

高等學校教材

普通生物化学

下 册

郑 集 陈同度 編

高 等 教 育 出 版 社

高等学校教材

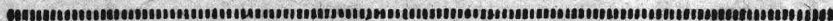


普通生物化学

下册

郑集 陈同度 编

高等教育出版社



本书主要取材于北京大学生物化学教研室陈同度主编的生物化学讲义和南京大学郑集编写的生物化学教科书,并由复旦大学、北京大学、南京大学等校代表参加修改和选编。全书约30万字,主要用于综合性大学和高等师范院校的生物系各专业,作为基础课程教材。教学时数为60—80学时左右。

本书内容包括:绪论、糖类的化学、脂类的化学、蛋白质的化学、核酸的化学、酶、维生素、激素、抗生素、生物氧化、新陈代谢总论、消化与吸收、糖的代谢、脂类的代谢、蛋白质及核酸的代谢、能量代谢、无机盐及水的代谢等共十七章。

本书原由人民教育出版社出版。现经上级决定,自1965年1月1日起,另行成立“高等教育出版社”;本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

普通生物化学

下册

郑集 陈同度编

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号
高等教育出版社出版(北京景山东街)

商务印书馆上海厂印装
新华书店上海发行所发行
各地新华书店经售

统一书号 K13010·988 开本 850×1168 1/32 印张 6 10/16
字数 157,000 印数 22,101—24,100 定价(6) 0.65
1961年8月第1版 1965年4月上海第3次印刷

下册目录

第十章 生物氧化	253
一、生物氧化的概念	253
二、生物氧化学說的发展	253
三、呼吸傳遞体	255
四、氧化还原酶类	262
五、氧化磷酸化	267
第十一章 新陈代謝总論	269
一、一般概念	269
二、新陈代謝与外界环境的关系	270
三、中間代謝的研究方法	271
第十二章 消化与吸收	279
一、消化、吸收的意义和目的	279
二、人类及高等动物的消化和吸收	279
三、植物机体的消化和吸收	297
第十三章 糖的代謝	300
一、糖类中間代謝的概念	300
二、人及动物体内糖的中間代謝	301
三、植物机体中的糖代謝	321
第十四章 脂类的代謝	328
一、脂类代謝概論	328
二、血脂	328
三、儲脂、組織脂与肝脂	329
四、机体内脂类的轉运	332
五、生物机体内脂肪的合成代謝	333
六、生物体中脂肪的分解代謝	335
七、磷脂的代謝	348
八、固醇的代謝	351

九、脂类代谢的节制	353
十、脂类代谢障碍症	354
第十五章 蛋白质及核酸的代谢	355
一、蛋白质代谢通论	355
二、氨基酸及蛋白质的生物合成	374
三、生物机体中蛋白质及氨基酸的分解	380
四、个别氨基酸的代谢	383
五、核酸的代谢	422
六、蛋白质代谢与糖、脂代谢的关系	429
第十六章 能量代谢	433
一、能量代谢的一般概念	433
二、能量代谢的测量法	436
三、基础代谢和影响基础代谢的一些因素	438
第十七章 无机盐及水的代谢	440
一、无机盐的代谢	440
二、水的代谢	449
附录 1. 普通生物化学复习题	453
附录 2. 化学名词代号	459

第十章 生物氧化

一、生物氧化的概念

生物机体在运动、維持体温和組織細胞的新生修补等活动中，不停地消耗能量。

能的基本来源是营养物质的氧化作用。机体内的有氧氧化和无氧氧化作用都属于生物氧化。

动物有机体从外界吸取 O_2 ，呼出 CO_2 ，叫做呼吸作用。这是細胞内生物氧化的外部表现，因此生物氧化也称为組織呼吸或細胞呼吸。

生物氧化与体外的燃燒不同。最主要的区别在于生物氧化是在活体細胞内有水的环境中进行的。当有机物质在空气中燃燒时，氧直接与有机化合物中的碳、氢等原子化合，并且一般在很短時間內完成，放出大量热能而温度驟然升高。代謝物质在組織中的氧化作用是在一系列酶、輔酶和中間傳遞体的作用下进行。代謝物质分子中的碳、氢等元素不是直接与氧化合，更不是全部的碳氢等元素一次全部与氧化合。这样不但可以逐步利用氧化放出的能量，也避免了温度的驟然升高。

二、生物氧化学說的发展

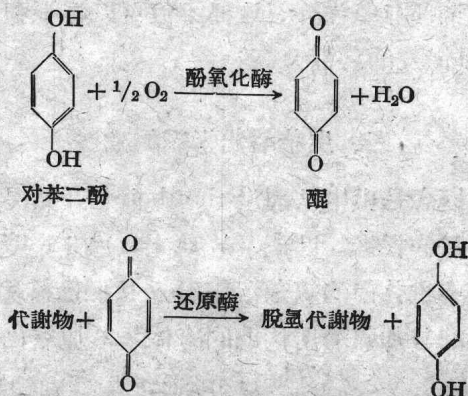
氧激活的概念是由申巴因 (Schönbein) 开始提出的。但是他并没有事实材料作根据。巴赫 (A. H. Бax) 在 1897 年詳細地研究了并发展了有机体内的氧激活作用。按照巴赫的学說，有机体内的过氧化物酶与加氧酶所构成的酶体系参加氧化作用。加氧酶

很容易与不活泼氧分子结合(使氧激活)而形成过氧化物。这个中间产物,在过氧化物酶的作用下,将氧传递给代谢物质。这样就使组织中的氧经过过氧化物而传递给被氧化的物质。巴赫学说又称过氧化物学说,其内容可用下式表示:



后来瓦勃氏(Warburg)所发现的呼吸酶(细胞色素氧化酶)即为巴赫所说的加氧酶。此酶能把电子传递给分子氧,使氧激活。但是后来实验证明,用NaCN抑制呼吸酶的活性后,细胞呼吸仍有小部分进行。可见呼吸酶的氧激活不是呼吸的唯一机制。

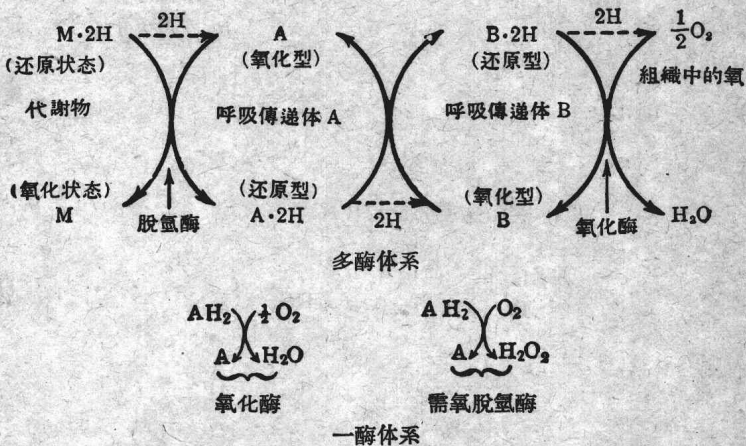
巴拉金(B. H. Паладин)的研究工作,使生物氧化学说有了更进一步的发展。早在1908年巴拉金即指出在生物氧化中起主要催化作用的酶并非氧化酶,而是广泛分布于植物体的色素元。在酶的作用中,氧可以氧化色素元使它变成带颜色的色素。色素又可被组织中各种代谢物所脱下的氢还原成无色的色素元。用对苯二酚代表色素元,这种过程可表示如下:



巴拉金認為在植物呼吸中，空氣中 O_2 的作用是氧化色素元上的兩個氫原子而生成色素和水，色素元是中間遞氫體，而氧並不直接與被氧化的代謝物結合。在還原酶（現稱脫氫酶）的影響下代謝物分子中氫被激活，發生脫氫作用，放出的氫與色素或其他受氫體結合。巴拉金的脫氫學說後來為維蘭德（Wieland）所發展，成為組織呼吸的現代脫氫化學說的基础。

1925 年凱林（Keilin）發現多種細胞色素電子傳遞體。經過脫氫酶以及黃素酶，它們可以把代謝物中的電子接受過來，再經過細胞色素氧化酶把電子傳給分子氧。

以後有很多實驗資料都證明生物氧化過程中氧的激活和氫的激活各有其重要性，它們是生物氧化作用中的兩個重要環節。生物氧化過程可以下列圖解表示：



圖中的呼吸傳遞體、脫氫酶、氧化酶和需氧脫氫酶等我們將在下面分別解釋和討論。

三、呼吸傳遞體

生物氧化中的呼吸傳遞體可以是遞氫體，也可以是遞電子體，

主要有三类：(1)吡啶核苷酸类(辅酶 I, 辅酶 II)；(2)黄素核苷酸类；(3)细胞色素。但是这三类传递体并不是生物体中仅有的传递体。有些资料证明还有其他氢传递体和电子传递体。

(一)吡啶核苷酸类 它们是脱氢酶的辅酶, 也叫做辅脱氢酶。二磷酸吡啶核苷酸(DPN)是辅酶 I。三磷酸吡啶核苷酸(TPN)是辅酶 II。它们都能起递氢作用, 因为它们的分子中尼克酰胺能接受氢变成还原形式, 还原形式的尼克酰胺又可把氢递出变成氧化形式。氧化型辅酶和还原型辅酶的结构式如图 10-1 和图 10-2。

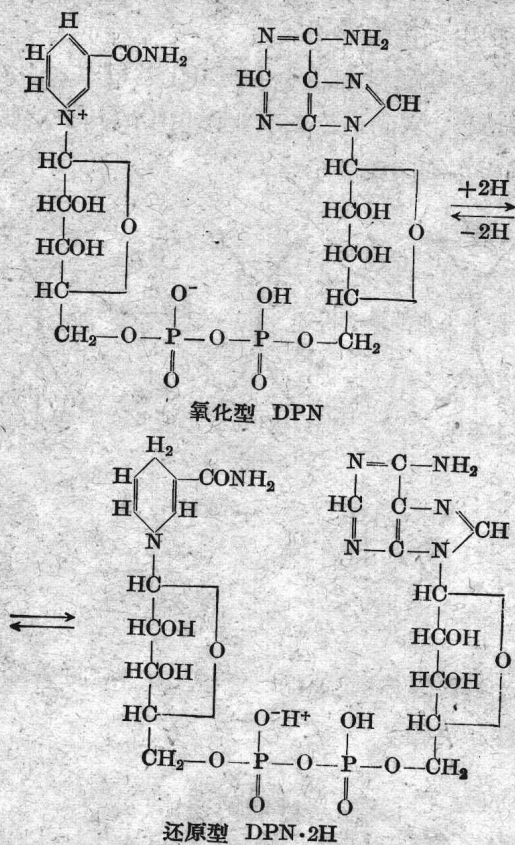


图 10-1. 辅酶 I: 尼克酰胺-D 核糖-磷酸-磷酸-D 核糖-腺嘌呤。

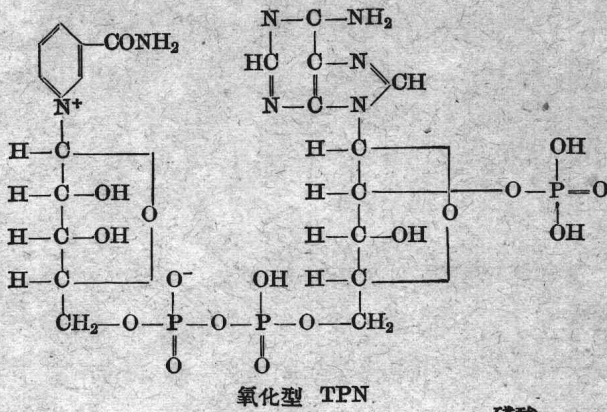


图 10-2. 輔酶 II: 尼克酰胺-D 核糖-磷酸-磷酸-D 核糖-腺嘌呤。

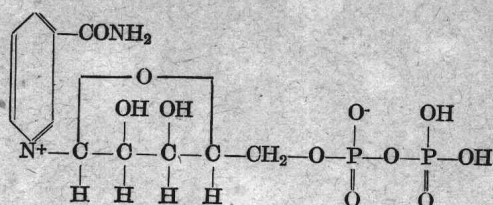
这两种形式的輔酶的性质不同,如表 10-1。

在脫氫酶的催化作用下,被作用物把氫傳遞給輔酶 I 或輔酶 II,此时輔酶是受氫體。在另外的酶作用下,可以再把氫傳遞給其他受氫體,此时还原状态的輔酶則为供氫體。現在我們还不知道有酶可以催化使还原型輔酶把氫直接交給分子氧。

表 10-1. 氧化型和还原型輔脫氫酶的一些性质

輔脫氫酶	吸收光譜 (毫微米)		0.1N HCl 处理 (室溫)	0.1N NaOH 处理 (室溫)	水
	260	340			
氧化型	有	消失	稳定	迅速破坏	易溶
还原型	有,稍弱	有	迅速破坏	稳定	易溶

除輔酶 I 和輔酶 II 外,最近还发现輔酶 III。輔酶 III 是半胱氨酸亚磺酸脫氫酶的輔酶,可以从动物的心、腎等組織中提出。它是尼克酰胺核苷的焦磷酸酯,結構式如下:



(二) 黄素核苷酸类 黄素核苷酸类化合物在黄酶酶蛋白影响下可传递氢原子。其实黄素核苷酸是黄酶的辅基或辅酶。正如吡啶核苷酸类化合物是许多脱氢酶的辅酶一样。黄酶是由黄素核苷酸和黄酶酶蛋白部分结合生成的结合蛋白质，虽经透析或加酸处理可以把黄素核苷酸和黄酶酶蛋白部分分离，但它们和酶蛋白的结合，一般地说，还算牢固。最近发现黄酶尚含有重金属 Fe、Mo、Cu、Mn 或铁卟啉等成分。那末，黄素核苷酸仅是黄酶的辅基部分的一部分。

可作为黄酶辅基的黄素核苷酸有以下两种：磷酸核黄素(黄素单核苷酸 FMN) 和黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD)。它们的结构如图 10-3 和图 10-4。它们的一些性质如表 10-2。

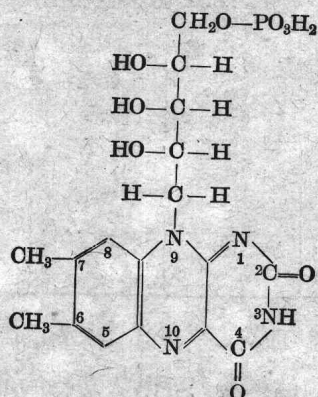


图 10-3. 磷酸核黄素:6,7-二甲基异咯嗪-D-核醇-磷酸。

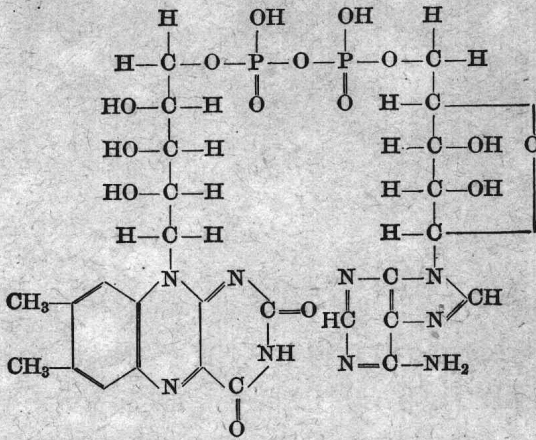
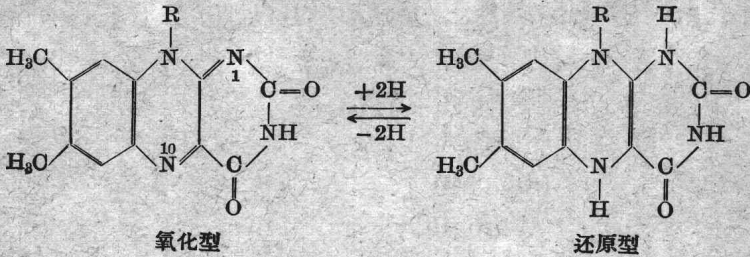


图 10-4. 黄素腺嘌呤二核苷酸: 6,7-二甲基异咯嗪-D-核醇-磷酸-磷酸-D-核糖-腺嘌呤。

表 10-2. 磷酸核黄素 (FMN) 和 黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD) 的一些性质

核黄素辅基	吸收光谱 (毫微米)	颜色	有机溶剂	酸碱处理	荧光
FMN	445;375;260	绿黄色	不溶	破坏	中性 pH 强, 黄色
FAD	氧化型	450;375;260	不溶	破坏	弱
	还原型	260	不溶	破坏	

黄素核苷酸分子中受氢部分为异咯嗪基的杂环中的 N-1 和 N-10 两原子。一分子氧化型黄素核苷酸可接受两个氢原子变成还原型黄素核苷酸, 还原型黄素核苷酸可把氢递出重新变成氧化型化合物。传递氢原子的作用如下:



黃酶的輔基在酶蛋白部分的影响下可以接受由还原型輔酶 I (或輔酶 II) 或适合的代謝物分子上脫下来的氫, 再把氫原子直接傳給氧而生成 H_2O_2 , 但速度很慢。在實驗室中还可以用甲烯藍作为受氫体。在机体内, 細胞色素从还原型黃素核苷酸那里接受电子。原来属于还原型黃素核苷酸的氫原子失去电子后变成质子, 质子在溶液中自由存在。能够从还原型輔酶接受氫原子的黃酶举例如表 10-3。

表 10-3. 几种黃酶的輔基成分和催化性质

黃	酶	輔 基	催 化 反 应
輔酶 I-細胞色素 c 还原酶		FAD	輔酶 I 2H → 輔酶 I
輔酶 II-細胞色素 c 还原酶		FMN	輔酶 II 2H → 輔酶 II
Warburg 老黃酶(酵母)		FMN	輔酶 II 2H → 輔酶 II
心肌黃酶		FAD	輔酶 I 2H → 輔酶 I

(三) 細胞色素 細胞色素属于卟啉蛋白类, 其輔基为鉄卟啉衍生物。細胞色素的輔基和蛋白部分的关系与黃素核苷酸与黃酶的酶蛋白的关系相似, 不过我們还不能把細胞色素的輔基和蛋白部分很好的分开。

在生物界, 細胞色素分布很广, 从微生物到高等动植物組織中都有发现, 在心肌中特別丰富。根据吸收光譜的不同, 細胞色素分为 a、b、c 三种。細胞色素 a 又可分为 a、a₁、a₂、a₃ 等, b 又可分为 b₂、b₅ (m), c 又可分为 c、c₁ (e) 等。細胞色素 a₃ 又称細胞色

素氧化酶。仅知細胞色素氧化酶和細胞色素c在生物氧化中占重要地位。細胞色素c为可溶性物质,已制成純品,其結構式可能如图10-5。

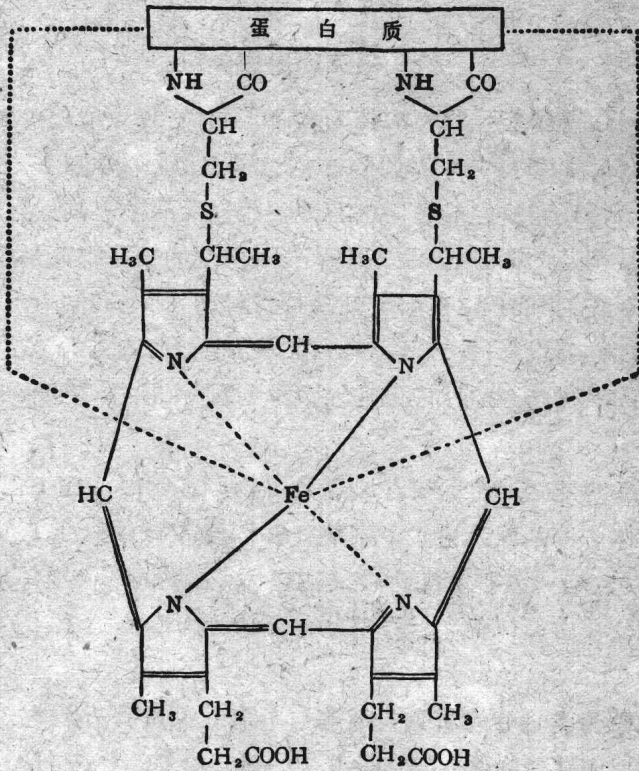
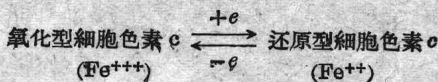


图10-5. 細胞色素c的結構式。

与血紅蛋白不同,細胞色素c中輔基的铁的6个配位键都被占据。因此,不能与O₂或CO結合,在細胞色素酶蛋白部分影响下,这个铁却可以进行可逆的氧化还原反应。



細胞色素为极重要的电子传递体,是黄酶与分子氧之间的桥梁,它們可传递电子到分子氧,带有负电荷的氧离子再与质子结合成水。应当注意,細胞色素体系包括有多个(至少两个)氧化还原的环节。

四、氧化还原酶类

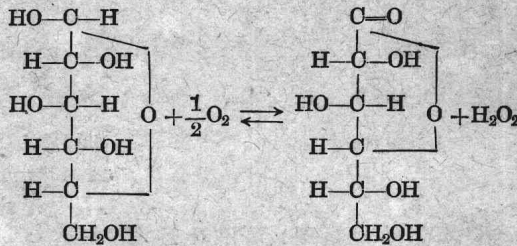
(一)脱氢酶类 脱氢酶皆为结合蛋白质,可以催化代谢物的脱氢氧化。脱氢酶的辅基可以是结合很不稳固的吡啶核苷酸,可以是结合得比较稳固的黄素核苷酸。脱氢酶这一名词应当包括酶蛋白及其辅基两部分,但是因为某些脱氢酶的辅基很容易脱落,时常单独存在,我們把这些酶的辅基称作辅酶,把它们的酶蛋白部分不正确地称为脱氢酶。因为辅酶有氧化与还原两种形式,可以通过反复的氧化与还原反应传递氢原子,我們又把这些辅酶叫做氢传递体。

黄酶的辅基为黄素核苷酸类化合物。黄素核苷酸类化合物是氢传递体。但是因为这些黄素核苷酸常与黄酶的酶蛋白部分结合在一起,有人就把黄酶称作氢传递体;这里的氢传递体包括酶蛋白部分在内。把黄素核苷酸类化合物称为氢传递体似乎更合理。

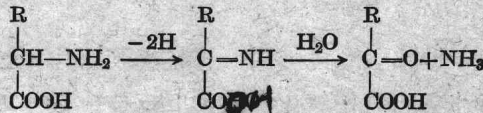
脱氢酶类可分为需氧脱氢酶与不需氧脱氢酶两大类。需氧脱氢酶可以催化代谢物,把它脱下来的氢交给氧,生成 H_2O_2 ; 这里氧是受氢体。細胞色素可以代替氧,作为受电子体。不需氧脱氢酶类可以催化代谢物脱氢,把它脱下来的氢交给它的辅酶。还原型辅酶不能把它的氢直接交给氧,而在适当情况下交给其他受氢体。在实验室里,我們还常用氧化还原指示剂,如甲烯蓝等作为脱氢酶的受氢体。下面我們简单地分别讨论这两类脱氢酶。

1. 需氧脱氢酶：需氧脱氢酶常被称为氧化酶，它们的辅基为黄素核苷酸类化合物。可脱去代谢物中氢原子，促进氢与氧结合产生 H_2O_2 。在无氧条件下，可利用甲烯蓝或其他物质作为受体。

(1) 葡萄糖氧化酶：催化 β -D-葡萄糖氧化生成葡萄糖酸 γ -内酯和过氧化氢。

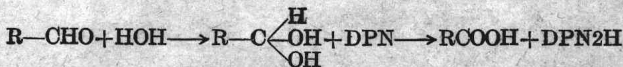


(2) 氨基酸氧化酶：可催化氨基酸脱氢氧化生成酮酸。代谢物先脱氢，再继续自发地水解。



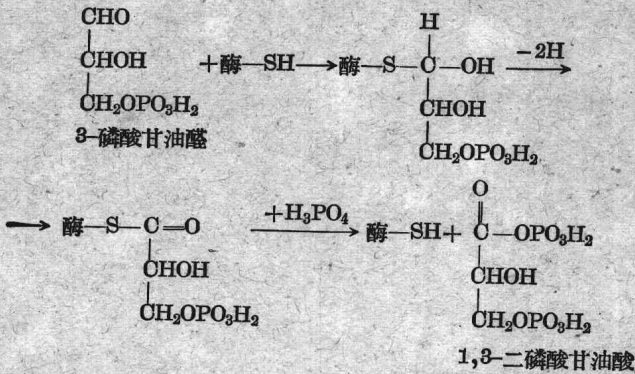
2. 不需氧脱氢酶：这类酶的辅基部分为辅酶 (I、II、III 三种)。一种辅酶可以与几种不同的酶蛋白配合作用。不需氧脱氢酶主要催化醛基、醇基 (第一醇和第二醇) 及 α -氨基的氧化。醛脱氢酶和 3-磷酸甘油醛脱氢酶是两个具体的例子。

(1) 醛脱氢酶：可催化醛类与水加合成水化物，再脱去两个氢原子生成酸类。

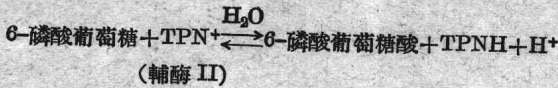


(2) 3-磷酸甘油醛脱氢酶：3-磷酸甘油醛先与酶的 $-\text{SH}$ 基形

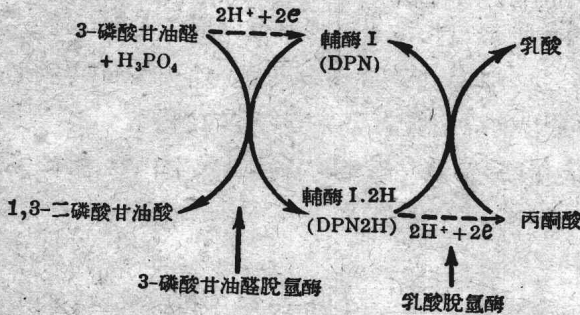
成中間加化合物，再脫去氫形成一個硫代酯，然後進行磷酸化作用，生成二磷酸化合物和酶。



(3) 6-磷酸葡萄糖脫氫酶：可催化6-磷酸葡萄糖的脫氫氧化。



由於有時多種脫氫酶可與同一種輔酶配合作用，兩種脫氫酶可借同一輔酶連系而進行氧化還原偶聯反應。如下圖所示：



一些需氧脫氫酶和不需氧脫氫酶的例子詳見表10-4和表10-5。