

# Chapter 6

## 生物氧化

## Biological Oxidation

生化与分子生物学教研室

蚌埠医学院

# Major Object

**[教学时数]** 3学时

**[掌握内容]:** 生物氧化的概念及特点。呼吸链的定义，组成呼吸链的复合体，呼吸链组成成分的作用及排列顺序，人体重要的两条呼吸链。氧化磷酸化的概念，氧化磷酸化的偶联部位，ATP合酶结构和功能。ATP与其他高能化合物，能量与磷酸基的转移。胞液中NADH的氧化。

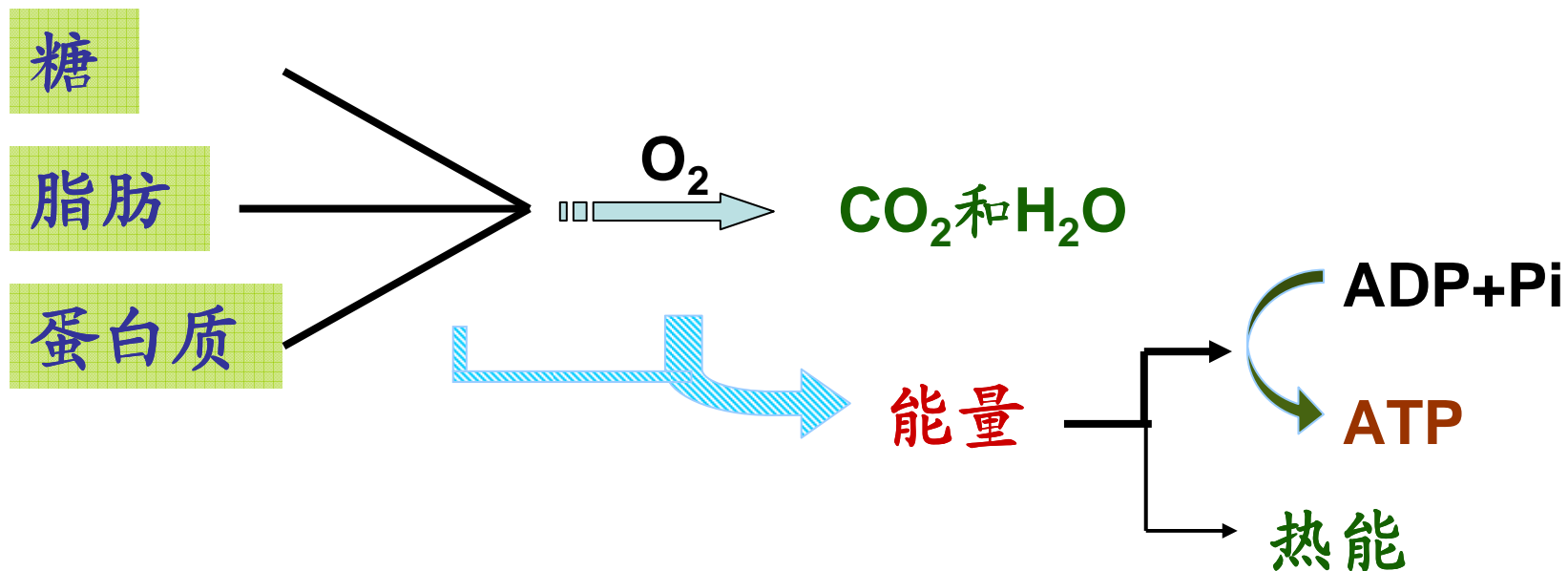
**[熟悉内容]:** 不需氧脱氢酶、需氧脱氢酶和氧化酶。

**[了解内容]:** 影响氧化磷酸化的因素。加单氧酶，过氧化物酶体中的氧化酶类，超氧化物歧化酶，加双氧酶。

**[自学内容]:** 化学渗透假说，线粒体内膜的主要转运载体。

# ➤ 生物氧化的定义

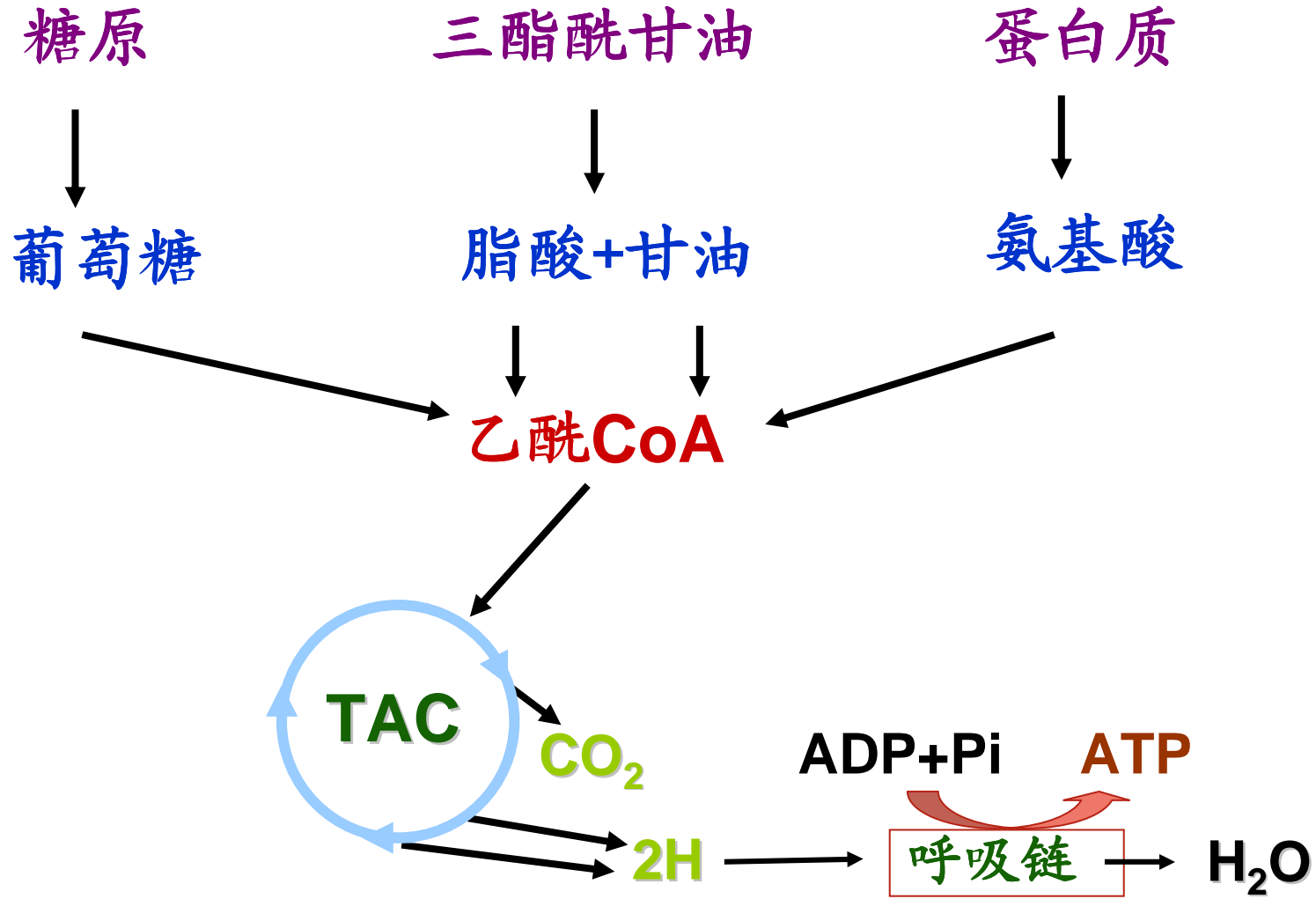
物质在生物体内进行氧化称生物氧化，主要指糖、脂肪、蛋白质等在体内分解时逐步释放能量，最终生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的过程。



# ➤ 生物氧化的特点

1. 反应温和：37°C、pH接近中性
2. 需酶催化
3. 逐步氧化,逐步放能,可以调节；释放能量的  
40~55%以高能键储存
4. 生物氧化以脱氢方式为主
5. H<sub>2</sub>O的生成:代谢物脱下的氢与结合产生  
CO<sub>2</sub>来源: 有机酸脱羧产生

# \* 生物氧化的一般过程



# 第一节 生成ATP的氧化系统

- 呼吸链
- 氧化磷酸化
- 影响氧化磷酸化的因素
- ATP
- 通过线粒体内膜的物质转运

# 一、呼吸链(respiratory chain)

## - 电子传递链(electron transfer chain)

(一) 定义：线粒体内膜上存在着按一定顺序排列的多种酶和辅酶组成的反应体系。代谢物脱下的氢经这一体系传递，最终与氧结合生成水。由于此过程与细胞呼吸有关，所以称为呼吸链。又称电子传递链。

呼吸链中传递氢的酶或辅酶称为递氢体,传递电子的酶或辅酶称为电子传递体,因此呼吸链由递氢体和电子传递体组成。

## (二) 呼吸链的组成

### 1. 呼吸链中的复合体:

用胆酸、脱氧胆酸处理线粒体内膜，可分离得四种复合体(complex)，具传递电子功能。

复合体 I: **NADH-泛醌还原酶** (内膜)

复合体 II: **琥珀酸-泛醌还原酶** (内膜的内侧)

复合体 III: **泛醌-CytC还原酶** (内膜)

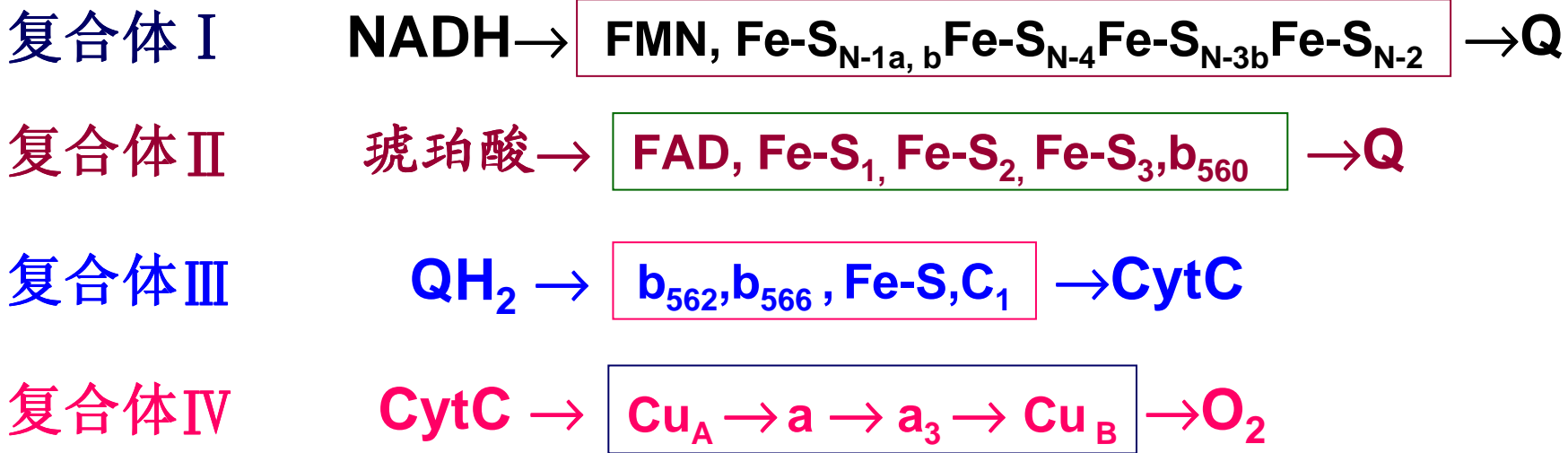
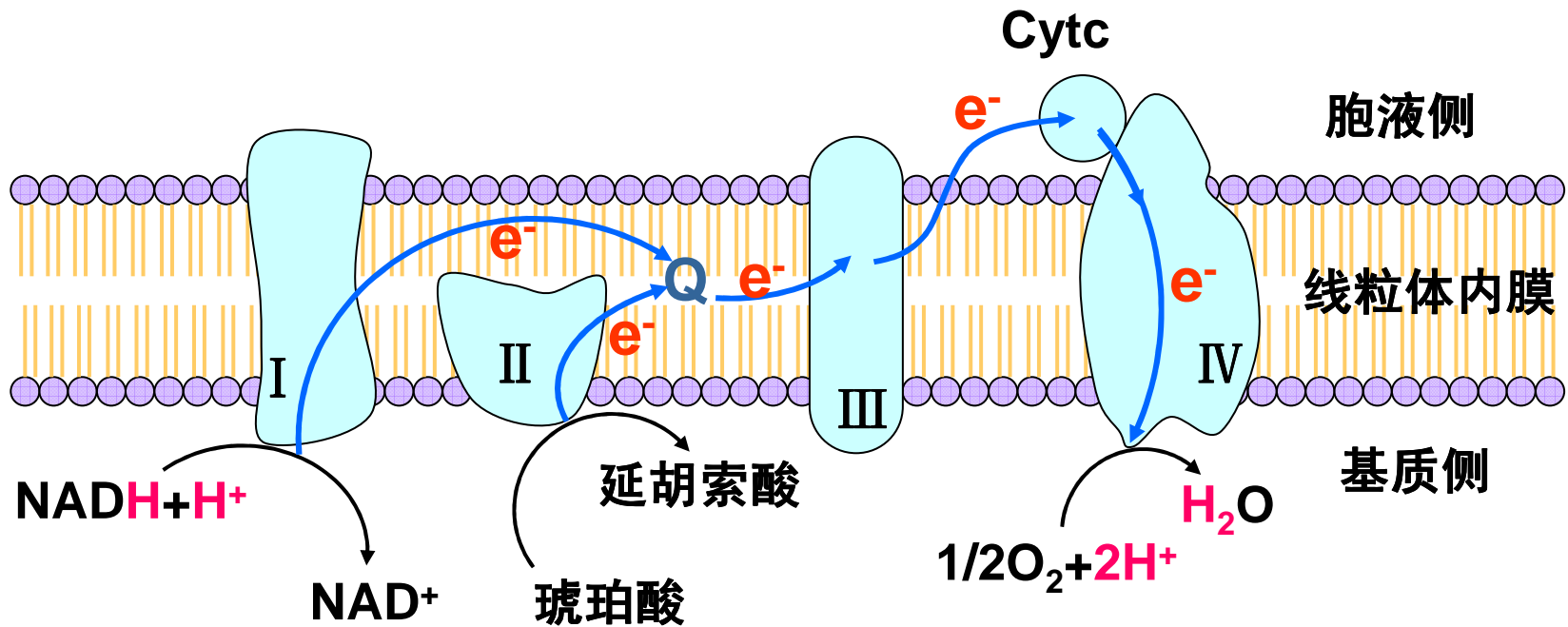
复合体 IV: **CytC氧化酶** (内膜)

**泛醌**和**Cytc**不存在于复合体中，它们是可移动电子传递体。



# 四种复合体的组成和作用

复合体	辅基	作用
复合体 I	FMN、Fe-S	将电子从NADH传递给泛醌
复合体 II	FAD、Fe-S、Cytb <sub>560</sub>	将电子从琥珀酸传递给泛醌
复合体 III	Cytb <sub>562</sub> 、Cytb <sub>566</sub> Cytc <sub>1</sub> 、Fe-S	将电子从泛醌传递给Cytc
复合体 IV	Cyta、Cyta <sub>3</sub> 、2Cu <sup>2+</sup>	将电子从Cytc传递给O <sub>2</sub>



## 2.呼吸链的组成成份及作用:

### (1) 烟酰胺(尼克酰胺)核苷酸类

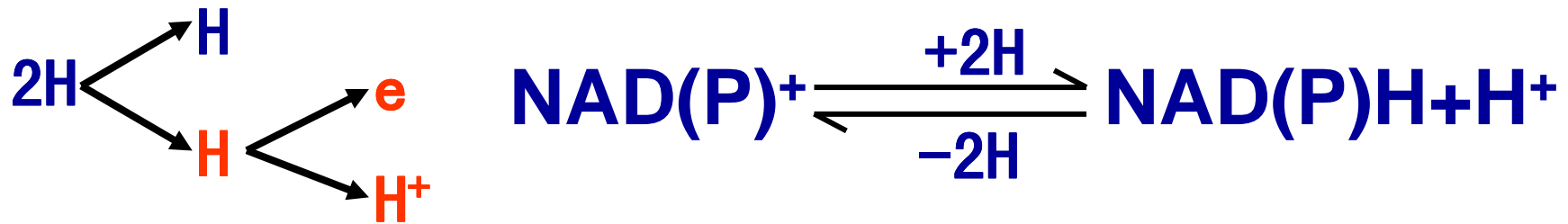
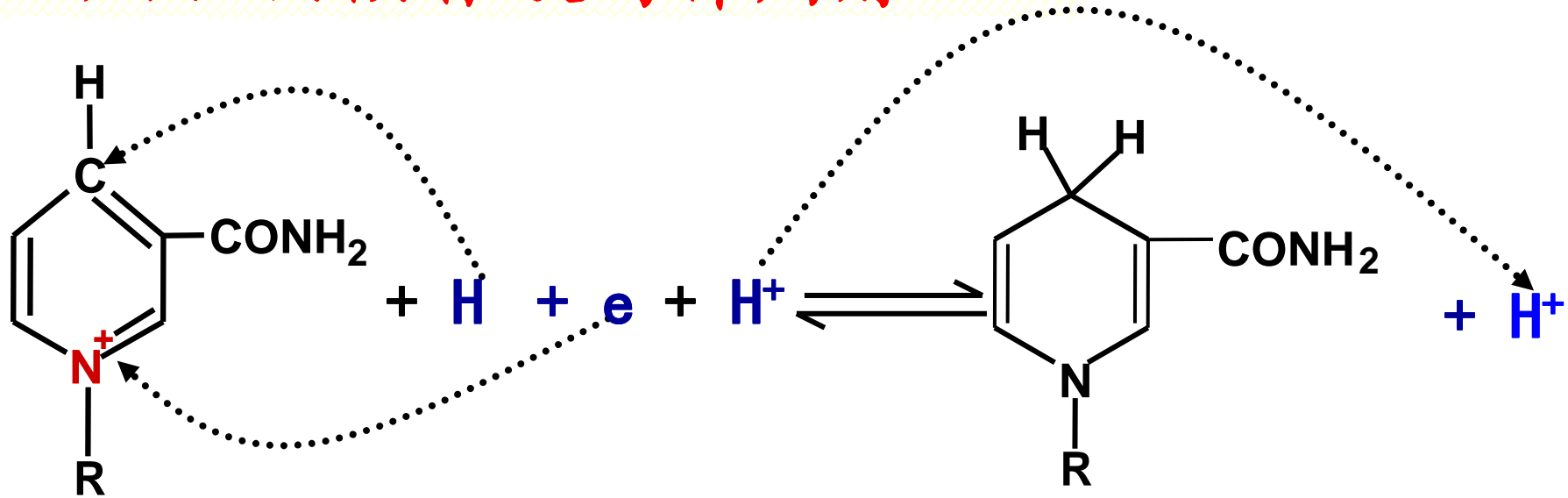
**NAD<sup>+</sup>(NADP<sup>+</sup>) 简称CoI( CoII)**

功能基团: **烟酰胺** 可逆性地加氢脱氢

大多数脱氢酶以**NAD<sup>+</sup>**为辅酶

少数脱氢酶以**NADP<sup>+</sup>**为辅酶

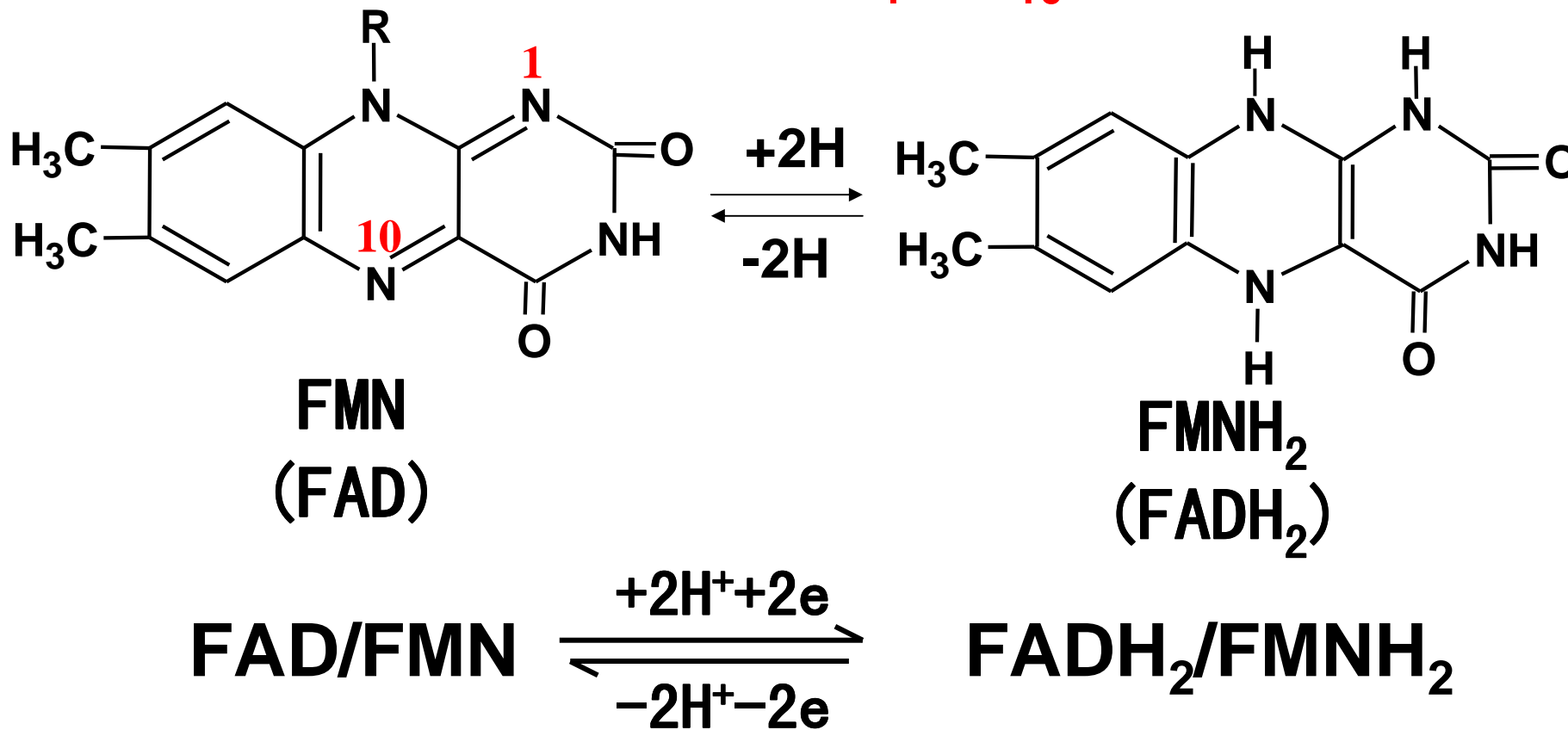
# 烟酰胺核苷酸的作用原理



作用：传递氢和电子， $\text{NAD}^+$  ( $\text{NADP}^+$ ) 可接受1个电子和1个氢原子。

## (2) 黄素辅基 FMN和FAD

功能基团：异咯嗪 ( $N_1$ 和 $N_{10}$ )

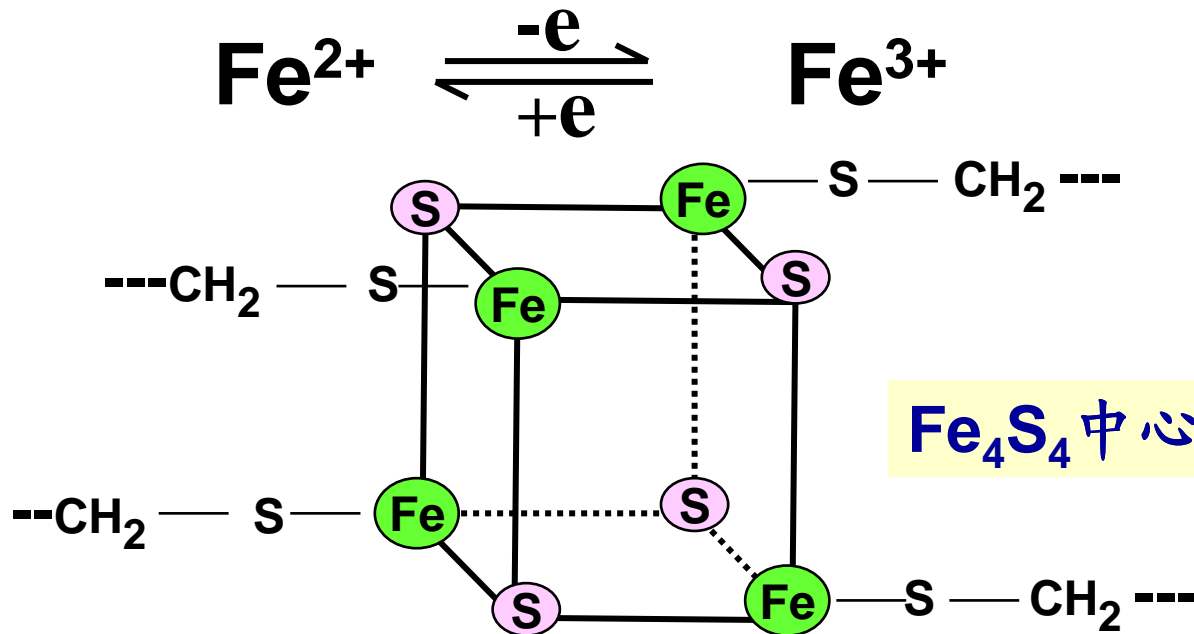


作用：递氢体，传递两个氢原子（两个氢质子和两个电子）

### (3) 铁硫蛋白 (Iron-sulfur protein)

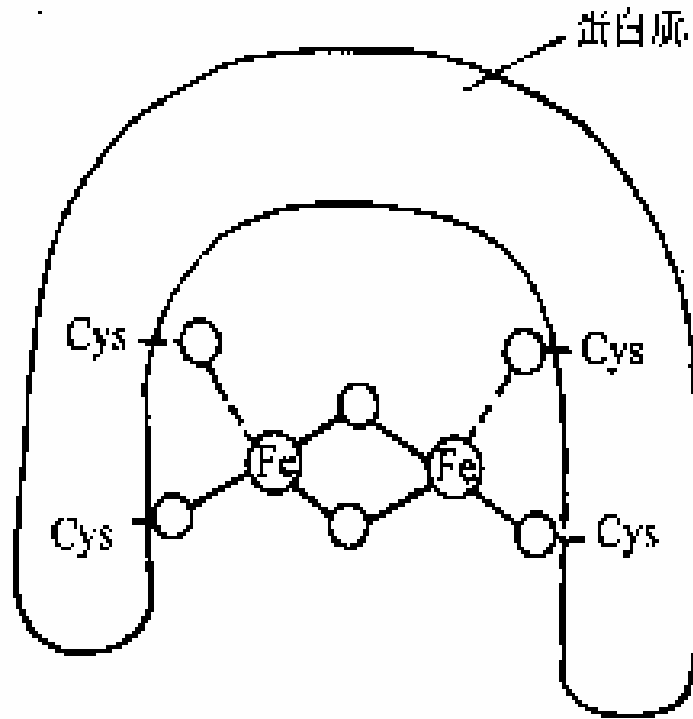
铁硫蛋白=铁硫中心 ( Fe-S、铁硫簇 )+铁氧还蛋白  
铁硫簇含有等量的铁原子和硫原子, 存在形式:  $\text{Fe}_4\text{S}_4$   
(也有 $\text{Fe}_2\text{S}_2$ )

铁硫蛋白常与黄酶、细胞色素结合在一起, 以复合物形式存在:

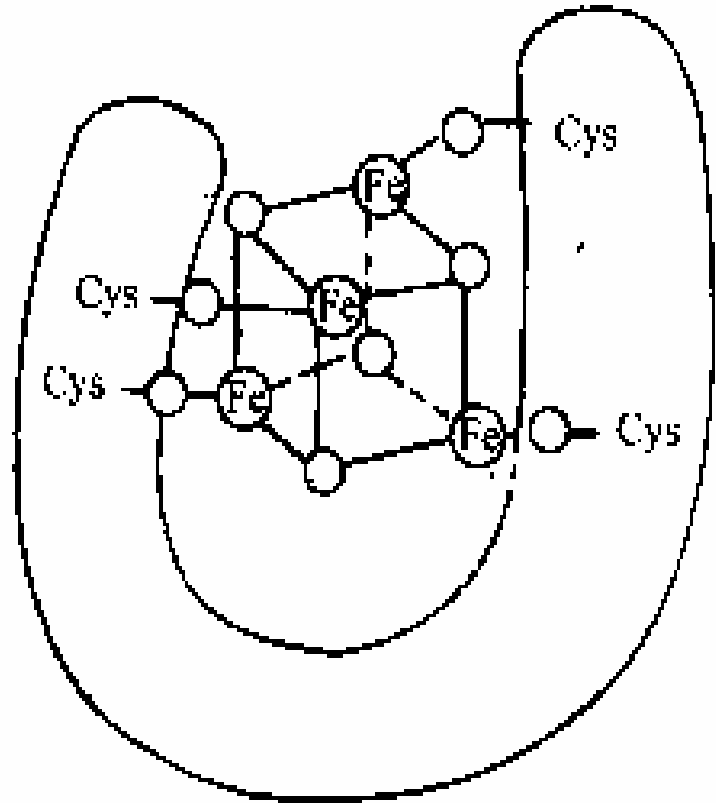
$$\left[ \begin{array}{c} \text{FMN} \\ (\text{Fe-S}) \end{array} \right] \quad \left[ \begin{array}{c} \text{FAD} \\ (\text{Fe-S}) \end{array} \right]$$


该 PPT 文件由 Smart PPT Creator 所创建! 未经授权, 未经许可, 不得复制或传播。  
若要去除水印, 请访问 [www.investintech.com](http://www.investintech.com)

# 铁硫蛋白的结构



(a)  $\text{Fe}_2\text{-S}_2$

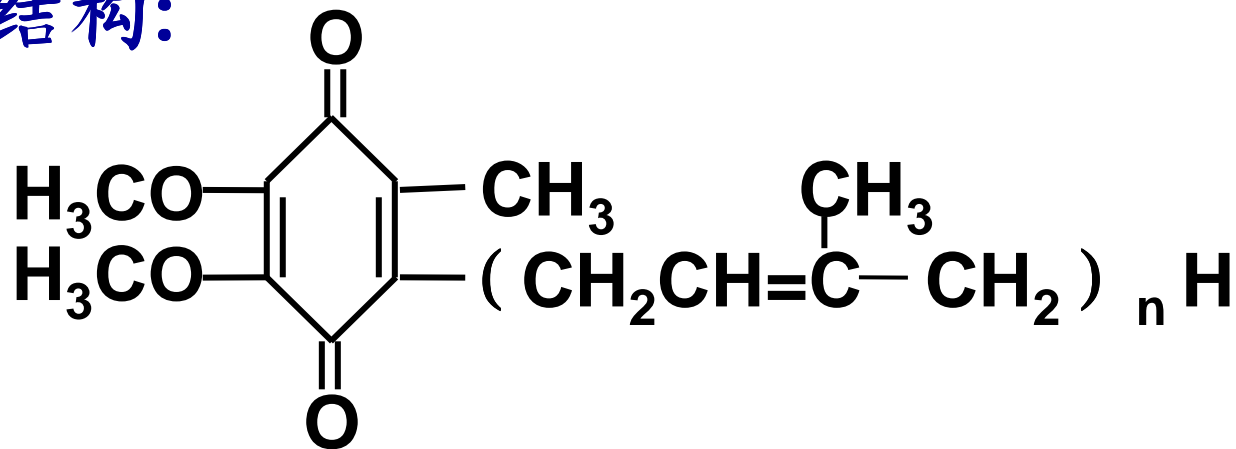


(b)  $\text{Fe}_4\text{-S}_4$

作用：单电子传递体，传递 $e \rightarrow$  泛醌

## (4) 泛醌 (ubiquinone, Q) 也称为CoQ

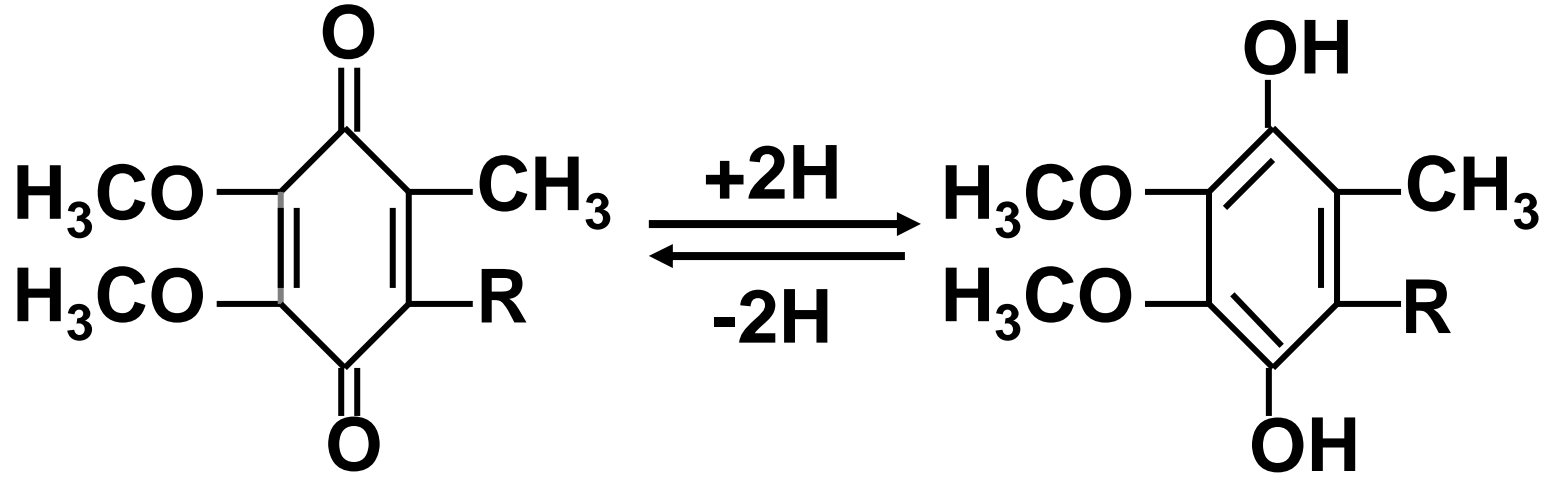
泛醌的结构:



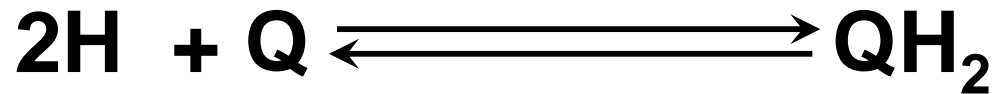
泛醌的侧链为异戊二烯聚合物，哺乳类有10个，以CoQ<sub>10</sub>表示。脂溶性，在膜中可流动。不固定于复合体，呈游离状态。



# 作用原理:



醌式  $\longleftrightarrow$  半醌式  $\longleftrightarrow$  醇式



作用: 递氢体, 可传递两个氢质子和两个电子。

## (5) 细胞色素 (Cytochrome, Cyt)

### ① Cyt的本质

细胞色素是一类辅基为铁卟啉的色蛋白

细胞色素 = 酶蛋白 + 铁卟啉

### ② Cyt的分类

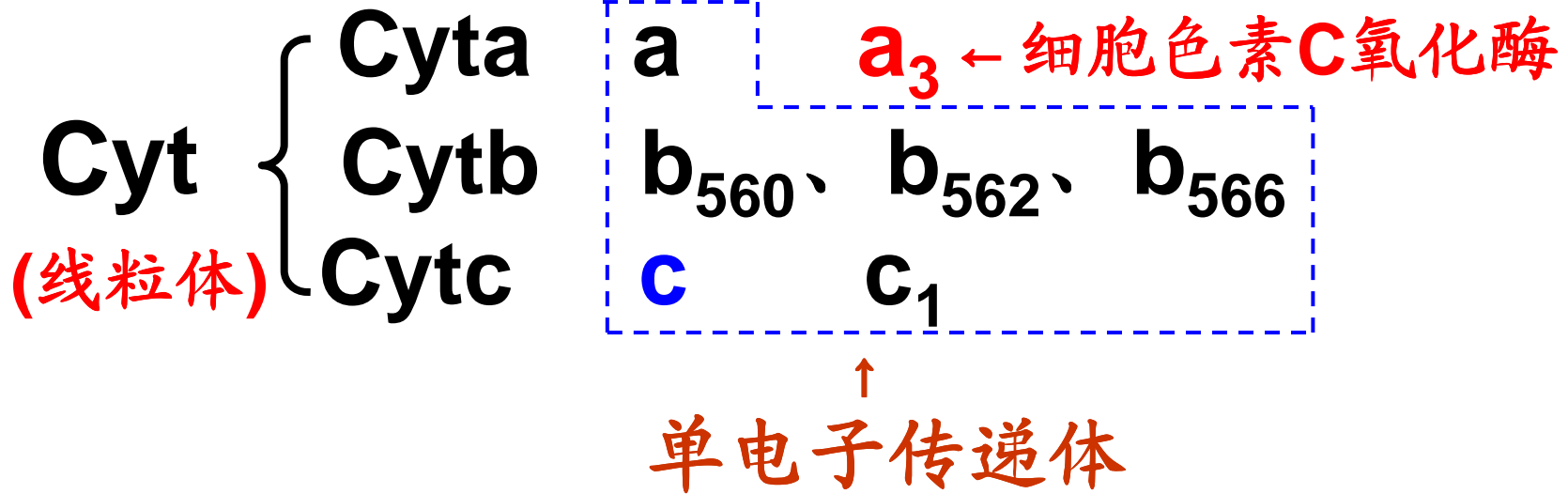
细胞色素 (30多种)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{a组: } \mathbf{a}、\mathbf{a}_1、\mathbf{a}_2、\mathbf{a}_3 \dots \\ \text{b组: } \mathbf{b}、\mathbf{b}_{1\sim7}、\mathbf{P}_{450} \dots \\ \text{c组: } \mathbf{c}、\mathbf{c}_1、\mathbf{c}_2、\mathbf{c}_3 \dots \end{array} \right.$

各种细胞色素的主要差别在于铁卟啉辅基的侧链以及铁卟啉与蛋白质部分的连接方式。

### ③ Cyt的存在部位

线粒体 ( a、a<sub>3</sub>、b、c、c<sub>1</sub> )

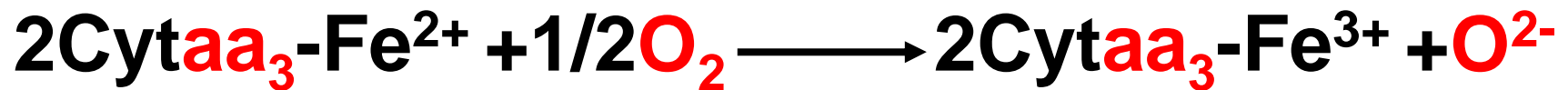
微粒体 ( b<sub>5</sub>、P<sub>450</sub> )



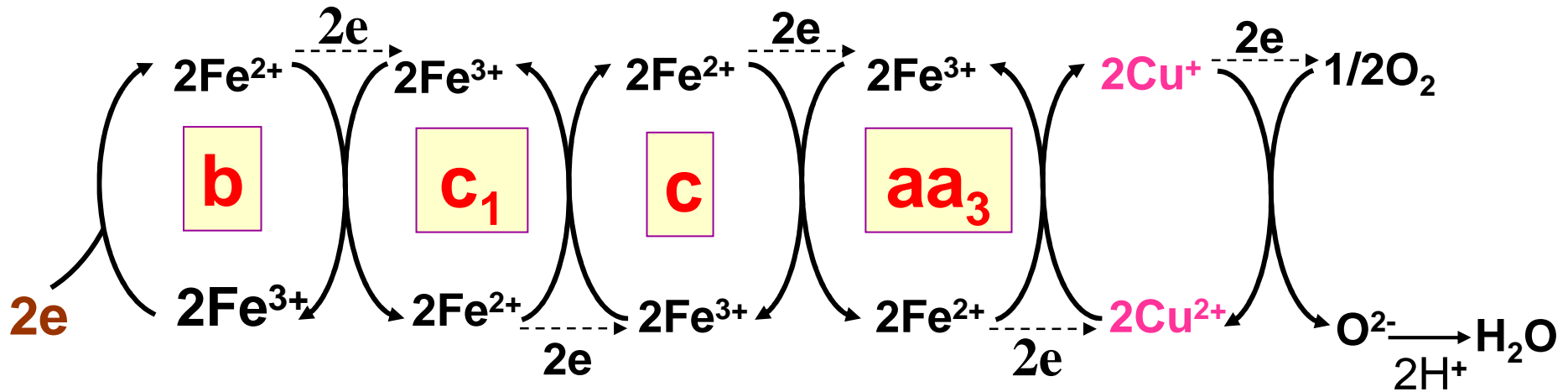
**Cyta<sub>3</sub>** { 辅基是血红素A，并含铜离子  
称为细胞色素C氧化酶，可记为 **Cytaa<sub>3</sub>**  
直接将e传递给O<sub>2</sub>  
氰化物、CO、H<sub>2</sub>S、N<sub>3</sub><sup>-</sup>可抑制该酶活性

**Cytc** 水溶性，游离存在

#### ④ 作用：单电子传递体



呼吸链中Cyt传递电子顺序是:



# 呼吸链的组分及其作用小结

(一) 尼克酰胺核苷酸类

递氢体

$\text{NAD}^+$ 、 $\text{NADP}^+$

(二) 黄素辅基

递氢体

$\text{FMN}$ 、 $\text{FAD}$

(三) 铁硫蛋白

单电子传递体

(四) 泛醌 (辅酶Q)

递氢体

(五) 细胞色素

单电子传递体

呼吸链中  $\text{cyta}_3$  可将电子传递给  $\text{O}_2$ , 其余则不行

## (三) 呼吸链成分的排列顺序

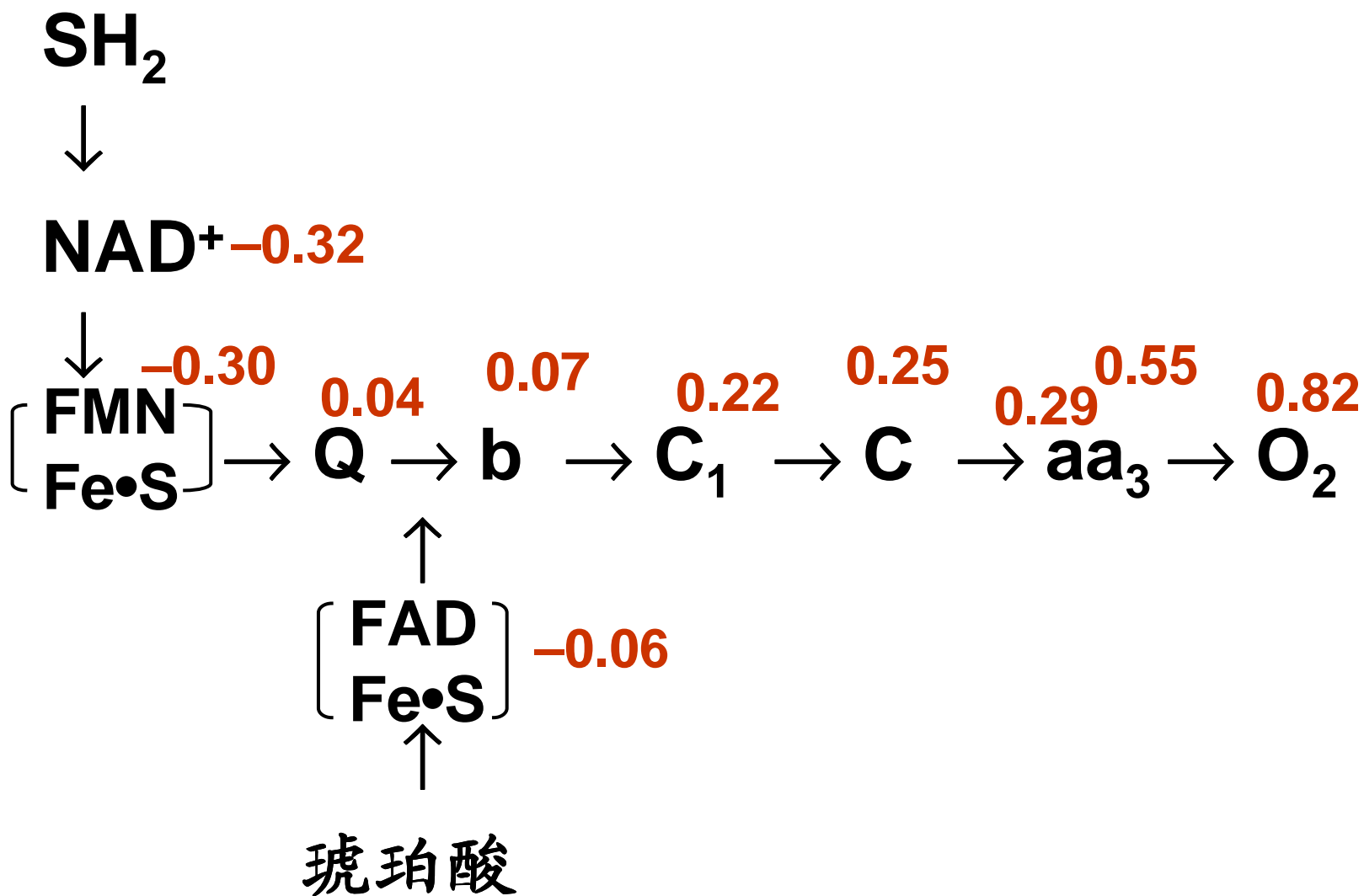
### 1. 排列顺序确定的根据

(1) 标准氧化还原电位      低       $\longrightarrow$       高

(2) 在体外将呼吸链拆开和重组，鉴定四种复合体的组成与排列。

(3) 用抑制剂阻断呼吸链方法确定排列顺序  
抑制剂阻断部位以前为还原态，后为氧化态。

(4) 根据吸收光谱判定





## 2. 两条重要的呼吸链

### (1) NADH氧化呼吸链:

由复合体 I, III, IV 构成

$\text{NADH} \rightarrow \text{复合体 I} \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{复合体 III} \rightarrow \text{Cyt c} \rightarrow \text{复合体 IV} \rightarrow \text{O}_2$

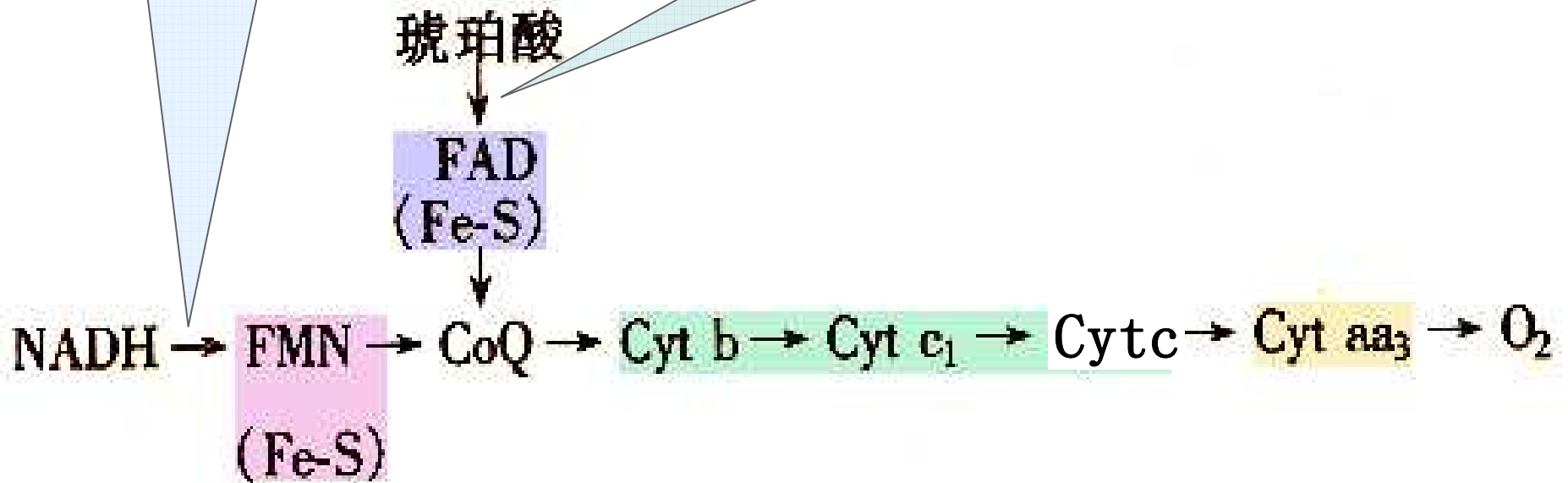
### (2) 琥珀酸氧化呼吸链 (FADH<sub>2</sub>氧化呼吸链):

由复合体 II, III, IV 构成

$\text{琥珀酸} \rightarrow \text{复合体 II} \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{复合体 III} \rightarrow \text{Cyt c} \rightarrow \text{复合体 IV} \rightarrow \text{O}_2$

NADH氧化呼吸链

FADH<sub>2</sub>氧化呼吸链



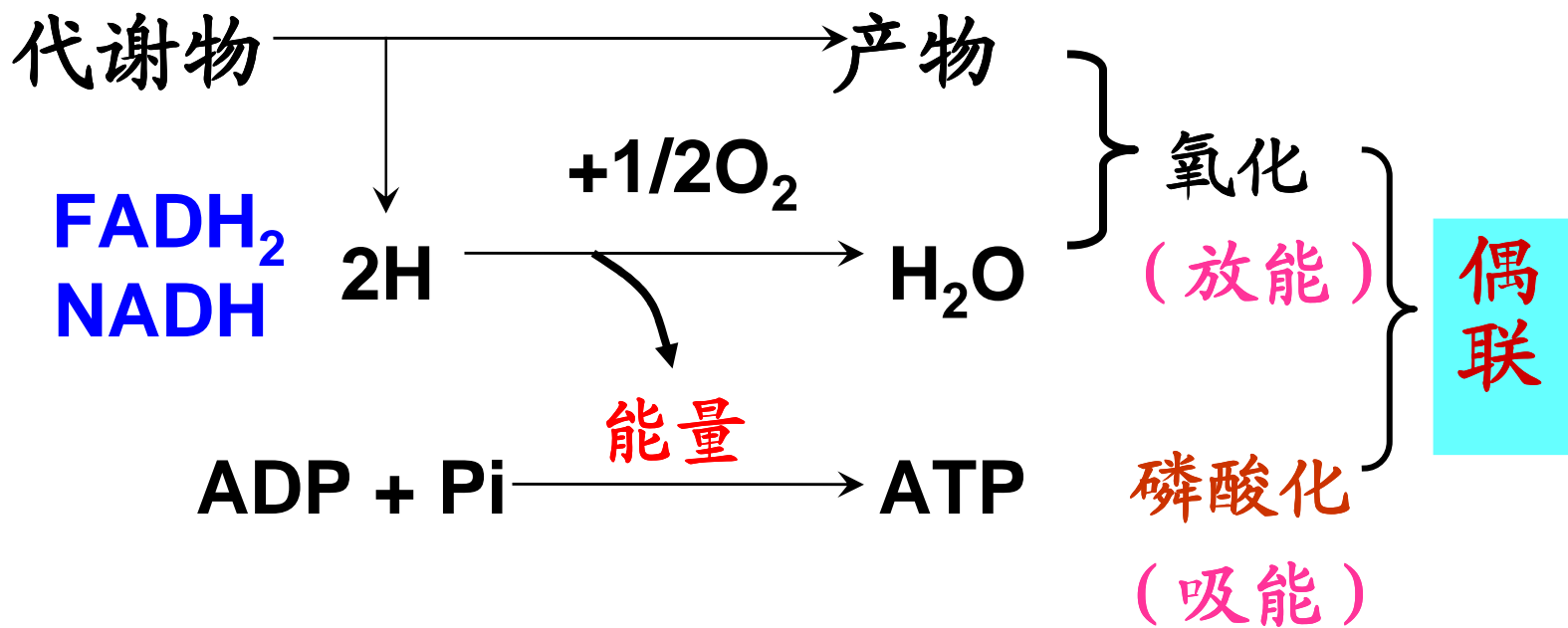
**总结：** 两条呼吸链组成不同  
泛醌是两条呼吸链的汇合点  
偶联部位不同  
产生ATP的数量不同

## 二、氧化磷酸化 (oxidative phosphorylation)

ATP的生成方式 { 底物水平磷酸化  
氧化磷酸化 (最主要)

### (一) 氧化磷酸化定义

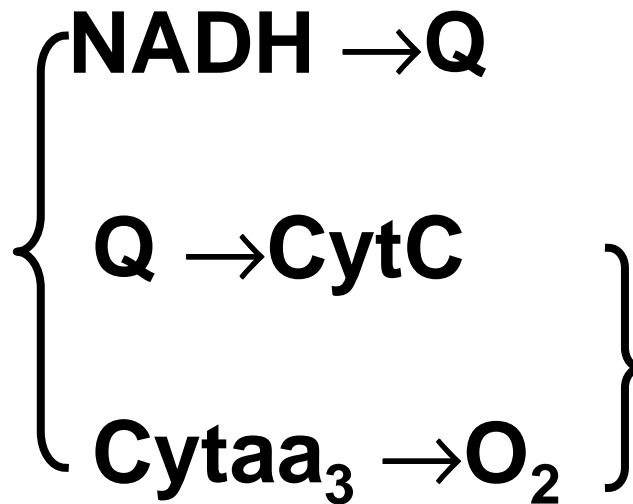
代谢物脱下的氢经呼吸链传递给氧生成水的同时，释放能量，此能量在ATP合酶催化下，使ADP磷酸化为ATP。这种物质的氧化和ADP磷酸化相偶联的过程称为氧化磷酸化。



在线粒体上二者被偶联，故称之为氧化磷酸化

## (二) 氧化磷酸化偶联部位 (ATP的生成部位)

**NADH氧化呼吸链 (生成3个ATP)**



**琥珀酸氧化呼吸链 (生成2个ATP)**

# 氧化磷酸化偶联部位的确立:

## 1.P/O 比值

**定义:** 物质氧化时, 每消耗1mol氧原子所消耗的无机磷的mol数, 称为该物质的P/O比值, 即生成ATP的mol数。

$P/O \approx 1, (>0.5)$	合成1个ATP
$P/O > 1.5, \approx 2,$	合成2个ATP
$P/O > 2.5,$	合成3个ATP

表6-3 线粒体离体实验测得的一些底物的P/O比值

底物	呼吸链的组成	P/O比值	生成ATP数
1. $\beta$ -羟丁酸	$\text{NAD}^+ \rightarrow$ 复合体 I $\rightarrow$ Q $\rightarrow$ 复合体 III $\rightarrow$ Cyt c $\rightarrow$ 复合体 IV $\rightarrow$ $\text{O}_2$	2.4 ~ 2.8	3
2. 琥珀酸	复合体 II $\rightarrow$ Q $\rightarrow$ 复合体 III $\rightarrow$ Cyt c $\rightarrow$ 复合体 IV $\rightarrow$ $\text{O}_2$	1.7	2
3. 抗坏血酸	Cyt c $\rightarrow$ 复合体 IV $\rightarrow$ $\text{O}_2$	0.88	1
4. Cyt c( $\text{Fe}^{2+}$ )	复合体 IV $\rightarrow$ $\text{O}_2$	0.61 ~ 0.68	1

比较1、2，第一个偶联部位  $\text{NADH} \rightarrow \text{Q}$  之间

比较2、3，第二个偶联部位  $\text{Q} \rightarrow \text{Cyt c}$  之间

比较3、4，第三个偶联部位  $\text{Cytaa}_3 \rightarrow \text{O}_2$  之间

## 2. 自由能变化



$$\text{ATP 中 } \sim\text{P} : \quad \Delta G^{0''} = -30.5 \text{KJ/mol}$$

$$\Delta G^{0''} = -nF\Delta E^{0''} = -2 \times 96.5 \Delta E^{0''}$$

$$\text{令上式} = -30.5, \quad \text{则 } \Delta E^{0''} = 0.16$$



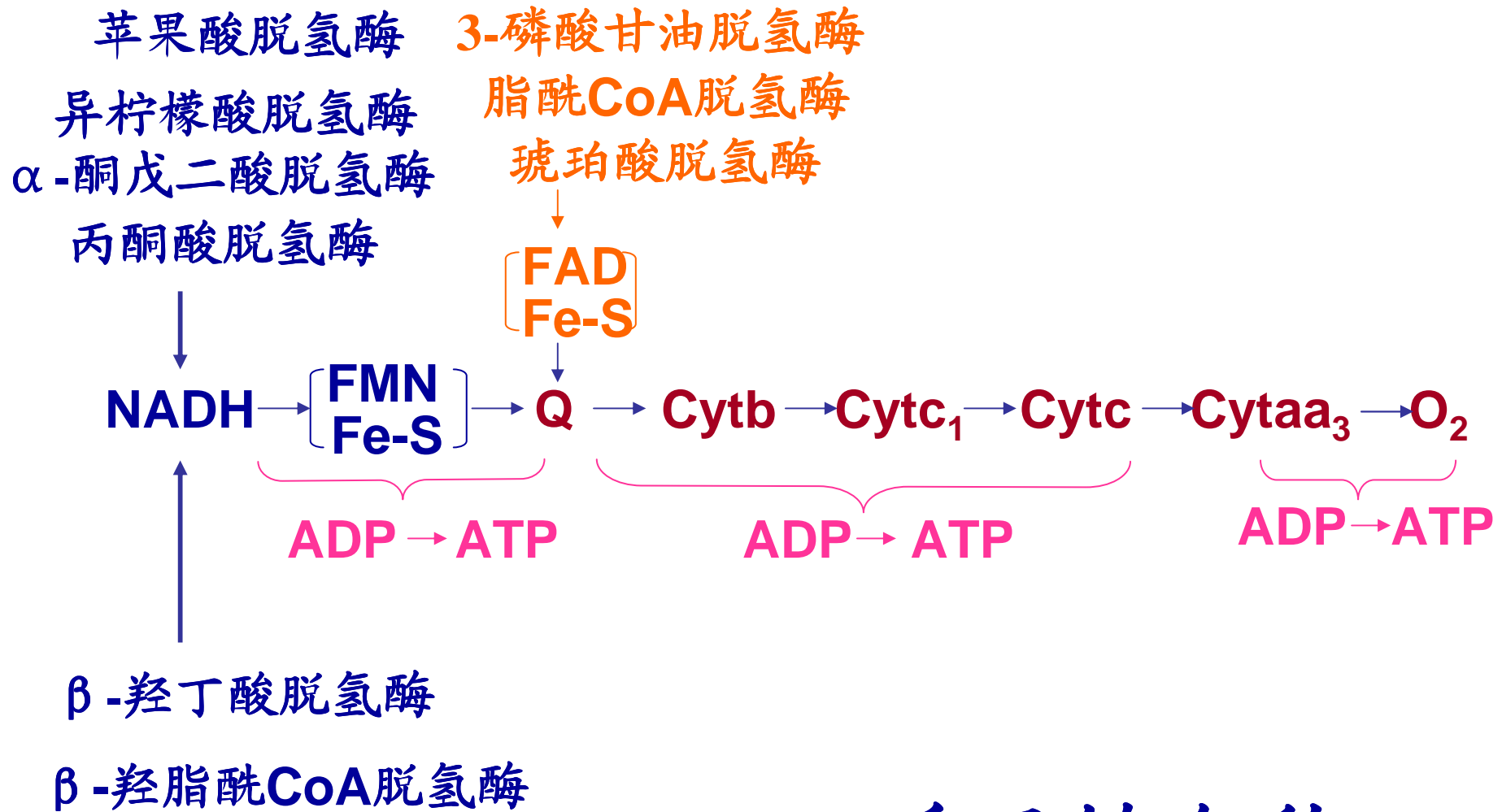
$$\Delta E^{0''} = 0.36$$

$$\Delta E^{0''} = 0.21$$

$$\Delta E^{0''} = 0.53$$

} 可合成ATP

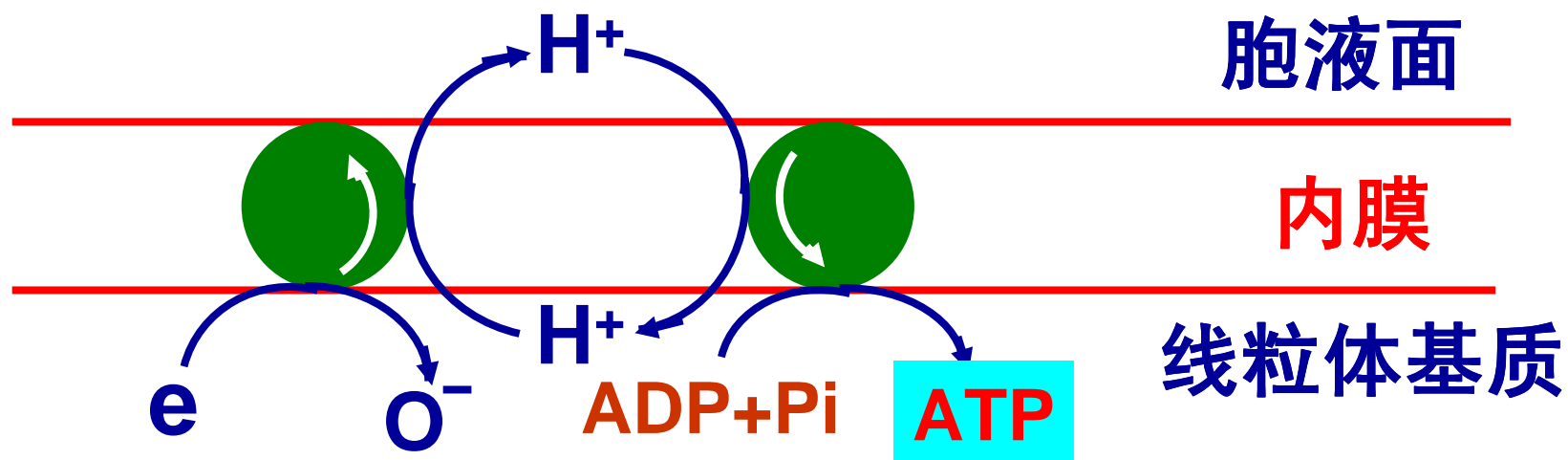




# 呼吸链全貌

# (三) 氧化磷酸化偶联机制

## 1. 化学渗透假说(chemiosmotic hypothesis)



- 电子传递给氧释出的能量推动质子泵
- 将 $H^+$ 泵至膜外侧，形成化学梯度（势能）
- 当 $H^+$ 顺梯度回到基质面时，释出的能量使ADP磷酸化为ATP

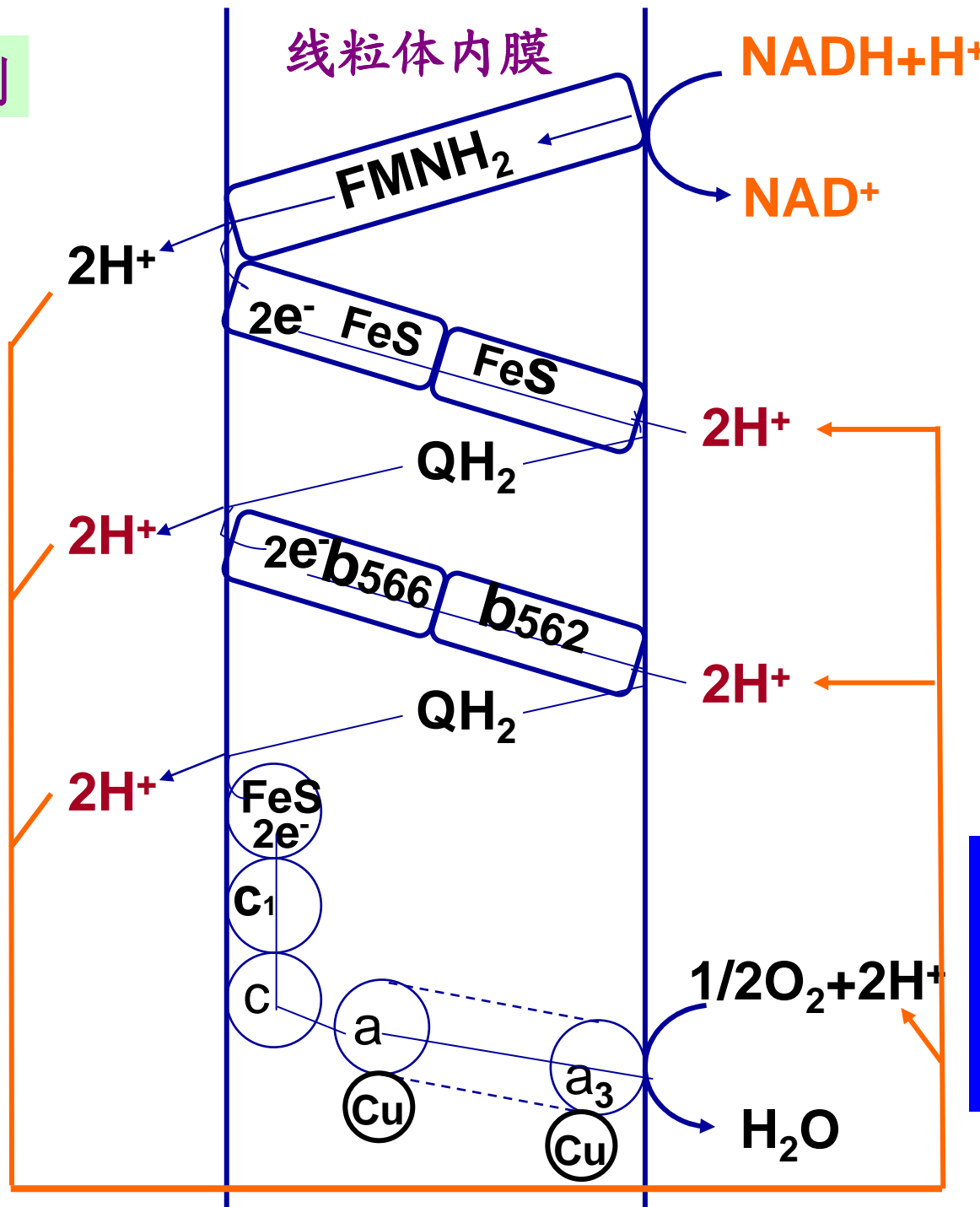
胞液侧

线粒体内膜

$\text{NADH} + \text{H}^+$

基质侧

# 化学渗透假说



复合体 I、III、IV 具有质子泵作用

P148图 6-4



# 2. ATP合酶 (ATP synthase)

## (1) ATP合酶的结构

由 $F_1$ 和 $F_0$ 两部分组成

$F_1$ :(亲水部分) 由 $\alpha_3\beta_3\gamma\delta\varepsilon$ 亚基组成,具酶活性

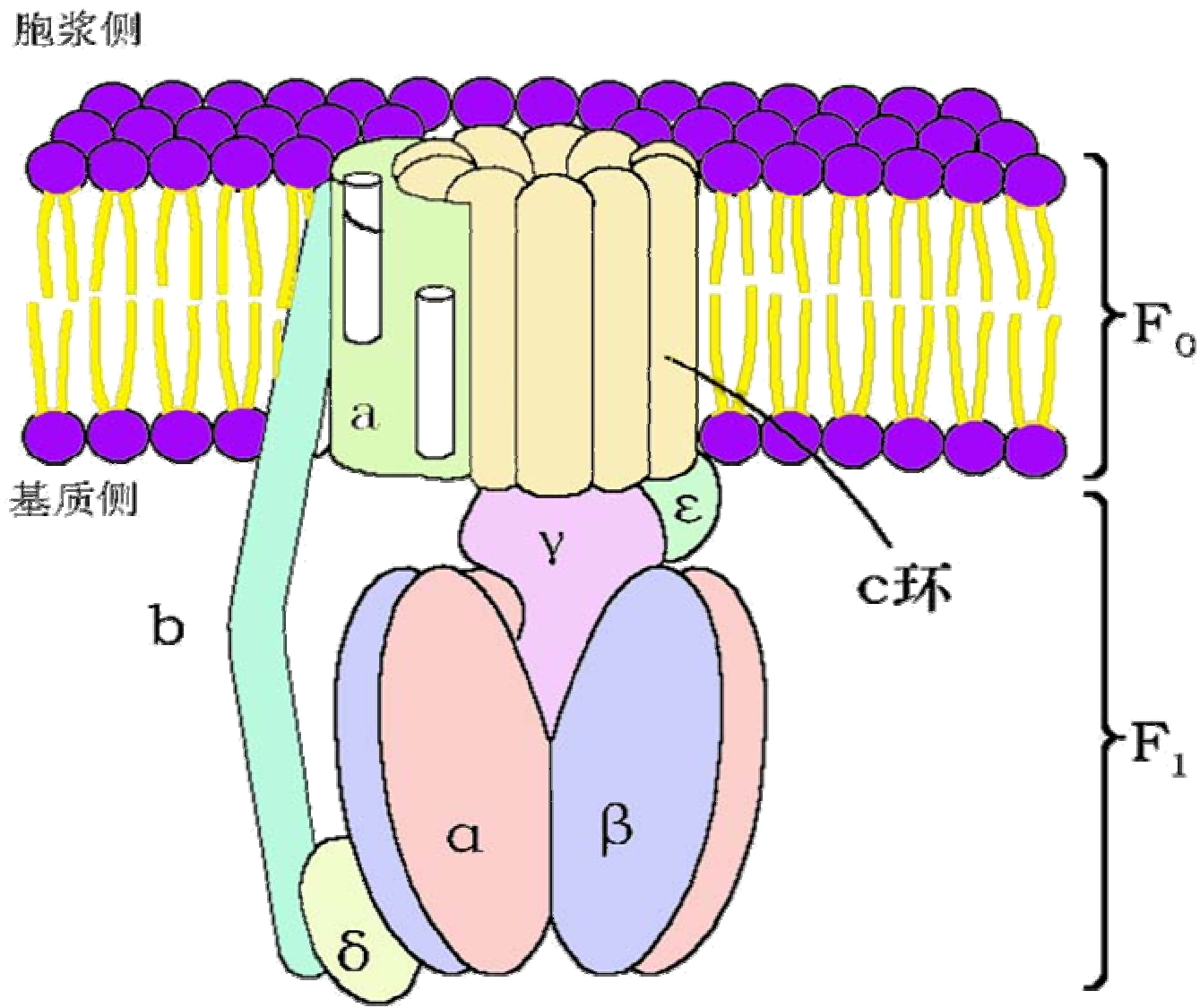
$\beta$ 亚基有催化部位,但必须与 $\alpha$ 亚基结合才有活性

$F_0$ :(疏水部分)在膜内,由 $a_1b_2c_{9-12}$ 组成,形成质子通道

## (2) ATP合酶的功能:

催化合成ATP

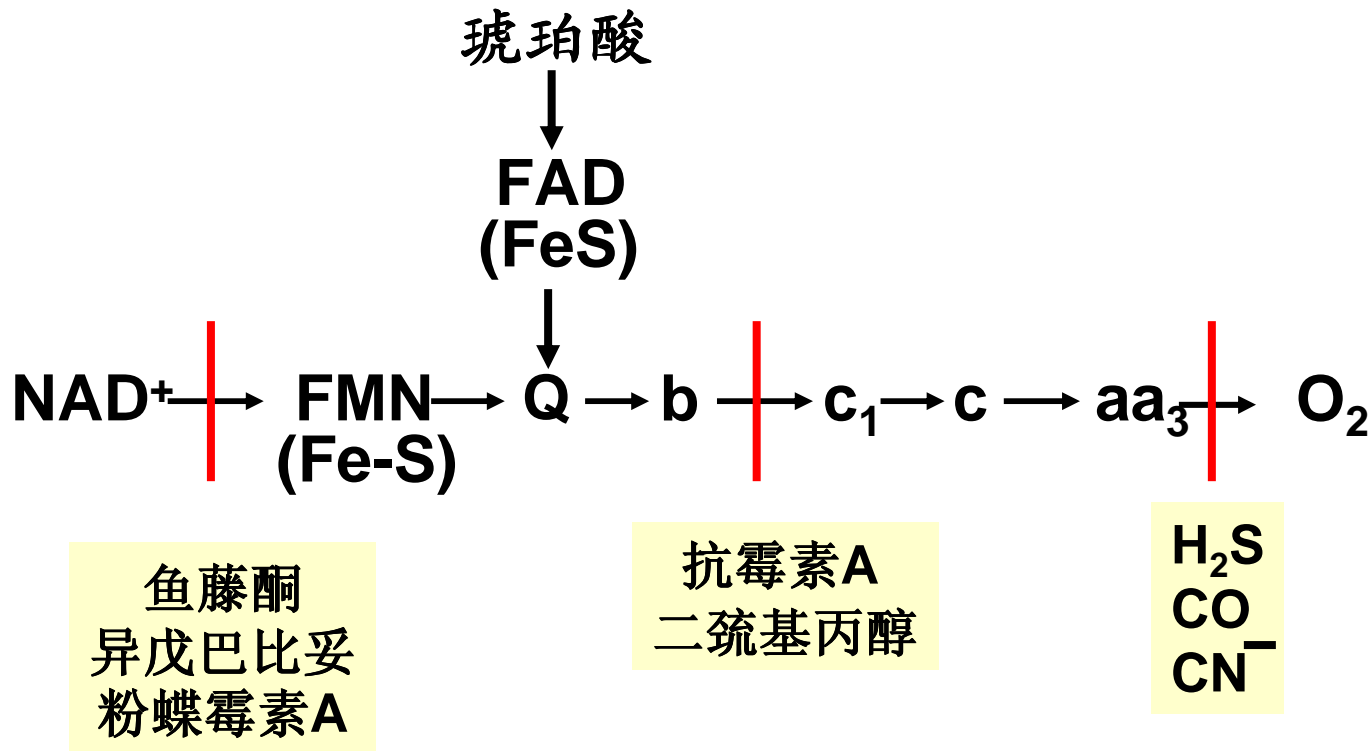
# ATP合酶结构模式图



# 三. 影响氧化磷酸化的因素

## (一) 抑制剂

抑制电子传递，阻断呼吸链



该 PPT 文件由 Soatic PPT Creator 所创建! 未注册版本会有大量水印! 请向官方网址购买一个许可: [www.investintech.com](http://www.investintech.com)

## 2、解偶联剂

使氧化与磷酸化过程脱离，物质氧化可以进行，但不能合成ATP。例：二硝基苯酚(DNP)

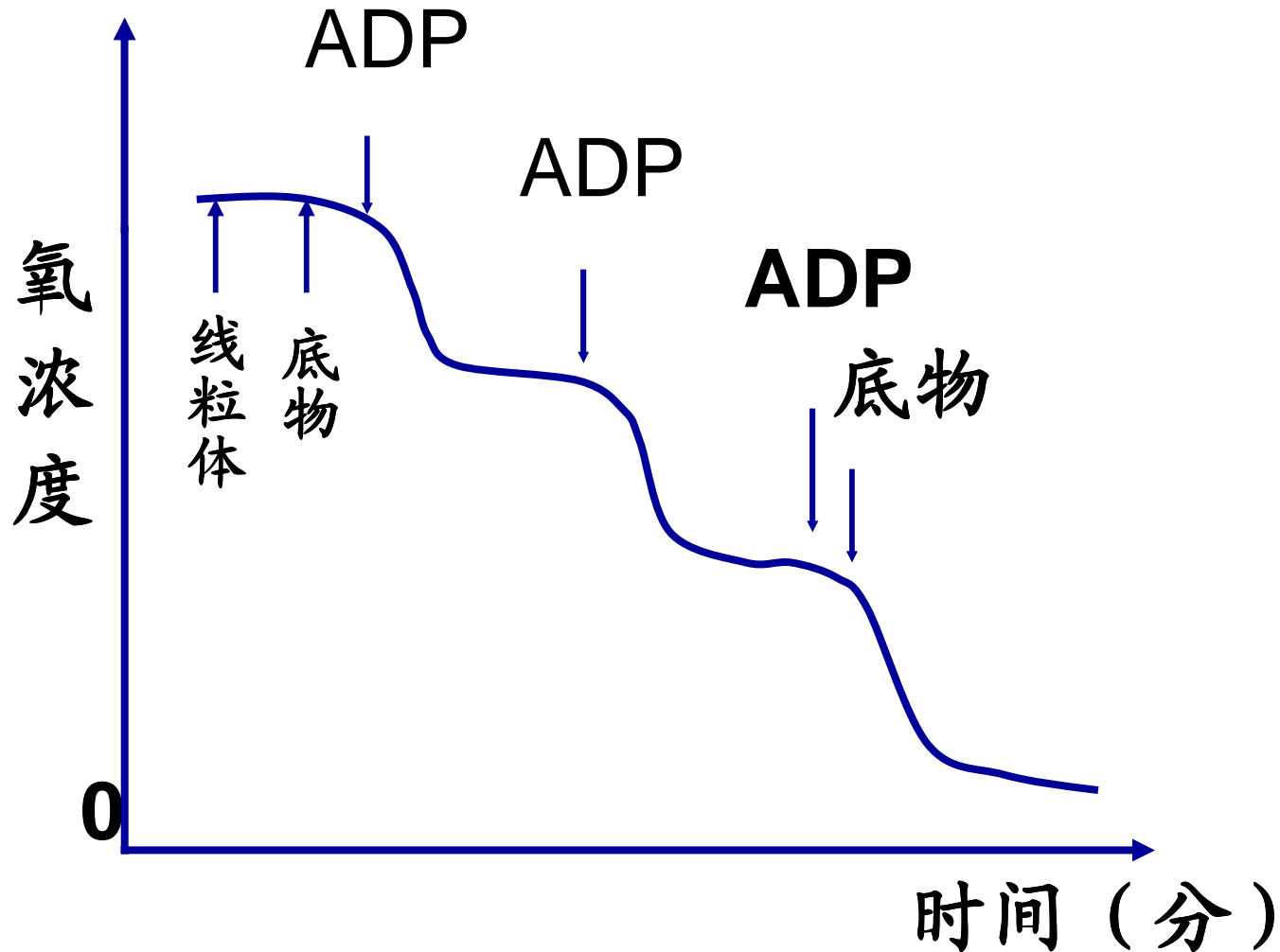
## 3、氧化磷酸化抑制剂

这类抑制剂对电子传递及ADP磷酸化均有抑制作用。例：寡霉素

寡霉素与 $F_0$ 的OSCP结合，阻止质子从 $F_0 \rightarrow F_1$ ，抑制ATP的合成。此时，由于线粒体内膜两侧电化学梯度增高，影响呼吸链质子泵的功能，继而抑制电子传递。

## (二) ADP的调节作用 (主要)

**ADP: 促进氧化磷酸化**





### (三) 甲状腺激素:

1、促进线粒体的氧化磷酸化, **ATP生成**↑

2、促进线粒体膜上 $\text{Na}^+\text{K}^+\text{-ATP}$ 酶的合成,

**使ATP→ADP+Pi**↑

总效应: **ATP合成**↑, **ATP分解**也↑

表现为氧耗↑, 产热↑

甲亢: 易热, 易喘, 情绪激动

### (四) 线粒体DNA(mtDNA)突变

线粒体DNA突变可影响氧化磷酸化的功能, 使ATP生成减少而致病

# 四. ATP

## (一) 高能键和高能化合物

高能键：化合物水解时 $\Delta G > 21 \text{kJ/mol}$ 的化学键称为高能键，用“~”表示。

高能磷酸键：~P

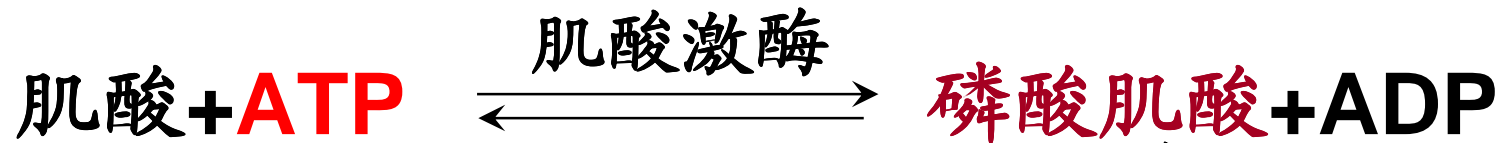
高能硫酸酯键：~S

高能化合物：含有高能键的化合物，如：ATP，GTP等，以高能磷酸键多见。

见P<sub>151</sub>表6-4

## (二) 能量的利用形式和储存形式:

❖ 储存形式: 磷酸肌酸 (主要存在于肌肉、脑组织)



❖ 利用形式: ATP

结构见P<sub>152</sub>

ATP的转移:  $\text{ATP} + \text{NMP} \rightarrow \text{ADP} + \text{NDP}$

$\text{ATP} + \text{NDP} \rightarrow \text{ADP} + \text{NTP}$

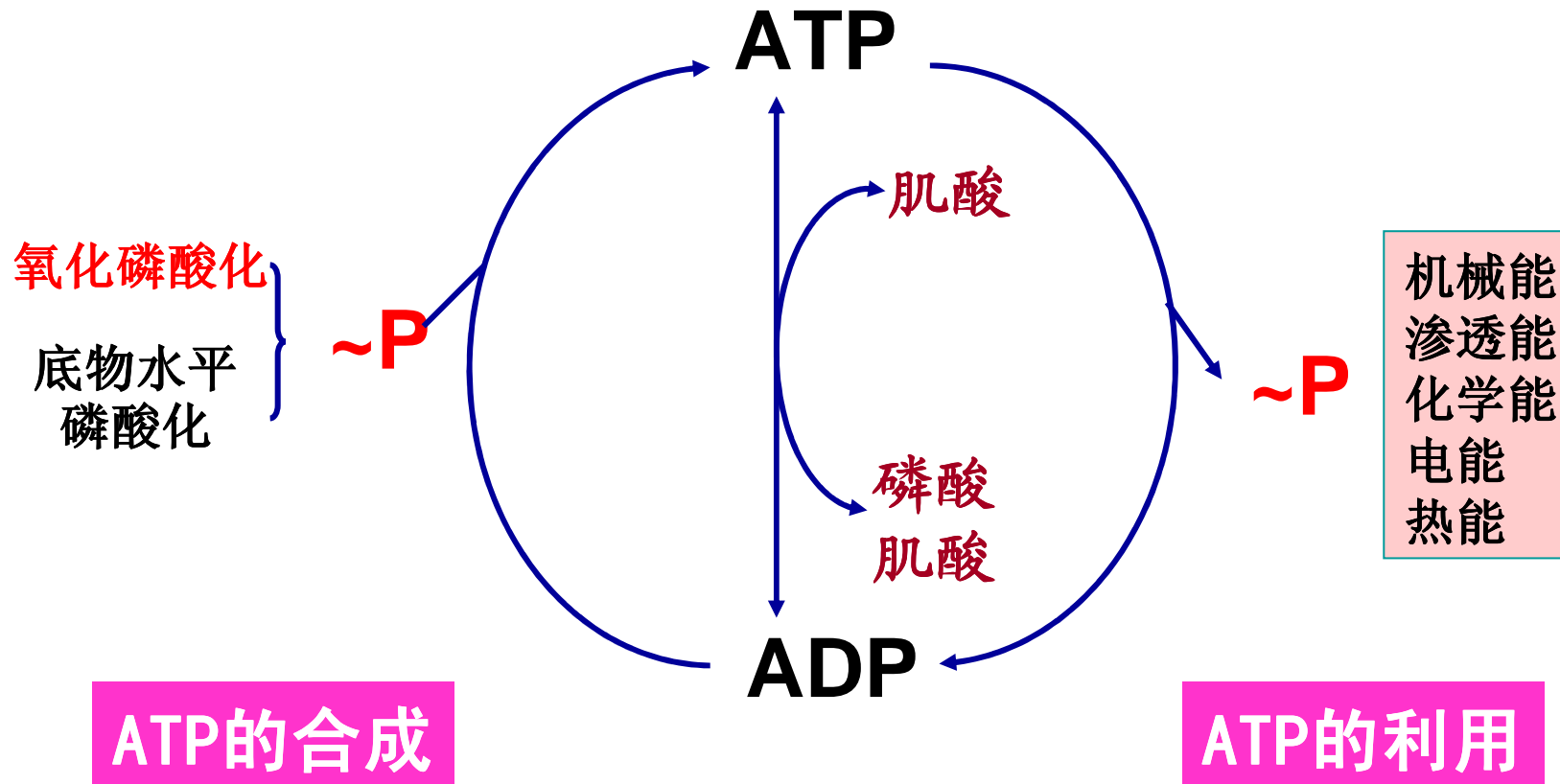
UTP: 参与糖原合成

CTP: 参与磷脂合成

GTP: 参与糖异生、蛋白质合成

# (三) ATP循环:

是生物体内能量转换的最基本方式



该 PPT 文件由 Soaiic PPT Creator 所创建! 未注册版本会有大量水印! 请购买一个许可: [www.investintech.com](http://www.investintech.com)

# 五、通过线粒体内膜的物质转运

## (一) 胞液中NADH的氧化

### 1. $\alpha$ -磷酸甘油穿梭作用

(1) 部位 脑、骨骼肌

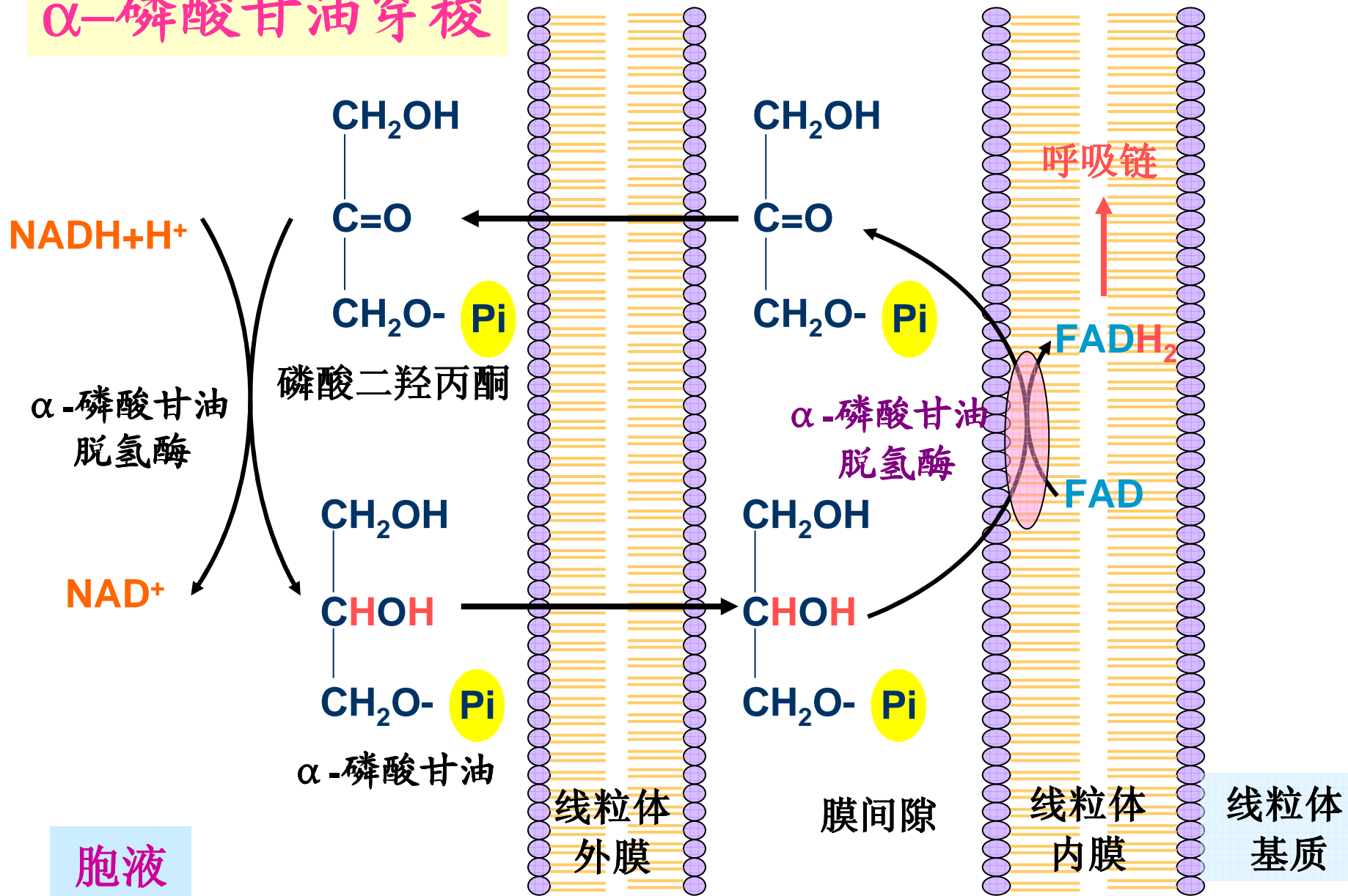
(2) 过程:

### 2. 苹果酸-天冬氨酸穿梭作用

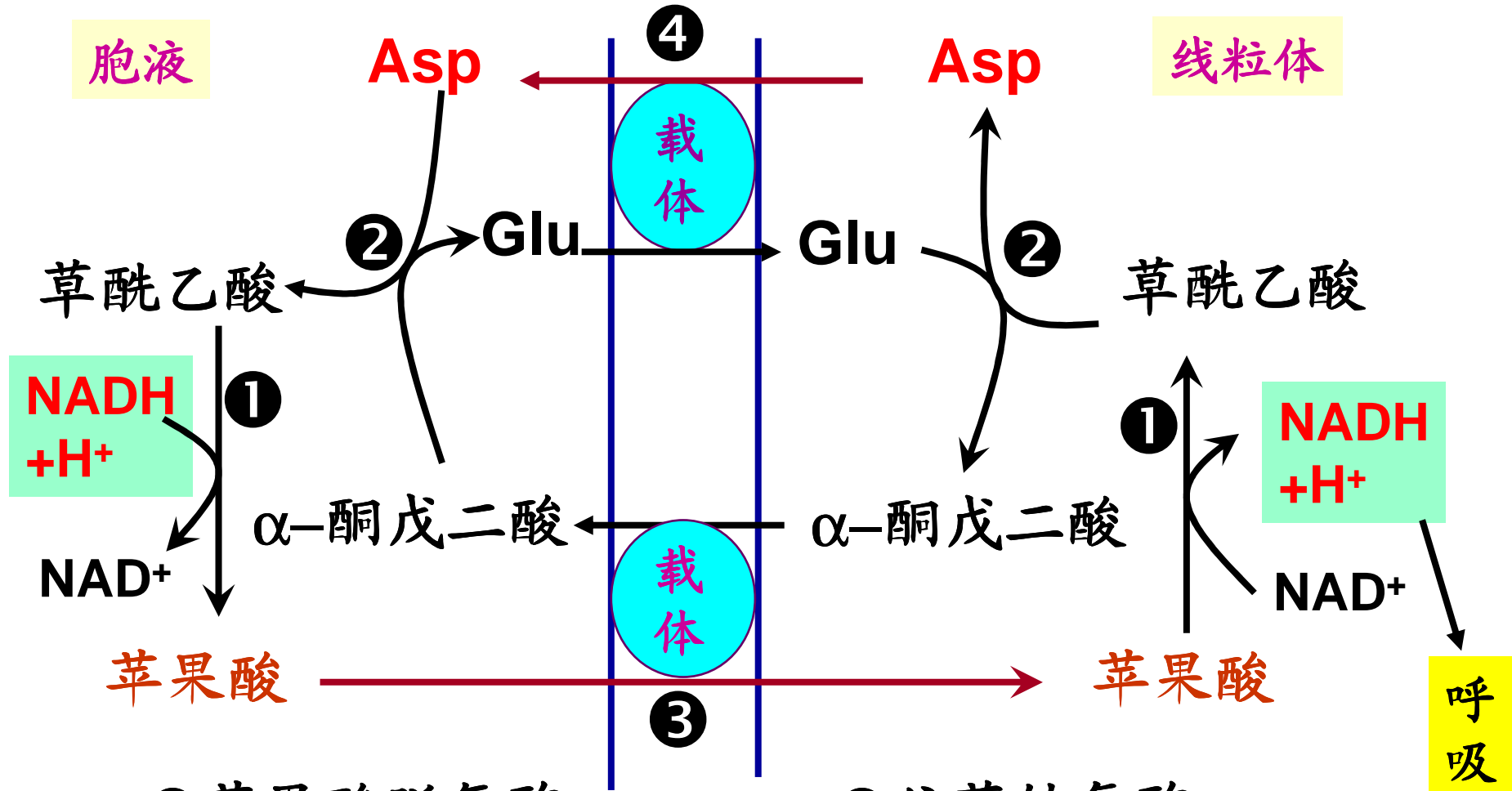
(1) 部位 肝、心肌

(2) 过程:

# α-磷酸甘油穿梭



# 苹果酸--天冬氨酸穿梭



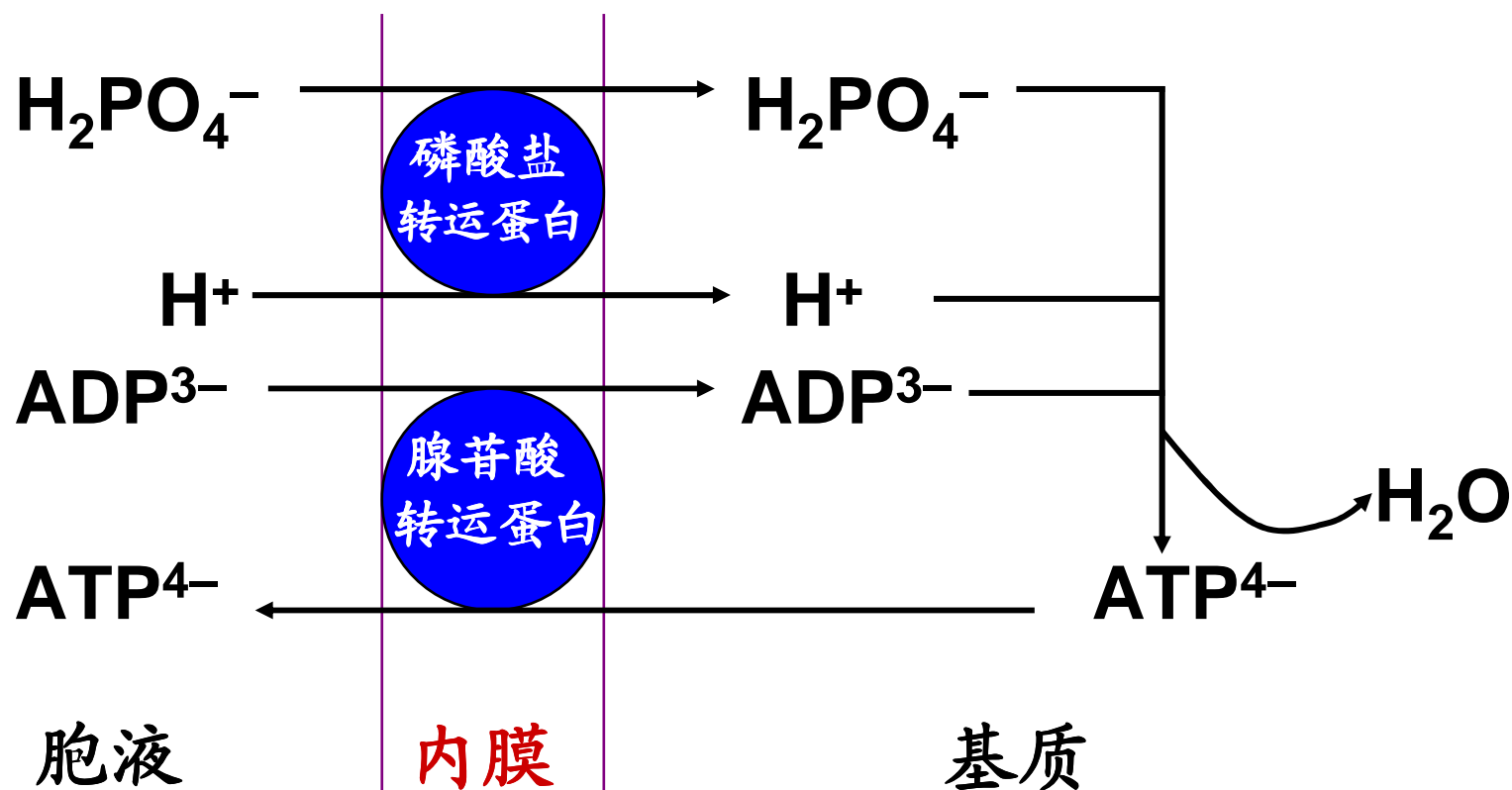
- ① 苹果酸脱氢酶
- ③  $\alpha$ -酮戊二酸载体

- ② 谷草转氨酶
- ④ 酸性氨基酸载体

呼吸链

## (二) 腺苷酸转运蛋白

ATP, ADP, Pi的转运





## 第二节 其他氧化体系

- 生物氧化的主要酶类
- 过氧化物酶体中的酶类
- 超氧化物歧化酶
- 微粒体中的酶类

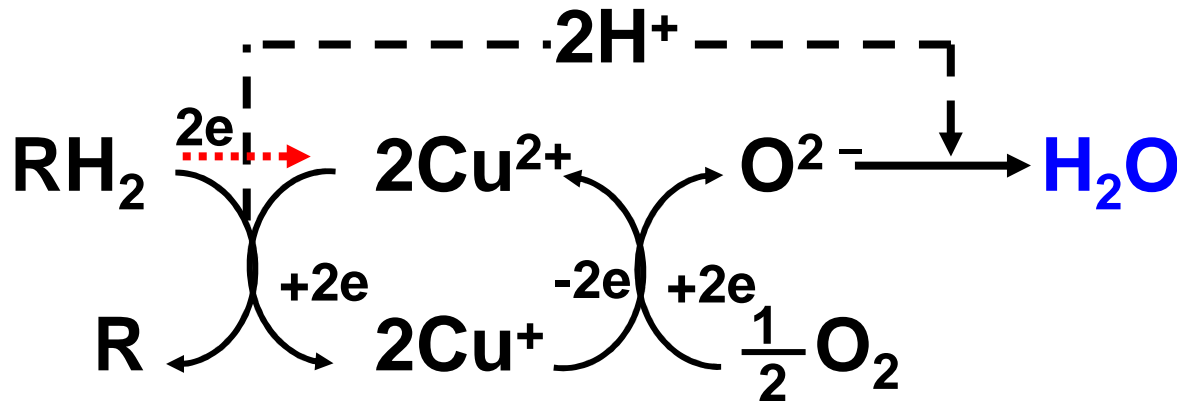
# 一、生物氧化主要的酶类

## (一) 氧化酶 (oxidase)

1、定义 是一类结合酶，辅基中含铜离子，该酶能催化底物脱氢，以氧为直接受氢体，生成 $H_2O$ 。

2、组成： 结合酶  $\left\{ \begin{array}{l} \text{酶蛋白} \\ \text{辅基: } Cu^{2+} \end{array} \right.$

3、举例：细胞色素C氧化酶、酚氧化酶等

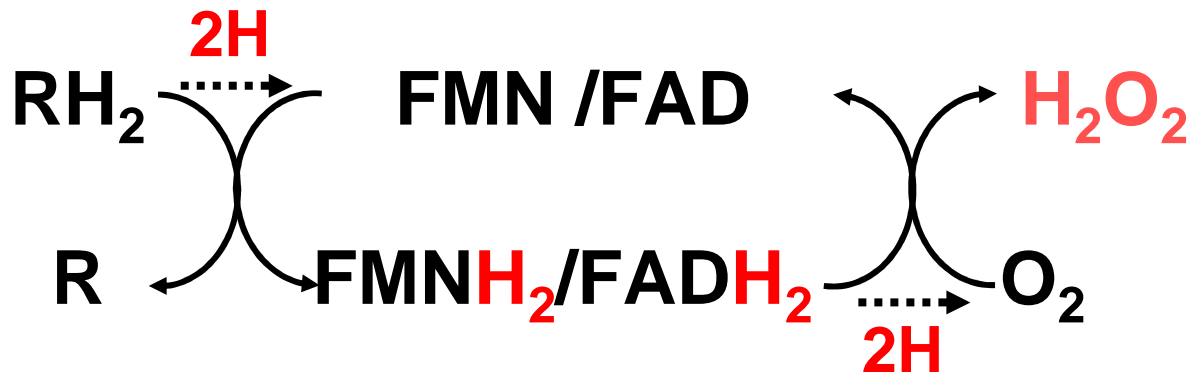


## (二) 需氧脱氢酶 (aerobic dehydrogenase)

1、**定义** 是以**FMN**或**FAD**为辅基的一类黄素蛋白，又称黄酶。该酶能使底物脱氢，以氧为直接受氢体，生成**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**。

2、组成：结合酶  $\left\{ \begin{array}{l} \text{酶蛋白} \\ \text{辅基：FMN、FAD} \end{array} \right.$

3、举例：L-氨基酸脱氢酶、黄嘌呤氧化酶



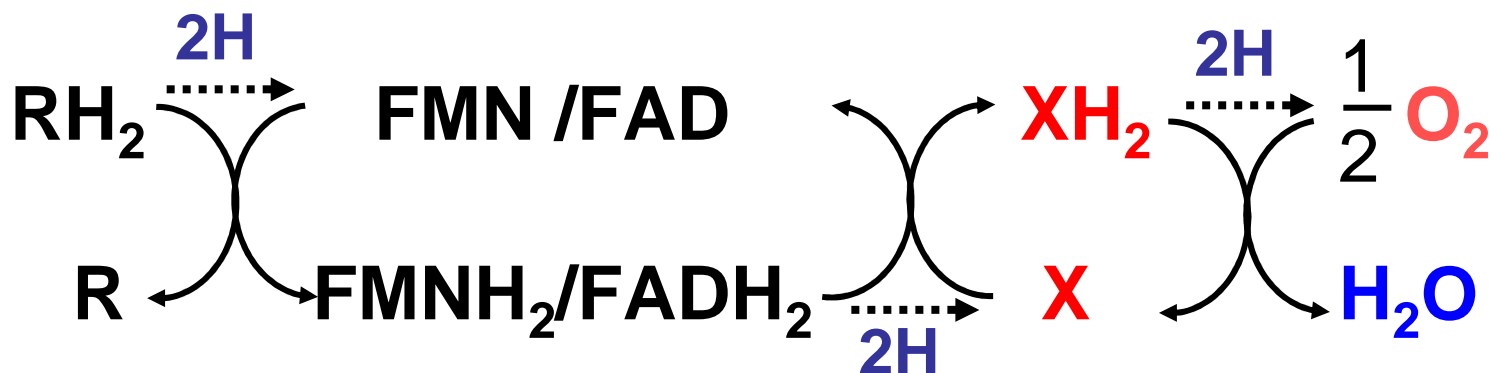
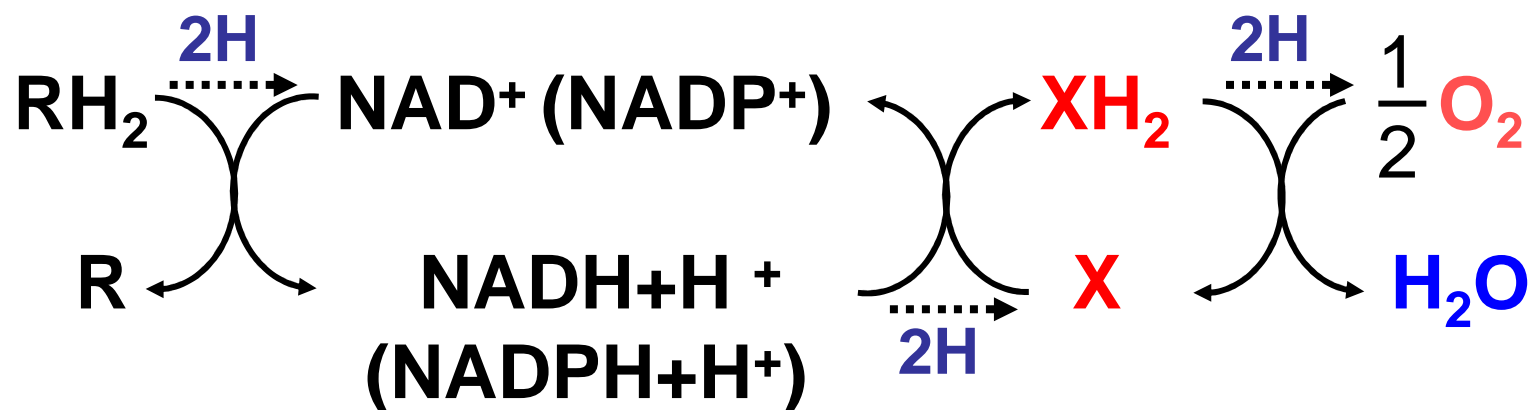
### (三) 不需氧脱氢酶 (最重要) ( anaerobic dehydrogenase )

1、定义：催化底物脱氢后，**不能**以 $O_2$ 为直接受氢体，而以 $NAD^+$ 、 $NADP^+$ 、 $FMN$  或 $FAD$ 等辅酶为直接受氢体，然后再将氢经呼吸链传递给氧生成 $H_2O$ 。

2、组成：结合酶

{	酶蛋白	{	辅酶： $NAD^+$ 、 $NADP^+$
	辅因子		辅基： $FMN$ 、 $FAD$

### 3、催化的反应:

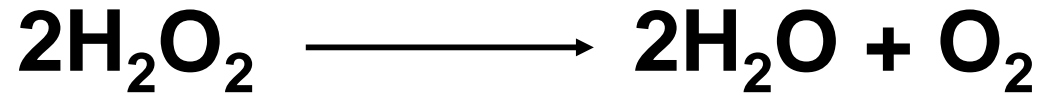


# 生物氧化的主要酶类

酶	受氢体	辅酶（辅基）	产物
不需氧脱氢酶	辅酶	FMN,FAD NAD <sup>+</sup> ,NADP <sup>+</sup>	终产物H <sub>2</sub> O
需氧脱氢酶	O <sub>2</sub>	FMN或FAD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
氧化酶	O <sub>2</sub>	含Cu	H <sub>2</sub> O

## 二、过氧化物酶体中的酶类

(一) 过氧化氢酶 (catalase) 辅基: 血红素



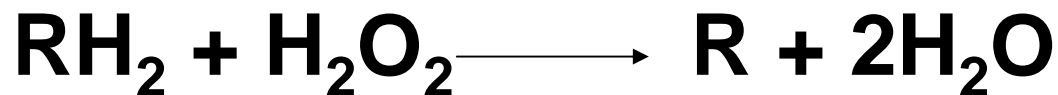
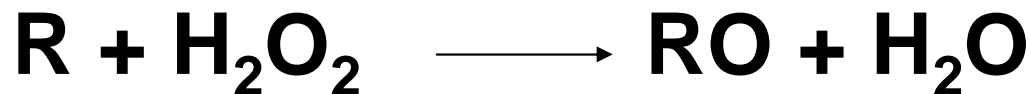
$\text{H}_2\text{O}_2$ 的作用:

粒细胞、吞噬细胞: 氧化杀菌

甲状腺细胞:  $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$  酪氨酸  $\xrightarrow{\text{碘化}}$  甲状腺素

(二) 过氧化物酶 (peroxidase)

辅基: 血红素



# 三、超氧化物歧化酶

( superoxide dismutase, **SOD** )



胞液: CuZn-SOD

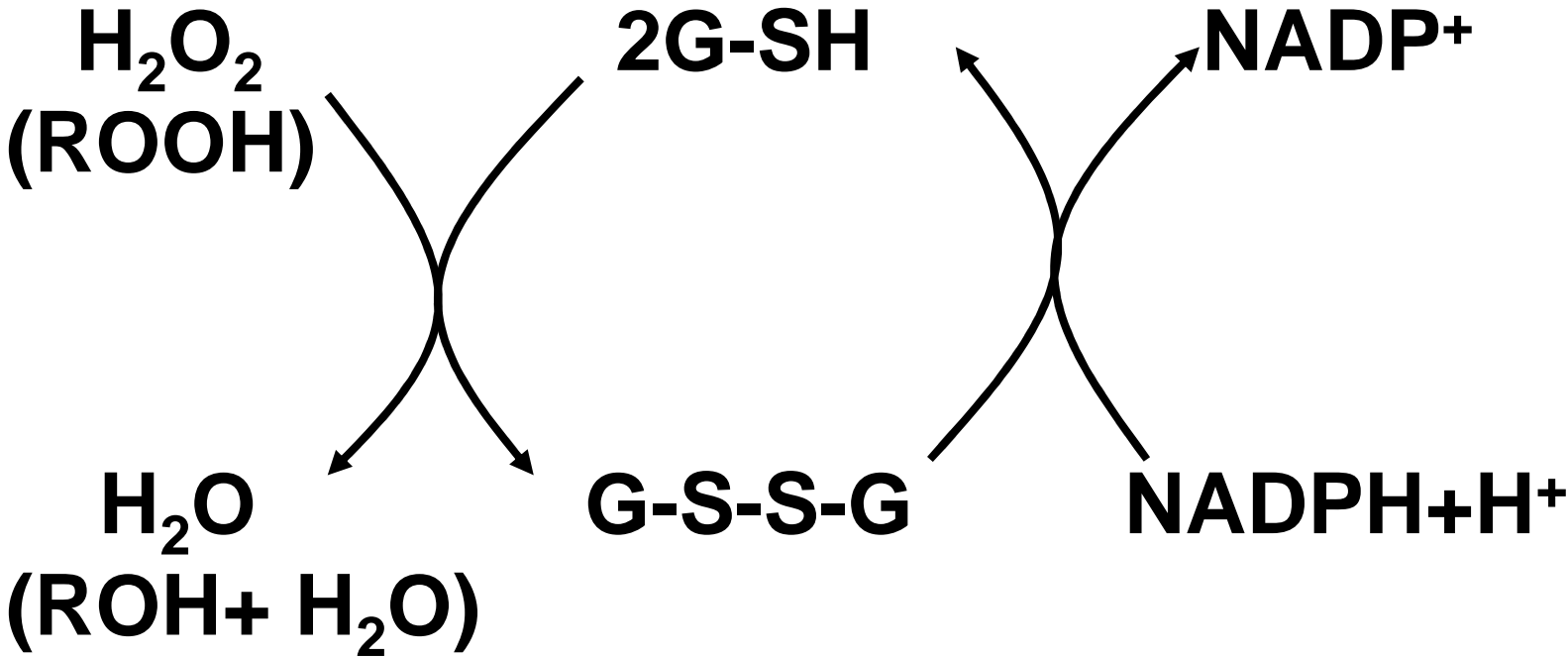
线粒体: Mn-SOD

**SOD**是人体防御内、外环境中超氧离子损伤的重要酶。



# 谷胱甘肽过氧化物酶

## 谷胱甘肽过氧化物酶



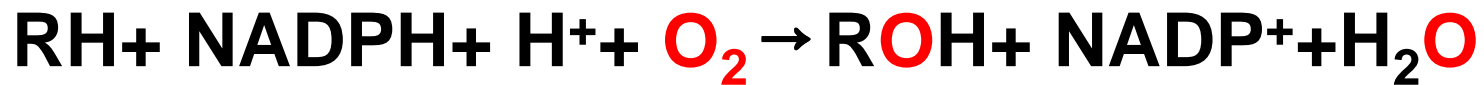
# 四、微粒体中的酶类

## (一) 加单氧酶 (monooxygenase)

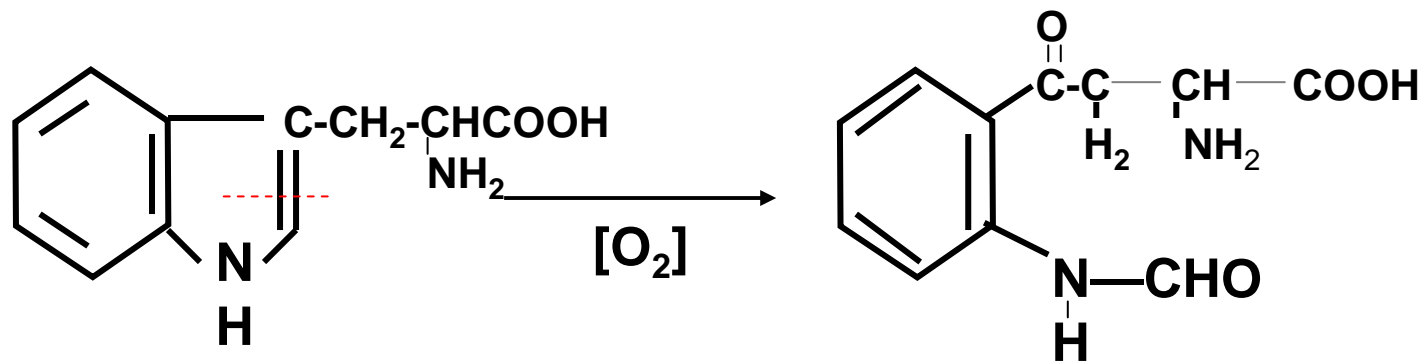
混合功能氧化酶 (mixed-function oxidase MFO)

羟化酶 (hydroxylase)

- 1、定义：** 能催化氧分子中一个氧原子加入底物，使底物羟化，另一个氧原子被还原成水的酶称为加单氧酶。
- 2、辅基：** CytP<sub>450</sub> (与CO结合后在450nm有特异吸收峰)  
组织定位：肝、肾
- 3、催化的反应：**



## (二) 加双氧酶(dioxygenase)



色氨酸

甲酰犬尿酸原

# ❖ 生物氧化

• 定义及特点      营养物  $\xrightarrow{O_2}$   $H_2O+CO_2$ +能量

## • 呼吸链

概念 {  
 存在部位：线粒体内膜  
 组成：按一定顺序排列的递氢体和电子传递体  
 作用：将代谢物脱下的氢传递给氧生成水

组成 {  
 四种复合体 {  
     复合体 I      NADH泛醌还原酶  
     复合体 II      琥珀酸泛醌还原酶  
     复合体 III      泛醌CytC还原酶  
     复合体 IV      CytC 氧化酶  
 两种可移动电子传递体（泛醌和Cytc）

呼吸链组成成分及作用 {  
 尼克酰胺核苷酸（ $NAD^+$ 、 $NADP^+$ ）  
 黄素辅基类（FMN、FAD）  
 铁硫蛋白（Fe-S）  
 泛醌（Q）  
 细胞色素类（Cyt）

# Key Points

- 1、生物氧化的概念及特点
- 2、呼吸链的概念、呼吸链的复合体及作用、呼吸链组成成分及作用、人体重要的两条呼吸链(定义、组成成分、排列顺序)。
- 3、氧化磷酸化的定义、偶联部位、 $p/o$ 比值。
- 4、ATP合酶的结构与功能
- 5、能量的利用形式和储存形式、ATP循环
- 6、胞液中NADH的氧化
- 7、氧化酶、需氧脱氢酶、不需氧脱氢酶及加单氧酶