

# 实用生物化学

上册

人民卫生出版社

# 实用生物化学

上册

(第十三版)

著者：P. B. 霍克 B. L. 欧塞 W. H. 芬穆森

译者：中山医学院生物化学教研组

许鹏程 冀兰真 徐晓利

关惠连 伍云香 简仕廉

邓文英 梁淑芬 马润泉

刘时中 卢济生 陈历昌

庄詠济

总校：冀兰真 许鹏程

人民卫生出版社

一九八五年

## 内 容 提 要

本书比较全面地介绍了生理化学的重要理论和实验方法，结合临床医学实际，对于人体正常及异常代谢机制及其临床指征都有讨论。各章附有比较详细的临床检验方法及其评价，便于实际应用。本书可供医师、临床检验工作者、生物化学工作者和医学院校教学人员参考使用。

## Practical Physiological Chemistry

By P. B. Hawk  
B. L. Oser  
W. H. Summerson

Thirteenth Edition  
London J. & A. Churchill LTD.

### 实用生物化学

上下两册

开本：787×1092/16 印张：61 $\frac{1}{2}$  插页：4 字数：1441千字

中山医学院生物化学教研组 译

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业登记证出字第〇四六号)

· 北京崇文区骡子胡同三十六号 ·

北 京 东 单 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

统一书号：14048·2439

定 价 (科七) 7.10 元

1961年9月第1版—第1次印刷

1965年8月第1版—第3次印刷

印 数：11,501—14,200

## 前 言

在党的总路綫光輝照耀下，祖国在社会主义建設中全面掀起了大跃进的高潮。为了配合科学技术的大发展，更好地为生产服务，适应教学、科学研究和临床工作的需要，生物化学的参考书亦是一种不可少的工具。中山医学院生物化学教研組在党的領導之下，决定将霍克等氏編著的实用生物化学第十三版全部譯成中文。通过教研組同志一年多来的集体劳动，这项工作現已告成。

本书所包括的生物化学內容相当广泛，現引用原书第十三版序言的一部分，以說明其內容的范围及使用的对象。

在各章中載有采用新技术与新研究工具的各种实验、分析与制备的方法。生物化学工作者、教师与学生们可見到有关下列题目的新資料：超离心机、离子交换树脂、柱与紙層析法、逆流分佈、蛋白質的螺旋構造、胰島素肽鏈中氨基酸排列順序、肾上腺皮質激素、催产素的人工合成、核蛋白、核酸及其衍生物的化学与其代謝、肌肉蛋白与 ATP 在肌肉收縮时的作用、骨与牙的生物化学、酶作用的动力学、血液凝固的学說、酯脂肪与氨基酸的中間代謝（包括輔酶 A 的作用与“1-碳碎片”）、鈣維生素、硫辛酸、5-甲酰-四氫叶酸及与其有关因素、同位素及其在研究生物化学中的应用、抗菌素等等新的資料。

本版亦介紹很多教学适用的新实验，其中有应用于分离氨基酸与嘌呤核苷酸的紙与柱的層析法、逆流分佈、肌凝蛋白与肌纖維蛋白、糖元的儲存与耗尽、用同位素標記的紅血球測定血容量、血液凝固与凝血時間、肝功能試法及其它。

临床方面新而可靠的部分有：肝病的生物化学、骨与牙的生物化学和氟在預防齲齿中的效用、葡萄糖膠、肾上腺皮質激素与垂体激素、胆酸酯酶、乳的营养价值。本版新添的临床檢驗方法有：較重要的肝功能試法（麝香草酚濁度、腦磷脂-胆固醇絮凝、溴磺肽等）、血中蛋白結合碘的測定、血液胆酸酯酶的測定、用火焰光度法測定血液中的鈉与鉀等。此外，尚增添一节临床化学的微量方法，內有詳細操作和仪器的介紹。

虽然本书在理論結合实际方面有其独到之处，但由于本书著者是美国学者，因而在原书中不可避免会存在着某些不正确的观点和不完全切合我国实际的內容。因此，譯者在翻譯、审校过程中，对于书中某些地方曾作了适当的刪略和修改。例如有关生物化学历史发展的叙述，由于存在着錯誤的观点和对于个别資本主义国家学者的个人作用有所誇大，我們都作了刪节。又如，美国膳食并不切合我国实际，为了适应我国讀者的需要，我們就把原书附录中的食物成分表改用前中央卫生研究院的食物营养成分表以代之。其他叙述冗长、意义不大的內容，为了节约篇幅，也有所刪略。

此外，本书脚註很多，也刪去了一部分。第一种刪去的脚註是“見附录 I”的試剂与溶液配法，讀者配制該試剂与溶液时可查閱附录 I。第二种刪去的脚註是供应某些葯物仪器的外国公司名字或供应某些資料的私人名字。第三种为参考文献。如果需用第二或第三种脚註者可參閱原书。

本书的翻譯工作，是在我院党委的大力支持和不断鼓励下，充分發揮了羣众力量的情况下完成的。所有教研組內熟悉英文的成員、生化进修生或临时在教研組工作的同志，都尽可能地参加了工作；教研組的教学輔助人員也参加了部分抄写工作。譯时把工作人員分成小組，各小組之內的組員彼此进行了初步校对的工作。譯英文书是我們絕大多數人的第一次嘗試，由于本书篇幅很大，虽然我們力求譯文前后統一，并使介紹的內容切合我国需要，尽量刪改其中存在錯誤观点的部分，但因水平所限，仍难免有不週到与錯誤之处，請讀者多予指正。

中山医学院生物化学教研組 1960年6月

# 目 录

<p><b>第一章 物理化学原理</b> ..... 1</p> <p>    胶体状态 ..... 1</p> <p>        真溶液和胶体溶液 ..... 1</p> <p>        胶体溶液的制备 ..... 1</p> <p>        胶体溶液的一般性质 ..... 2</p> <p>        胶体溶液的分类 ..... 4</p> <p>    胶体溶液实验 ..... 6</p> <p>    杜南平衡 ..... 8</p> <p>    杜南平衡的实验 ..... 8</p> <p>    层析法 ..... 9</p> <p>        离子交换树脂 ..... 10</p> <p>        纸上层析法 ..... 10</p> <p>    层析法的实验 ..... 11</p> <p>    渗透压 ..... 12</p> <p>    渗透压实验 ..... 13</p> <p>    表面张力 ..... 14</p> <p>    表面张力实验 ..... 14</p> <p>    液相間可溶性物質的分佈 ..... 15</p> <p>    可溶性物質在液相間的分佈实验 ..... 16</p> <p>    氫离子濃度 ..... 18</p> <p>        酸及鹼：氫离子濃度及可滴定酸度 ..... 18</p> <p>        化学平衡：解离常数 ..... 19</p> <p>        緩冲作用及緩冲剂 ..... 20</p> <p>        已知 pH 的标准緩冲溶液的配制 ..... 23</p> <p>        指示剂的使用 ..... 25</p> <p>    氫离子濃度的測定 ..... 26</p> <p>    氫离子濃度的电測法 ..... 28</p> <p>        电极电位 ..... 28</p> <p>        氫电极 ..... 29</p> <p>        測定氫离子濃度希得伴氏法 ..... 30</p> <p>        玻璃电极 ..... 31</p> <p>        酸和鹼的电位滴定 ..... 32</p> <p>        氧化-还原的电位滴定 ..... 33</p> <p>        溶液的电导 ..... 34</p> <p><b>第二章 醣类(碳水化合物)</b> ..... 35</p> <p>    定义 ..... 35</p> <p>    分类 ..... 35</p> <p>    光合作用 ..... 35</p>	<p>    醣类的立体构型 ..... 37</p> <p>    单醣 ..... 38</p> <p>        已醣 ..... 38</p> <p>            葡萄糖 ..... 38</p> <p>            葡萄糖的实验 ..... 40</p> <p>            旋光計 ..... 44</p> <p>        果糖 ..... 46</p> <p>        果糖的实验 ..... 47</p> <p>        半乳糖 ..... 48</p> <p>        半乳糖的实验 ..... 48</p> <p>        甘露糖 ..... 49</p> <p>        甘露糖的实验 ..... 49</p> <p>    戊醣 ..... 49</p> <p>    戊醣的实验 ..... 49</p> <p>    醣甘 ..... 50</p> <p>    二醣 ..... 50</p> <p>        麦芽糖 ..... 51</p> <p>        麦芽糖的实验 ..... 51</p> <p>        乳糖 ..... 51</p> <p>        乳糖的实验 ..... 52</p> <p>        蔗糖 ..... 52</p> <p>        蔗糖的实验 ..... 53</p> <p>    三醣 ..... 53</p> <p>        棉子糖 ..... 53</p> <p>    多醣 ..... 53</p> <p>        淀粉 ..... 54</p> <p>        淀粉的实验 ..... 55</p> <p>        菊粉 ..... 57</p> <p>        菊粉的实验 ..... 57</p> <p>        糖元 ..... 58</p> <p>        糊精 ..... 58</p> <p>        糊精的实验 ..... 58</p> <p>        纖維素 ..... 59</p> <p>        纖維素的实验 ..... 60</p> <p>        半纖維素类 ..... 60</p> <p>        戊聚糖的实验 ..... 61</p> <p>        半乳聚糖的实验 ..... 62</p> <p>        果膠的实验 ..... 62</p>
---	---

酯类的特性总覽	62	蛋白質的两性电解質行为: 蛋白質的	
<b>第三章 脂肪</b>	64	等电点	109
脂类	64	蛋白質实验	110
分类	64	一、組成測定	110
簡單脂类	64	二、蛋白質的顏色反应	111
复杂或結合脂类	64	三、蛋白質的沉淀反应	113
衍生脂肪	65	四、蛋白質的等电点	115
中性脂肪	65	五、蛋白質的变性作用	
飽和脂肪酸	65	及其可逆性	117
不飽和脂肪酸	66	六、蛋白質的免疫反应	119
脂肪的实验	70	<b>第六章 蛋白質: 分类及性質</b>	120
<b>第四章 蛋白質: 其組成及水解;</b>		分类	120
<b>氨基酸</b>	73	一、單純蛋白質	120
蛋白質	73	白蛋白类	120
定义	73	球蛋白类	120
組成	73	谷蛋白类	121
性質	73	硬蛋白类	121
蛋白質組成的研究	73	組蛋白类	122
水解作用	74	珠蛋白类	122
<b>氨基酸</b>	74	魚精蛋白类	122
分类	75	二、結合蛋白質	122
中性氨基酸	75	核蛋白类	122
芳香族氨基酸	76	醣蛋白类	122
含硫氨基酸	76	磷蛋白类	122
杂环氨基酸	76	色蛋白类	123
酸性氨基酸	77	脂蛋白类	123
鹼性氨基酸	77	金屬蛋白类	123
蛋白質水解的其他产物	78	三、衍生蛋白質	123
氨基酸的測定	79	初級蛋白質衍生物	123
氨基酸的通性	82	次級蛋白質衍生物	123
氨基酸的立体構型及旋光活性	83	蛋白質各論	124
氨基酸的化学反应	83	一、單純蛋白質	124
个别氨基酸討論	87	(一)白蛋白类	124
新的氨基酸	97	白蛋白类实验	124
<b>第五章 蛋白質: 結構及</b>		(二)球蛋白类	124
<b>一般反应</b>	99	球蛋白类实验	125
蛋白質分子的結構: 肽鍵	99	(三)谷蛋白类	126
蛋白質的結構与其特性的关系	100	(四)醇溶谷蛋白类	126
蛋白質水解酶类	103	(五)硬蛋白类	127
胰島素的組成	104	二、結合蛋白質	127
蛋白質的分子量	104	三、衍生蛋白質	128
蛋白質溶液的本性	106	(一)初級蛋白質衍生物	128
蛋白質溶液的膠体行为	108	(二)次級蛋白質衍生物	129

<b>第七章 核酸及核蛋白</b> .....	132	不含氮抽提物	174
分佈	132	含氮抽提物	175
核蛋白的特性	132	無机鹽	177
分子的大小	132	肌肉蛋白質	177
核酸的組成	133	肌肉活动的生物化学	179
嘌呤及嘧啶	133	糖酵解	179
核苷酸及核苷	133	呼吸作用	181
嘌呤及嘧啶的含量	134	高能磷酸化合物	182
細胞中核酸的含量	134	分子机制	184
核苷酸及多核苷酸的構造	135	肌肉組織的實驗	184
核酸的代謝	138	<b>第十一章 神經組織</b> .....	191
核酸的酶促分解	139	蛋白質	191
嘌呤的分解代謝	140	脂类	191
核蛋白及其衍生物的實驗	141	磷脂	191
<b>第八章 乳</b> .....	146	胆鹼	192
成熟乳汁	146	腦磷脂	192
乳中的糖	147	神經磷脂	193
乳中脂类	147	縮醛磷脂	193
乳中的蛋白質	148	酯脂	193
乳中的無机成分	150	神經节苷脂	193
乳中的維生素	151	硫脂	194
乳的實驗	152	胆固醇	194
<b>第九章 上皮組織与結締組織:</b>		無机鹽	195
骨与齿上皮組織(角蛋白)	158	神經活动中的化学变化	195
透明質酸与透明質酸酶	158	神經組織中的脂类實驗	197
上皮組織(角蛋白)的實驗	159	<b>第十二章 酶及其作用:</b>	
結締組織	159	細胞呼吸	200
一、白纖維組織	159	催化作用	200
白纖維組織的實驗	160	分类	200
二、黄色彈性纖維(彈性蛋白)	161	化学本質	203
三、軟骨組織	162	酶的特異性与其作用机轉	205
軟骨的實驗	162	物理与化学因素对酶作用的影响	206
骨組織	163	溫度的影响	206
骨化的化学	165	氫离子濃度的影响	206
骨組織的實驗	166	其他物理因素的影响	206
齿	167	化学因素的影响	206
組成	167	酶作用的动力学	207
出牙年表	170	酶的合成作用	209
全身效应	170	氧化与还原系統	210
齿的實驗	173	氫的氧化	211
<b>第十章 肌肉組織</b> .....	174	細胞色素类	212
肌肉的組成	174	通过氧激活的氧化作用	212
肌肉的抽提物	174	黃酶类	212

含銅酶類·····	212	醣酶·····	266
氧化作用的硫氫基·····	213	核酸酶·····	267
新的輔酶·····	213	卵磷脂酶類·····	267
酶的實驗·····	214	腸致活酶·····	267
<b>第十三章 唾液消化</b> ·····	230	腸消化的一般實驗·····	267
消化概論·····	230	<b>第十八章 胆汁与肝功能</b> ·····	269
唾液的分泌·····	230	胆汁的分泌·····	269
唾液成分·····	230	胆囊排空的机制·····	269
唾液淀粉酶·····	232	胆汁的功能·····	269
粘蛋白·····	234	胆汁的成分·····	269
唾液的試驗·····	234	胆汁酸·····	270
<b>第十四章 胃消化</b> ·····	237	胆汁色素·····	271
胃液分泌·····	237	胆石·····	273
胃液成分·····	238	胆汁的實驗·····	273
胃酸来源·····	239	肝功能的化学评价·····	276
胃蛋白酶·····	239	肝和胆道疾患·····	277
胃蛋白酶水解作用的产物·····	240	肝病的生物化学·····	277
凝乳酶·····	241	<b>第十九章 腸吸收</b> ·····	283
胃液对乳类的作用·····	241	吸收机制·····	283
胃脂酶·····	241	醣吸收·····	283
正常胃液对普通食物的反应·····	242	蛋白質吸收·····	284
人胃液的收集·····	243	脂肪吸收·····	284
胃液的人工制备·····	243	固醇类吸收·····	285
猪胃的甘油抽提液的制备·····	244	無机鹽吸收·····	286
胃消化的一般實驗·····	244	研究吸收的方法·····	286
<b>第十五章 胃液分析</b> ·····	247	吸收的實驗·····	286
指示剂在胃液分析中的应用·····	249	<b>第二十章 腐敗、解毒与結合作用</b> ·····	288
指示剂的試法·····	250	腐敗产物的作用·····	288
胃液分析的分部法·····	252	解毒作用·····	289
取样本·····	252	氧化、还原与水解作用·····	289
样本的检查·····	254	結合作用·····	290
<b>第十六章 胰消化</b> ·····	258	抗代謝物·····	290
刺激胰腺分泌的机构·····	258	羧基·····	291
分泌素和促胰酶素·····	258	羥基·····	292
胰液·····	259	芳香族氨基·····	292
胰液的蛋白水解酶·····	259	吡啶环·····	293
胰淀粉酶·····	260	苯环·····	293
胰脂酶·····	261	實驗·····	294
胰液的人工制备法·····	261	<b>第二十一章 糞便</b> ·····	295
胰消化的蛋白質产物·····	261	概論·····	295
胰消化的一般實驗·····	262	糞便色素·····	295
<b>第十七章 腸消化</b> ·····	266	气味·····	296
肽酶类·····	266		



酸鹼度	296	比色計	332
硬度	296	比色計試驗	336
分離	296	光度法	337
肉眼檢查	296	透光率的測定	338
顯微鏡檢查	296	比耳氏定律	339
糞便中的脂肪	297	透光度與濃度的關係	340
糞便中的血液	297	透光度與波長的關係	343
糞便中的細菌	297	濾波器與濾光光度計	345
糞便中的酶	298	分光光度計	349
糞便中的維生素	298	光度計的選擇	350
糞氮	298	濁度法與比濁法	350
糞便中的氨基酸	298	螢光法	351
禁食性糞便	298	光度計的實驗	353
臨床檢驗	298	血液分析的一般操作	354
糞便的實驗	299	無蛋白血濾液的製備	356
<b>第二十二章 血液、淋巴和腦</b>		非蛋白氮定量	357
<b>脊髓液</b>	301	尿素測定	360
概論	301	肌酸酐定量	363
血液的組成	301	肌酸定量	365
血漿與血清	301	尿酸測定	366
血漿蛋白質	302	氨基酸測定	370
血漿蛋白質的分離	303	葡萄糖測定	371
血漿蛋白質的來源	307	糖耐量試驗	379
血漿蛋白質的功能	307	膽固醇定量	380
紅血球	308	脂肪酸測定	384
紅血球的組成	309	磷脂中磷的測定	385
血紅蛋白	310	血清膽色素測定	386
血紅蛋白與氧的結合	311	麝香草酚濁度和結絮試驗	389
血紅蛋白的其他反應	313	腦磷脂-膽固醇絮狀試驗	390
血紅蛋白的來源	314	溴磺酰試驗	391
白血球	314	血漿蛋白質的測定	393
乳糜微粒	314	血紅蛋白的測定	399
血液凝固	315	乳酸的測定	407
凝血反應	317	氯化物的測定	408
血液的法醫學檢查	317	磷的測定	411
淋巴	318	血清磷酸酶活性的測定	414
腦脊髓液	318	膽鹼酯酶活性的測定	416
血液的實驗	318	硫的測定	418
<b>第二十三章 血液分析：比色測定法</b>		鈣的測定	420
<b>與光度測定法</b>	328	鎂的測定	422
比色法與光度測定法	330	鈉的測定	423
引言	330	鉀的測定	425
比色法	331	鐵的測定	427

磺胺类(磺胺剂)的测定·····	428
蛋白结合碘的测定·····	430
临床微量化学分析·····	431
仪器与技术·····	432
临床微量化学操作·····	436
<b>第二十四章 呼吸交换与酸鹼调节</b> ·····	440
概論·····	440
氧的作用·····	440
缓冲剂的作用·····	441
紅血球的作用·····	444
血液中各种 CO <sub>2</sub> 运输方式的相对 重要性·····	446
肺的功能·····	446
pH 与 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :BHCO <sub>3</sub> 比例·····	447
酸鹼平衡的紊乱·····	448
方法·····	450
<b>第二十五章 能代謝</b> ·····	470
动物热量测定法的物理化学基础·····	470
气体·····	470
热量·····	471
碳水化合物的氧化·····	471
脂肪的氧化·····	472
蛋白質代謝·····	473
呼吸·····	475
能的需要量·····	476
<b>基础代謝</b> ·····	477
基础代謝的临床意义·····	477
正常基础代謝标准及計算法·····	480
<b>基础代謝或基础代謝率</b> (B.M.R.)·····	481
人和动物的热量测定法·····	484

生命体与非生命体的区别，在于前者具有生长、繁殖、呼吸及运动等特征。生物化学是运用化学和物理化学原理及方法来研究这些现象的一门科学。早期的生物化学内容是对进入机体的食物及从机体排出的排洩物的分析工作；其研究范围涉及躯体各组织和器官、血液及消化液等等的组成。因而对生命体的组成及延续生命和生长所必需的物质变化方面，积累了大量知识。虽然，从今天的成就观之，这些研究尚不够全面，但亦已搜集了足够的资料，使我们对于原生质内所进行的变化，亦得能窥其梗概。

然而，所用的实验方法，大部分使活细胞遭受到破坏。近年来，生物化学着重研究在活的原生质中进行的反应机制。原生质大部分是水，这就有必要研究溶液的本质及电解质混合物的复杂行为。因为原生质的物质基础是胶体，因而研究胶体溶液的特殊构造及特性，同样也有必要。在研究生命现象中，一些比较重要而又用途较广的物理化学原理，随后亦将简略地加以讨论。

## 胶体状态

**真溶液和胶体溶液** 1861年格拉罕(Thomas Graham)氏根据物质透过羊皮纸薄膜的能力，把物质分为晶体与胶体两类。晶体能够很容易地透过羊皮纸，胶体则不能。按照现在的认识，不能把物质按此分类。因为有些典型的胶体，如某些蛋白质，能够制成结晶，而且在实际上只要条件适宜，又都能使所有的晶体变为胶体状态。

根据现在的观念，胶体溶液不是特种物质的溶液，而是具有特殊构造的溶液。葡萄糖或氯化钠等在水中生成真溶液的物质，当其溶解时，分解为许多单个的分子或离子，其直径小于 $1\text{m}\mu$ （百万分之1毫米）。高倍光学显微镜能够看到的最小质点的直径约为 $200\text{m}\mu$ 。直径小至 $10\text{m}\mu$ 的质点，用电子显微镜仍能看到。当溶质的质点大于 $200\text{m}\mu$ 时，此时的质点认为是在悬浮液状态；静置后，此种质点将逐渐分离而出。当溶质分散在溶媒中，其质点的大小介乎真溶液中的分子与悬浮液中的质点之间时，此时的质点是处于胶体状态，含有此种质点的溶液称为胶体溶液。呈半固体状的胶体溶液，称为凝胶。

因此，胶体溶液、真溶液和悬浮液的根本区别只是在于分散于溶媒（分散媒）中溶质（分散相）质点的大小不同。由于分散相体积的大小，胶体溶液表现某些特殊的和独有的性质（将在以下数节讨论），这些特性在活的原生质的结构上具有极为重要的作用。原生质是含有多种不同的晶体及胶体成分的复杂系统，胶体溶液各种特性的重要作用即在于此。此系统的结构及特性虽然如此复杂，以致以目前的知识水平对其作准确的描述尚有困难，但我们可以研究最简单的与原生质相类似的胶体系统，从而深入洞悉其结构及特性。下面所讨论的就是如此。

**胶体溶液的制备** 上节指出胶体溶液、真溶液和悬浮液之间的关系，提供两种普通制备胶体溶液的方法。根据胶体质点的生成到底是由单个分子的聚集或由粗质点的分散，胶体溶液的制备法可分为（1）凝結法及（2）分散法两种。

**凝結法** 此法制备胶体溶液的原理与通常沉淀反应的原理相似，两者都是使某一特

殊物質在溶液中成为过飽和状态。此种过飽和溶液在有适当的凝結核存在下，發生分子聚集作用；当溶液中仍有該物質存留时，此聚集的質点繼續增大。在沉淀反应过程中，分子的聚集繼續增大，以致从溶液中絮析而出的質点，能在显微镜下或用肉眼可得而見。如果在实验条件上加以适当的控制，其方式随所用物質及所采方法的不同而異，使分子聚集生成的質点到达膠体状态时，停止繼續增加，就生成膠体溶液。因此，某种反应到底最后是生成沉淀或生成膠体溶液，完全依赖于进行实验的条件。范外曼(Von Weimann)氏研究这个问题非常深透，証明仅仅把  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$  和  $\text{MnSO}_4$  的濃度从  $N/20,000$  改变为  $7N$ ，則生成的  $\text{BaSO}_4$  沉淀大者就可以成为結晶而沉淀，小者呈膠体状态，其間变化甚大。下表指出膠体状态仅是介乎粗沉淀与真溶液之間的中間步驟，在适当的条件下，二者均能制成膠体溶液。

凝結法 →

真溶液	膠体溶液	悬浮液
分子及离子	分子凝聚	分子凝聚
直徑：小于 $1\text{m}\mu$	直徑： $1\text{m}\mu$ 至 $200\text{m}\mu$	直徑：大于 $200\text{m}\mu$

← 分散法

大部分無机膠体可以通过还原、氧化、水解及复分解等反应由凝結法制成。因此，如果在适当的条件下，用甲醛处理氯化金的稀溶液，則金离子还原为金原子，然后聚集成为胶體質点。实际上，所有金屬的膠体溶液都是在相似条件下制成。將三氯化鉄的稀溶液煮沸，則水解生成氫氧化鉄的膠体溶液。同样，也可以用 Cr、Al 或 Sn 鹽制成膠体溶液。經硫化氫处理稀的氧化砷水溶液，由于进行复分解而生成膠体的硫化砷。这些方法制备膠体溶液，其主要之点是所用的反应不生成可溶性的强电解質。这一条件非常重要，因为本节討論的膠体溶液对少量的电解質極为敏感，电解質能使膠体質点聚集为較大的質点，从溶液沉淀出来。

**分散法** 用分散法制备膠体溶液，是在防止膠体質点聚合的条件下，將粗大的物質細分为膠体大小的質点。許多物質可以放在膠体磨中磨碎，使其顆粒的体积接近膠体状态。膠体磨主要是兩塊重叠在一起几乎互相接触的金屬板構成，彼此以高速度朝着相反方向轉动。大部分金屬的膠体溶液，亦可以把該金屬作为电极，置于水或其他适当的液体中，在兩电极之間通电使产生电弧而制备之。此法在过程中，很可能是金屬气体發生凝結作用，也可能是金屬本身有分解作用。不論采取何种方法，所制膠体溶液，除非加入一些稳定剂以防止膠体質点的聚合，都將漸漸絮析而出。常用作稳定剂的物質，或为电解質或为其他膠体，均称为膠溶剂。电解質的作用通常是使膠体質点帶有电荷，电荷是使这一类膠体溶液稳定的主要因素。膠体的膠溶剂亦称为保护性膠体，其作用似乎是形成薄膜，將各个質点包围，使其在稳定性及其他性質上与保护性物質相似。

**膠体溶液的一般性質** 膠体溶液与真溶液的主要区别在于分散在溶媒中的溶質質点的大小不同。虽然膠体溶液的質点，小至不能为普通的濾紙所保留，但是，亦不能通过火棉膠、羊皮紙或玻璃紙等薄膜，而这些薄膜可讓真溶液中大部分物質透过。透析作用就是利用膠体質点此种不能透过某些薄膜的特性，从而把膠体溶液与非膠体的雜質分开。进行透析作用时，將溶液裝在适当的透析囊內，悬于大量蒸餾水中，不时换水，直至囊內不再呈所欲除去的物質的特殊反应，透析作用乃告完成。透析作用广泛地应用于制备無鹽的

生物膠體溶液，例如蛋白質溶液。用電透析法可以將膠體溶液中極微量的電解質除去，用此法時，應使電流在適當裝置內從溶液中通過。

如果把含有膠體質點的溶液用壓力使通過適當的薄膜，此膜即成為一超過濾膜，膠體質點可從溶液中分離出。此過程稱為超過濾法。利用超過濾法可以將血漿等液體中的晶體成分與膠體成分分開。進一步也有可能製成各種大小孔洞的薄膜，將一定大小的膠體質點與較小的質點或真溶液分開。

高速離心或超離心是分離不同體積膠體質點的另一種常用的方法。超離心裝置是斯威德堡(Svedberg)氏所創制，他原先是利用來研究無機膠體懸浮液中質點的大小，後來與其他科學家將其推廣應用於研究蛋白質及病毒化學問題上。目前此法已成為這方面的基本研究工具。利用此一裝置，可將大於地心吸力數十萬倍的沉降力施加於膠體懸浮液的質點上。在此種情況下，溶液中較重的質點自然比較輕或較小的質點沉降為快，此法用於各種膠性物體的分離及提取，業已成功。而且，利用適當的光學設備可以求出各種膠體質點的沉降率，從而不僅確定分散相中的膠體質點到底是數種體積不同的混合物(多相)，或只含體積相同的一種(均相)；也能確定質點的平均體積。如果能夠證明膠體質點是某一物質的單個分子，則此質點的大小就成為測量該物質分子量的單位。此法已開始應用，特別應用於蛋白質化學方面。

在一定條件下，質點的沉降情況可由其沉降常數  $s$  表示之。

$$s = \frac{dx/dt}{x\omega^2}$$

式中  $dx/dt$  是單位時間內質點的沉降速度； $x$  是距離心轉動中心的距離； $\omega$  是角速度，以每秒弧度為單位。因為通常  $s$  的數值很低，蛋白質約為  $1 \times 10^{-13}$ ，因而沉降常數一般是以前斯威德堡單位  $S$  表示， $S$  是  $s$  的  $1 \times 10^{13}$  倍。

在理想條件下，沉降常數與分子量的關係如下：

$$M = s \cdot \frac{RT}{D(1 - \bar{v}d_m)}$$

$M$  是分子量； $R$  是氣體常數； $T$  是絕對溫度； $D$  是擴散常數； $\bar{v}$  是物質的微分比容(1克物質在溶媒中無限稀釋時所佔的容積)； $d_m$  是溶媒的密度。此方程式中的擴散常數  $D$  需要另外測定； $D$  的誤差將在分子量的數值中反映出來。然而，此方程式已廣為應用，其偏差按理想條件作適當的修正。用沉降速度測定蛋白質分子量的例子將見於第五章。

超離心法測定質點大小或分子量的另一方法，是根據在離心時的沉降平衡狀態。此時控制沉降的速度，以達到質點的下降與使質點分散的擴散力量相平衡。在這些條件下，分子量可由下式求得：

$$M = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega^2(1 - \bar{v}d_m)(x_2^2 - x_1^2)}$$

式中  $C_1$  及  $C_2$  分別代表在距離轉動中心為  $x_1$  及  $x_2$  時的濃度(“ $\ln$ ”是自然對數的符號)。利用此法測定分子量時，並不需要擴散常數的數值，非常方便。另一方面，要準確地建立沉降平衡狀態，則需要相當長的時間來小心地調節沉降速率。大致上，由沉降平衡測定的分子量與由沉降速度測定的分子量差異很少。

上述方程式是以服从气体定律的球形質点为基础的，因而只要注意并校正方程式的偏差，則不仅可以获得有关質点大小的資料，也可以認識質点的形狀。以蛋白質为例，其沉降常数随濃度而变異，認為是由于在蛋白質分子的單体及二聚体之間成立平衡之故。

因为膠体溶液中的質点是由很大的分子或由許多單个分子凝結所構成，因此，膠体溶液中質点的数目，就比相同濃度真溶液中質点的数目为少。溶液的蒸气压及滲透压等物理化学特性，几乎完全决定于溶液中質点的数目，而質点的化学本質無关重要。膠体溶液中質点的数目比較少，因此，呈現的滲透压很小；膠体溶液的蒸气压及与其相关联的沸点及冰点，实际上与純的分散介質無異。

如果有一束强光射过膠体溶液，从与光綫成直角的位置观察，清晰地見到光綫通过溶液的途徑上呈乳狀混濁。真溶液在同样的条件下并無此現象。此种現象称为丁鐸尔(Tyndall)效应，是由于溶液中質点对光綫的反射及散射所致，宛如陽光穿过暗室被空气中的塵埃所反射时所見的一样。

1903年，西-塞(Siedentopf和Zsigmondy)二氏創制超显微鏡，集中細而强的光束照射膠体溶液，在与光綫成直角的位置用显微鏡观察光綫在溶液中通过的途徑。在超显微鏡下观察膠体溶液，对丁鐸尔效应的真實本質更加清楚。丁鐸尔光是由許多單个的光点所構成，每一光点代表單个質点的反射光。因此，証明膠体溶液是由許多單个質点悬浮于分散介質中所組成。在超显微鏡下看到膠体溶液中的質点是处在連續强烈振动的状态。此种現象称为勃朗氏运动(Brownian movement)，是由于分散相的質点被溶媒的分子撞击所致。

膠体質点的表面一般是帶有电荷的，由于电荷的存在，所以通电时膠体質点向电場的一極移动，此种現象称为电泳。

某一膠体質点受电流影响而移动的距离  $x$ ，与時間  $t$  及質点在某一位置时的电势梯度  $E$  成正比，而  $E$  又取决于电流  $i$ 、溶液的导电度  $\lambda$  及該質点所在位置上溶液的横切面积  $q$ 。此比例常数称为电泳移动度  $\mu$ 。因此， $\mu = x/tE = x/t \times q\lambda/i$ 。因此， $\mu$  的量綱是平方厘米/伏特/秒。距离  $x$  通常是用界面移动法測量。在鉄西柳(Tiselius)氏所創制而为目前广为使用的方法，膠体溶液是注在可横切为段的 U-形管内，使与溶媒接触而不混合(參看圖 100)，形成明显的界面。当电流通过此界面时，將把膠体質点帶进溶媒或从溶媒帶出，其情况取决于电流的極性及質点的电荷。如果質点的电荷、質量及形狀彼此相同，則將成为一个整体而移动，因此界面本身即將移动，且能保留明显界面。用光学或其他方法測量界面的移动，即可确定膠体物質的移动速度。如果膠体溶液是由各种电泳移动度不同的質点所組成，則在溶液中將出現若干界面，各以不同的速度移动。因此，膠体物質的混合成分可以个别認出，在适当条件下，实际上可以一一分离。

紙上电泳法是一种适用于临床及其他方面的簡便电泳裝置，是利用一条以溶媒(电介質)飽和的濾紙，連接在兩個电極上而制成。把膠体溶液放在濾紙条的一点上，使固定在濾紙纖維的基層。在电流的影响下，膠体質点將沿濾紙条成帶紋移动，其情况与上述的鉄西柳氏法相同，这些帶紋可以經适当的方法处理后認識出来(參看圖 57)。

像上述的超离心法一样，电泳法在研究膠体系統中，不仅应用于从混合物中分离各个膠体物質，也应用于鑑定血漿蛋白等复杂的天然膠体溶液中的組成成分。

**膠体溶液的分类** 膠体溶液分为兩类：(1) 悬膠，或称疏液膠；(2) 乳膠，或称亲液

膠。懸膠包括由金屬、無機鹽等制成的膠體溶液，其製備通常須用特殊的方法，如上述的分散法及凝集法。疏液膠一詞是因為分散相的質點與分散媒沒有亲和力。懸膠的許多物理性如粘度，與純的分散媒無大差別。懸膠的質點攜帶一定的電荷，只有用特殊的方法才能使電荷改變。加入很少量的電解質即可使懸膠絮析而出，當生成沉淀之後，通常不能再使之恢復為膠體溶液。因此，懸膠的沉淀作用是不可逆的。在超顯微鏡下觀察，懸膠溶液含有許多區別分明的質點，激烈地進行着勃朗運動。

由於乳膠包括蛋白質及比較高級的醣類，因而與懸膠相比，其生物學重要性較大，對其興趣亦較為濃厚。親液膠一詞（當分散媒為水時稱為親水膠體）是因為膠體質點對分散媒具有高度亲和力。乳膠的粘度通常是較分散媒的粘度大很多。乳膠的質點帶有電荷，其符號或電荷數量可以改變，例如蛋白質的電荷可由於溶液的酸鹼度的調節而使之改變。要使乳膠沉淀要加入大量的電解質，沉淀之後通常還可以由於加入新鮮的溶媒再使之成為膠體溶液，因而乳膠的沉淀作用是可逆的。

因此，乳膠和懸膠對於溶媒的行為及對於少量電解質的敏感性方面，表現出基本的差別。懸膠的穩定性完全取決於質點所帶的電荷，用帶有相同電荷的質點，可相互排斥，因而防止聚集成為粗大的質點。如果懸膠質點的電荷被中和，或者減少至某一臨界值以下，則質點互相结合而沉淀。因此，懸膠對於少量電解質的敏感性，是由於電解質對於質點上的電荷中和或減少，因而除去通常足以防止質點聚集及絮析的力量。在電解質對懸膠的沉淀作用中，與懸膠體所帶電荷相反的離子才能有作用。

另一方面，乳膠具有兩種穩定因素——電荷及水化作用，二者均能防止膠體的聚集和絮析。中和乳膠的電荷使之變為中性或等電狀態之後，由於質點仍保留水化現象，故膠體仍然穩定。加入脫水劑（如乙醇）使帶電荷而不含電解質的乳膠脫水，因而變為懸膠，則對電解質表現出特殊的敏感性。硫酸銨或氯化鈉等鹽類對於乳膠的沉淀效應，是由於這些鹽類的飽和溶液也起脫水劑的作用，因而同時使質點去電荷及脫水。圖1是古特（Kruyt）氏解釋乳膠與懸膠之間穩定性的差別。

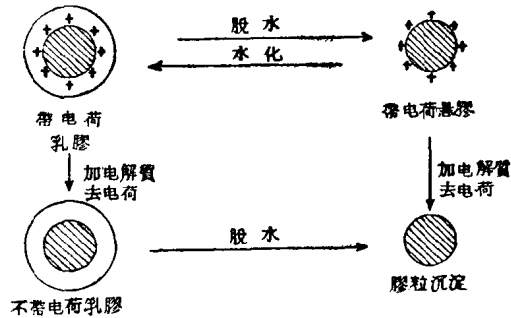


圖 1 懸膠和乳膠的穩定性

當溫度、分散相濃度、氫離子濃度及電解質濃度變動時，乳膠吸收大量水分變為半固體的凝膠。此種凝膠認為具有一定的結構，在某些情況下，構成網狀的分散相或水化物，把分散媒包圍在內。放置稍久，大部分凝膠漸漸收縮，擠出一部分分散媒。此過程稱為凝膠脫水收縮作用。乳膠能夠吸收水分及生成凝膠的特性可能是原生質特有的物理性狀的理由。原生質的膨脹及收縮可能是由於其中膠體的水化及脫水作用，管制此種作用的規律也可能和比較簡單的膠體系統相同。

膠體質點有明顯的表面，因此在質點和分散媒的界面之間有表面張力等現象。表面面積的大小可從下面的例子說明：如果將 1 立方厘米的立方體，細分為邊長  $10^{-3}\mu$  的小立方體，則表面積將從 6 平方厘米增加到 600 平方米。大部分降低表面張力的乳膠（肥皂、蛋白質等），傾向於集中在表面，而氯化鈉等增加表面張力的物質，傾向於離開表層而

膠體質點有明顯的表面，因此在質點和分散媒的界面之間有表面張力等現象。表面面積的大小可從下面的例子說明：如果將 1 立方厘米的立方體，細分為邊長  $10^{-3}\mu$  的小立方體，則表面積將從 6 平方厘米增加到 600 平方米。大部分降低表面張力的乳膠（肥皂、蛋白質等），傾向於集中在表面，而氯化鈉等增加表面張力的物質，傾向於離開表層而

濃集于內部。使物質在表面的濃度增加的現象称为吸附作用。因此,在膠体溶液中,吸附作用致使分散相与分散媒的界面間濃度增加。吸附作用的机制尚不清楚;有人主張吸附剂通过其表面層的剩余原子价(或称副原子价)与被吸附的物質成疏松地結合。但是,在許多情况下(如活性碳吸附多种气体、液体及固体),是难于理解有任何种类的化学結合存在的。当电解質被膠体溶液中帶电的質点所吸附时,被吸附的是帶相反电荷的离子。

在活的原生質进行的反应中,吸附作用可能起很重要的作用,因为在此种情况下,通过吸附作用可使原生質中低濃度的物質集結在界面上,大大地提高其濃度而起反应。吸附作用也应用于实验室的研究工作,例如从稀薄的溶液中提取酶、維生素、激素等天然产物时,应用吸附作用濃縮被提取物的濃度,改变溶媒的酸度或表面張力,可使被吸附的物質从固体吸附剂(如活性碳、金屬氫氧化物、漂白土等)的表面釋出。層析吸附作用是把固体吸附剂填塞在玻璃管内,使含可被吸附的物質的溶液緩慢地从吸附剂流过。其詳細操作將在層析法一段中討論。

哈金(Harkins)氏和朗穆尔(Langmuir)氏的研究工作指出,聚集在界面的物質有其一定的样式。因此,当含有極性基及非極性基的分子排列在油-水界面时,則極性基溶解于水,而非極性基溶解于油。以油酸为例,如把油酸放置在油-水界面时,極性的羧基向着水,在化学結構上,羧基是比較非極性的烴基更与水相似,烴基是向着油的。原生質同时含有水及类脂物質,很可能有些化学成分在細胞內也發生这样的定向排列;并且,細胞的内部結構取决于細胞內各种分子的定向排列情况,也是可能的。

## 膠体溶液实验

### 一、制备膠体溶液的方法

1. 复分解法制备普魯士藍及硫化砷的膠体溶液 取0.02 N 低鉄氰化鉀 10 毫升,盛于燒杯內,加入0.02 N 氯化高鉄 10 毫升,使混合。取一部分混合物稀釋之,注意并不生成沉淀。此膠体是帶負电荷的。

取1% 氧化砷溶液(將氧化物与水煮沸制成) 50 毫升,与50 毫升硫化氢的飽和液混合。加热至沸(在通風櫥),過濾后放冷。此膠体也是帶負电荷。

2. 水解法制备膠体的氫氧化鉄 取33% 氯化高鉄溶液 1 毫升,或取固体氯化鉄約 0.3 克,加入于200 毫升的沸水中。注意美丽的紅棕色的出現。此膠体是帶正电荷的。

3. 还原法制备金膠溶液 取1% 氯化金溶液 1 毫升,0.5% 碳酸鉀溶液 5 毫升,加入于100 毫升純淨的重蒸溜水中。加热至沸,取出,加入 20% 甲醛溶液兩滴。如有需要,再度加热及加入甲醛一滴。观察由于金屬金的質点逐漸变大而产生的顏色变化。大部分的金屬膠体是帶負电荷的。

4. 电解法制备鉑膠溶液 取短的鉑絲(截面 1—3 毫米)两条,各与粗短的銅絲相接,并使通入一小段玻璃管,作为柄。將此两条金屬絲与 110 伏特直流电路相連接,并与五个 100 瓦的灯泡并联(使电流降低至約 5 安培)。取直徑約为 4 吋的結晶皿一个,注入純淨的蒸溜水,加入極少量鹽酸,將鉑絲浸于其中。先將两个鉑絲的尖連接,然后分开,使产生电弧。維持数分鐘。過濾。

5. 乳膠溶液的制备 5% 白明膠、1% 瓊脂、2% 淀粉及 2% 肥皂的膠体溶液的制备法如下:將干的膠体放在燒杯內,在室溫中加入适量的水,使其充分湿透,然后將燒杯浸在沸水浴鍋內,攪拌之,直至完全溶解。將溶液冷却,注意生成凝膠。再度在沸水中加热,注意凝膠液化。放置一段時間后,凝膠將呈脫水收縮作用。



## 二、膠体溶液的一般性質

1. **透析作用** 取無縫的纖維素透析管<sup>●</sup>按下法制备透析囊：切取平整無綫的透析管約 15 厘米，放在水中浸濕，將兩邊分開使成管狀（將管垂直地在自來水下沖洗，更容易分開）。將管的一端用綫紮牢，制成小囊。將膠体的普魯士藍或氫氧化鐵溶液（按上述方法制备）注入囊內，將管的上端用綫松松結紮，懸于燒杯內的水中。每隔一段時間觀察之。視能否檢出膠体擴散透過薄膜？測定燒杯內的水中有無氯離子存在。有何種物質擴散透過薄膜？

2. **凝膠中的擴散** 取試管兩支，各注入 5% 白明膠 5 毫升。放冷，使白明膠硬化。一管傾入硫酸銅，另一管傾入普魯士藍。靜置室內。注意兩管中藍色擴散的程度。可取伊紅及甲烯藍重復此實驗，伊紅不是膠体，而甲烯藍則是膠体染料。

3. **膠体的相互沉淀作用** 取等量帶負電荷的硫化砷溶液及帶正電荷的氫氧化鐵溶液，將其混和，解釋其結果。出現的反應能否寫出方程式表示之？

4. **膠体的加鹽沉淀作用** 加 10% 氯化鈉溶液數毫升于普魯士藍、氫氧化鐵或其他懸膠溶液中，靜置室內。另取白明膠或淀粉的乳膠溶液按同上手續處理。何種膠体溶液被電解質所沉淀？于此沉淀的膠体加入過量的水，能否再行溶解？如果經上法處理后乳膠溶液不被沉淀，加入固體硫酸鎂使溶液飽和。取少許乳膠沉淀，加入過量的水，煮沸之。乳膠是否可逆？

5. **膠体的保护作用** 取 0.05 N 氯化鈉 5 毫升，加于濃硝酸與硝酸銀配成的混合液（濃硝酸 3 滴，0.05 N 硝酸銀 5 毫升）中。注意有凝塊狀的沉淀生成。重復上述操作，但在硝酸銀與氯化鈉溶液混合之前，各加入白明膠溶液 1 毫升。

6. **膠体的光學特性** 使一束強烈的光綫從燒杯內的膠体溶液中通過（金、乳香、氫氧化鐵或硫化砷的膠体溶液，效果良好）。注意溶液中光綫行徑上的混濁度，并與含極少塵埃及其他質點的純水及氯化鐵溶液作比較。直接的太陽光或弧光燈亦可作光源，但必須用透鏡將光綫集中，使光綫只照射溶液的一部分。

如果透過尼氏稜鏡（Nicol prism）觀察通過溶液的光束，并將稜鏡轉動，則視野出現明暗交替，表示光綫極化。伊紅或奎寧的溶液在光照下出現螢光，但由于這些溶液不是膠体，故透過的光綫并不極化。另取膠体金溶液在超顯微鏡下觀察之，并注意質點的勃朗運動。

7. **膠体溶液的粘度（內摩擦）** 取 10 毫升吸管一支，吸滿純水，將吸管懸于垂直位置，讓水滴下。計算水從吸管内完全流空時需要多少秒鐘。取普魯士藍或氫氧化鐵溶液重復上述操作。再取 2% 白明膠溶液重復一次。懸膠的粘度與乳膠及純水的粘度比較如何？用奧氏型粘度計（見實驗 8）更為準確。白明膠溶液在等電點（約為 pH 4.7）時的粘度最低（從粘度計流空最速）。

8. **奧氏（Ostwald）粘度計測定粘度法** 圖 2 是奧氏粘度計，測定時放在水浴鍋內維持恒定的溫度。先測純水，用吸管注入適量水（通常為 5 毫升）于球 E，從 F 處用力吹氣，使液面上升至 C 綫，此時液柱必須仍與 E 球相聯。讓液體回流，用停錶紀錄液面從 C 到達 D 所需的時間。重復試驗，直至獲得恒定的數值。然後取白明膠或其他膠体溶液重復上述操作。如果純水需 60 秒，白明膠溶液需要 120 秒，則白明膠的相對粘度為 2.0。

9. **骨炭的吸附作用** 取蔗糖少許，放在瓷坩堝加熱燒焦，溶解于 100 毫升水中，加入動物骨炭 5 克，煮沸 5 分鐘。過濾，濾液必須無色。在商業上精制蔗糖及其他相類似的精制過程中，常用骨炭使液體澄清。取結晶紫或其他染料的稀溶液代替蔗糖溶液，重復上述操作。待過濾完畢，取酒精或丙酮傾入濾紙上，洗滌骨炭。染料是否與骨炭成牢固的結合？骨炭對丙酮及酒精的吸附遠較對結晶紫為強烈，故

● 若無此種透析管，火棉膠囊亦可以用。火棉膠囊的制法如下：用干淨的三角瓶一個或大試管一支，傾入火棉膠溶液 10—20 毫升。將三角瓶或大試管旋轉，使火棉膠在其內側表面上形成完整的薄膜，然後將瓶或管倒立。10 分鐘后，用小刀將薄膜頂沿稍為划開，在薄膜與瓶壁之間注入自來水，薄膜即可成一小囊與瓶壁分離。在使用以前將囊浸在水中保存之。