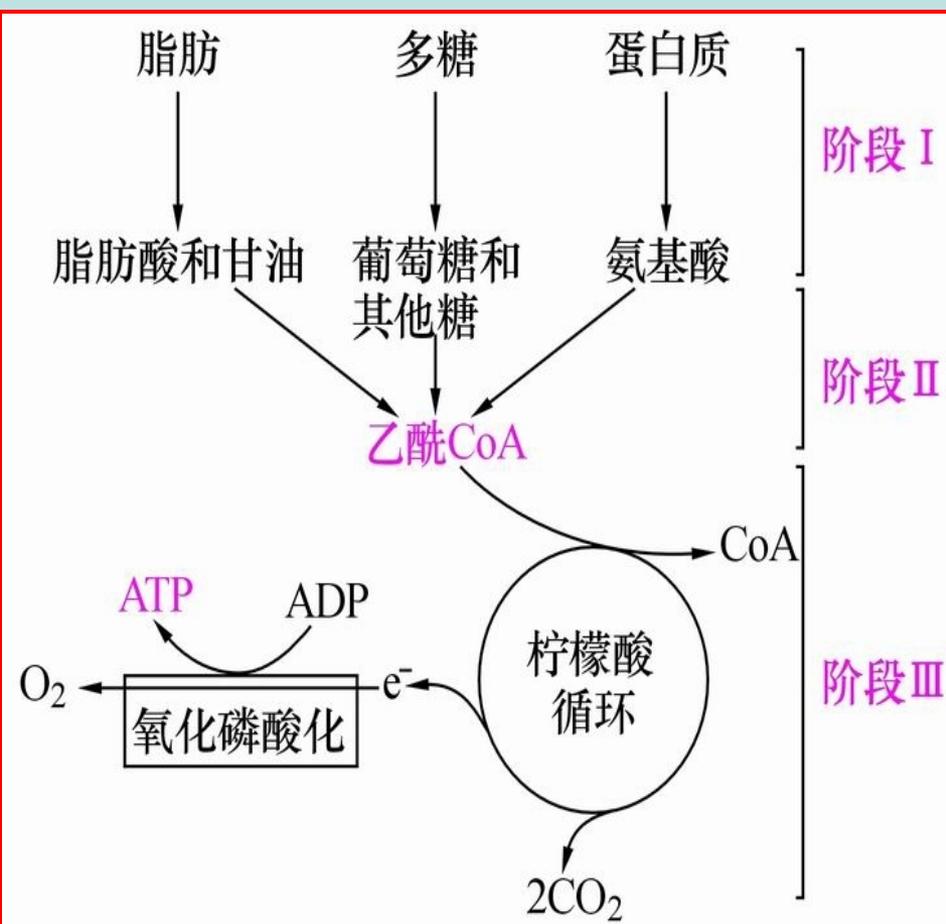


食品生物化学生物氧化



* 生物氧化的一般过程



第一阶段：多糖，脂，蛋白质等分解为构造单位——单糖、甘油与脂肪酸、氨基酸，该阶段几乎不释放化学能。

第二阶段：构造单位经糖酵解、脂肪酸 β 氧化、氨基酸氧化等各自的降解途径分解为丙酮酸、乙酰CoA等少数几种共同的中间代谢物，这些共同的中间代谢物在不同种类物质的代谢间起着枢纽作用。该阶段释放少量的能量。

第三阶段：丙酮酸、乙酰CoA等经过三羧酸循环彻底氧化为 CO_2 、 H_2O 。释放大量的能量。

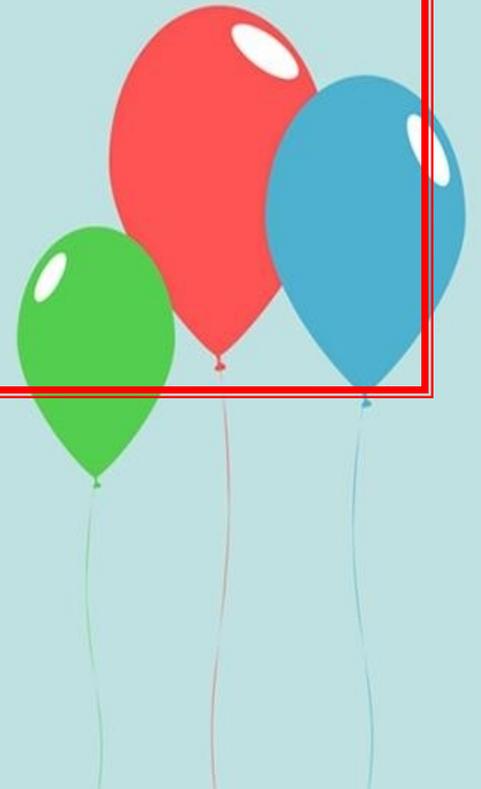
在第二、第三阶段中，氧化脱下的电子经过一个氧化的电子传递过程（氧化电子传递链）最终传给 O_2 ，并生成ATP，以这种方式生成ATP的作用称为氧化磷酸化作用，它是一种很重要的将生物氧化和能量生成相偶连的机制。

生物氧化的终产物是 CO_2 和 H_2O ， CO_2 的形成是通过三羧酸循环过程， H_2O 则是在电子传递过程的最后阶段生成。

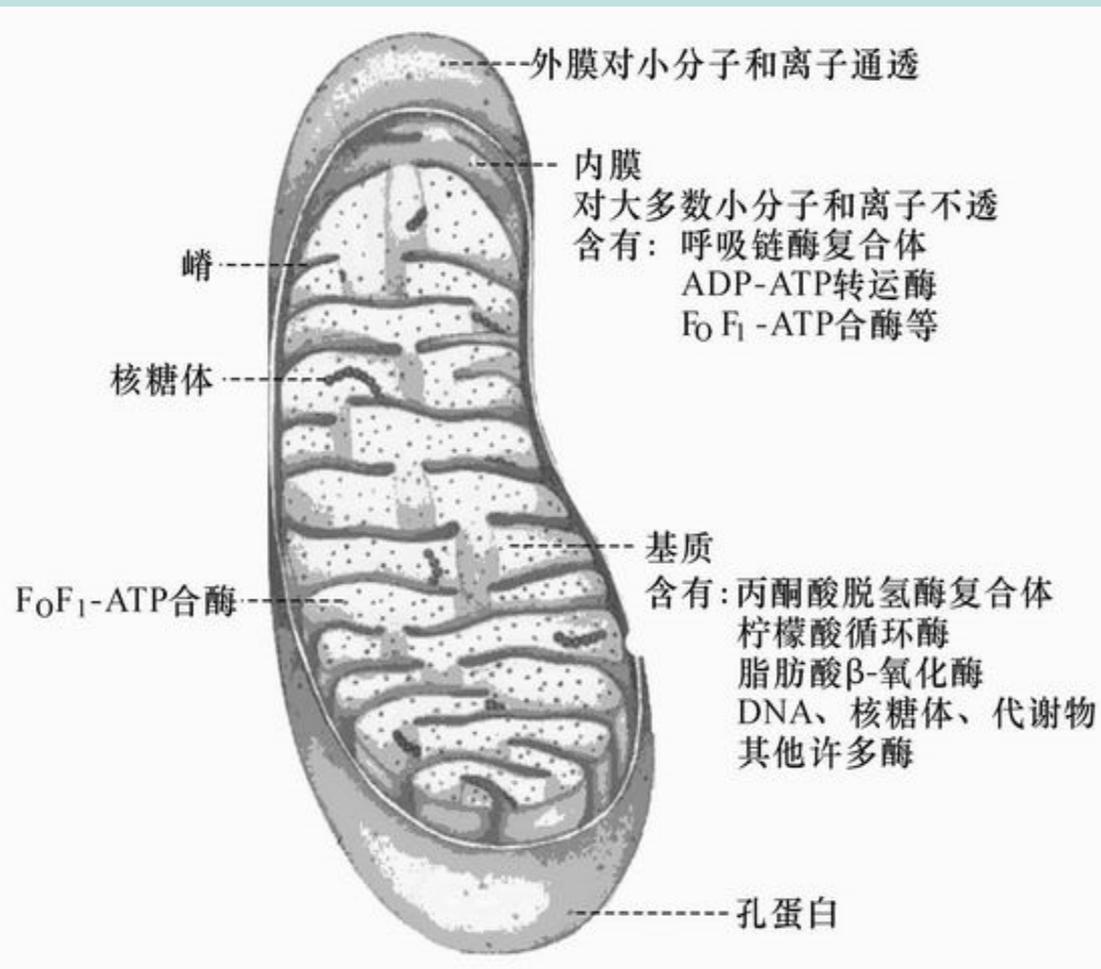
生物氧化根据发生的部位不同，分为两类

- 线粒体内生成ATP的氧化体系：三大营养物质的氧化分解，伴随大量ATP的生成。真核生物中，生物氧化主要是在细胞的线粒体内进行，在不含线粒体的原核细胞中，生物氧化在细胞膜上进行。
- 线粒体外其他氧化体系：涉及生物转化，不伴随能量的产生。

- 4.1.1 线粒体的结构
- 4.1.2 生物氧化的特点
- 4.1.3 生物氧化的方式



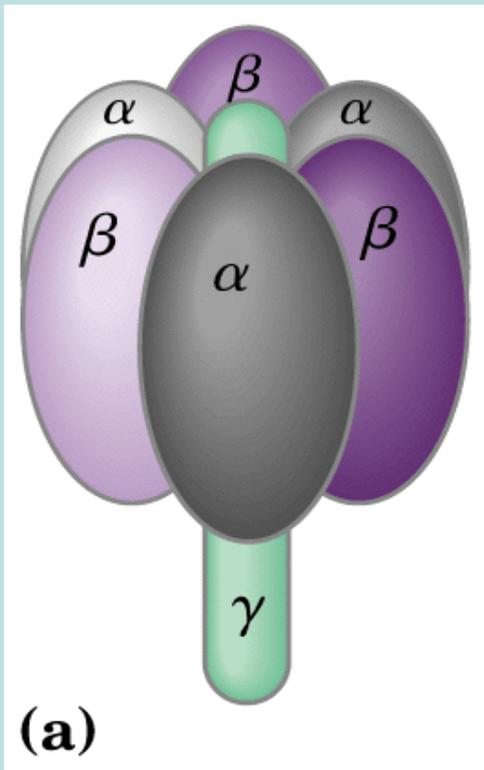
4.1.1 线粒体的结构



- **功能**: 进行氧化磷酸化, 合成**ATP**, 为细胞生命活动提供能量。
- **组成**: 外膜、内膜、膜间隙、基质
- **基粒**: 由头部 **F_1** 、柄部 **F_0** 和基部**OSCP**组成, 也称为三联体或**ATP酶复合体**或 **$F_0 F_1$ -ATP合酶**

线粒体内膜和嵴上有许多球状突出，就是ATP酶复合体或称

F_0F_1 ATP合酶，由三部分组成：



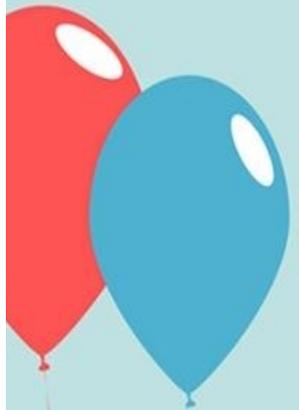
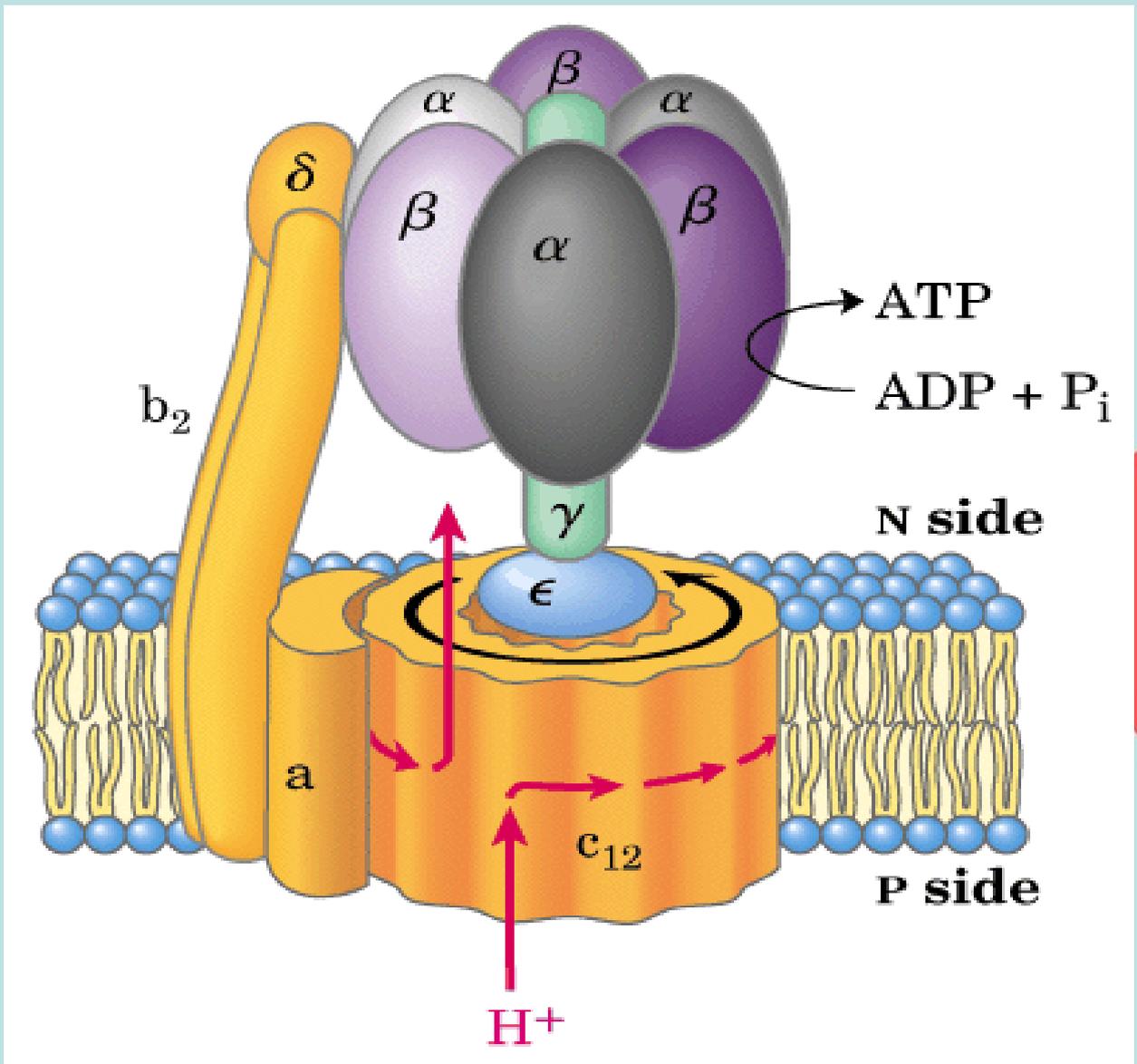
①头部 也称偶联因子F₁，它位于线粒体内膜的基质侧表面，由5种亚基组成，是9聚体（ $\alpha_3\beta_3\gamma\delta\epsilon$ ），含有ATP合成酶活性，其中 α 和 β 亚基上有ADP和ATP的结合位点； β 亚基有催化活性，称为催化亚基； γ 亚基可调节质子从F₀蛋白向F₁蛋白的流动，起阀门的作用。

功能：催化ADP和p_i发生磷酸化生成ATP。

②基部 即 F_o ，为疏水的内在蛋白质，镶嵌在线粒体内膜中，呼吸链围绕其周围，它由4种亚基组成，这些亚基在内膜中形成了跨膜的质子通道，质子从内膜外侧经柄部流向 F_1 蛋白。 F_o 中的 o 表示对寡霉素敏感的部位。

功能：具有质子通道作用，他能传递质子通过膜到达 F_1 的催化部位。

③柄部 位于头部 (F_1) 和基部 (F_o) 之间，也起调节质子流的作用，柄部有三种蛋白组成，其中一种对寡霉素敏感，称为寡霉素敏感蛋白 (OSCP，控制质子的流动，从而控制ATP的生成速度。)，也将柄部和基部合称为 F_o 。ATP合成酶复合物主要指 F_o - F_1 蛋白。



4.1.2 生物氧化的特点

与非生物氧化相比，生物氧化的特点为：

- 在常温、常压、中性pH的环境中，氧化条件温和；
- 需酶催化；
- 底物通过一系列连续的化学反应被逐步氧化分解；
- 能量逐步释放并主要以ATP形式贮存起来（需要时再由ATP分子中释出；另一部分是以热的形式放出。这样不会因温度迅速上升而损害机体，又可以使释放出来的能量得到最有效的利用）。

1、相同点

体内氧化

体外氧化

- (1) 物质氧化方式：加氧、脱氢、失电子
遵循氧化还原反应的一般规律。
- (2) 物质氧化时消耗的氧量、得到的产物
(CO_2 , H_2O) 和能量相同。
-



2、不同点

	体内氧化	体外氧化
(1) 反应条件:	温和 (体温, pH接近中性)	剧烈
(2) 反应过程:	分步反应	一步反应
	能量逐步释放	能量突然释放
(有利于有利于机体捕获能量, 提高ATP生成的效率。)		
(3) 产物生成:	间接生成	直接生成
(4) 能量形式:	热能、ATP	热能、光能



4.1.3 生物氧化的方式

- 生物氧化中二氧化碳的生成方式：
有机物在酶的作用下经脱羧产生的， α -脱羧和 β -脱羧。直接脱羧和氧化脱羧。
- 生物氧化中水的生成方式：底物氧化脱下的氢经一系列传递后与氧结合生成的。
- 生物氧化中物质的氧化方式：
 1. 加氧
 2. 脱氢
 3. 脱电子
- 生物氧化中被氧化的物质称为供氢体（供电子体），被还原的物质称为受氢体（受电子体）。

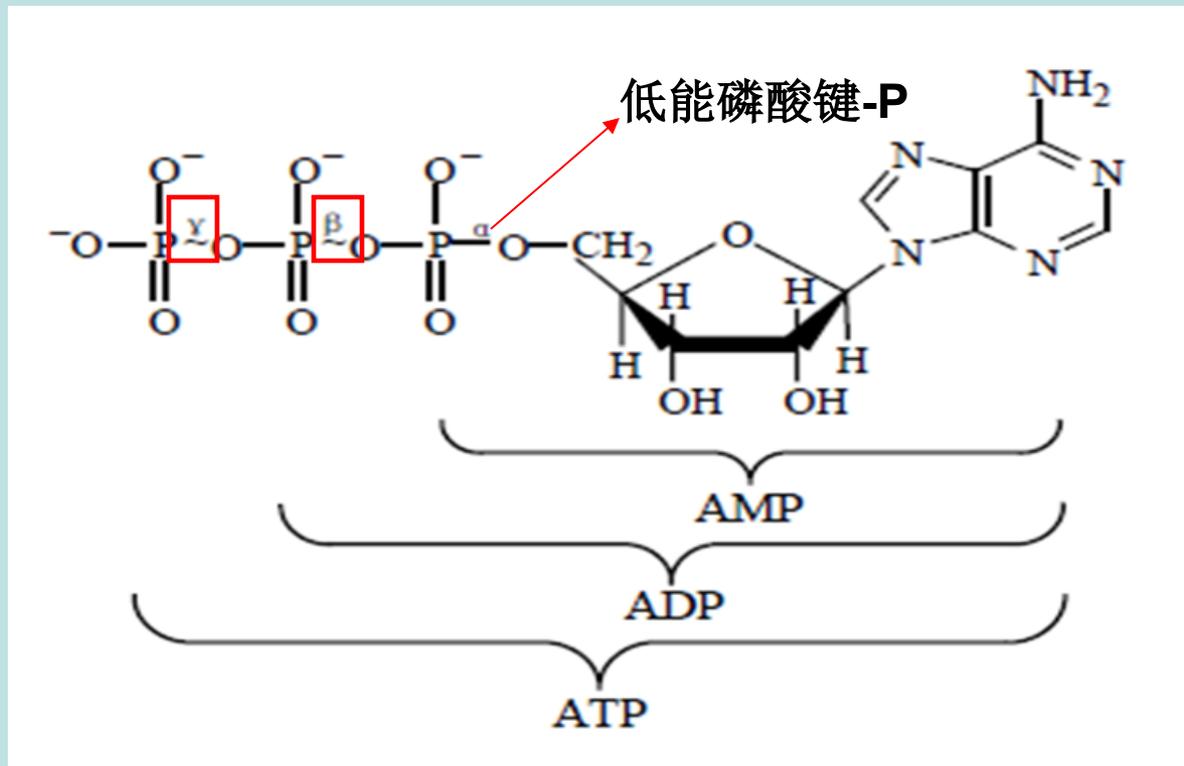
4.2 生物能及其存在形式

- 4.2.1 高能化合物及高能键
- 概念：是指含转移势能高的基团的化合物称高能化合物。连接这种高能基团的键称为高能键， \sim 表示。一般将水解时每摩尔释放出自由能大于20.92kJ者称为高能化合物。
- 生物体通过生物氧化所产生的能量，除一部分用以维持体温外，大部分可以通过磷酸化作用转移至高能磷酸化合物ATP中。
- ATP是生物能存在的主要形式。ATP是能够被生物细胞直接利用的能量形式。

几种常见的高能化合物

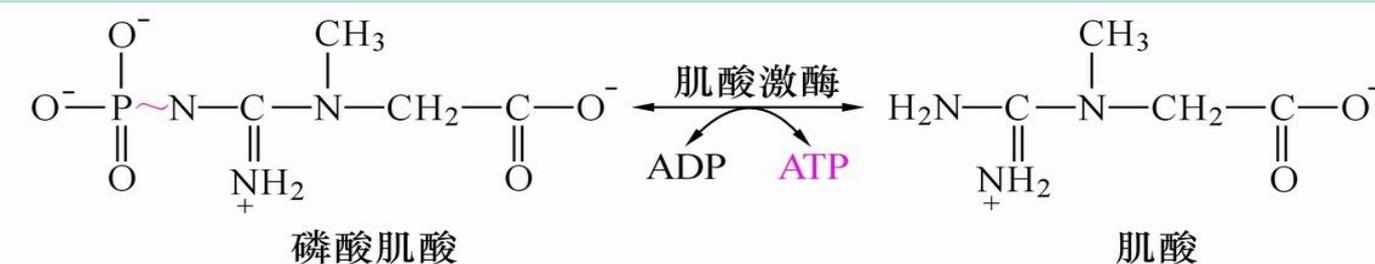
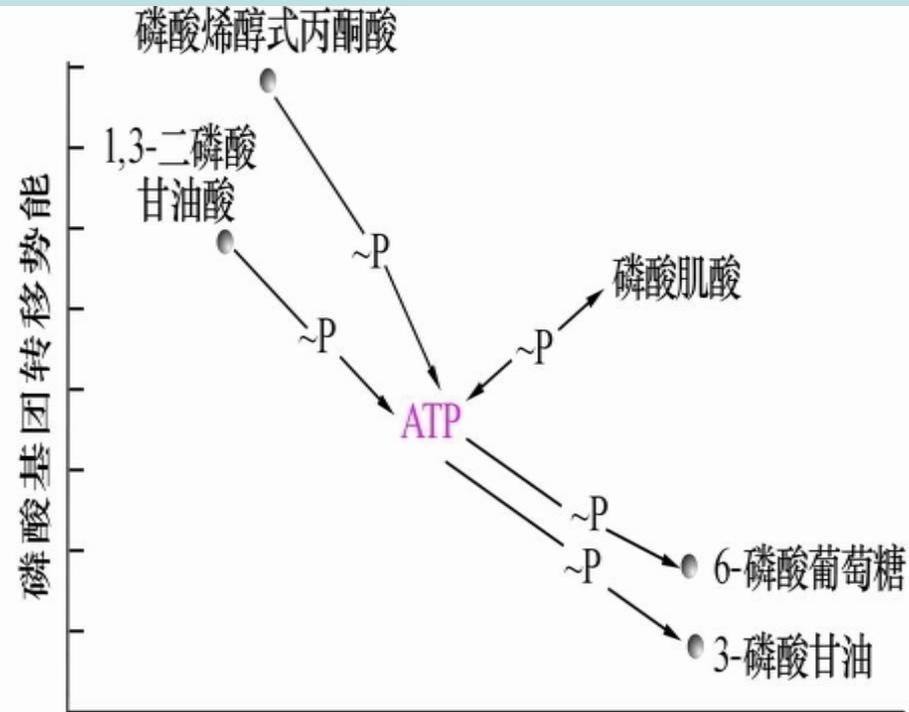
通 式	举 例	释放能量(pH 7.0, 25℃) kJ/mol (kcal/mol)
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \sim \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	磷酸肌酸	- 43. 9 (- 10.5)
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{RC}-\text{O} \sim \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	磷酸烯醇式丙酮酸	- 61. 9 (- 14.8)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RC}-\text{O} \sim \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	乙酰磷酸	- 41. 8 (- 10.1)
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{P}-\text{O} \sim \text{P}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	ATP, GTP, UTP, CTP	- 30. 5 (- 7.3)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RC} \sim \text{SCoA} \end{array}$	乙酰 CoA	- 31. 4 (- 7.5)

- ATP是人体内各种生命活动的主要的直接供能者，分子中含有3个磷酸酯键。
- ATP含有两个高能磷酸酯键($\sim P$)，在细胞能量代谢中起能量载体的作用。但并不是所有含磷酸基团的化合物都属于高能磷酸化物，如6-磷酸葡萄糖等就属于低能磷酸化合物。

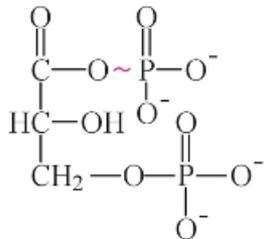


ATP的特殊作用

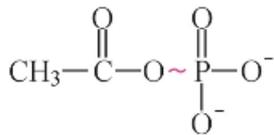
- 在生理环境下，ATP带有4个负电荷，与 Mg^{2+} 形成复合物参与反应，“ $Mg\ ATP^{2-}$ ”是ATP的活化形式。
- ATP是即时性能量供体。ATP-ADP循环式生物体系中能量交换的基本模式。
- ATP在细胞的磷酸基团转移中起中转站（共同中间体）作用。
- ATP只是能量的携带者或传递者，机体内真正贮存能量的物质是肌酸，他接受了能量生成磷酸肌酸（脊椎动物）。当ATP浓度低时，磷酸肌酸又将高能磷酸基团转移给ADP生成ATP，因此，它是ATP高能磷酸基团的贮存库。
- 无脊椎动物：磷酸精氨酸



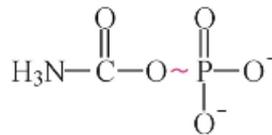
4.2.2 高能化合物的类型



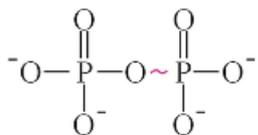
1,3-二磷酸甘油酸



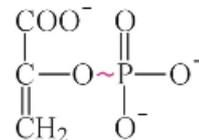
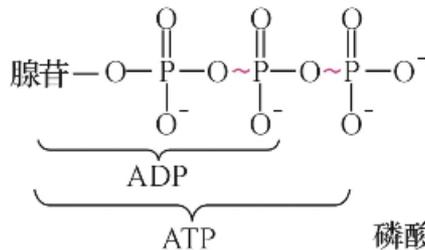
乙酰-磷酸



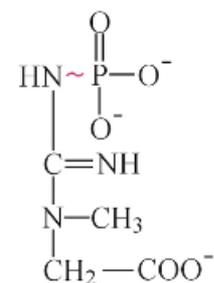
氨甲酰磷酸



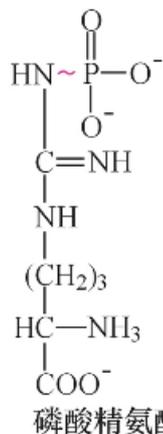
无机焦磷酸



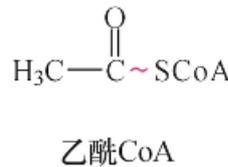
磷酸烯醇式丙酮酸



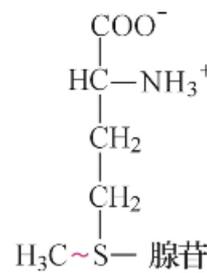
磷酸肌酸



磷酸精氨酸



乙酰CoA



S-腺苷甲硫氨酸

1、磷氧键型

(1) 酰基磷酸化合物

3-磷酸甘油酸磷酸，乙酰磷酸，氨甲酰磷酸，酰基腺苷酸，氨酰腺苷酸。

(2) 焦磷酸化合物

无机焦磷酸，ATP，ADP

(3) 烯醇式磷酸化合物

磷酸烯醇式丙酮酸。

2、氮磷键型

磷酸肌酸，磷酸精氨酸。

3、硫酯键型

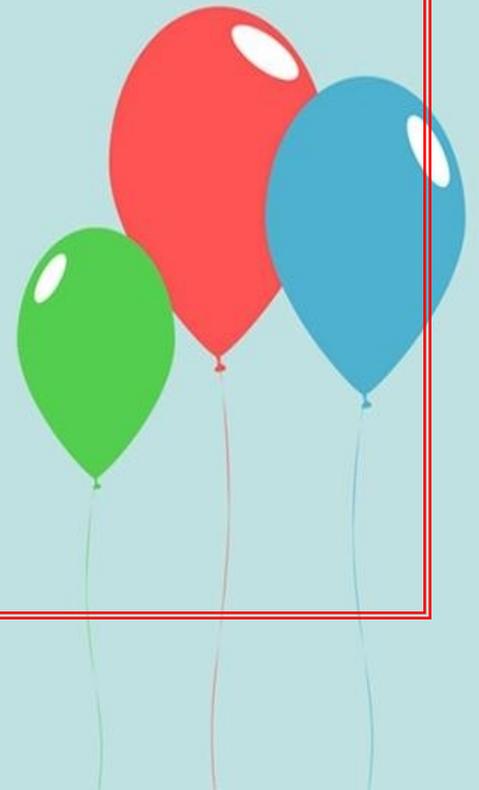
3'-磷酸腺苷-5'-磷酰硫酸，乙酰辅酶A。

4、甲硫键型

S-腺苷甲硫氨酸

4.3 呼吸链及其组成成分

- 4.3.1 呼吸链
- 4.3.2 呼吸链的组成成分
- 4.3.3 生物体内重要的呼吸链



4.3.1 呼吸链

- **概念：**一系列酶和辅酶按照一定的顺序排列在线粒体内膜上，可以将代谢物脱下的氢（ $H^+ + e$ ）逐步传递给氧生成水同时释放能量，由于此过程与细胞摄取氧的呼吸过程有关，所以这一传递链称为呼吸链。
- 呼吸链中传递氢的酶和辅酶称为递氢体；传递电子的酶和辅酶称为递电子体。
- **存在部位：**真核生物在线粒体，原核生物在细胞质膜。

一个氢原子是由一个质子 H^+ 和一个电子 e 组成的，脱去一个氢也就是失去一个质子和一个电子



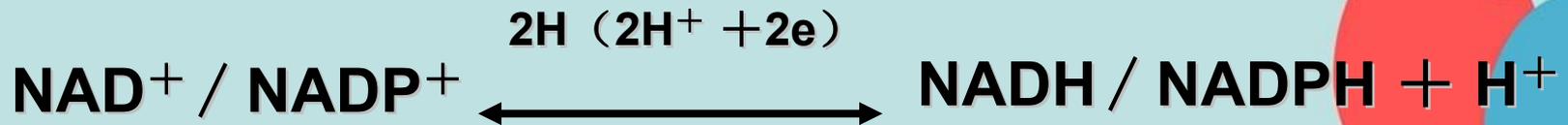
4.3.2 呼吸链的组成成分

- 呼吸链由许多个组分组成，参加呼吸链的氧化还原酶有五类：
- 烟酰胺脱氢酶类
- 黄素酶类
- 铁硫蛋白类
- 辅酶Q类
- 细胞色素类

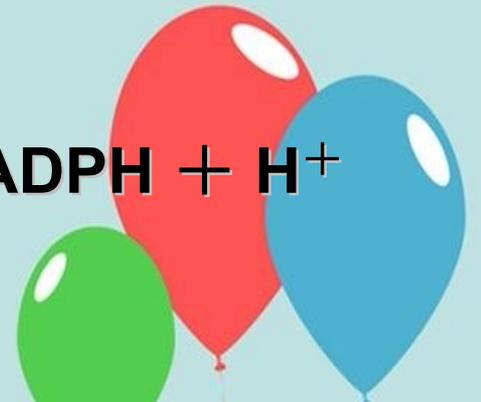
烟酰胺脱氢酶类

作用机制:

NAD⁺ (NADP⁺) 和NADH (NADPH) 相互转变

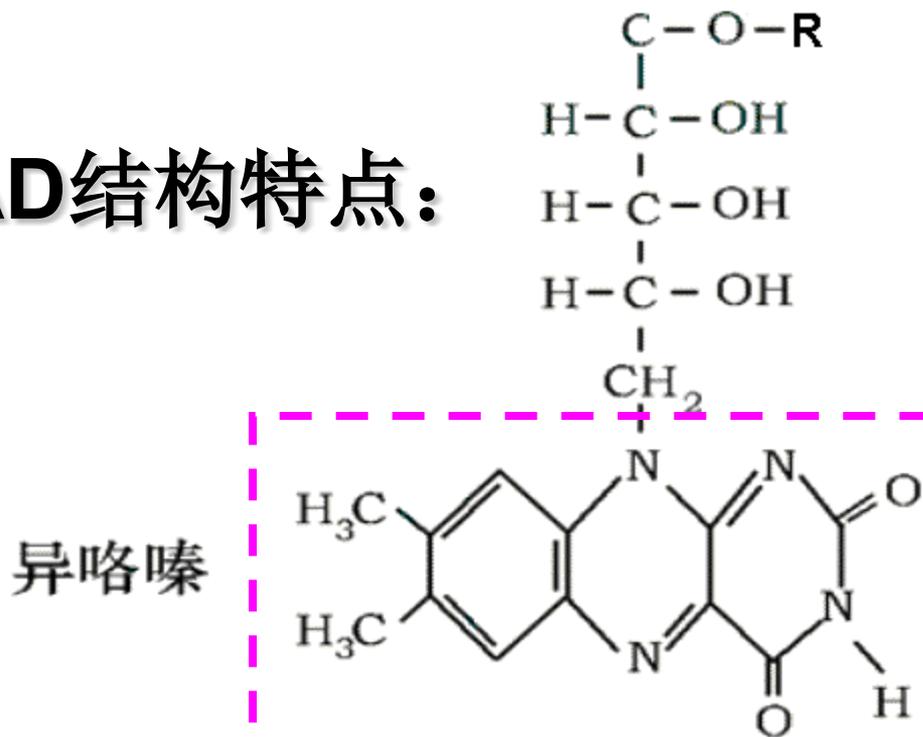


- NAD⁺和NADP⁺ 是氧化形式，可接受一个质子和2个电子，转变为还原形式的NADH和NADPH。
- 氧化还原反应时变化发生在五价氮和三价氮之间。



黄素酶类

❖ FMN/FAD结构特点:

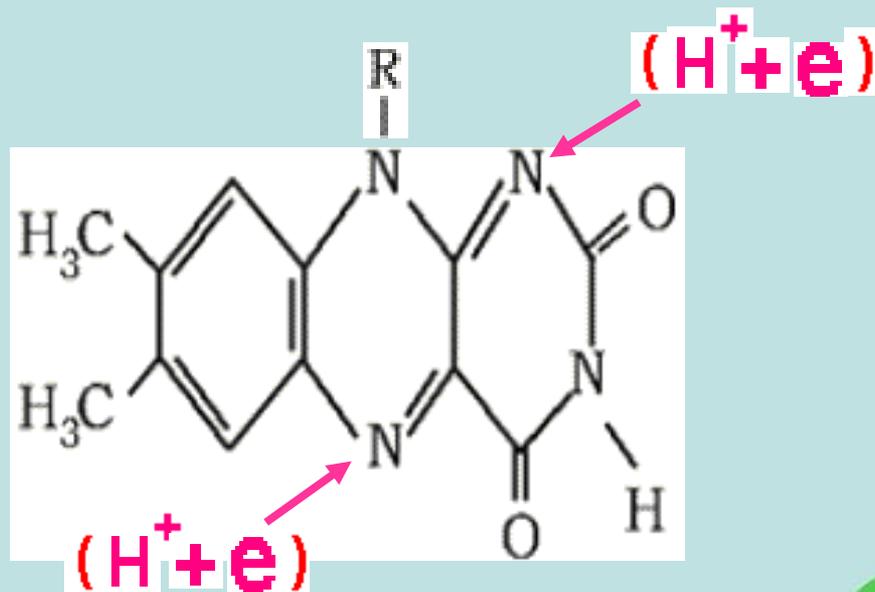


R=磷酸根: FMN; R=腺嘌呤二核苷酸: FAD

FMN结构中含核黄素, 发挥功能的部位是异咯嗪环。



❖ 异咯嗪环的作用:



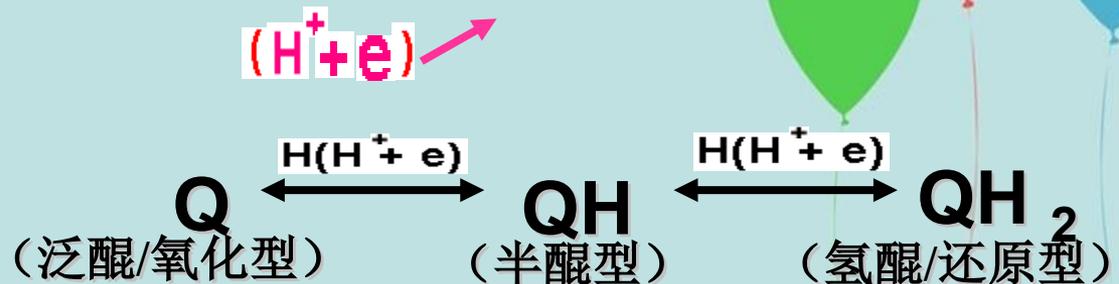
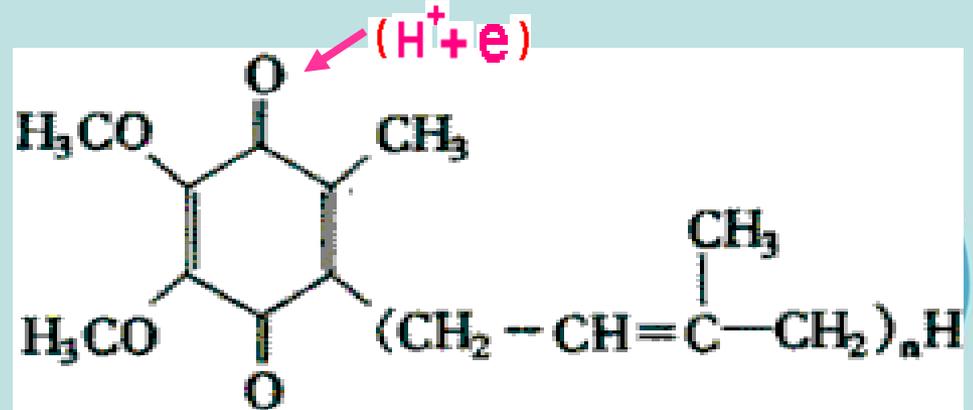
铁硫蛋白类 (iron-sulfur protein)

- 是存在于线粒体内膜上的一种与电子传递有关的铁蛋白。
- 作用机制：是借助铁的变价互变进行电子传递。

$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ， 每次只传递一个电子，所以是一种单电子传递体。

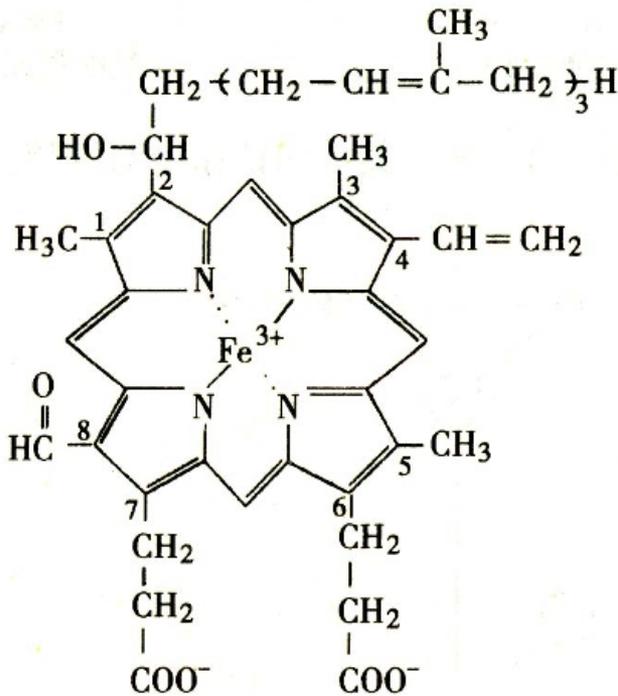
辅酶Q类

- （简写为Q）或辅酶Q（CoQ）或泛醌：它是电子传递链中唯一不与蛋白质结合的递氢体。为一种脂溶性醌类化合物。

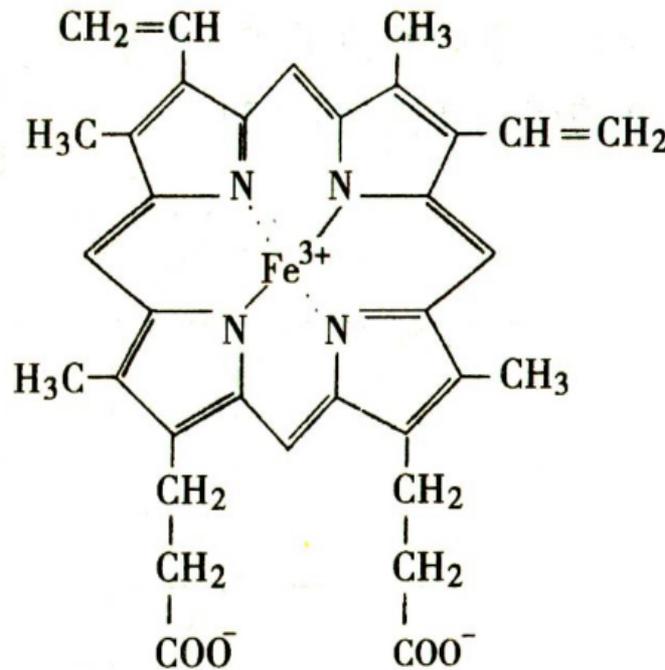


细胞色素类

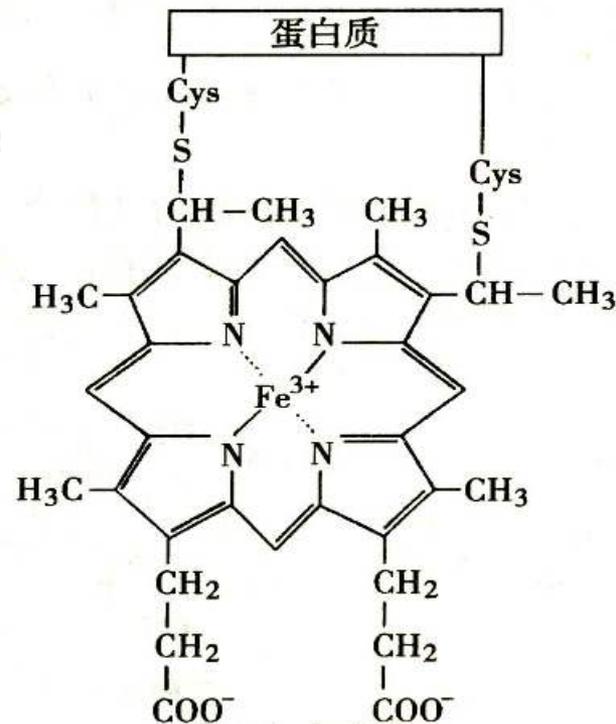
- （简写为cyt.）是广泛分布于需氧生物细胞线粒体内膜上的一类色素蛋白，其辅基为含铁卟啉衍生物。各种细胞色素的辅基结构略有不同。（图）



细胞色素a辅基

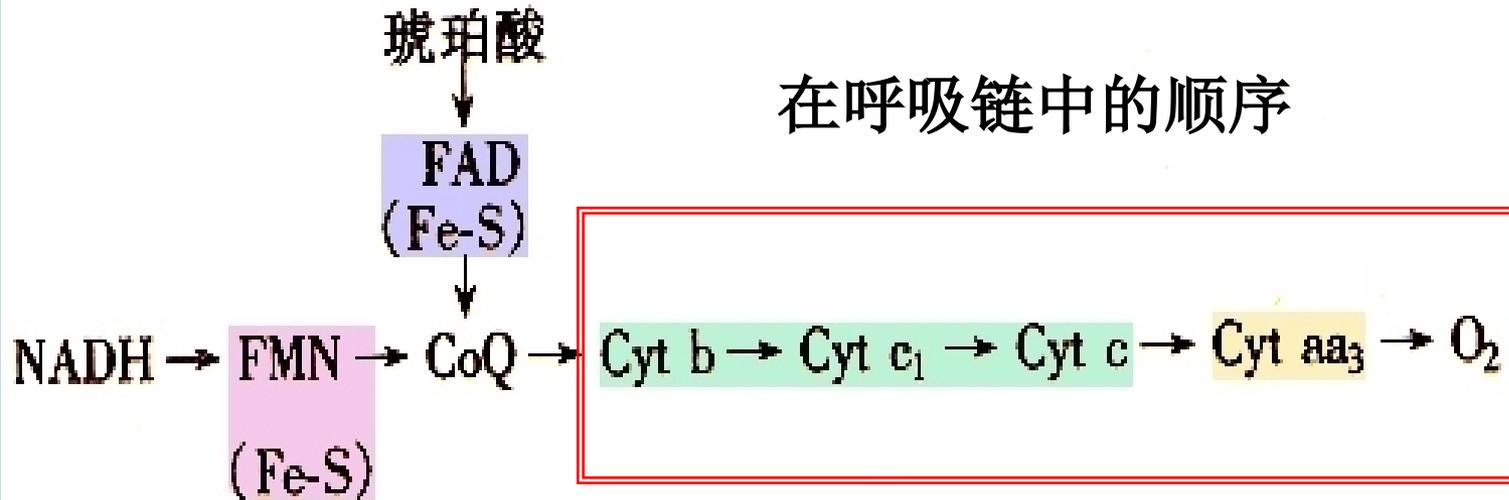


细胞色素b辅基



细胞色素c辅基

在呼吸链中的顺序



□ cyt.a和a₃组成一个复合体，合称为细胞色素氧化酶。

□ 在Cytaa₃分子中除铁卟啉外，还含有2个Cu原子，依靠其化合价的变化，把电子从a₃传到O₂。



4.3.3 生物体内重要的呼吸链

- 在具有线粒体的生物中，典型的呼吸链有两种，即NADH 呼吸链和FADH₂ 呼吸链
- 这两种呼吸链的区别：仅在于最初的受氢体不同。在NADH呼吸链中，最初的受氢体是NAD；在FADH₂呼吸链中，最初的受氢体是FAD。除此之外，其余组分基本一致。

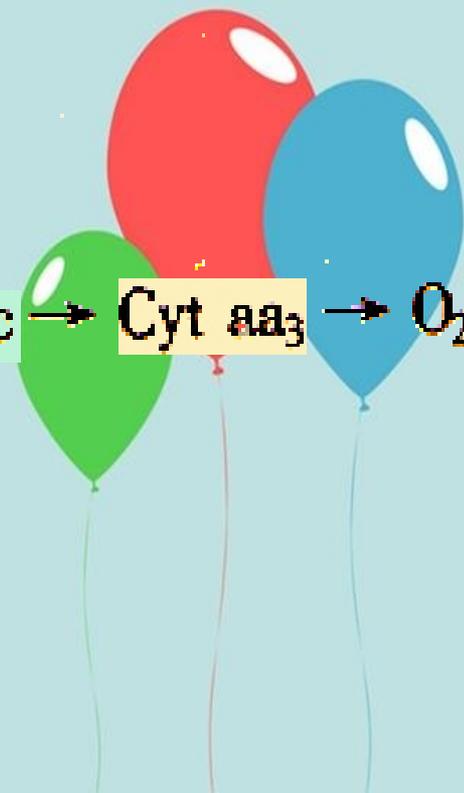
NADH氧化呼吸链

FADH₂氧化呼吸链

琥珀酸

FAD
(Fe-S)

NADH → FMN (Fe-S) → CoQ → Cyt b → Cyt c₁ → Cyt c → Cyt aa₃ → O₂



NADH 呼吸链

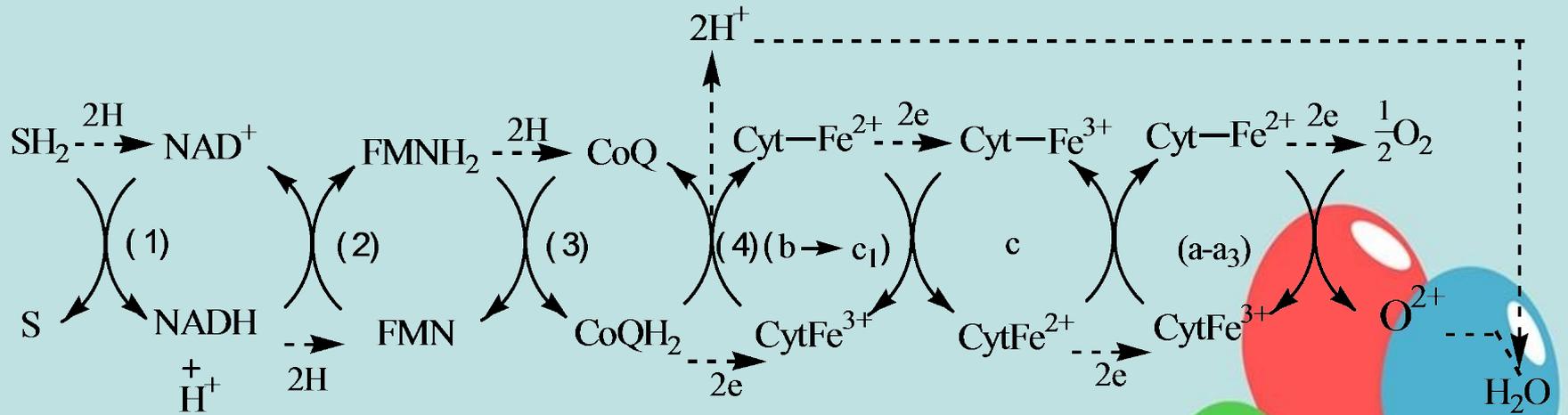
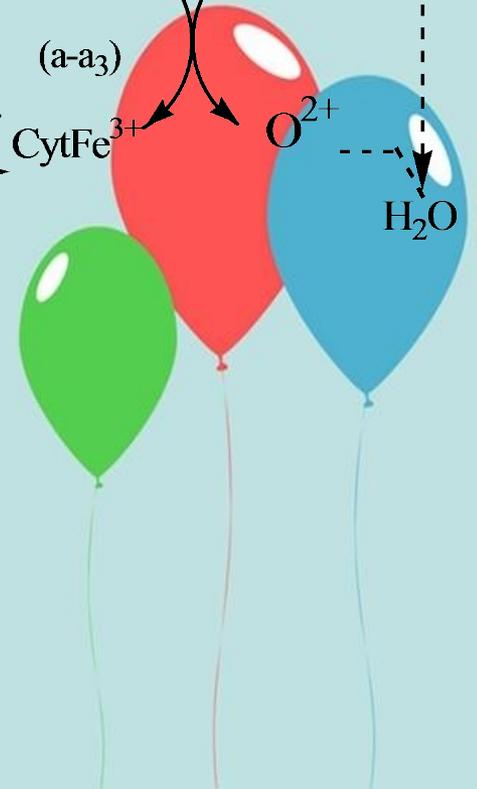


图14-3 呼吸链氧化-还原反应示意图



4.4 呼吸链的排列顺序与氧化磷酸化

- 4.4.1 呼吸链的排列顺序
- 4.4.2 呼吸链抑制剂
- 4.4.3 氧化磷酸化
- 4.4.4 氧化磷酸化作用的机理
- 4.4.5 影响氧化磷酸化的因素
- 4.4.6 线粒体的穿梭系统



4.4.1 呼吸链的排列顺序

由以下实验确定

- ① 标准氧化还原电位
- ② 拆开和重组
- ③ 特异抑制剂阻断
- ④ 吸收光谱的变化



① 标准氧化还原电位 E^{\ominus}

物质的氧还电位越低，越容易失去电子，
传给氧还电位高的物质

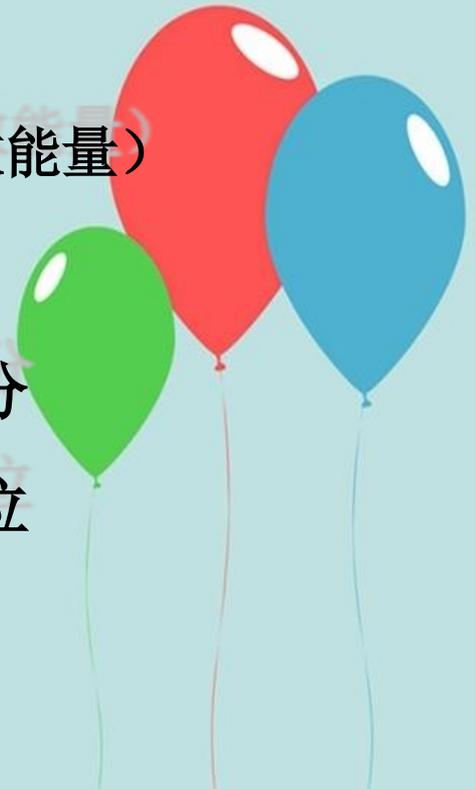


电子传递方向：

低氧还电位 → 高氧还电位（释放能量）

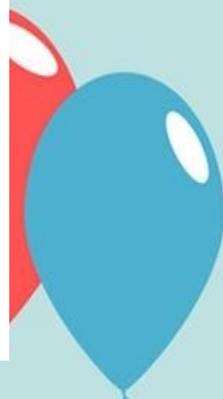


呼吸链的排列顺序：各成分
按低氧还电位 → 高氧还电位



呼吸链中各种氧化还原对的标准氧化还原电位

氧化还原对	E° (V)
NAD⁺/NADH+H⁺	-0.32
FMN/ FMNH₂	-0.30
FAD/ FADH₂	-0.06
Cyt b Fe³⁺/Fe²⁺	0.04 (或0.10)
Q₁₀/Q₁₀H₂	0.07
Cyt c₁ Fe³⁺/ Fe²⁺	0.22
Cyt c Fe³⁺/Fe²⁺	0.25
Cyt a Fe³⁺ / Fe²⁺	0.29
Cyt a₃ Fe³⁺ / Fe²⁺	0.55
1/2 O₂/ H₂O	0.82



- 在分离呼吸链各成分时，从线粒体中分离到一些传递体复合物，这些复合物在传递功能上都是按顺序连在一起，为四种脂溶性的复合体，称为呼吸链复合体。

人线粒体呼吸链复合体

复合体	酶名称	多肽链数	辅基
复合体 I	NADH-泛醌还原酶	39	FMN, Fe-S
复合体 II	琥珀酸-泛醌还原酶	4	FAD, Fe-S
复合体 III	泛醌-细胞色素C还原酶	10	铁卟啉, Fe-S
复合体 IV	细胞色素c氧化酶	13	铁卟啉, Cu

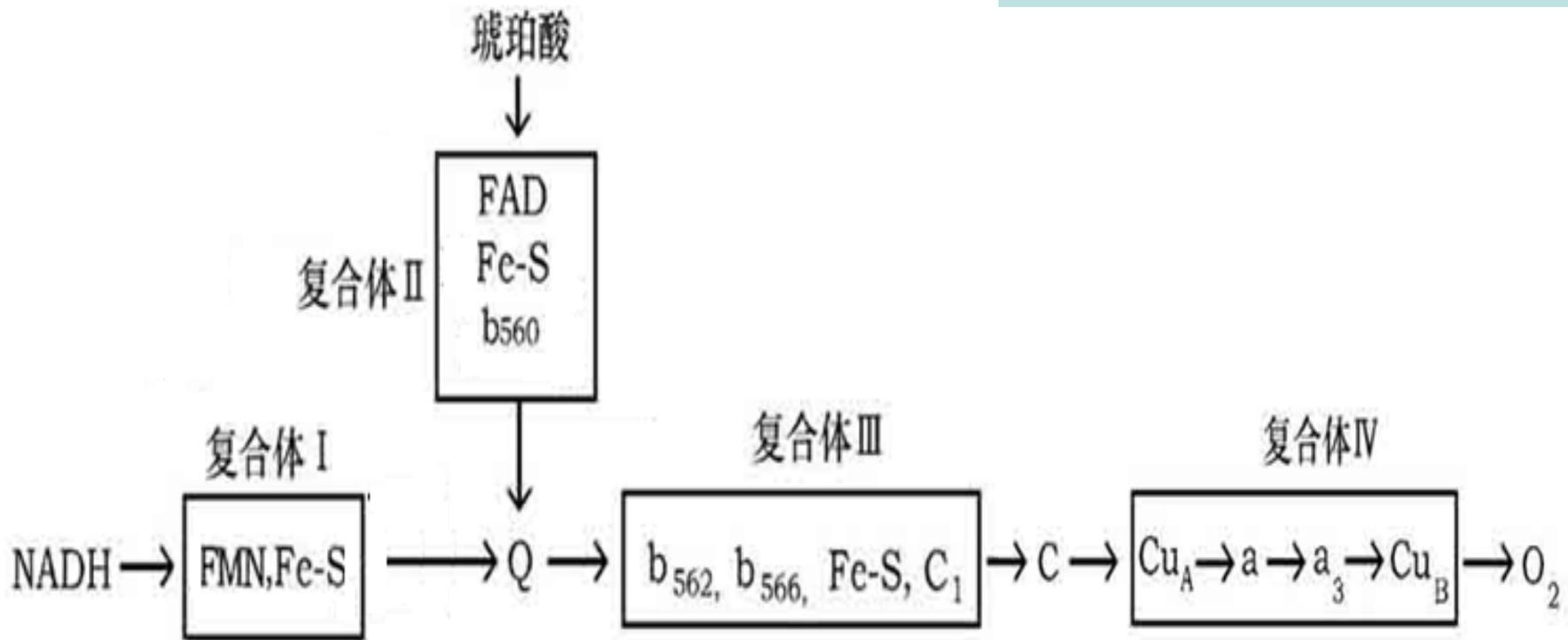
四个蛋白复合体：复合体I ~ IV

两个可灵活移动的成分：泛醌（Q）和 细胞色素C

* 泛醌 和 Cyt c 均不包含在上述四种复合体中。

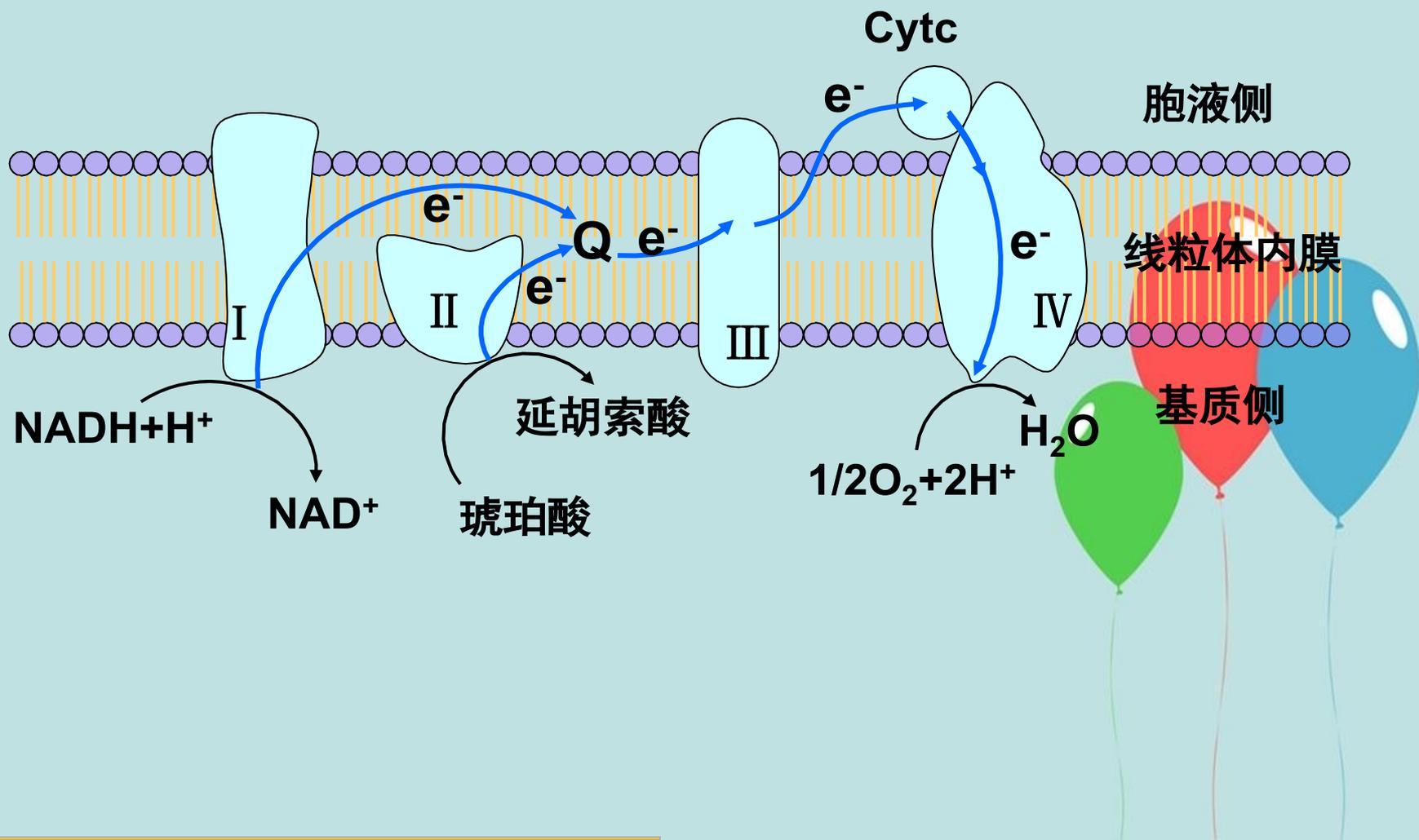


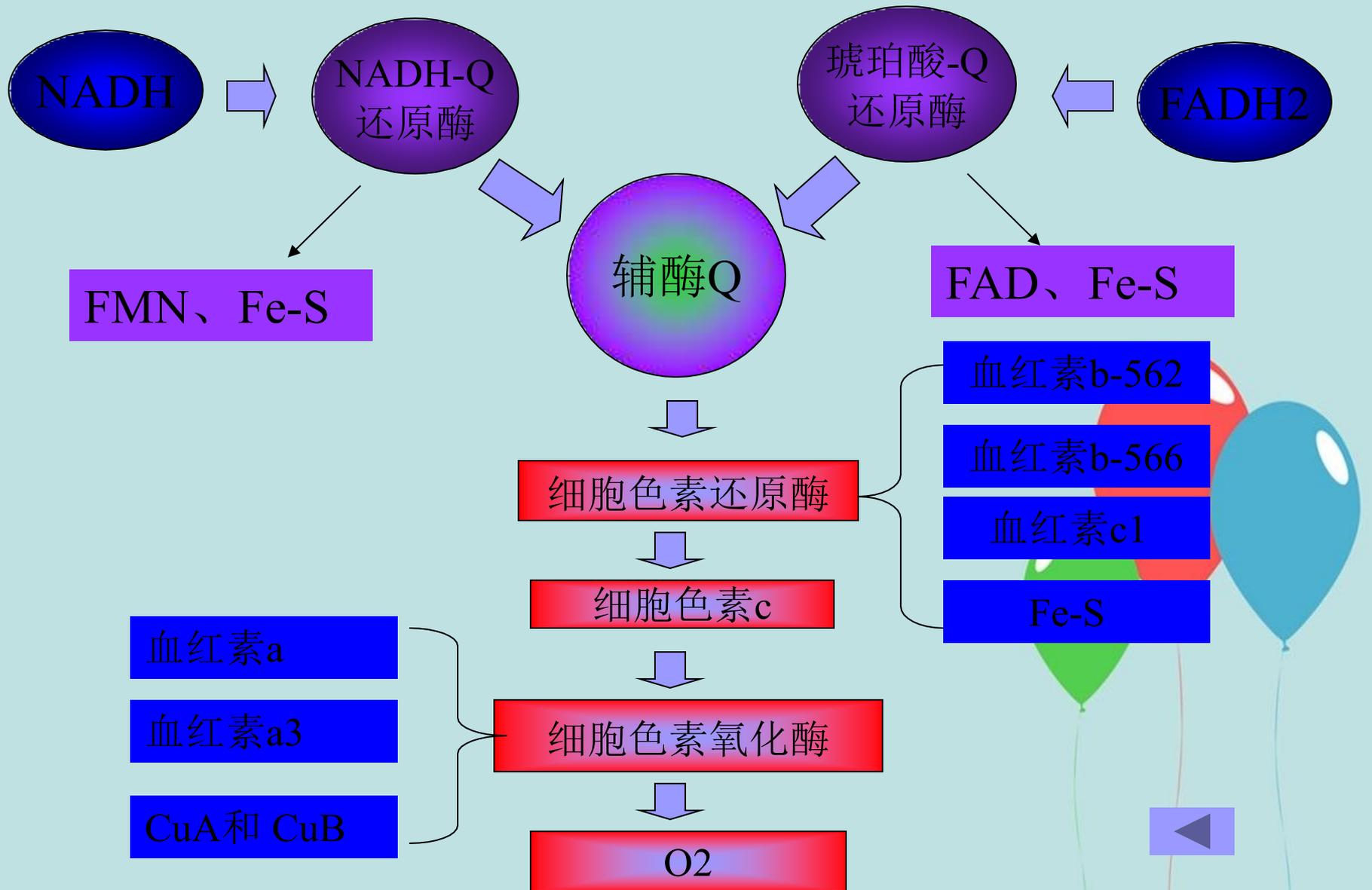
- (1) 复合体 I：**NADH—泛醌还原酶**：该复合体将电子从**NADH**经**FMN**及铁硫蛋白传给泛醌。
- (2) 复合体 II：**琥珀酸—泛醌还原酶**：该复合体将电子从琥珀酸经 **FAD**及铁硫蛋白传递给泛醌。
- (3) 复合体 III：**泛醌—细胞色素C还原酶**：该复合体将电子从泛醌经**Cyt b**、**Cyt c1**传给**Cyt c**。
- (4) 复合体 IV：**细胞色素C氧化酶**：该复合体将电子从**Cyt c**经**Cyt aa3**传递给氧。



- 四种复合体中，I、III、IV及CoQ、Cyt_c组成NADH呼吸链，II、III、IV及CoQ、Cyt_c组成FADH₂呼吸链。

呼吸链各复合体在线粒体内膜中的位置





以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/488032000036006117>