学与其他生命科学的关系

一、生物化学是分子水平的生物学

从生物学的发展历史看，人们对生物体（生命现象）的认识，是从宏观到微观，从形态结构到生理功能。首先是观察生物体的形态，继而用解剖的方法观察其组织结构，从器官、组织到细胞，由于这些不同层次的观察和研究，曾产生了一系列生物学的分支，如分类学、解剖学、组织学、细胞学等。20世纪40年代开始，从对细胞的研究深入到对组成细胞物质的分子结构进行研究。虽然生物化学的起源可以追溯到一个多世纪以前，但生物化学的真正蓬勃发展，却始于20世纪40年代末、50年代初，由于当时构成生物体的基础物质——蛋白质和核酸的分子结构得到初步探明，而促进了生物化学的迅猛发展。生物化学的成就，又

带动和促进了生命科学向分子水平发展，生物学的各分支学科，又衍生出若干分子水平的新学科，如分子分类学、分子遗传学、分子免疫学、分子生理学、分子病理学、分子细胞生物学，后来又独立产生一门崭新的生命学科——分子生物学，从而使人们对生命的本质和生物进化的认识向前大大迈进了一步。以遗传学为例，如果分子遗传学从 Oswald Avery 对肺炎链球菌的转化实验算起到 20 世纪 90 年代的 50 余年的成就，与经典遗传学从 1865 年 Gregor Mendel 发表“植物杂交实验”从而建立了遗传学上的几个基本定律以来的 100 多年所取得成就相比，不知多了多少倍。一个新品种的产生，用经典遗传学的方法选育，需要几年甚至几十年，而应用现代分子遗传学方法可以在几天甚至几小时内产生一个新品种。可见，生命科学深入到分子水平，使人们无论对生命的认识，还是在实践中应用的深度和广度，都达到了前所未有的水平。

二、生物化学是现代生物学科的基础和前沿

生物化学既是现代各门生物学科的基础，又是其发展的前沿。说它是基础，是由于生物科学发展到分子水平，必须借助于生物化学的理论和方法来探讨各种生命现象，包括生长、繁殖、遗传、变异、生理、病理、生命起源和进化等，因此它是各学科的共同语言；说它是前沿，是因为各生物学科的进一步发展欲取得较大的进展或突破，在很大的程度上有赖于生物化学研究的进展和所取得的成就。事实上，没有生物化学上对生物大分子（核酸和蛋白质）结构与功能的阐明，没有遗传密码以及信息传递途径的发现，就没有今天的分子生物学和分子遗传学。没有生物化学对限制性核酸内切酶的发现及纯化，也就没有今天的生物工程。由此可见，生物化学与各门生物学科的关系是非常密切的，在生物学科中占有重要的地位。

主要以生物化学、生物物理学、微生物学和遗传学为基础发展起来的分子生物学，其主要任务是从分子水平来阐明生命现象和生物学规律，因此从广义上讲，属于生物化学主要研究内容的蛋白质和核酸等生物大分子的结构与功能，也纳入了分子生物学的研究范畴，有时就很难将生物化学与分子生物学分开，二者的关系非常密切。正因为如此，国际生物化学协会（The International Union of Biochemistry）现已改名为国际生物化学与分子生物学协会（The International Union of Biochemistry and Molecular Biology），中国生物化学学会也已更名为中国生物化学与分子生物学学会。

不过，目前人们习惯于采用狭义的概念，将分子生物学的范畴偏重于核酸（或基因）的分子生物学，主要研究基因或核酸的复制、转录、表达和调节控制等过程。可见生物化学与分子生物学也有各自的侧重点。

第三节 生物化学与现代工业

一、生物化学对现代化工、轻工、食品、医药工业的渗透

生物化学的发展，不仅在对生命现象及生物进化等理论问题上成就卓著，而且随着生物化学技术和设备的进步，也应用于工业、农业、医学实践，在现代工业、现代农业和医学中起着越来越重要的作用。

由于许多酶已被分离纯化，并且正逐步应用于皮革、纺织、日化、酿造等轻化工工业，蛋白质（酶）、糖、脂肪、核酸等生命物质的研究成就及应用，已使传统食品、医药工业发生了根本的变化。例如，通过基因工程和蛋白质工程，可以利用细菌来生产胰岛素、生长素、干扰素等重要药物，利用生物化学的手段可以不断研制具有高效性、长效性的新药，或者改造现有药物的疗效，降低毒副作用。食品生物化学作为开发食品资源、研究食品工艺、质量管理和储藏技术的理论基础，必将促进满足人的营养需要、适应人的生理特点和感官质量的新型食品生产的大发展。

二、酶工程与自动化

早在 4000 多年前，我国劳动人民就已发明酿酒、制酱、制饴的方法，所用的曲（酵母）又称“媒”，就是最早将“酶”用于实践生产食品。酶工程就是起源于酶的生产与应用。酶作为一种生物催化剂，由于具有专一性强、催化效率高、作用条件温和等特点，已在食品、轻工、化工、医药、环保、能源等领域大规模应用。

在酶的应用过程中，充分发挥了酶催化反应的优点，但也逐渐发现它的不足，如酶对热、酸、碱等因素的稳定性差；酶反应通常在水溶液中进行；酶只能使用一次；酶同产品混杂在一起，使产品的分离纯化复杂化。为了克服酶的这些缺点，人们发明了固定化技术，即把纯化的酶固定在某些大分子载体上，这样酶就可以反复使用，这种酶称为固定化酶。1969 年，日本的千烟一郎首次在工业上应用固定化氨基酰化酶以 DL-氨基酸为原料生产 L-氨基酸。为了免去酶的分离纯化过程，后来又发明了固定化细胞技术，先是将死细胞（菌体）固定于载体上，后又将活细胞固定于载体上，利用细胞内的某些酶来生产某种产品。1973 年，日本在工业上成功地实现固定化大肠杆菌，利用菌体中的天冬氨酸酶，由延胡索酸连续生产 L-天冬氨酸。由于固定化细胞只能用于生产胞外酶及容易分泌到细胞外的产物，20 世纪 80 年代中期又发展起来固定化原生质体技术。1986 年以来，华南理工大学生物工程研究所利用固定化原生质体发酵生产碱性磷酸酶、葡萄糖氧化酶、谷氨酸脱氢酶等的研究相继成功，使固定化酶这一酶工程技术提高到一个新的发展水平。

酶工程除了主要包括酶及细胞的固定化技术外，还包括酶的化学合成、酶的分子修饰、人工模拟以及各种酶的应用技术等，在这些方面 20 世纪 80 年代以来也有很大的发展。

酶在工业上的应用，将会导致工业上某些领域的革命。根据酶作用条件温和的特点，酶反应所要求的设备就不需要达到一般化工设备所要求的耐温、耐压、耐酸碱，加上酶反应的专一性和高效性，所设计的酶反应器就较易做到生产的程序化、自动化，得到高产量、高纯度的产品。

第四节 21 世纪的生物化学发展趋势

进入新世纪以来，许多国家逐步开展大规模蛋白质工程计划，通过有控制的基因修饰和基因合成，对现有蛋白质加以改造，设计、构建并最终产生出性能比自然界现有的蛋白质更加优良、更加符合人类需要的新型蛋白质。

20 世纪后半叶，在所有自然科学中，生物学的发展是最为迅速的。尤其生物化学与分子生物学的发展更是突飞猛进，使整个生命科学进入分子时代，开创了从分子水平阐明生命活动本质的新纪元。如果说 19 世纪中期细胞学说的建立从细胞水平证明了生物界的统一性，那么，在 20 世纪中期，生物化学与分子生物学则从分子水平上揭示了生命世界的基本结构和基础生命活动方面的高度一致性。21 世纪上半叶，下列几方面仍是生物化学研究最活跃最重要的领域。

一、大分子结构与功能的关系

生命的基础物质（蛋白质和核酸，现在认为还包括糖）基本上都是大分子，这些大分子结构与功能的关系，仍然是生物化学研究的首要任务。蛋白质是生命活动的主要承担者，几乎一切生命活动都要依靠蛋白质来进行。蛋白质分子结构与功能的研究除了要继续阐明由氨基酸形成的一定顺序的肽链结构（一级结构）外，21 世纪前 30 年将特别重视肽链折叠成的三维空间结构（高级结构），因为蛋白质的生物功能与它空间结构的关系更为密切。

核酸是遗传信息的携带者和传递者，研究核酸的结构与功能，特别是 DNA 及基因的结构，包括人体全套基因的结构，将会给整个生命科学、医学、农学研究带来崭新的面貌。糖类不仅可以作为能源，而且在细胞识别、免疫、信息接收与传递方面具有重要作用。因此，

糖的结构与功能的研究也将受到重视。

二、生物膜的结构与功能

生物膜包括细胞的外周质膜和细胞内的具有各种特定功能的细胞器膜。构成生命活动本质的许多基本过程，如物质转运、能量交换、细胞识别、神经传导、免疫、激素和药物的作用等都离不开生物膜的作用，此外，新陈代谢的调节控制，甚至遗传变异、生长发育、细胞癌变等也与生物膜息息相关。因此，深入了解生物膜的结构和功能不仅对认识生命活动的本质具有重要的理论意义，而且在工业、农业、医学和国防工业等方面也有重大的应用价值。在 21 世纪，生物膜的结构、功能、人工模拟与人工合成将是重大的生物化学课题。

三、机体自身调控的分子机理

生物体内的新陈代谢是按高度协调、统一、自动化的方式进行的，一个正常机体其体内各种生命物质既不会缺乏，又不会过多积累，它们之间互相制约、彼此协调，这是由机体内一套高度发达、精密的调节控制机制来实现的，这一调节控制系统是任何非生物系统或现代机器所不能比拟的。现在世界上最先进的计算机与人相比，在计算速度方面人脑可能不如电脑，但在信息处理、加工变换方面电脑远远不如人脑。阐明生物体内新陈代谢调节的分子基础，揭示其自我调节的规律，不仅有助于揭开生命之谜，而且可以将其用于工业体系，实现高效率、自动化生产某些产品。目前，生物的反馈调节原理初步用于发酵工业生产抗生素、氨基酸和核苷酸等产品就是很好的例子。随着生物化学在这一领域的深入研究，其在工业上的应用将更大范围、更大规模地展现出更美好的前景。

四、生化技术的创新与发明

随着生命科学在分子水平研究的深入，不仅要求生物化学在理论上有所突破，而且要求生物化学技术要不断创新并有新的技术发明，才能真正使生物化学发挥基础和前沿的作用。现在生命科学的某些重要领域其发展受到技术的限制，例如基因工程受到产品分离纯化技术的限制。有的基因工程技术实现了基因筛选、分离、转移，并使基因得以表达，但其产品得不到理想的分离纯化，因此并未达到目的。可见，在这些领域，21 世纪初的首要任务就是要求生物化学在产品的分离纯化技术上有新的突破。在 21 世纪上半叶的一段时间内，生物化学应在蛋白质等物质的分离纯化、微量及超微量生命物质的检测与分析、酶功能基团的修饰、酶的新型抑制剂的筛选、酶的分子改造与模拟酶、生物膜的分离与人工膜制造等技术方面有较大的发展才能适应科学发展的需要，也才能促使生物化学理论和技术在工农业上的应用有大的进步。

五、生物化学与现代新生物技术

随着人类基因组计划的实施和完成，带动和促进了一批新的生物科学的分支学科的诞生和发展，诸如基因细胞学及后基因组学、蛋白质组学、生物信息学和生物芯片技术等。生物化学不仅与这些新的领域紧密相关并在其中大显身手，而且反过来这些新学科的发展必将大大促进生物化学新的革命，并一定会使生物化学以前所未有的速度迅猛发展和进步，为生命科学谱写新的篇章。

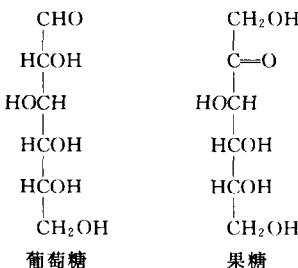
第二章 糖类的化学

第一节 概 述

一、糖的定义与元素组成

1. 定义——糖是多羟基醛或多羟基酮

糖是广泛分布于自然界的一大类有机化合物，几乎所有的动物、植物、微生物体内都含有糖类物质。糖类与蛋白质、脂类共同构成生命活动必需的能源物质。从化学结构上看，糖类物质是一类多元醇的醛衍生物或酮衍生物，包括了多羟基醛、多羟基酮、它们的缩聚物及其衍生物。如常见的葡萄糖和果糖分别是多羟基醛和多羟基酮：



2. 元素组成——糖含有碳、氢、氧三种元素

糖类物质由碳、氢、氧三种元素组成，多数糖类所含碳、氢、氧元素的通式为 $C_n(H_2O)_m$ ，从式中可以看出，其中氢氧之比为 2 : 1，与水的组成比例相同，故过去常将糖类物质称为“碳水化合物”(carbohydrate)。但这种叫法并不准确，因为有些物质中的碳、氢、氧之比符合上述通式，然而从其理化性质看，却并不属于糖类，例如甲醛(H·CHO)、乙酸(CH₃·COOH)、乳酸(CH₃·CHOH·COOH)等；而有些糖类物质的碳、氢、氧之比却不符合上述通式，如鼠李糖(C₆H₁₂O₅)、脱氧核糖(C₅H₁₀O₄)等。因此将糖定义为多羟基醛或多羟基酮更准确。

二、糖的分类与命名

1. 分类——糖分为单糖、聚糖以及复合糖

根据糖类物质能否水解和水解后的产物，将糖分为单糖、聚糖和复合糖三类，其中聚糖又可分为寡糖和多糖。

单糖 (monosaccharides)，顾名思义是指简单的多羟基醛或多羟基酮的化合物，它是构成寡糖和多糖的基本单位，自身不能被水解成更简单的糖类物质。重要的单糖有核糖 (ribose)、脱氧核糖 (deoxyribose)、葡萄糖 (glucose)、果糖 (fructose) 和半乳糖 (galactose) 等。

寡糖 (oligosaccharides) 是由 2~10 个单糖分子缩合而成，因而寡糖水解后可以得到几分子单糖。最常见的寡糖为二糖，它可以看作两个单糖分子缩合失水而成的糖，蔗糖 (sucrose)、麦芽糖 (maltose) 和乳糖 (lactose) 等均为二糖。此外，还有三糖、四糖等，如棉籽糖 (raffinose) 和龙胆三糖 (gentianose) 均是由三个单糖分子缩合失水而成的三糖。

多糖 (polysaccharides) 是由许多单糖分子缩合而成的，其水解后又可生成许多分子单糖。若构成多糖的单糖分子都相同就称为同聚多糖或均一多糖 (homopolysaccharide)，如淀粉 (starch)、糖原 (glycogen)、纤维素 (cellulose) 等；而由不同种类单糖缩合而成的多糖称为杂多糖或不均一多糖 (heteropolysaccharide)，如黏多糖 (mucopolysaccharides) 等。

复合糖是指糖和非糖物质共价结合而成的复合物，它分布广泛、功能多样，具有代表性的有糖与蛋白质结合而成的糖蛋白或蛋白聚糖、糖与脂类结合成的糖脂或脂多糖。

2. 命名——糖的命名方法

单糖的通俗名称常与它的来源有关，例如葡萄糖曾是从葡萄中提取出来的，果糖在水果中含量较高，所以分别被称为葡萄糖和果糖。另外可根据单糖分子中含有的碳原子数，分别称为丙糖（triose）、丁糖（butose）、戊糖（pentose）、己糖（hexose）等，如上面提到的核糖、脱氧核糖均含5个碳原子，故称为戊糖，而葡萄糖、果糖、半乳糖则是含6个碳原子的己糖。为了区别同碳数的糖，又可以根据糖分子中的羰基位置不同，分为醛糖（aldose）和酮糖（ketose），例如葡萄糖和果糖虽然都是己糖，但前者羰基位于分子末端，相当于醛的衍生物，把它称为己醛糖；后者的羰基位于C₂位，相当于酮的衍生物，把它称为己酮糖。

寡糖的命名除了依其所含碳原子数分别称为二糖、三糖、四糖等外，一般采用的是沿用已久的习惯名称，如蔗糖、麦芽糖等。

三、糖类的生物学功能

1. 能源——淀粉和糖原是重要的能源物质

一切生物的生存活动都需要消耗能量，这些能量主要是由糖类物质在机体内通过分解代谢而释放的。植物体内重要的储存多糖是淀粉，在种子萌发或生长发育时，植物细胞将它所储藏的淀粉降解为小分子糖类物质以提供能量。糖原是储存于动物体内的重要能源物质，有动物淀粉之称。动物的肝脏和肌肉中糖原含量最高，分别满足机体不同的能量需要。

2. 结构组分——纤维素和细菌多糖是细胞壁组分

有些糖类物质在生物体内充当结构性物质，如植物细胞壁的主要成分就是纤维素和半纤维素。纤维素分子聚集成束，形成长的微原纤维，为植物细胞壁提供了一定的抗张强度。构成细菌细胞壁的主要成分是一类特殊的多糖，称为细菌多糖，其组成成分较复杂，且因细菌类型的不同而有所差异，本章第四节中将会详细介绍。

3. 其他——复合糖和寡糖具有重要生物功能

一些特殊的复合糖和寡糖在动植物及微生物体内具有重要的生物学功能。人类的ABO血型是由所谓的血型物质决定的，这类血型物质实际上是一种糖蛋白，即蛋白质分子与寡糖链共价相连构成的复合多糖，寡糖链的末端糖组分主要有岩藻糖（fucose）、半乳糖（galactose）、氨基葡萄糖（glucosamine）等。大多数情况下，糖的部分所占比例较小，但却起着重要的生物学功能，它们往往构成血型决定因子，决定血型的特异性。

近几年来，随着对寡糖研究的深入，其功能也不断地被发现。例如，寡糖能促进机体肠道内健康微生物菌群的形成，寡糖还能够提高老年人对钙离子的吸收能力，预防骨质疏松。寡糖在植物生长发育过程中也起着重要的调控作用。如植物受到病原体侵袭时，植物细胞壁中的某些多糖可降解为具有生物活性的寡糖，也称为寡糖素。这是一类新型的植物调节分子，不仅在植物体内作为信号分子调节植物的生长发育，而且可以专一地诱导改变植物某些基因的活性、合成和分泌不同性质的防卫分子，在不同层次上起到抗病、防病作用。

此外，糖类物质还与机体免疫、细胞识别、信息传递等重要生理功能紧密相关，正因为如此，糖类在生物化学中的地位显得越来越重要。

第二节 单糖的结构和性质

一、单糖的旋光性与开链结构

1. 旋光性——单糖具有手性碳原子

一束光波照射到尼科尔棱镜上时，通过的只能是沿某一平面振动的光波，这种光称为平

面偏振光，与平面偏振光振动的平面相垂直的面称为偏振面。某些物质能使平面偏振光的偏振面发生旋转，这种性质称为旋光性。研究发现凡是具有旋光性的物质，其分子都是不对称分子，即手性结构分子。这种结构的分子与其镜像不能重叠，如同左手和右手一样，因而称为手性分子。而手性分子最基本的特征就是含有手性碳原子（或称不对称碳原子），手性碳原子是指4个价键与4个不同的原子或原子团相连接的碳原子（用“*”表示）。对于单糖而言，除个别种类外其分子中都含有手性碳原子，因此都具有旋光性。

任何一种旋光性物质在一定条件下都可以使平面偏振光的偏振面旋转一定的角度，称为比旋光度或旋光率，用 $[\alpha]_D^t$ 表示：

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha_D^t}{cL} \times 100 \quad (2-1)$$

式中， L 为光程，即旋光管的长度，dm； c 为浓度，即在100mL溶液中所含溶质的质量，g； α_D^t 是在以钠光灯（称为D线，波长为589.6nm与589.0nm）为光源、温度为 t 的条件下实测的旋光度。

比旋光度像物质的熔点、沸点、密度一样，对每一种旋光物质而言是一个物理常数，因此借助比旋光度可对糖进行定性定量测定。

2. 开链结构——具有游离羟基的结构形式

以仅有一个不对称碳原子的甘油醛（glyceraldehyde）的分子结构为例，对于这个不对称碳原子而言，羟基可以在右边也可以在左边。事实上，由于羟基的空间结构（称为构型）不同，形成了两种不同的物质，它们互为镜像，但不能重合，所以尽管它们的分子组成相同，但由于构型不同导致其性质也不尽相同。为加以区别作以下规定：

凡羟基在右边的，规定为D-型；羟基在左边的，规定为L-型。



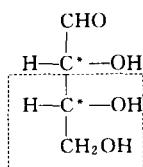
由于D-型和L-型的空间排布不同，可能会表现出不同的旋光性，通过实验也证实确实如此。甘油醛的两种构型，一种使偏振光的偏振面向右旋转，另一种则使偏振光的偏振面向左旋转。

像这种由于不对称分子中原子或原子团在空间的不同排布对平面偏振光的偏振面发生不同影响所引起的异构现象，称为旋光异构现象，由此所产生的异构体，称为旋光异构体。甘油醛的两个旋光异构体在结构上不是同一物质，而是实物与镜影的关系，对映但不重合，所以这种异构体又称为对映异构体。

对映异构体的化学性质和大部分物理性质相同，只是对平面偏振光的影响不同。如果用旋光仪测定，就可以发现一个偏左（称为具左旋性，用*l*或-表示），一个偏右（称为具右旋性，用*d*或+表示）。这里需要强调指出，旋光物质的构型（D和L）与其旋光性（*d*和*l*）是不同的概念，构型是人为规定的，旋光性是用旋光仪测定时偏振面偏转的实际方向。具有D构型的物质可能具右旋性，也可能具左旋性。

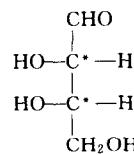
对于含3个碳原子以上的糖，由于存在不止一个不对称碳原子，在规定其构型时，以距醛基或酮基最远的不对称碳原子为准，羟基在右的为D-型，羟基在左的为L-型。

四碳糖由于具有2个不对称碳原子，其分子结构就可能有4种（ 2^2 ）不同的排布方式，因此具有4个对映异构体，即1和2、3和4为对映异构体：



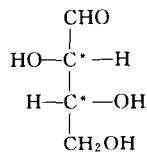
D-赤藓糖

1



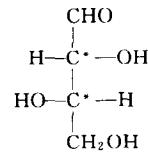
L-赤藓糖

2



D-苏阿糖

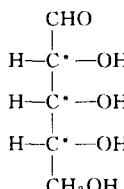
3



L-苏阿糖

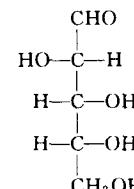
4

五碳醛糖有3个不对称碳原子，故有8个(2^3)异构体，其D-型异构体如下(它们每个的对映异构体即为L-型)：



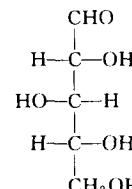
D-核糖

1



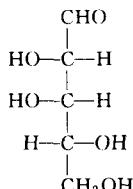
D-阿拉伯糖

2



D-木糖

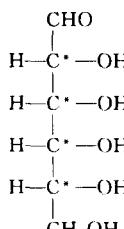
3



D-来苏糖

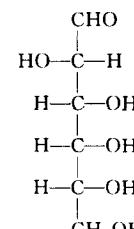
4

六碳醛糖有4个不对称碳原子，故有16个(2^4)异构体，己糖的8个D-型异构体如下(每一个的对映异构体即为L-型)：



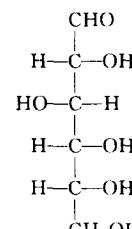
D(+)-阿洛糖

1



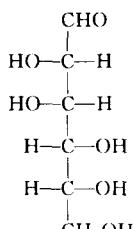
D(+)-阿浊糖

2



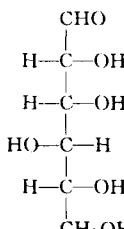
D(+)-葡萄糖

3



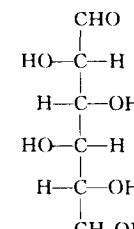
D(+)-甘露糖

4



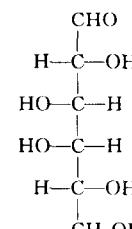
D(-)-古洛糖

5



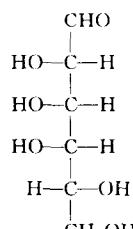
D(-)-艾杜糖

6



D(+)-半乳糖

7

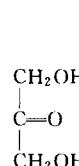


D(+)-太洛糖

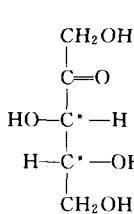
8

综上所述，在糖的分子结构中，凡含有1个不对称碳原子的，具有 $2(2^1)$ 个旋光异构体；含2个不对称碳原子的，具有 $4(2^2)$ 个旋光异构体；依此类推，凡分子中含n个不对称碳原子的，就具有 2^n 个旋光异构体。

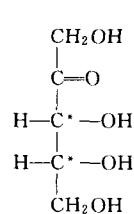
除了醛糖外，含有酮基的单糖为酮糖，常见酮糖的开链结构如下：



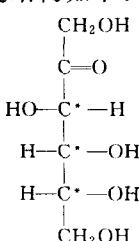
二羟酮糖



D-木酮糖



D-核酮糖



D-果糖

二、单糖的环状结构

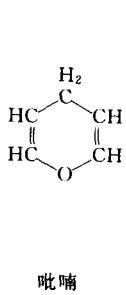
1. 环状结构——单糖的半缩醛(半缩酮)形式

D-葡萄糖在不同条件下得到的结晶，其比旋光度是不同的。室温下从乙醇中结晶出来的葡萄糖比旋光度为 $+112.2^\circ$ ；另一种由吡啶中结晶出来的比旋光度为 $+18.7^\circ$ 。将这两种葡萄糖结晶分别溶解在水中时，比旋光度会随时间推移逐渐改变，最后都固定于 $+52.5^\circ$ 。

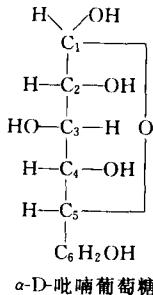
这种旋光度自行改变的现象，称为变旋(mutarotation)现象。但葡萄糖的开链结构无法解释这一现象。此外，醛基是相对较活泼的基团，醛基上的碳氧双键可以与其他物质发生加成反应(如与亚硫酸氢钠加成)。葡萄糖虽然有醛基，但不能发生加成反应。而且葡萄糖与醛类化合物不同，不能与两分子醇反应，只能与一分子醇反应，说明它不能生成缩醛，只能生成半缩醛。

根据上述情况，费歇尔(Fischer E.)提出了单糖的环状结构。单糖分子中醛基和其他碳原子上的羟基能发生生成环反应，称为半缩醛反应(seiacetol reaction)。糖分子的结构既有开链的醛式，也有环状的半缩醛式，而且以后者为主。

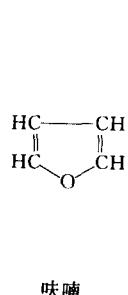
由于单糖为多羟醛(或多羟基酮)，理论上C₁位的醛基可以和多个羟基分别发生半缩醛反应。但实验证明仅有两种可能：一种是醛基与C₅位上的羟基反应生成吡喃环(环中含5个碳原子)；另一种是与C₄位上的羟基反应生成呋喃环(环中含4个碳原子)。因此前者称为吡喃糖(pyranose)，后者称为呋喃糖(furanose)。天然葡萄糖以吡喃型为主，呋喃型葡萄糖不稳定。它们的结构式为：



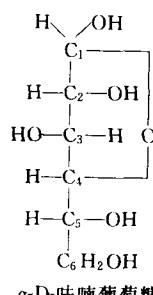
吡喃



α -D-吡喃葡萄糖

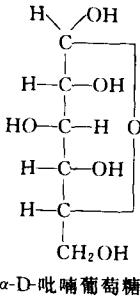


呋喃

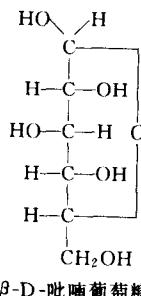


α -D-呋喃葡萄糖

C₁上的醛基成环后会出现一个新的羟基，称为半缩醛羟基。此羟基在空间的不同排布方式，可产生两种不同构型的异构体。为便于研究，对环状结构异构体作如下规定：凡半缩醛(或半缩酮)羟基与决定直链结构构型(D或L)的碳原子上的羟基(即靠近伯醇基的碳原子上的羟基)处于碳链的同一边者为 α -型；反之，在不同边者为 β -型。例如， α -D-吡喃葡萄糖(α -D-glucopyranose)和 β -D-吡喃葡萄糖(β -D-glucopyranose)的结构式就表示如下：



α -D-吡喃葡萄糖



β -D-吡喃葡萄糖

α -D-吡喃葡萄糖与 β -D-吡喃葡萄糖这两种异构体只是C₁上的结构不同。这种只是在碳基碳原子上构型不同的同分异构体，称为异头物(anomer)。决定异头现象的碳原子称为异头碳原子。

鉴于上述环式结构式(Fischer式)过长的氧桥不符合实际情况(因为实际上碳原子所处的键角并不等于 180°)，故现多采用另一种书写法，即所谓的哈渥斯式(Haworth式)透