

第四章 糖代谢

第一节 双糖和多糖的酶促降解

第二节 糖酵解

第三节 三羧酸循环

第四节 磷酸戊糖途径

第五节 单糖的生物合成

第六节 蔗糖和淀粉的生物合成

第四章 糖代谢

糖代谢可分为糖的分解与糖的合成两个方面：糖的分解代谢包括糖酵解—糖的共同分解途径，三羧酸循环—糖的最后氧化的途径，磷酸戊糖途径—糖的直接氧化途径；糖的合成代谢除光合暗反应—卡尔文循环外，还包括糖异生—非糖物质形成糖的途径。光合作用和糖异生形成的单糖，还可进一步合成寡糖、淀粉、纤维素和果胶等储藏和结构多糖。

1、糖的消化吸收

植物光合作用产生的淀粉是动物的重要营养来源。在动物的消化器官中，淀粉经唾液淀粉酶的作用，其中一部分水解形成麦芽糖；在小肠中， α -淀粉酶水解，产生麦芽二糖；二糖及寡糖经小肠上皮细胞分泌的寡糖酶从非还原末端水解；蔗糖由 α -葡萄糖苷酶水解；乳糖则由 β -半乳糖苷酶分解。

2、 生物体内的糖类

糖：多羟基醛、多羟基酮及其缩聚物、衍生物的总称。

(1) 单糖(丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖)——它们的磷酸酯是糖代谢的重要中间物

丙糖： 3-磷酸甘油醛 (G-3-P)
磷酸二羟丙酮 (DHAP)

丁糖： 4-磷酸赤藓糖 (E-4-P)

(2) 寡糖：水解为2-6个单糖分子的糖类

A、二糖

由两个相同或不同的单糖分子缩合而成，可以认为是一种糖苷。自然界中仅有三种双糖以游离状态存在：蔗糖、麦芽糖、乳糖。其它的双糖以结合形式存在（如纤维二糖）。



戊糖: 5-磷酸核酮糖 (Ru-5-P)

5-磷酸核糖 (R-5-P)

5-磷酸木酮糖 (Xu-5-P)

5-磷酸木糖 (X-5-P)

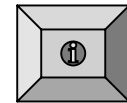
己糖: 6-磷酸葡萄糖 (G-6-P)

6-磷酸果糖 (F-6-P)

庚糖: 7-磷酸景天庚酮糖 (Su-7-P)

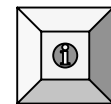
蔗糖：是光合作用的主要产物，也是糖储存和积累的一种主要形式，在植物体内糖以蔗糖形式运输。（非还原糖）

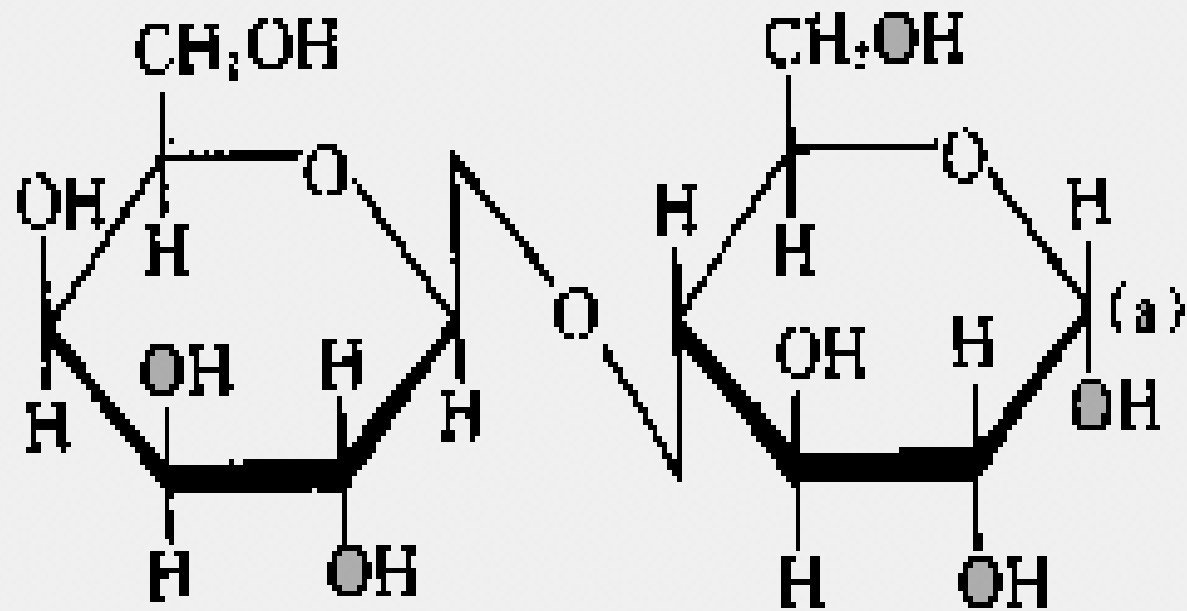
蔗糖 [α-D-葡萄糖 (1, 2) β - D-果糖苷]



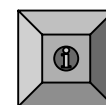
麦芽糖：是淀粉的组成成分（还原糖）

麦芽糖 [α-D-葡萄糖 (1, 4) D-葡萄糖苷]



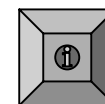


乳糖 [β -D-吡喃半乳糖 (1, 4) α -D-吡喃葡萄糖苷]

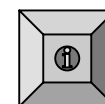


乳糖：存在哺乳动物的乳汁中，牛奶中含4-6%。（还原糖）

乳糖 [β -D半乳糖(1,4)- α -D葡萄糖糖苷]

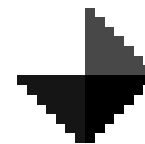


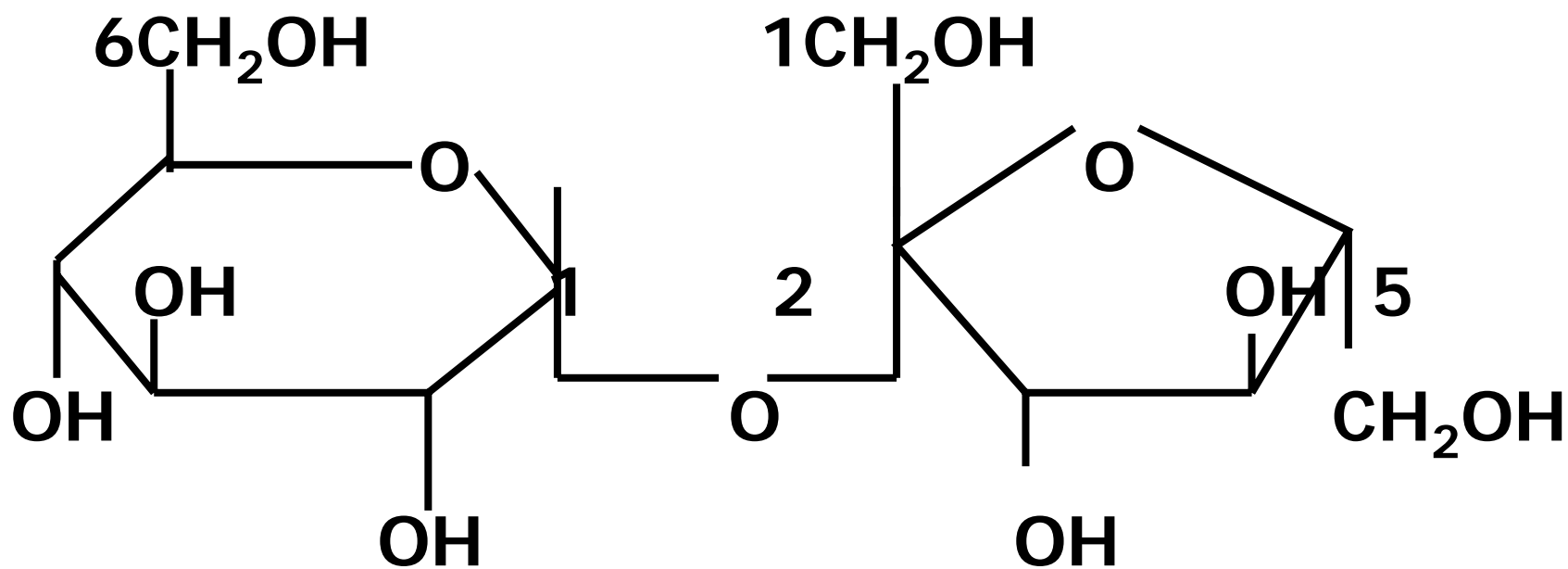
纤维二糖：纤维素的基本结构单位



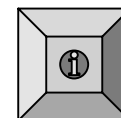
B、三糖：棉籽糖（蔗糖+半乳糖）

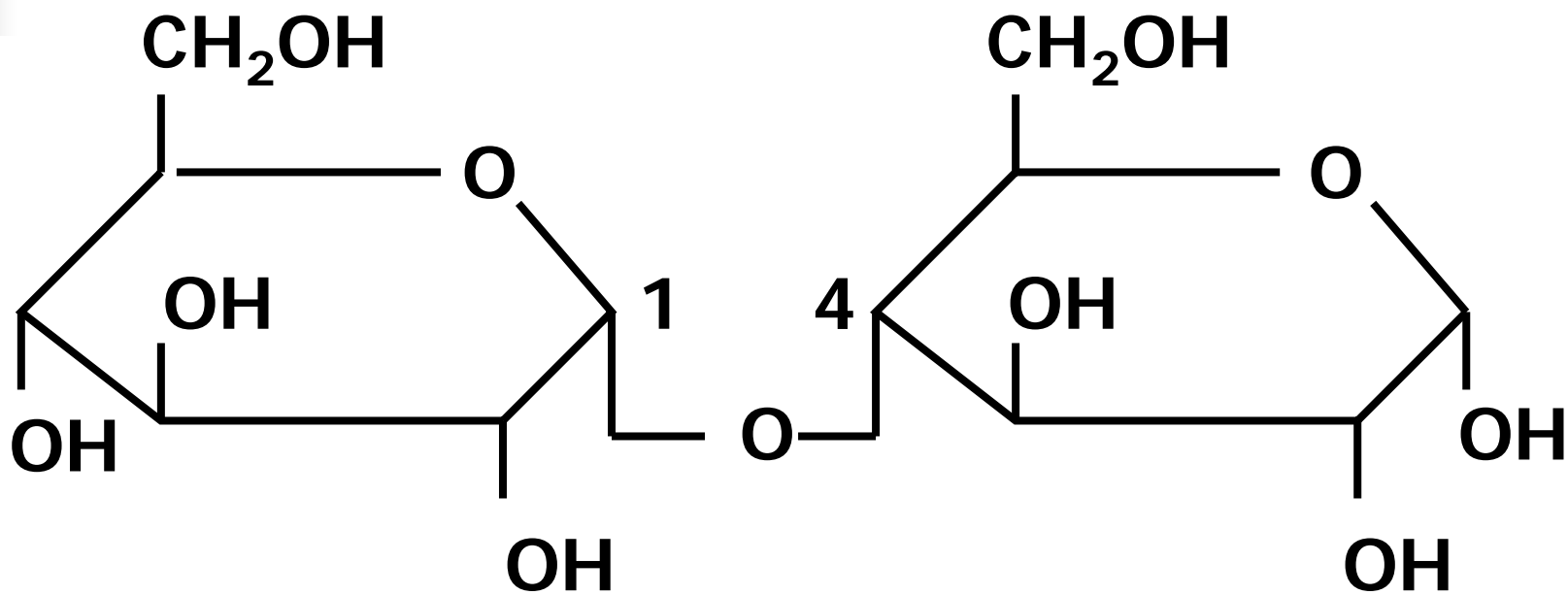
C、四糖：水苏糖（棉籽糖+半乳糖）



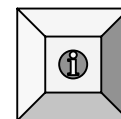


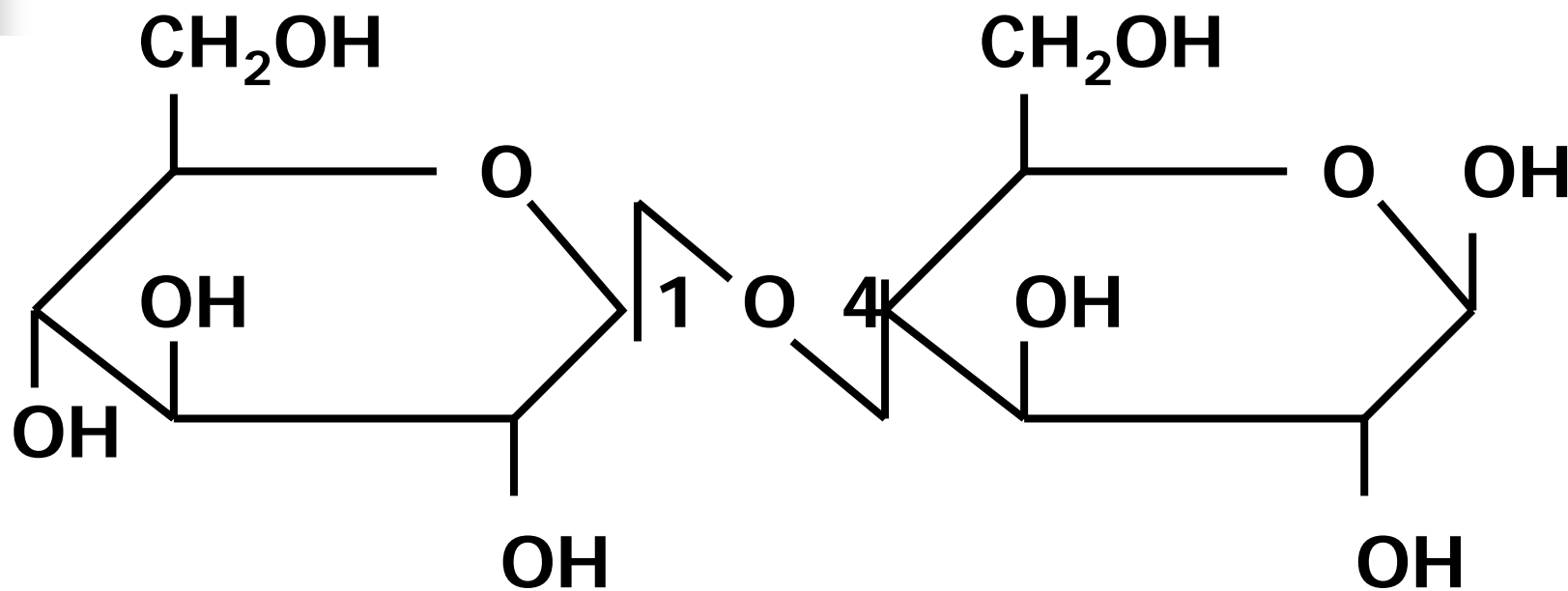
蔗糖[α -D-葡萄糖(1,2) β -D-果糖苷]



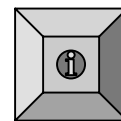


麦芽糖[α -D-葡萄糖(1,4)D-葡萄糖苷]





纤维二糖[β -D葡萄糖(1,4) β -D葡萄糖糖苷]



(3) 多糖

a、同聚多糖：

淀粉 α -G(1,4糖苷键) ， 纤维素 β -G(1,4糖苷键) ， 糖原， 果胶， 琼脂。

b、杂聚多糖

半纤维素：D-木糖、葡萄糖、甘露糖、D-半乳糖、己糖醛酸等。

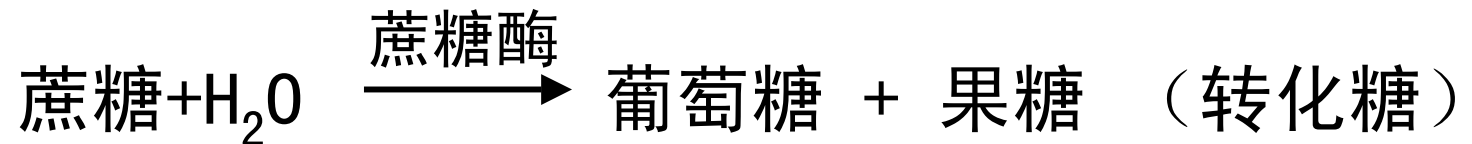
注：细胞壁多糖包括纤维素、果胶、半纤维素

第一节 双糖和多糖的酶促降解

一、双糖的酶促降解

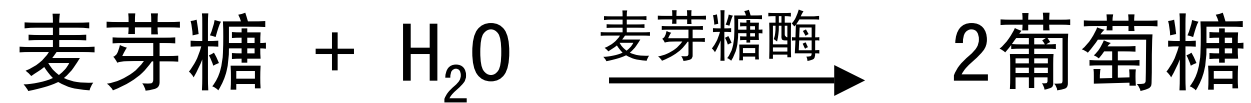
1、蔗糖的降解

蔗糖的水解主要通过转化酶的作用，这个酶也称蔗糖酶，在植物中广泛存在。

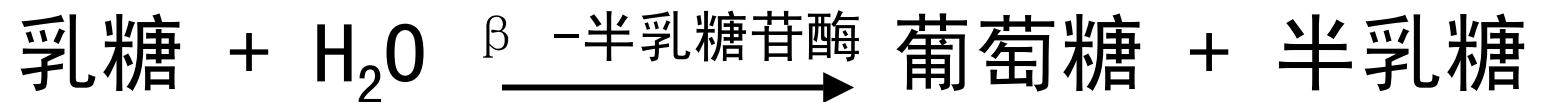


合成反应的逆反应

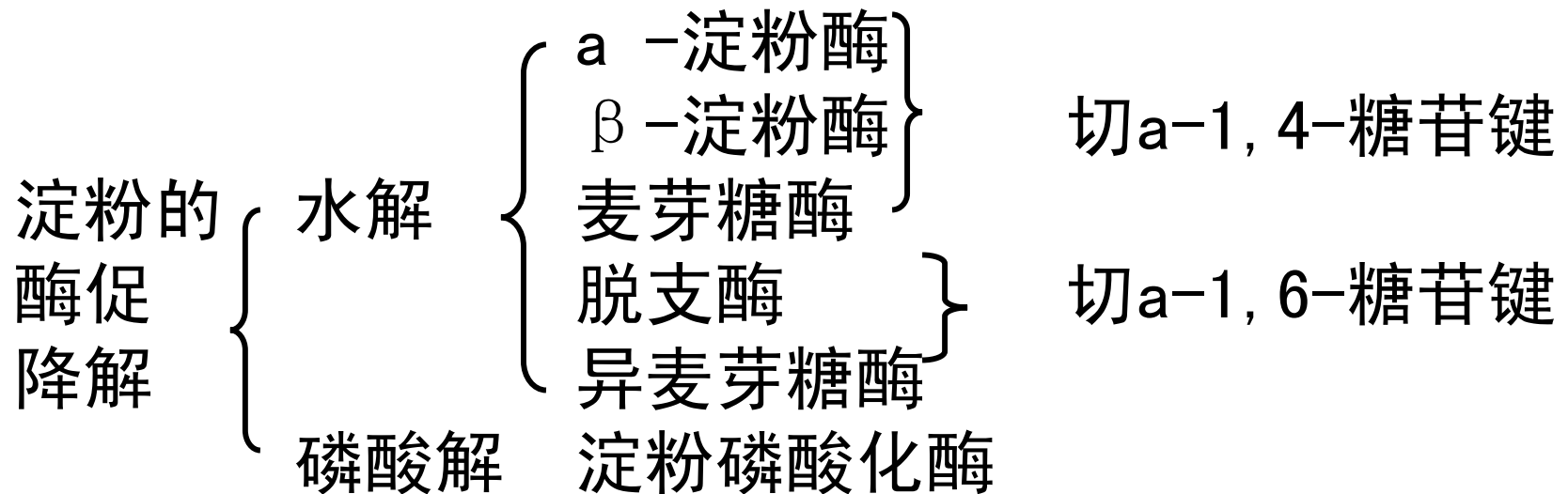
2、麦芽糖的降解



3、乳糖的降解



二、淀粉的降解



(一)淀粉的水解

1、淀粉酶：水解 α -1, 4-糖苷键

	α -淀粉酶	β -淀粉酶
作用方式	淀粉内切酶，淀粉分子内部任意 α-1, 4-糖苷键	淀粉外切酶，从非还原端两两相切（麦芽糖单位）
性质	耐 70度 高温(15`),不耐酸	耐 pH=3.3 酸性,不耐高温
产物	直链淀粉： G 、麦芽糖 麦芽三糖 低聚糖 支链淀粉： G 、麦芽糖 麦芽三糖 α-极限糊精	直链淀粉：麦芽糖 支链淀粉：麦芽糖 β -极限糊精
分布	发芽种子	休眠种子

极限糊精：带有分枝和直链的多于三个葡萄糖残基的寡聚糖，为淀粉酶水解支链淀粉的极限。

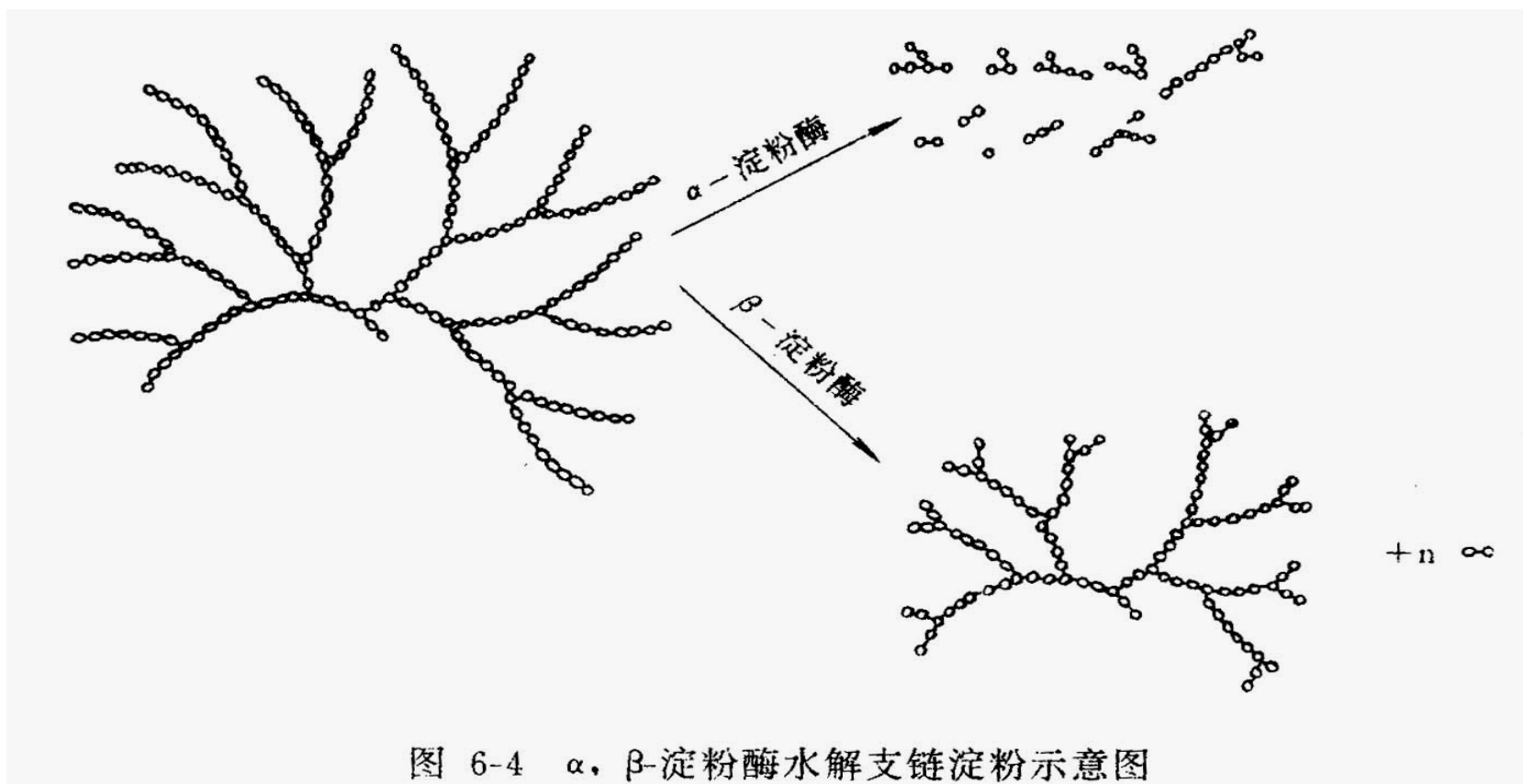


图 6-4 α 、 β -淀粉酶水解支链淀粉示意图

2、脱支酶

(R酶, Debranching Enzyme, DBE)

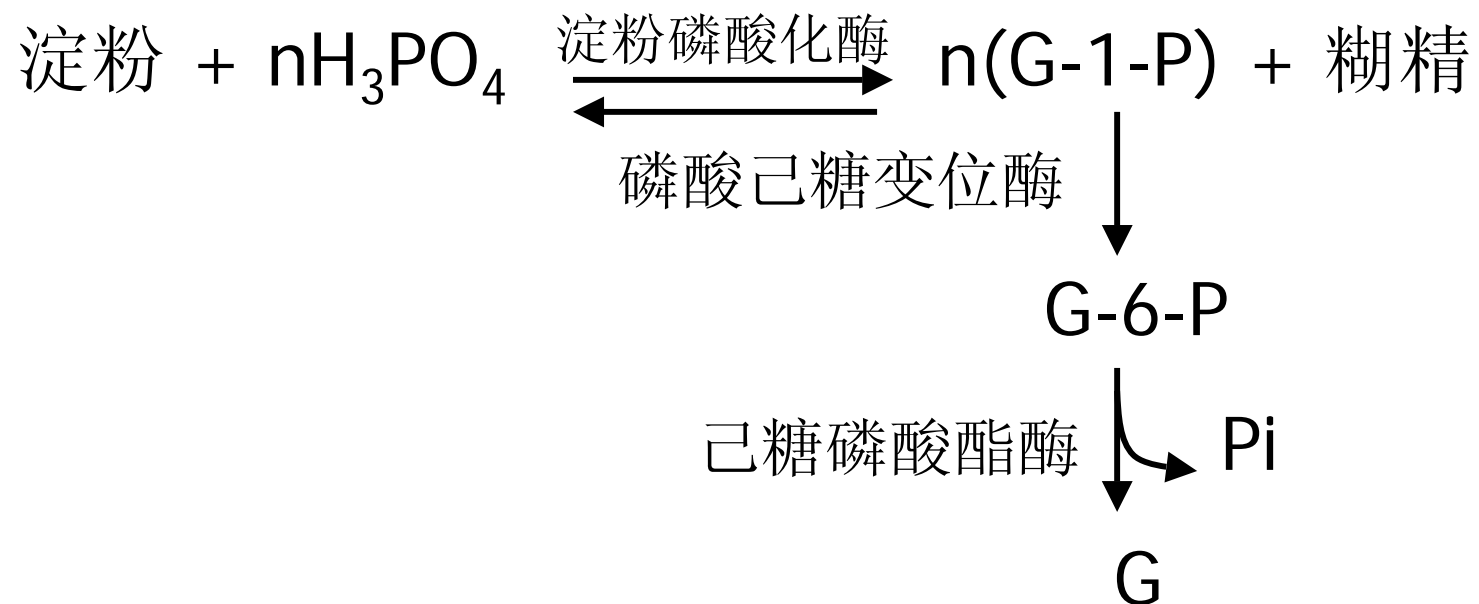
专一性水解 α -1, 6-糖苷键的酶, 支链淀粉经淀粉酶水解产生的极限糊精, 由脱支酶水解除去 α -1, 6-糖苷键, 但它不能直接水解处于支链淀粉内部的 α -1, 6-糖苷键。

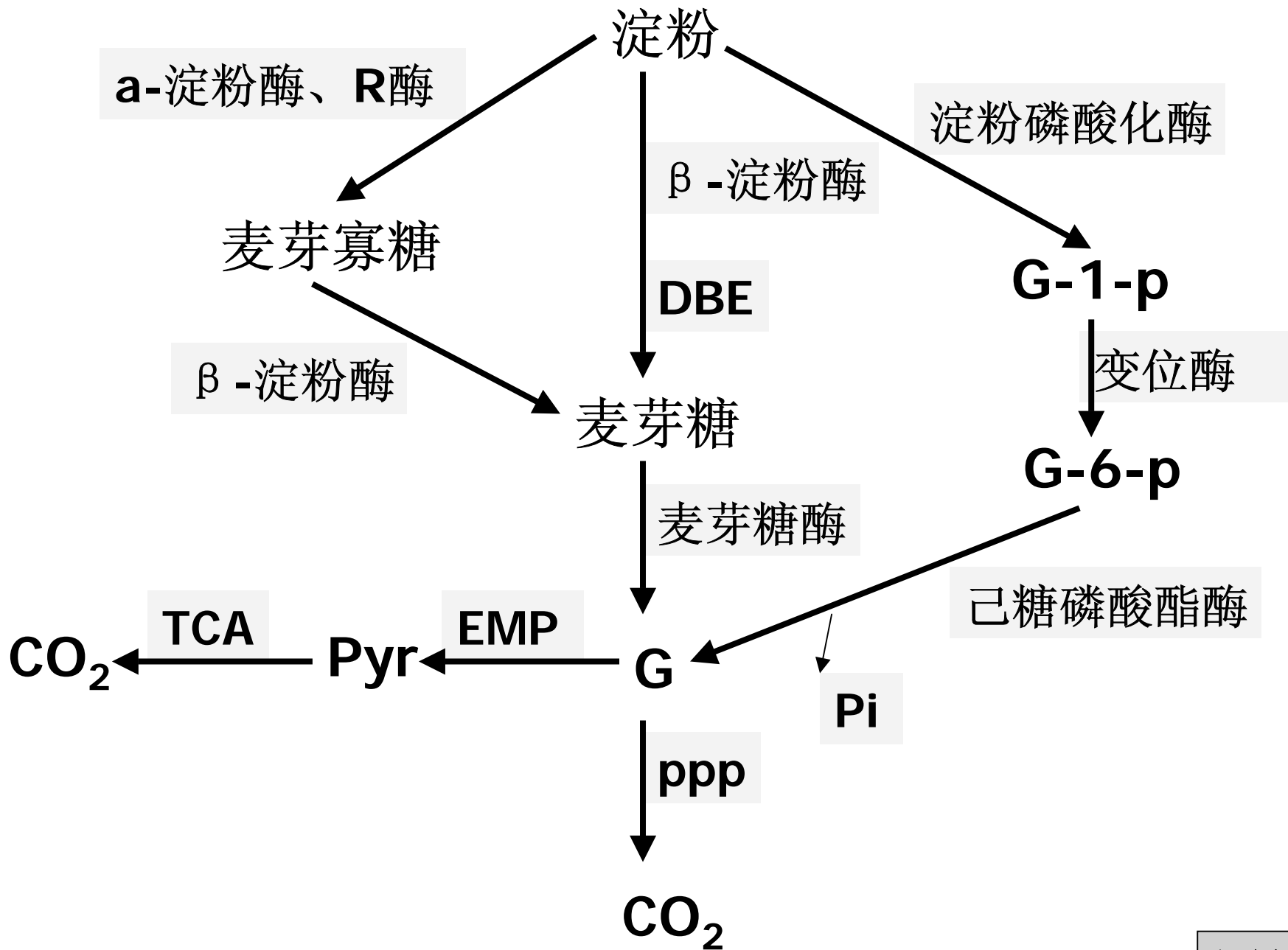
3、麦芽糖酶

该酶与淀粉酶同时存在, 所以生物体内很少积累麦芽糖

(二) 淀粉的磷酸解

淀粉磷酸化酶催化 α -1, 4-葡聚糖非还原末端的葡萄糖残基转移给磷酸, 产生G-1-P。





第二节 糖酵解 – EMP 途径 (细胞质中进行)

糖酵解：酶将G降解成丙酮酸并伴随着生成ATP的过程。它是动物、植物、微生物细胞中G分解产生能量的共同代谢途径。

在好 O_2 的有机体中，糖酵解生成的丙酮酸进入线粒体，经TCA彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ，糖酵解生成的NADH经呼吸链氧化而产生ATP和 H_2O ，所以，酵解是氧化磷酸化和TCA的前奏。

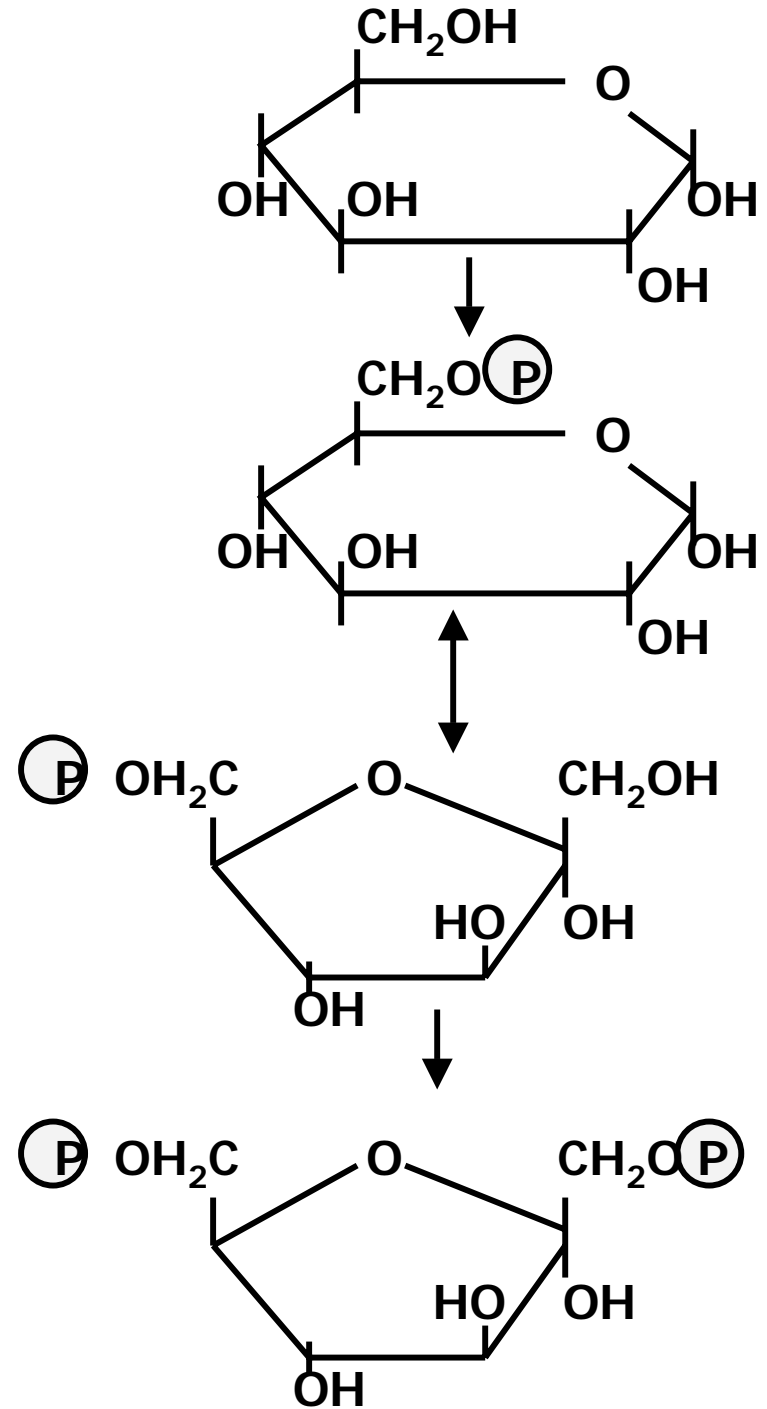
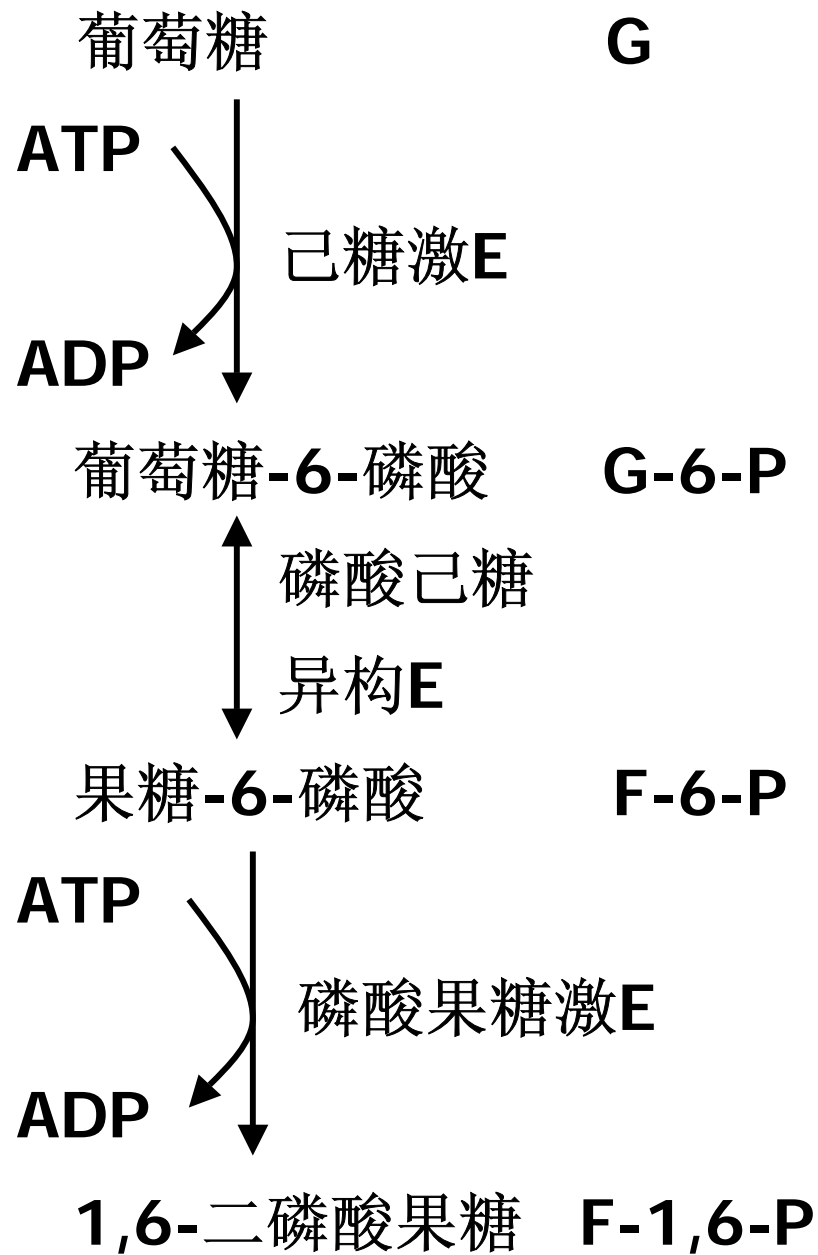
一、糖酵解的化学历程

(一) EMP的反应历程

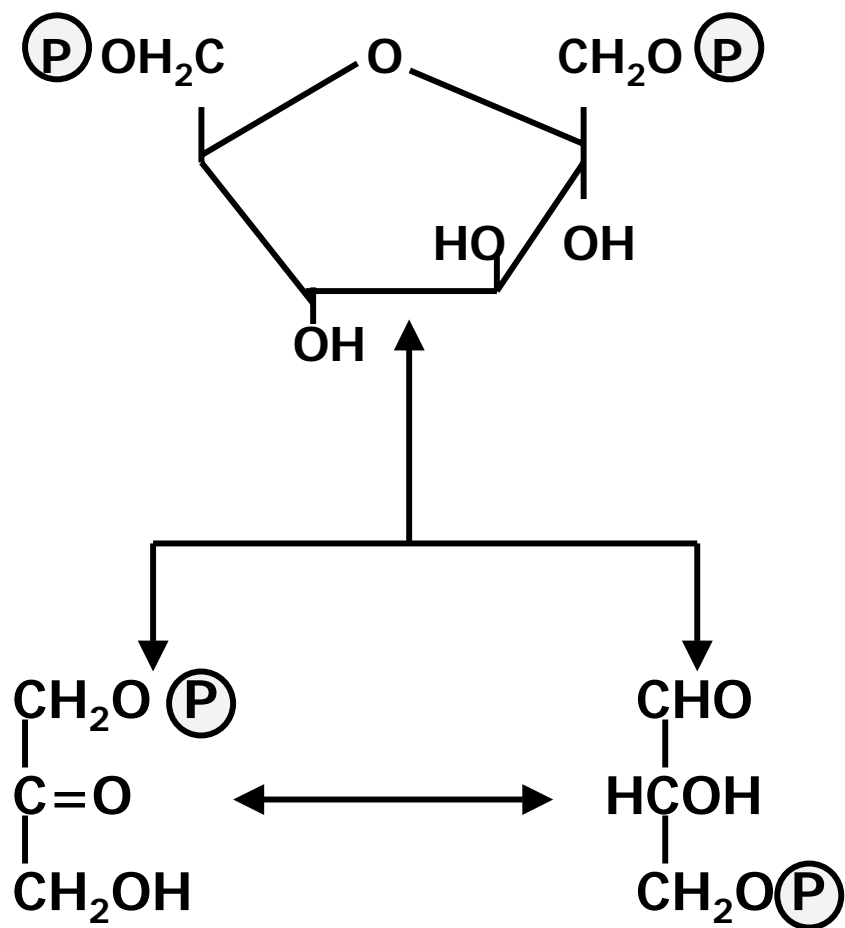
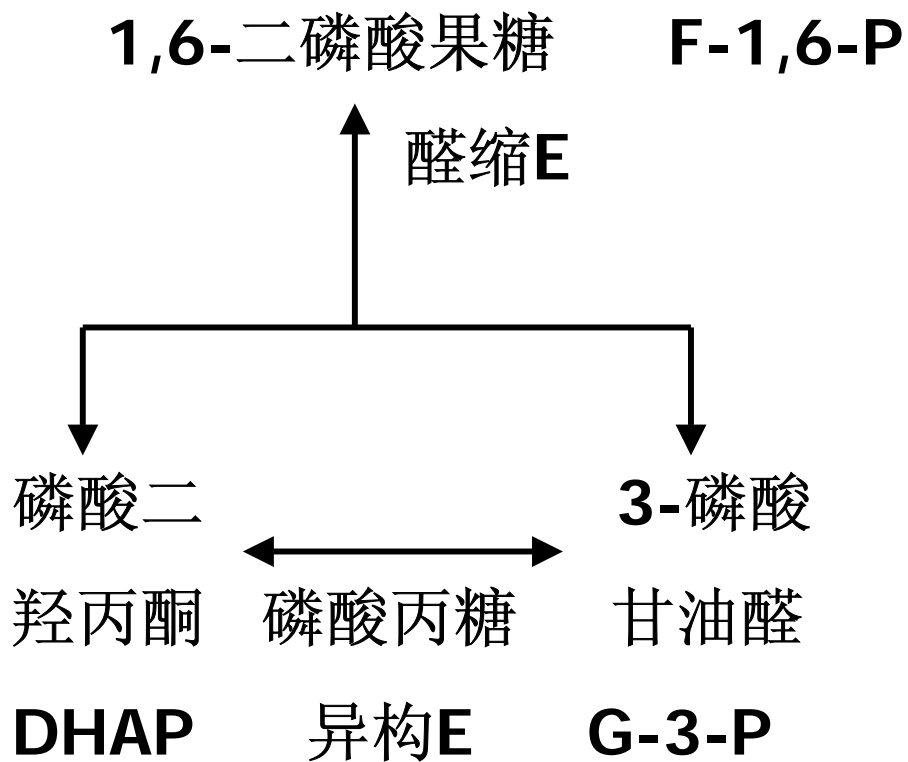
从G开始, 糖酵解全过程共有10步, 可分为三个阶段: 己糖的磷酸化 (消耗2分子ATP)、磷酸己糖的裂解、3-磷酸甘油醛生成丙酮酸 (生成4分子ATP)。



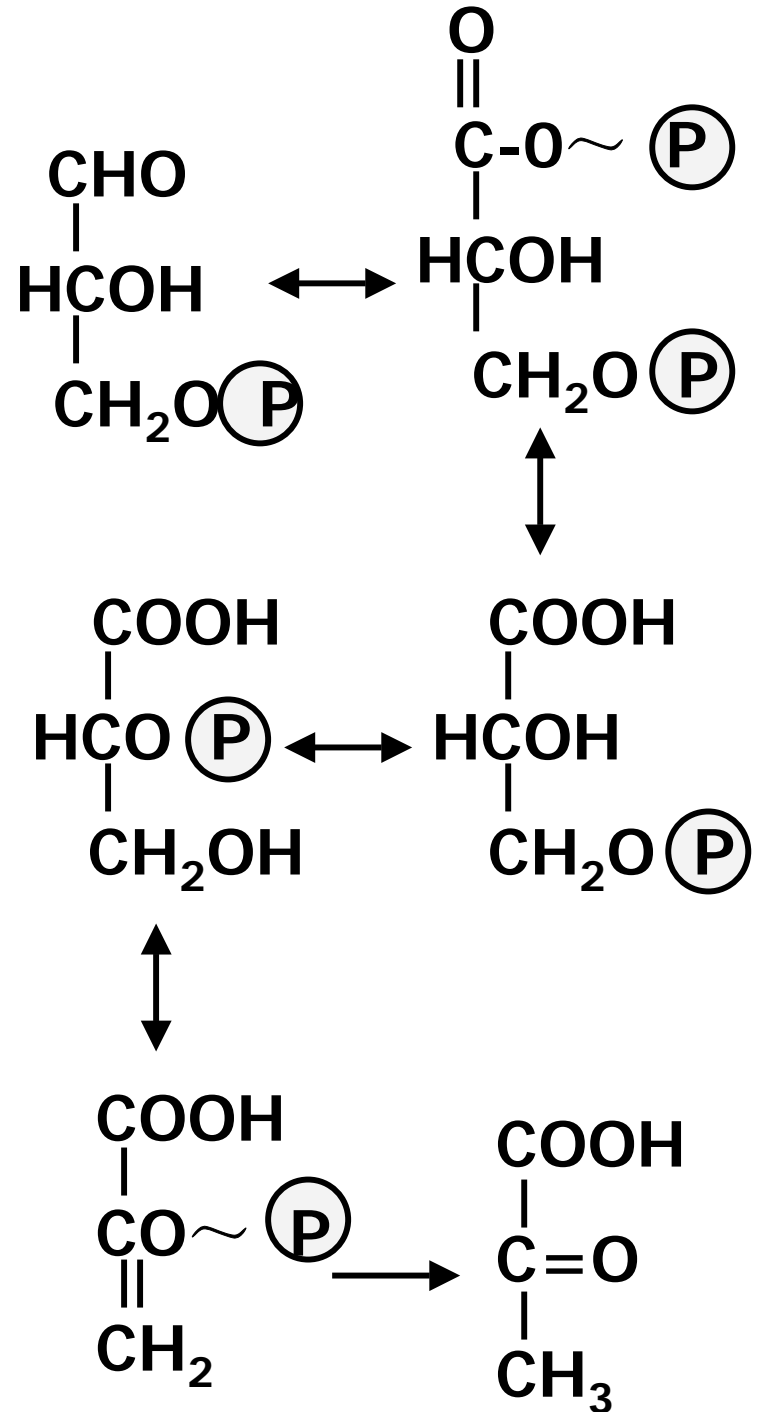
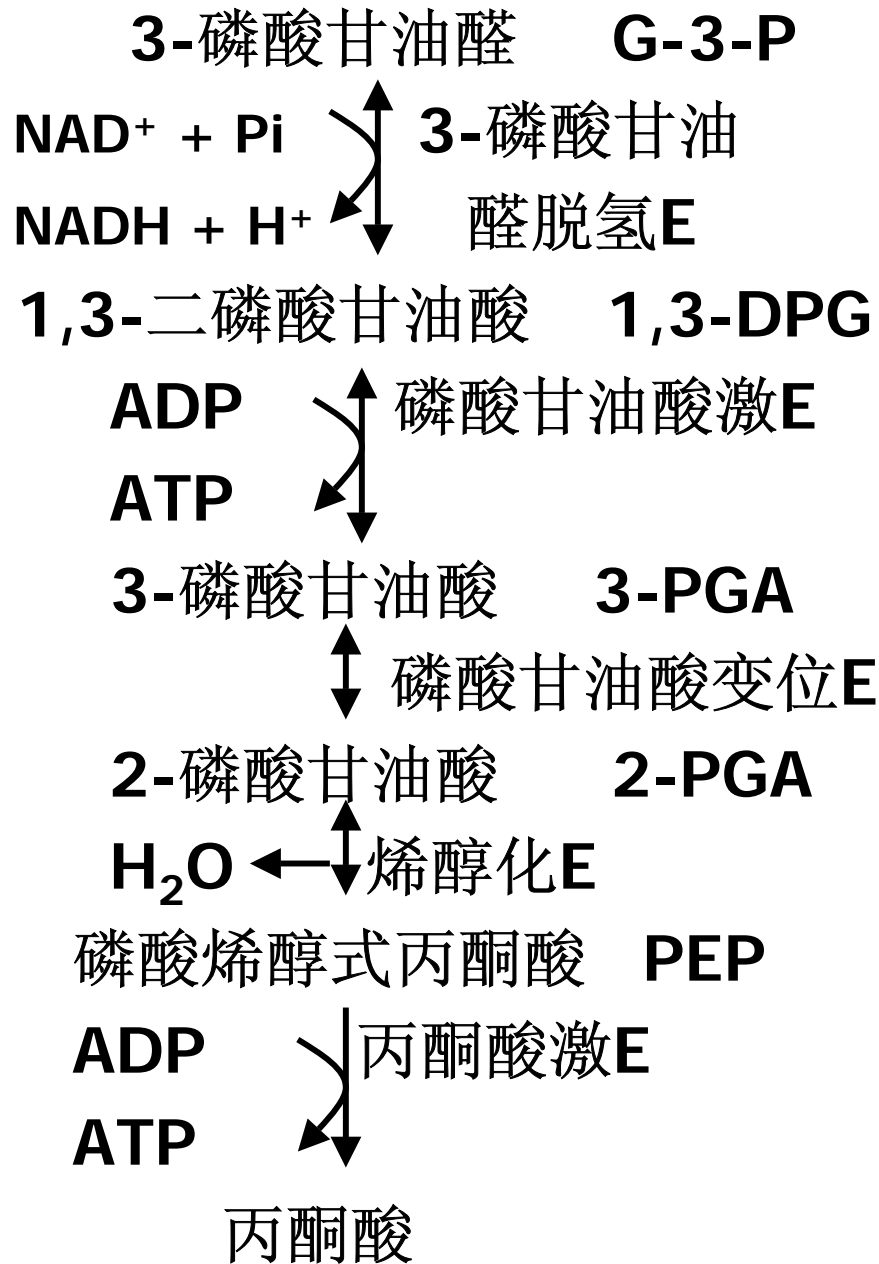
(一) 己糖的磷酸化

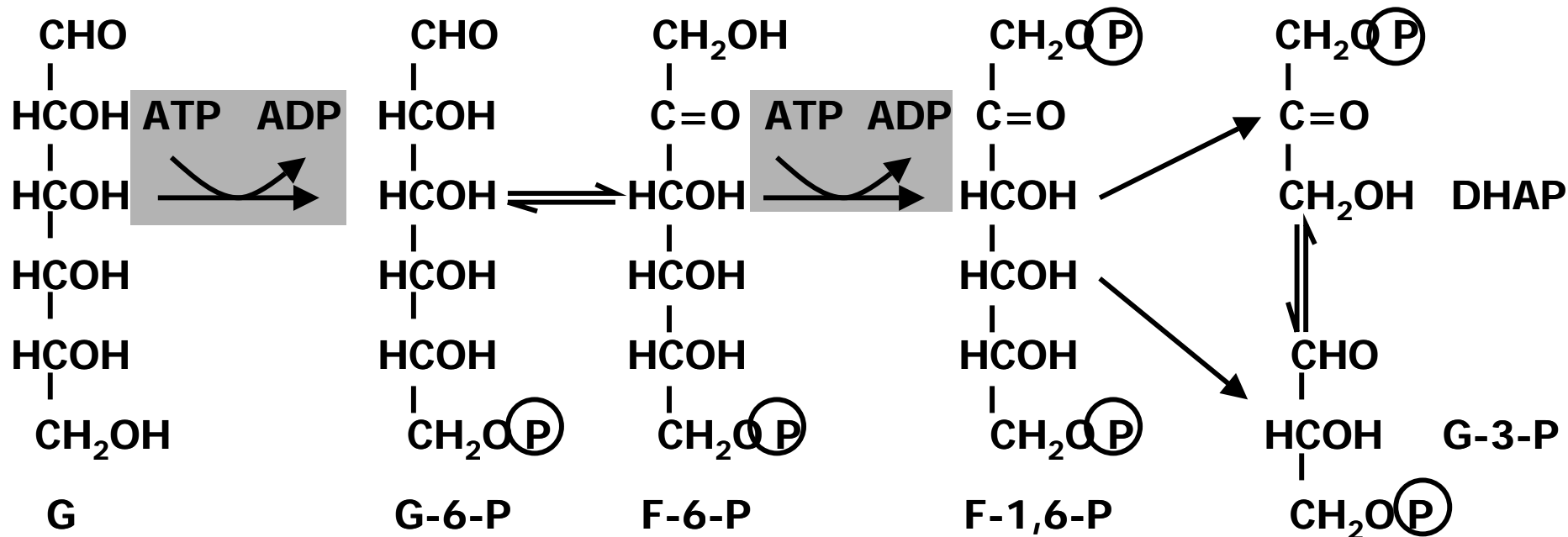


(二) 磷酸己糖的裂解

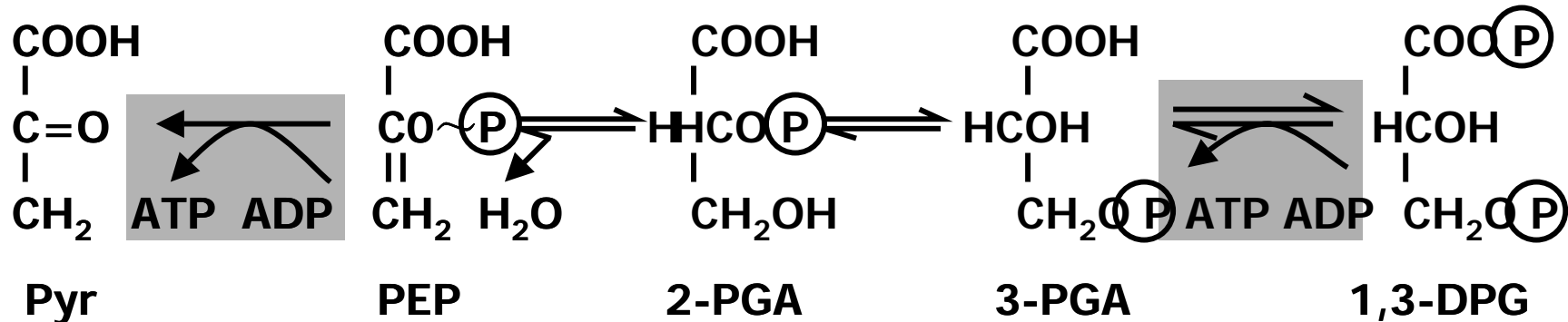


(三) 3-磷酸甘油醛生成丙酮酸



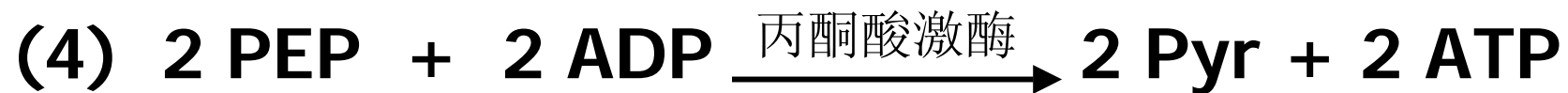
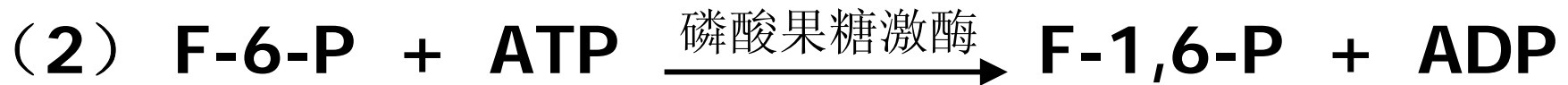
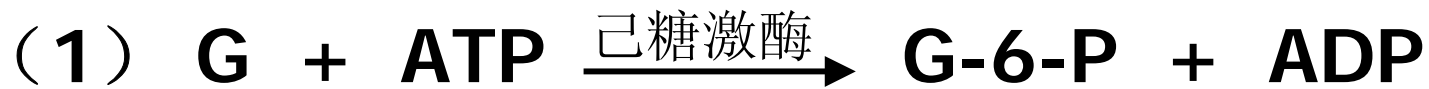


糖酵解整个过程



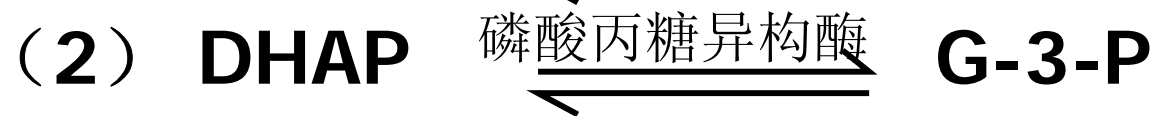
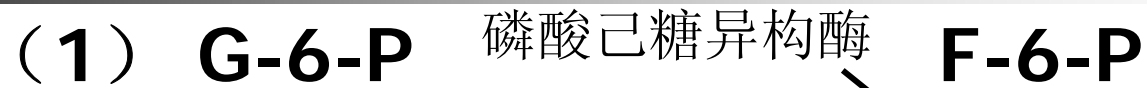
(二) EMP的特点

1、磷酸基团的转移反应（转移酶类）

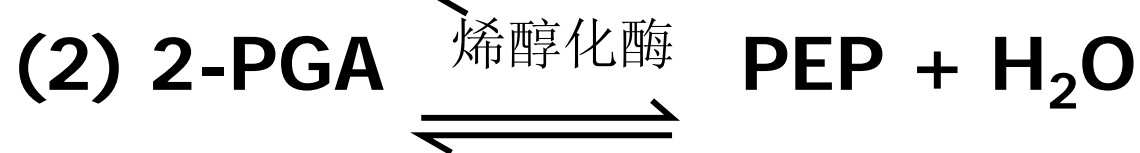
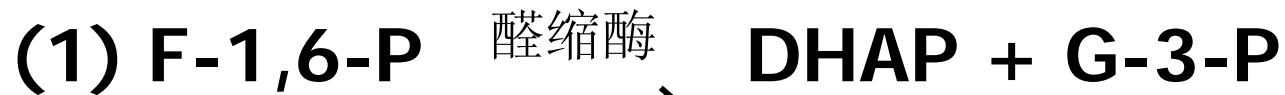


净生成2分子ATP

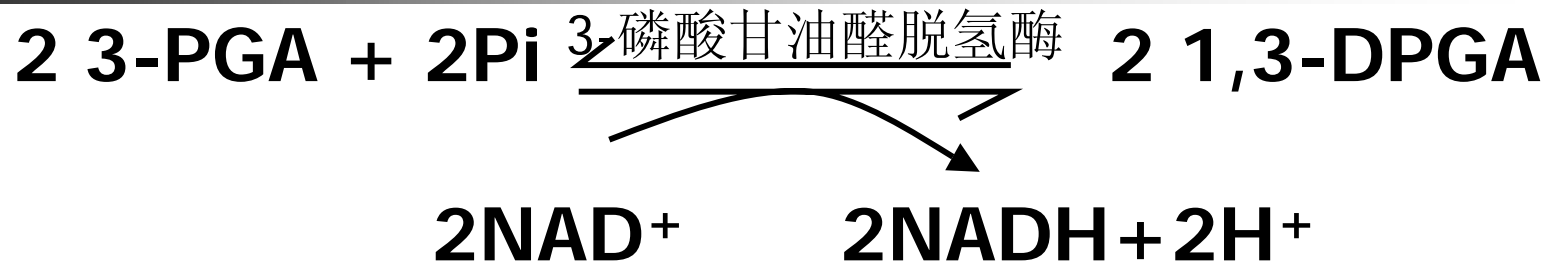
2、异构反应（异构酶类）



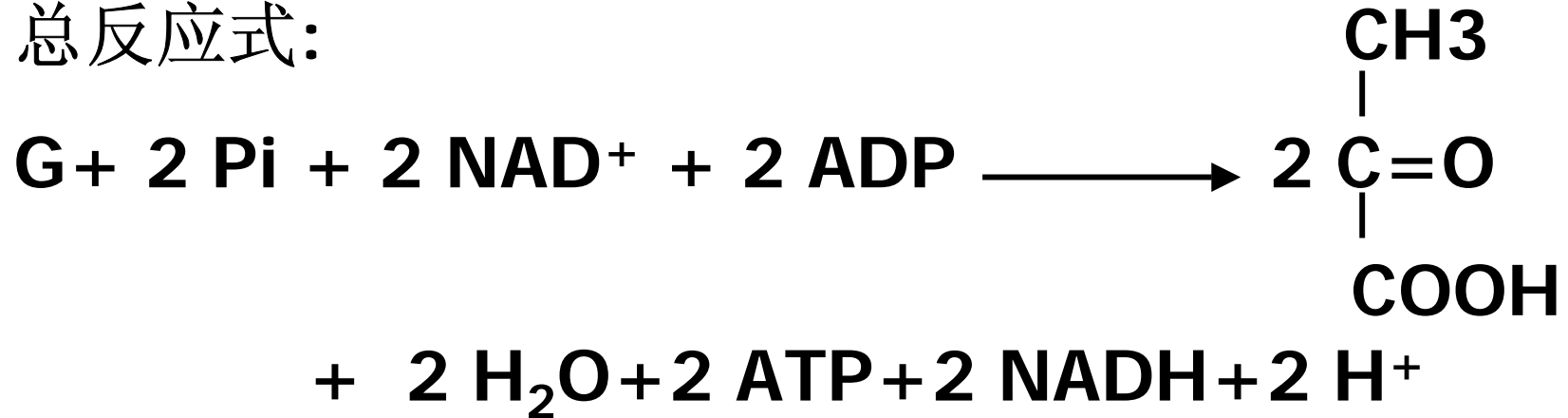
3、裂合反应(裂合酶类)



4、氧化还原反应(氧化还原酶类)



总反应式:



二、EMP途径的生理意义

1、是生物能量的来源之一：1分子G经酵解生成2分子ATP，缺氧时供能（如：劳累、休克）。在有氧条件下，2分子NADH经呼吸链氧化，可产生6分子ATP。

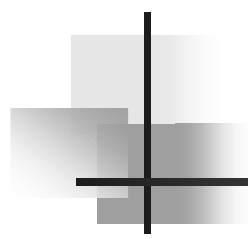
2、EMP途径的代谢中间产物是合成其它物质的原料（如：丙酮酸）

3、有三个不可逆反应，但其它反应均是可逆的，它为糖异生作提供基本途径。

三、EMP的调控

在糖酵解的化学历程中，有三个不可逆反应，它们分别被己糖激酶、磷酸果糖激酶和丙酮酸激酶所催化，它们是变构调节酶。

调节部位	变构激活剂	变构抑制剂
磷酸果糖激酶*	ADP、AMP F-1, 6-P	ATP、柠檬酸 脂肪酸
己糖激酶	G	F-6-P
丙酮酸激酶	F-1, 6-P	ATP、Ala、乙酰CoA

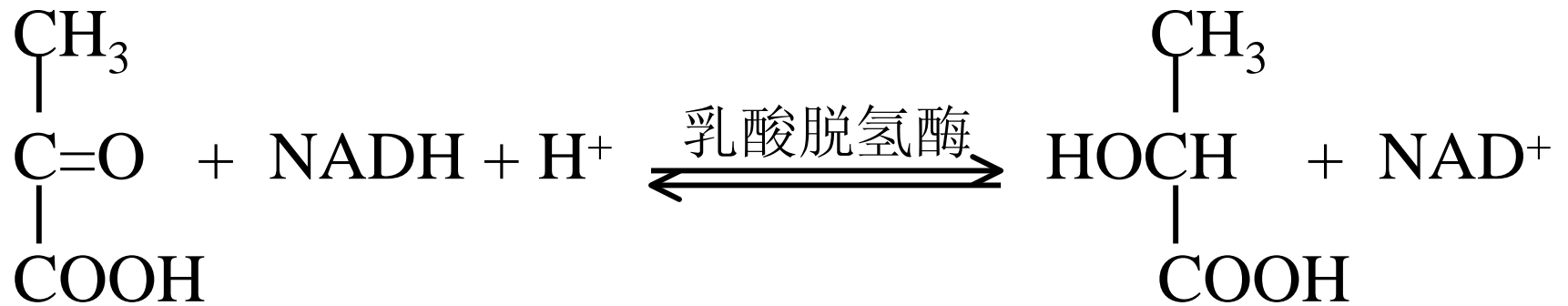


ATP既是磷酸果糖激酶的底物，又是变构抑制剂。

活性中心对ATP的 K_m 值低：[ATP]低时，ATP和活性中心结合，作为底物，酶发挥正常的催化功能。

别构中心对ATP的 K_m 值高：[ATP]高时，ATP和别构中心结合，作为别构抑制剂，引起酶构象变化而失活。

2、乳酸发酵（微生物、高等生物氧气不足）

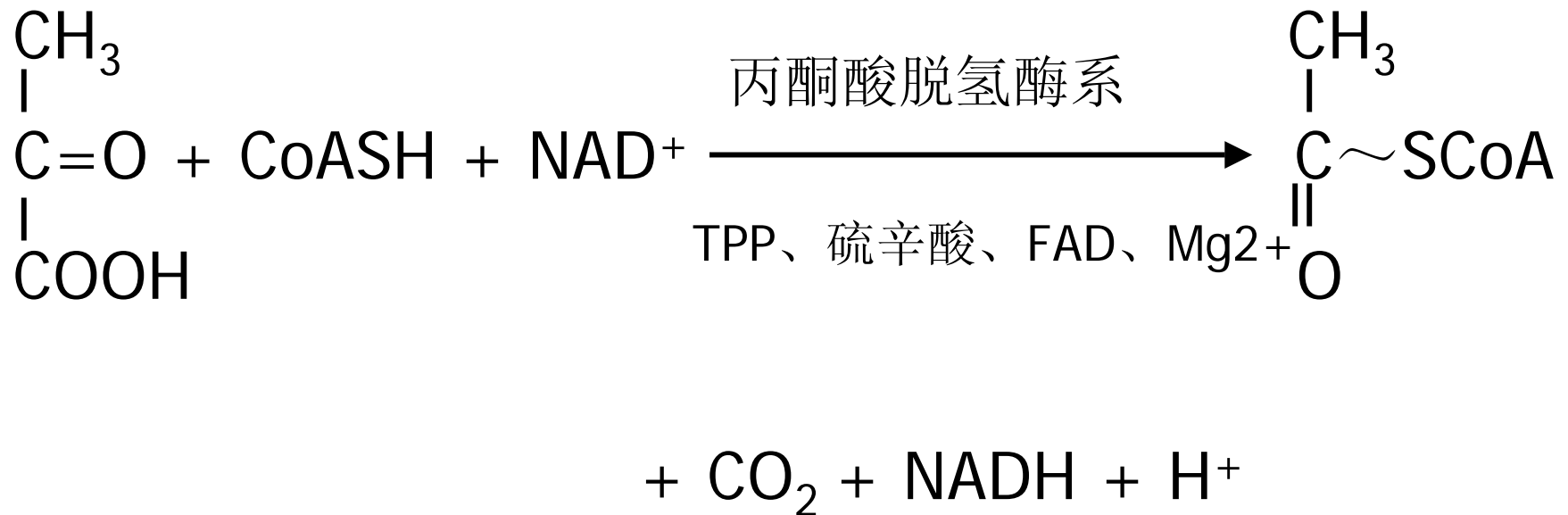


总反应：



(二) 丙酮酸的有氧降解

EMP生成的丙酮酸（细胞质）进入线粒体基质，在丙酮酸脱氢酶系的催化下，经脱羧并脱氢氧化成乙酰CoA和NADH。



丙酮酸
脱氢酶
系

三
种
酶

丙酮酸脱羧酶 (E_1)

硫辛酸乙酰转移酶 (E_2)

二氢硫辛酸脱氢酶 (E_3)

六
种
辅因子

TPP、硫辛酸、CoASH

FAD、 NAD^+ 、 Mg^{2+}

第三节 三羧酸循环

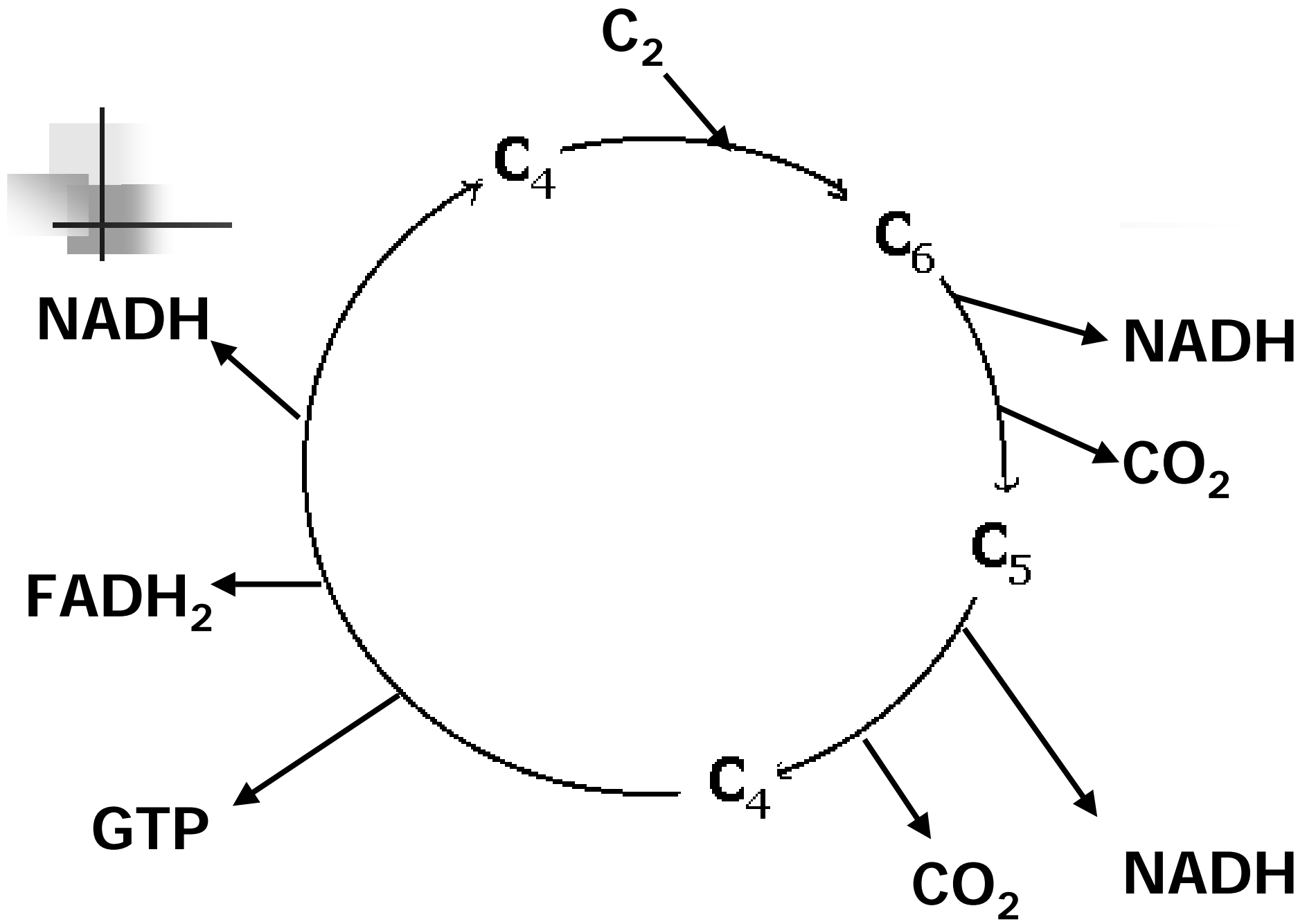
(Tricarboxylic Acid Cycle, TCA循环)

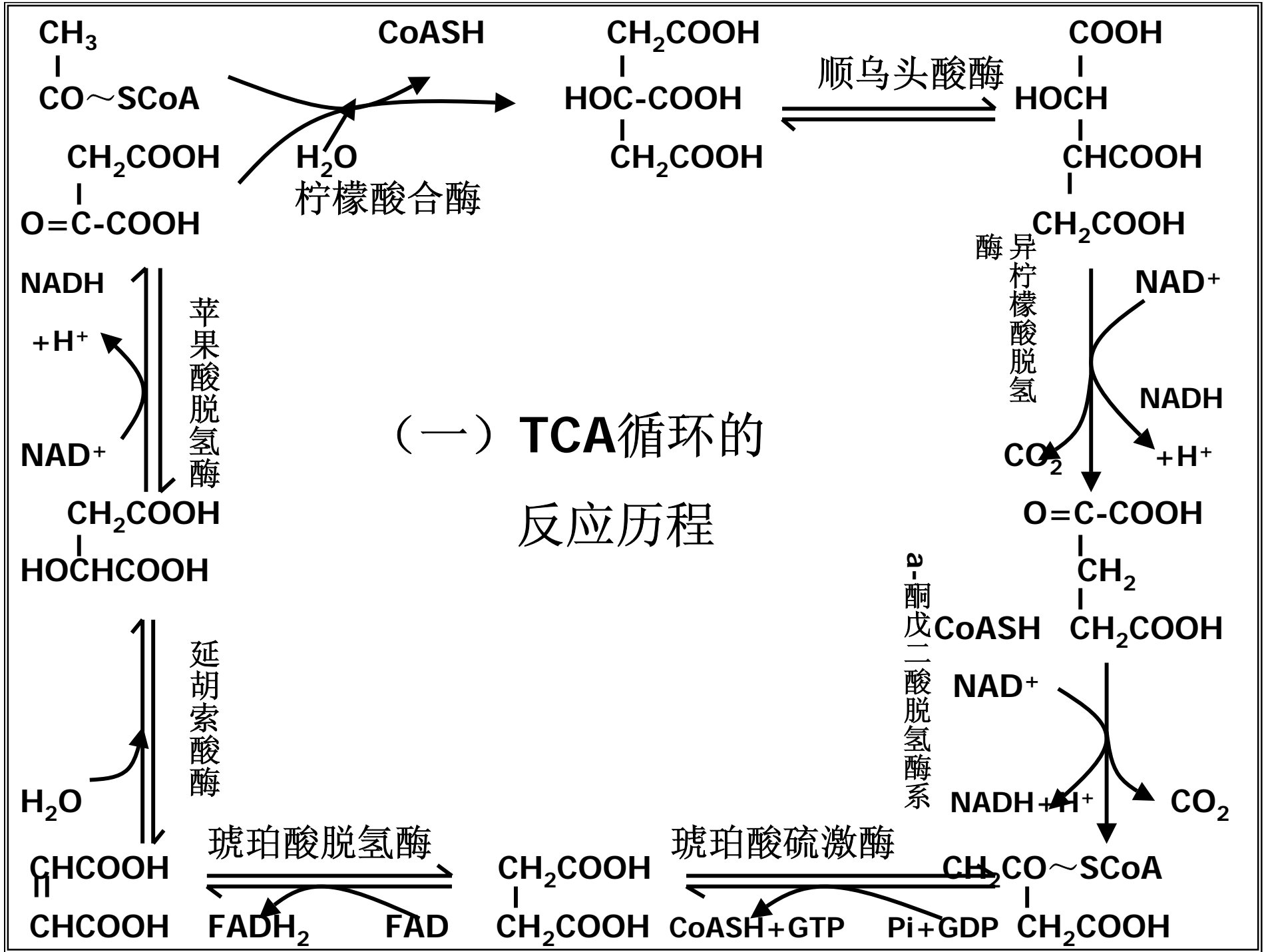
也称为柠檬酸循环，Krebs循环

发生在线粒体中

一、概念

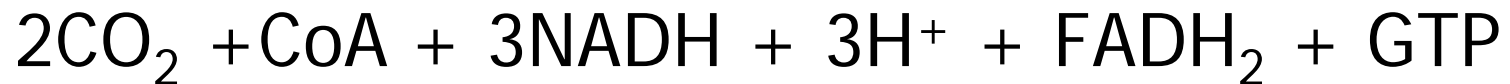
TCA循环：在有氧条件下，在线粒体内，乙酰CoA与草酰乙酸缩合为柠檬酸，继续氧化分解为 CO_2 、NADH、 FADH_2 并再生为草酰乙酸的过程。





(二) TCA循环的特点

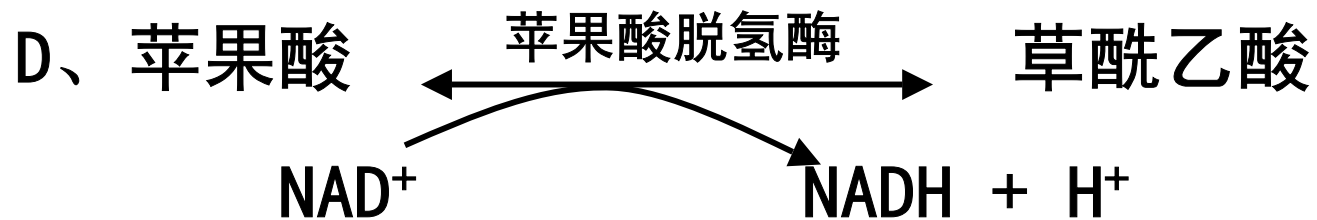
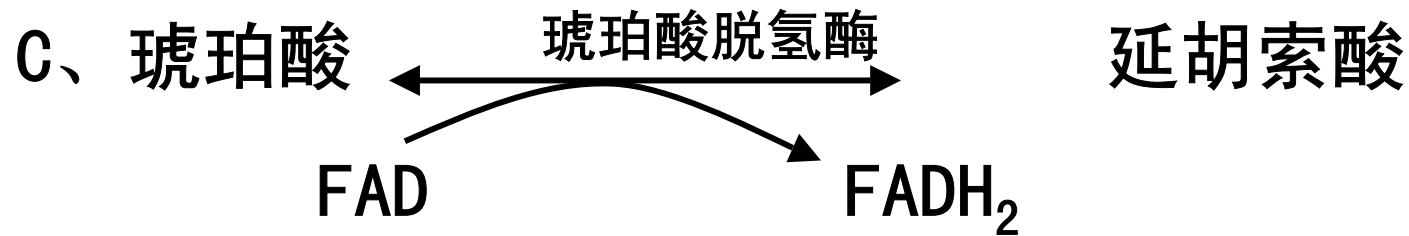
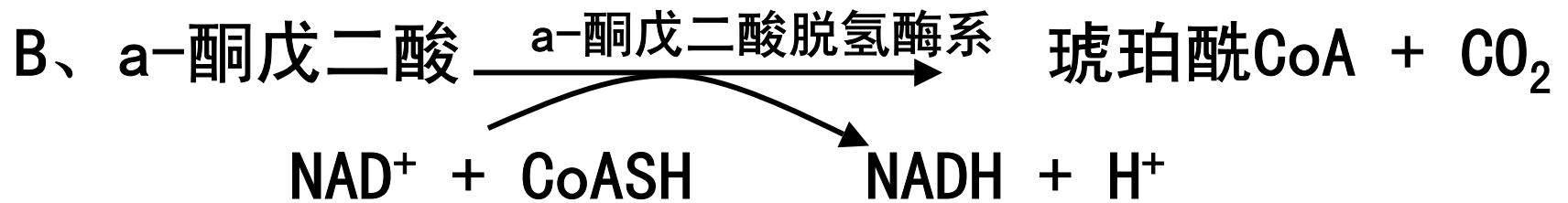
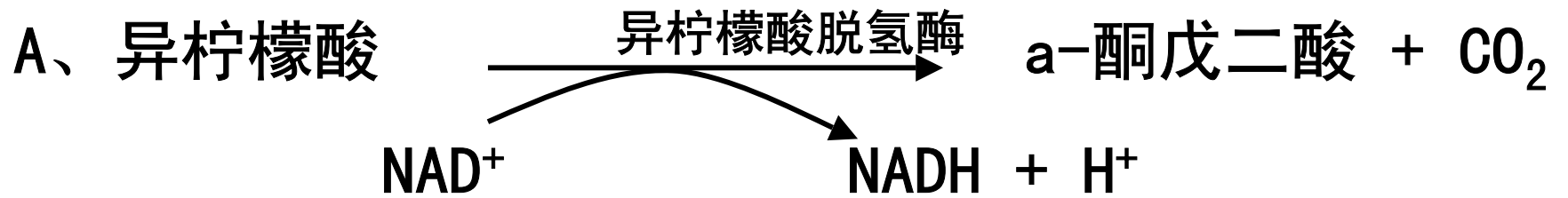
1、总反应



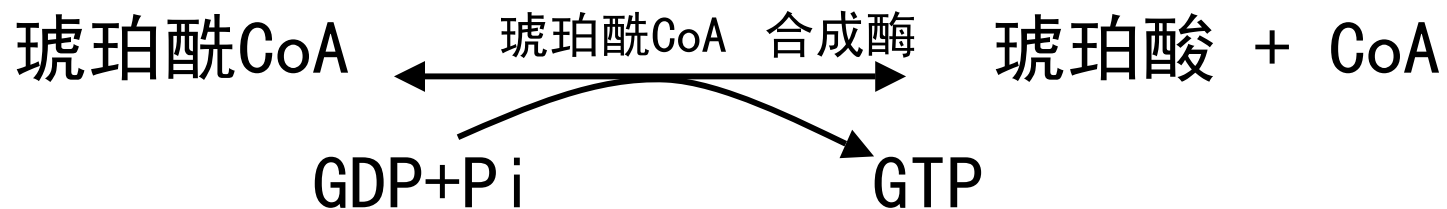
2、特点

(1) 每次循环有2个C被氧化成 CO_2

(2) 四次脱氢，生成3个 $\text{NADH}+\text{H}^+$ ，1个 FADH_2



(3) 一次底物水平磷酸化生成GTP



(4) 消耗2分子H₂O

(5) 一次循环可生成12个ATP

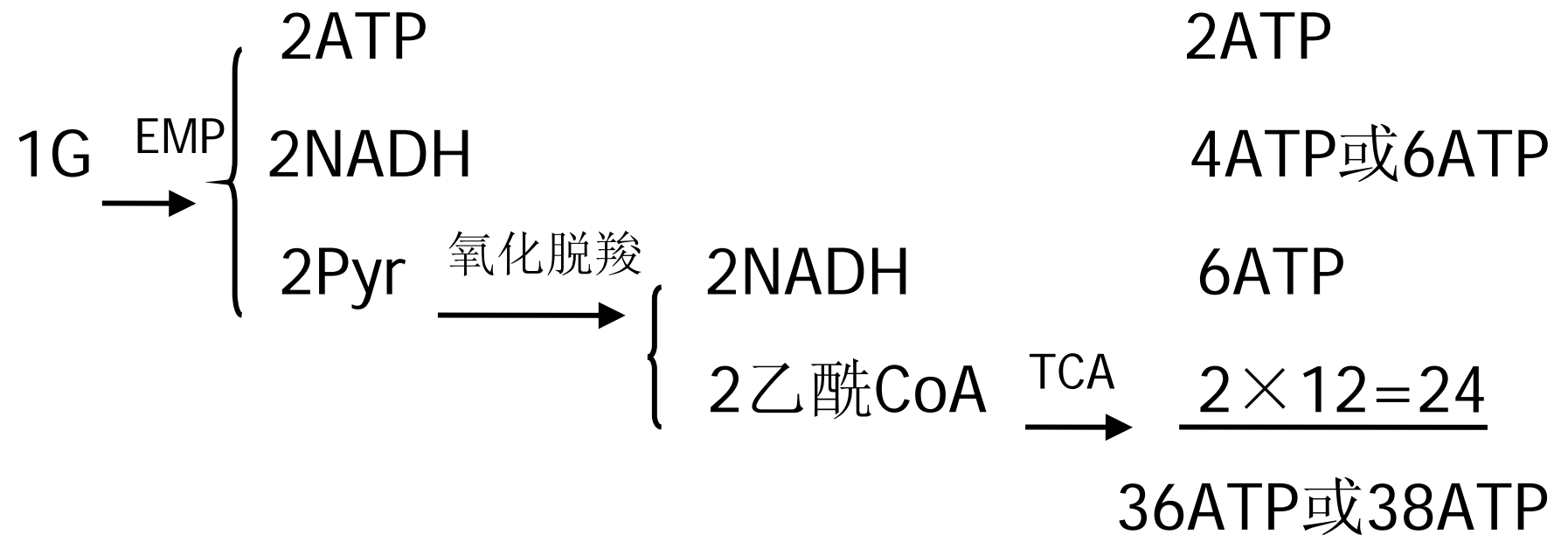
$$3 \times 3 + 2 \times 1 + 1 = 12$$

(6) 严格需氧

二、TCA的生理意义

1、糖类、脂肪、蛋白质分解代谢的最终途径，产能多。

1分子G彻底氧化分解产生的ATP:



2、TCA是物质代谢的枢纽

3、TCA的中间产物作为多种化合物的碳架

4、影响果实品质的形成

Let's have a rest!

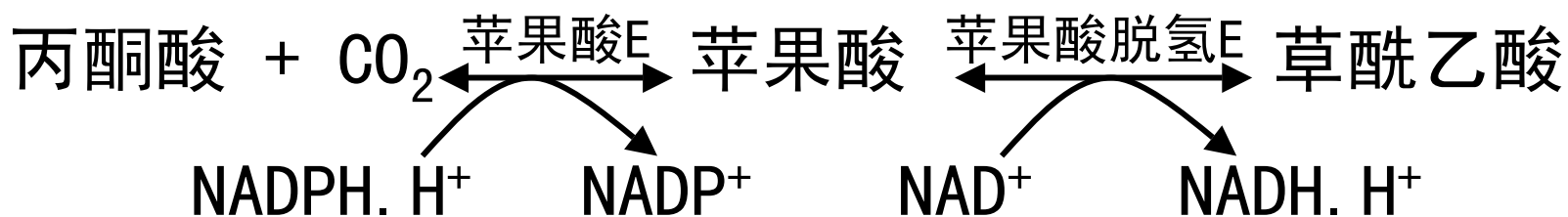
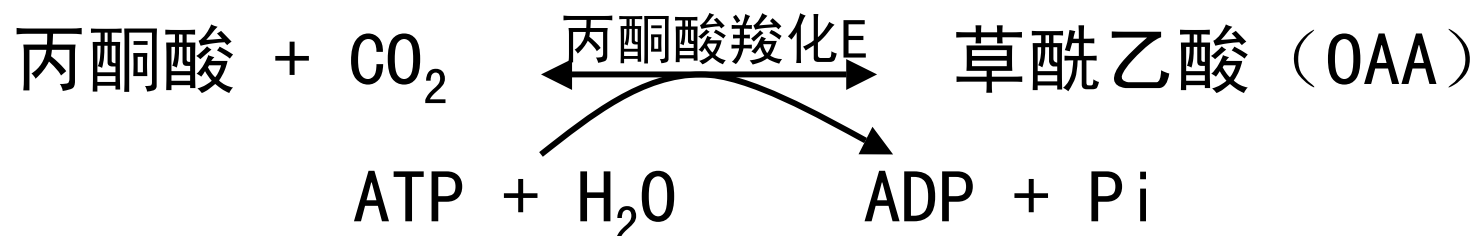
Let's have a rest!



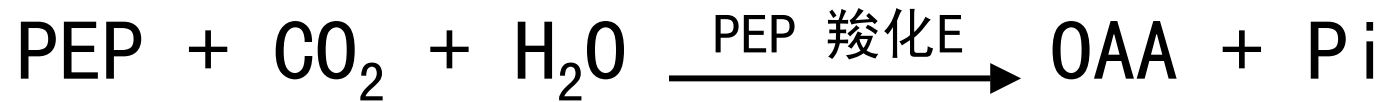
三、TCA循环的回补反应

回补反应：代谢中间产物被补充的反应。

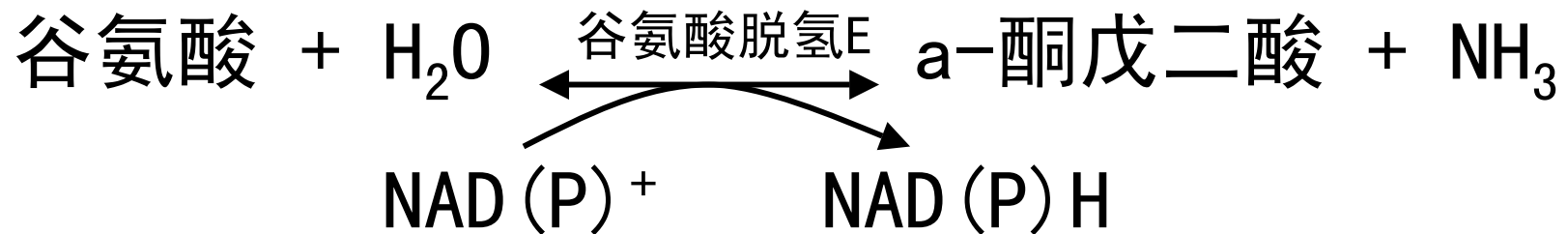
1、丙酮酸的羧化



2、PEP的羧化



3、天冬氨酸和谷氨酸的脱氨基作用



四、TCA的调控

TCA循环的速度是被精细的调节控制, 有三个调控酶: 柠檬酸合成E、异柠檬酸脱氢E、 α -酮戊二酸脱氢E。调节的关键因素是 NAD^+/NADH 的比值。

调控酶	变构抑制剂
柠檬酸合成E	ATP、NADH
异柠檬酸脱氢E	ATP、NADH
α -酮戊二酸脱氢E	琥珀酰CoA、NADH



1、柠檬酸合E EC 6 or EC 4 ?

琥珀酸硫激E EC 6 or EC 4 ?

2、在无氧条件下，将丙酮酸加入菜豆提取液中，产生少量的乙醇；在同样的条件下，加入大量的葡萄糖，产生大量的乙醇。这是为什么？

第四节 磷酸戊糖途径

(Pentose phosphate pathway, PPP)

(细胞质)

糖的EMP途径和TCA循环是生物体内糖分解的主要途径，但非唯一途径。

(1) 在组织中添加EMP抑制物（碘乙酸），不影响某些组织葡萄糖的利用

(2) 用同位素 ^{14}C 标记葡萄糖 C_1 和 C_6 ，表明 $^{14}\text{C}_1$ 更容易氧化成 $^{14}\text{CO}_2$

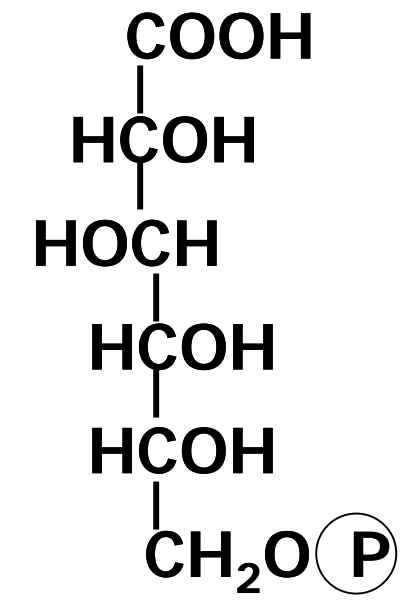
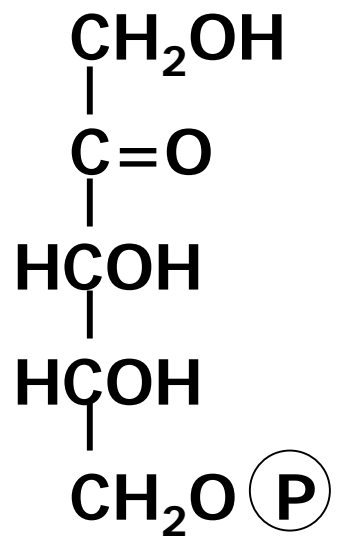
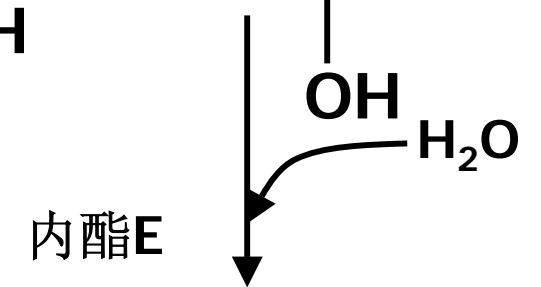
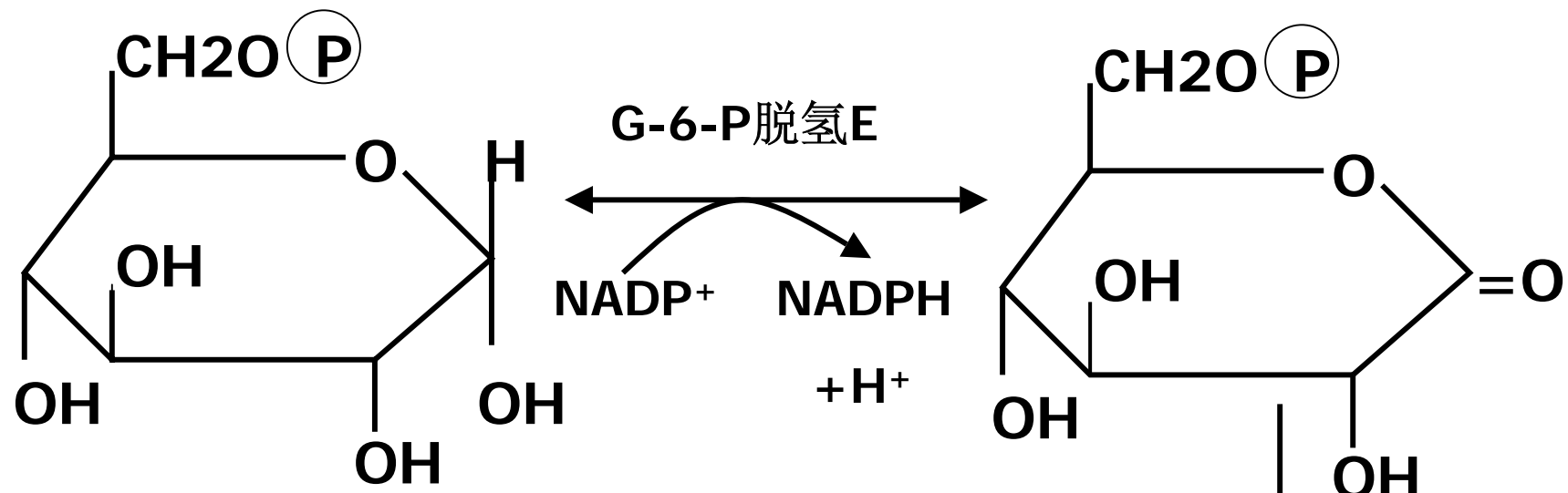
从而发现了磷酸戊糖途径。

PPP: 在细胞质中, 由G-6-P直接氧化脱羧, 生成 CO_2 、 $\text{NADPH}\cdot\text{H}^+$ 和5-磷酸核酮糖, 并通过单糖磷酸酯的相互转变再生为G-6-P的过程。

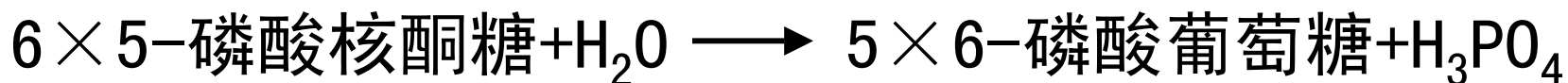
一、PPP的反应历程

(一) 氧化阶段

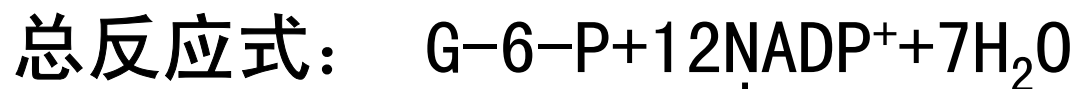
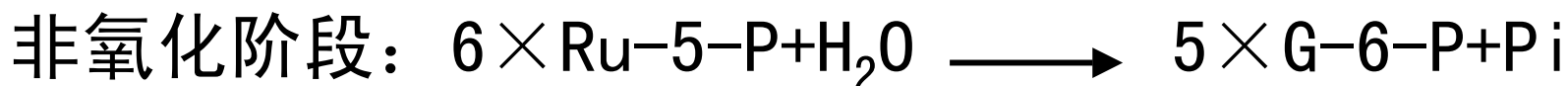
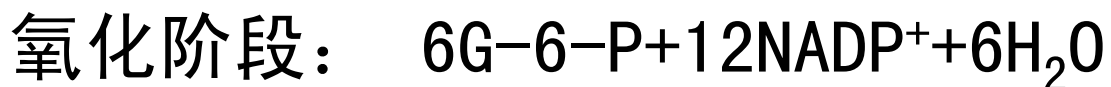
氧化阶段	{	脱氢:	※ 6-磷酸葡萄糖脱氢E、 NADP^+
		水解:	内酯E
		脱氢脱羧:	※6-磷酸葡萄糖酸脱氢E、 NADP^+



(二) 非氧化阶段



(三) 反应式



二、PPP的特点

途径	PPP	EMP-TCA
部位	细胞质	细胞质-线粒体
最初底物	G-6-P	G、F或淀粉
脱氢脱羧方式	直接	G—C ₃ 糖才脱氢脱羧
脱氢酶的辅酶	NADP ⁺	NAD ⁺ 、FAD
底物水平磷酸化	无	3步

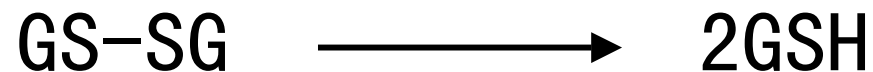
三、PPP的生理意义

1、提供还原型CoII (NADPH)，为细胞的各种反应提供还原力。

(1) 参与脂肪酸、固醇、四氢叶酸的合成

(2) 作为氢供体 $\text{Pyr} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{苹果酸合成E}} \text{苹果酸}$

(3) 对生物体内的GSH的氧化还原起平衡作用



2、PPP的中间产物为许多化合物的合成提供原料

(1) 5-磷酸核糖：合成核苷酸

FAD、NAD⁺、NADP⁺等的组分

(2) E-4-P——芳香族AA (Tyr、Phe、Trp)

(3) G-3-P——与EMP联系

3、可与光合作用联系，实现单糖的互变

四、PPP的调控

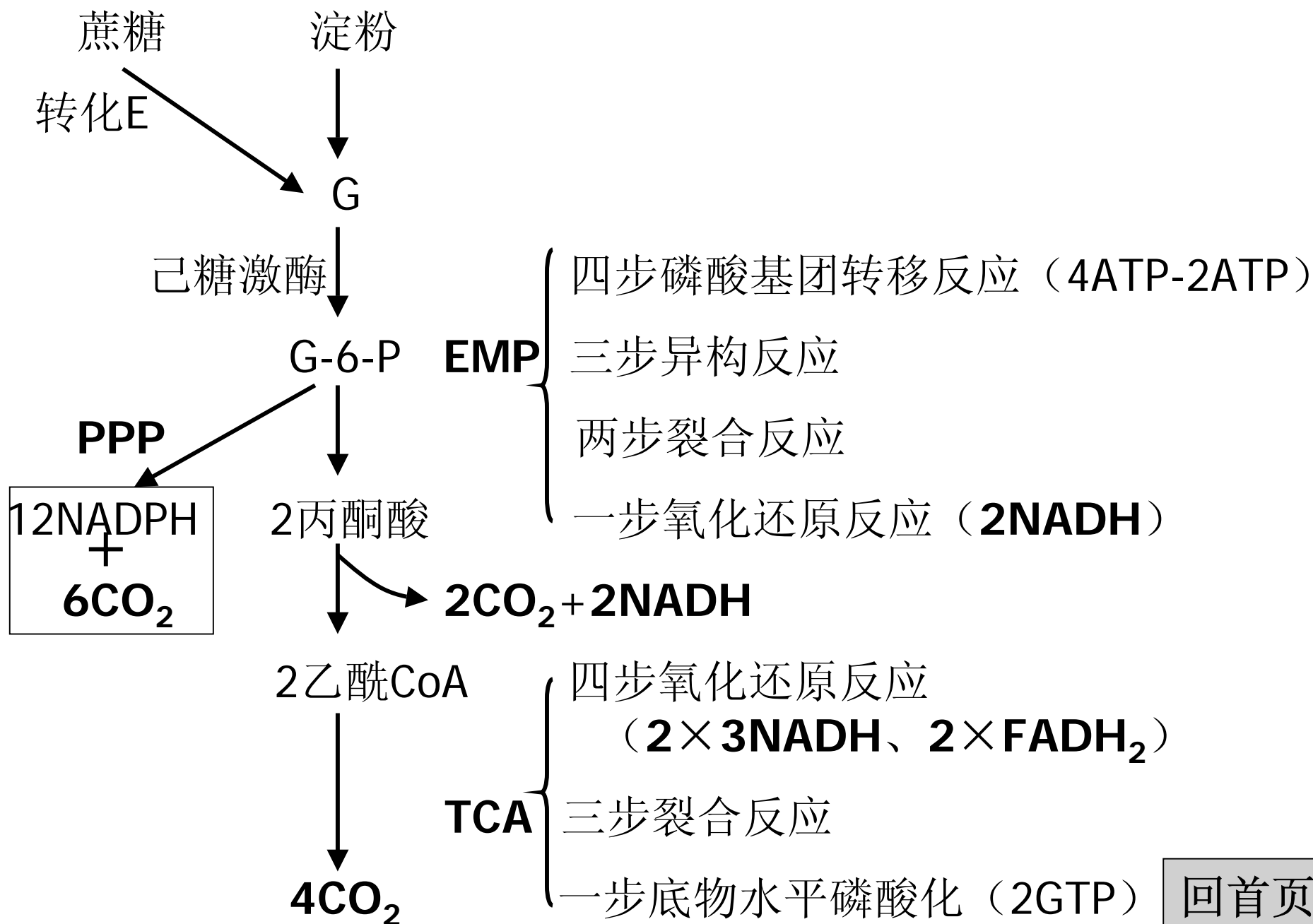
氧化脱羧阶段：

G-6-P脱氢酶是PPP途径的限速酶，活性受 $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ 比例的调节，NADPH抑制酶活。

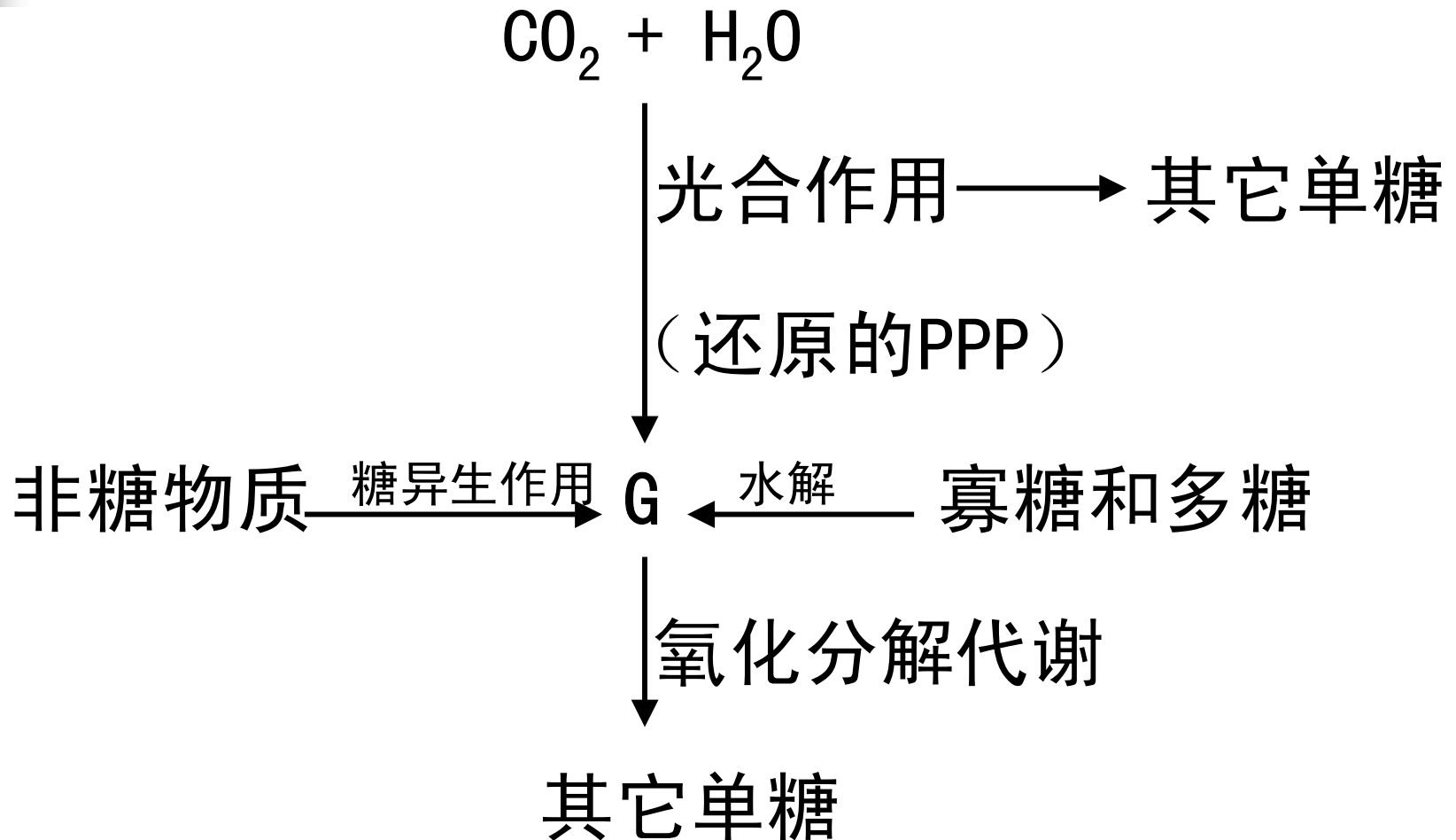
非氧化阶段：

受控于底物浓度，R-5-P过多时，可转化成F-6-P和G-3-P进行酵解。

糖类的分解代谢



第五节 单糖的生物合成

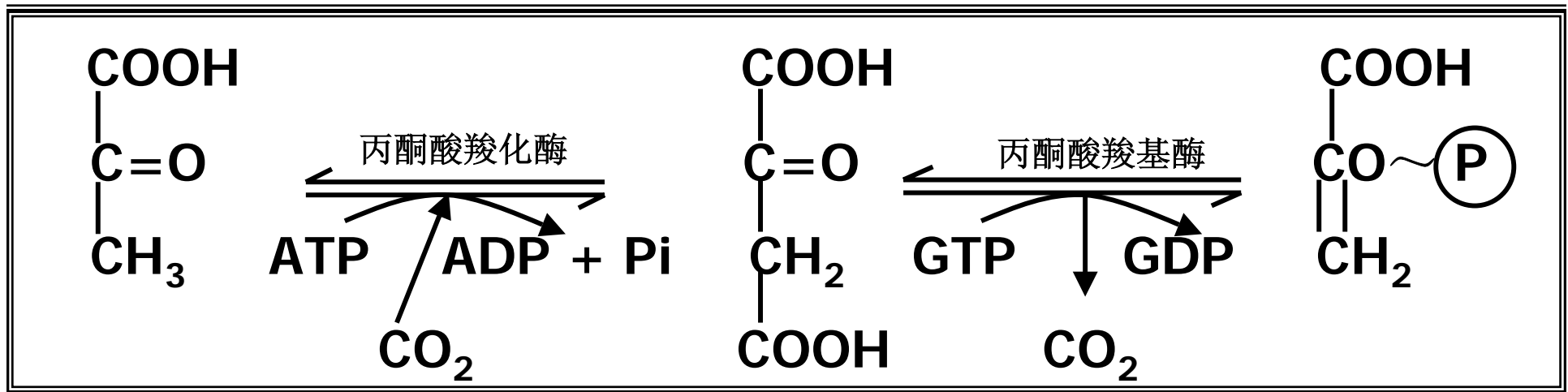


一、糖异生作用

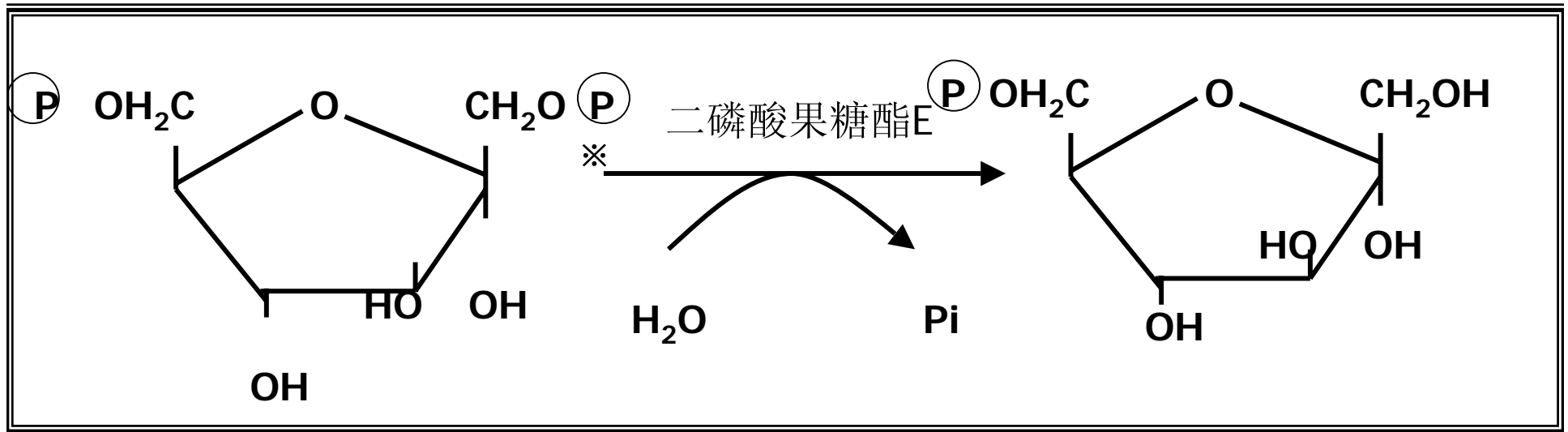
糖异生作用：指由非糖物质（丙酮酸、单酰乙酸和糖AA等）转变为葡萄糖的过程。

二、由Pyr生成G的糖异生作用

1、丙酮酸逆转为PEP

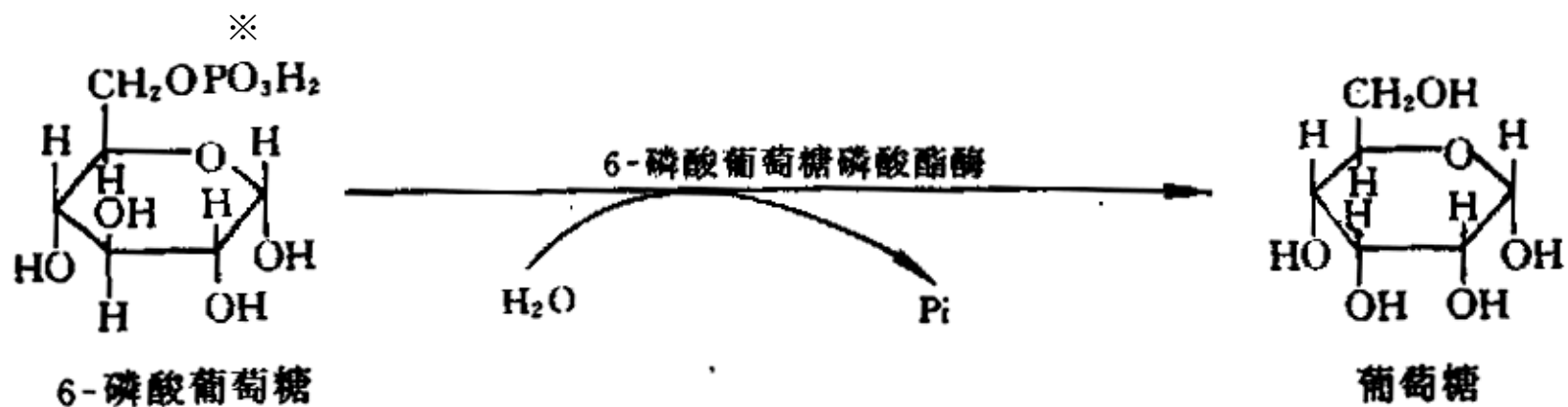


2、F-1, 6-P转变为F-6-P



3、 6-P-G转变成葡萄糖

③ 6-磷酸葡萄糖 \longrightarrow 葡萄糖



第六节 蔗糖和淀粉的生物合成

一、糖核苷酸的合成

现在发现的糖核苷酸主要有：

尿苷二磷酸葡萄糖（UDPG）

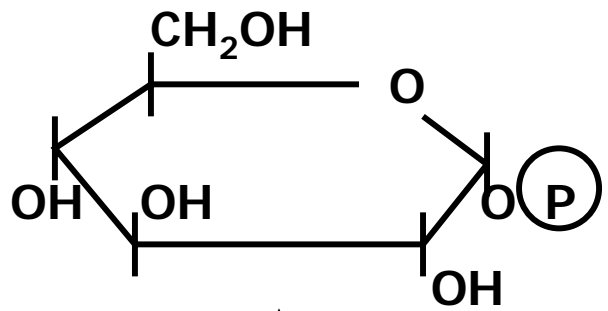
腺苷二磷酸葡萄糖（ADPG）

鸟苷二磷酸葡萄糖（GDPG）

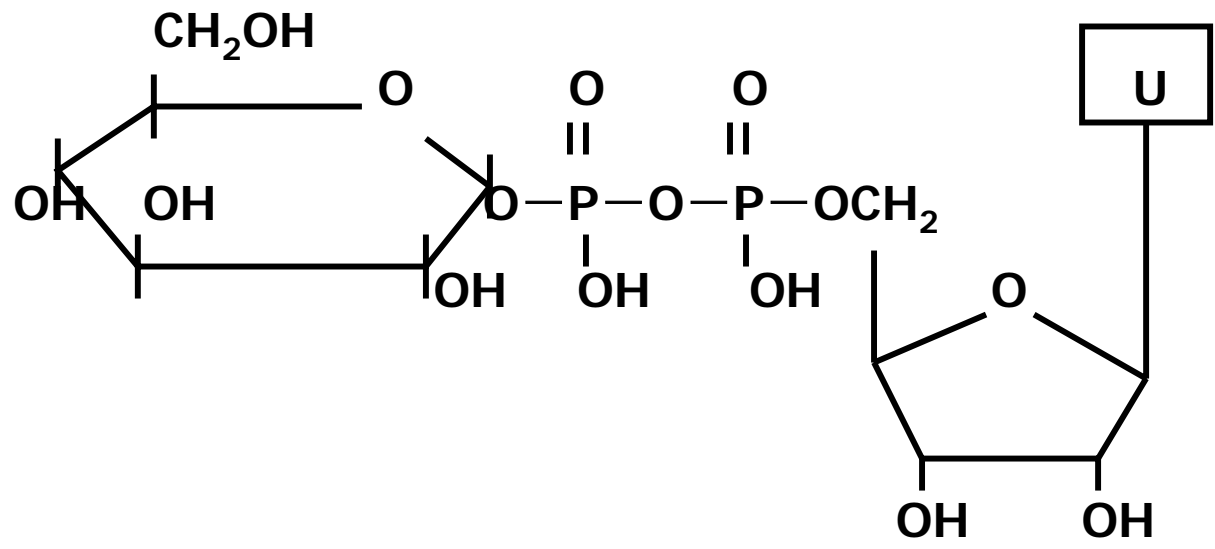
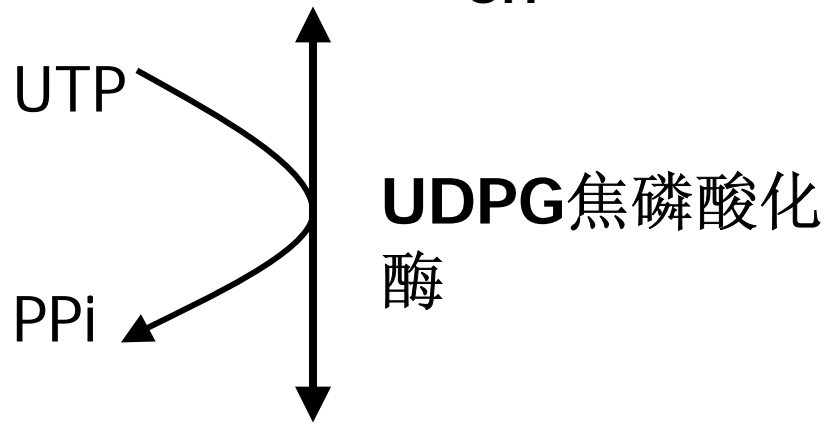
UDPG 蔗糖

UDPG、ADPG 淀粉

UDPG、GDPG 纤维素



G-1-P



UDPG

二、蔗糖的生物合成

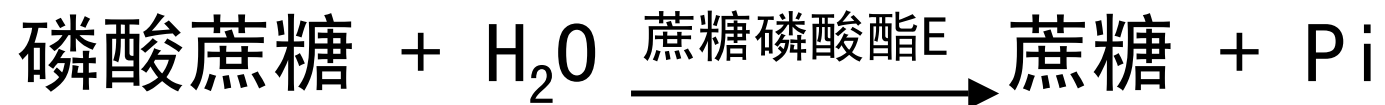
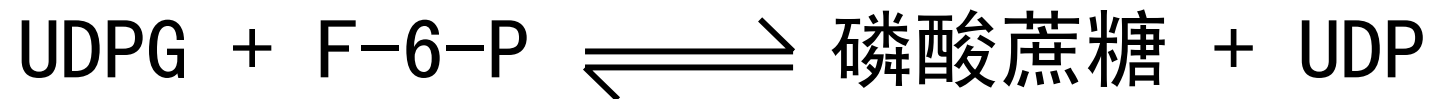
1、蔗糖合成E（非光合组织）



作用：主要作用是催化蔗糖水解，生成UDPG或ADPG，为淀粉的合成提供糖基，从而实现蔗糖向淀粉的转变。

2、磷酸蔗糖合成E（光合组织）

反应式：



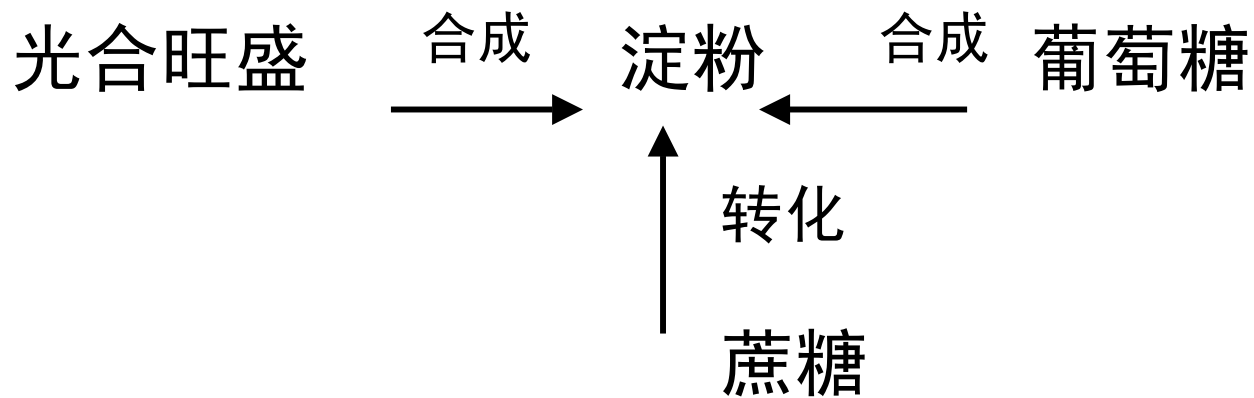
作用：光合组织合成蔗糖的主要途径。

3、蔗糖磷酸化酶（微生物）



作用：微生物合成蔗糖的主要途径。

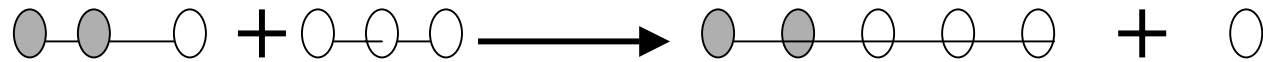
三、淀粉的合成



(一) 直链淀粉的合成

1、D酶(糖苷转移酶)—— 用于合成“引物”

作用于 α -1, 4糖苷键



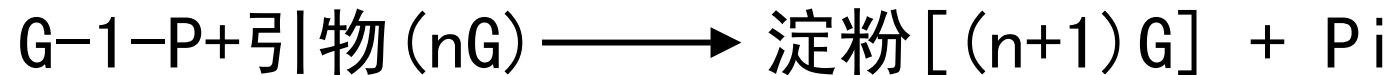
麦芽三糖

麦芽五糖 (引物)

供体

受体

2、 淀粉磷酸化酶——主要作用降解



3、淀粉合成酶——淀粉合成的主要途径

ADPG是淀粉合成的主要供体。

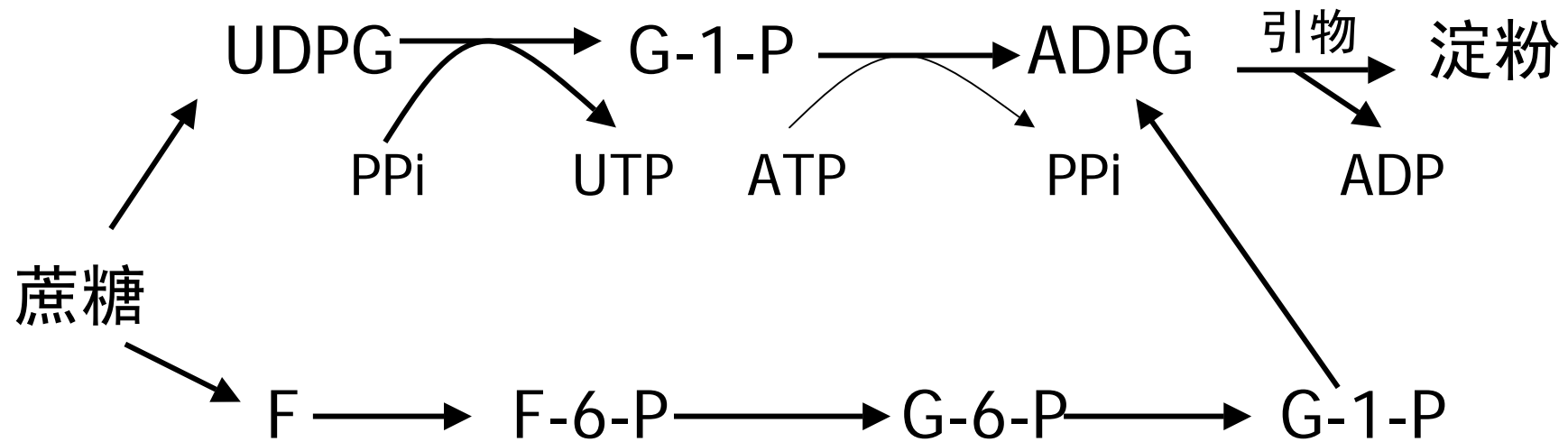


某些组织中的淀粉合成酶也可以利用UDPG，但对ADPG $K_m=2\sim 4\text{mM}$ ，而UDPG的 $K_m=60\text{mM}$ 。

ADPG、UDPG等提供的G加在引物 C_4 的非还原末端上。

4、蔗糖转化为淀粉

光合组织合成的糖运输到非光合组织，在非光合组织中再转化为淀粉。蔗糖是碳水化合物在植物体中运输的主要形式。



(二) 支链淀粉的合成

支链淀粉是在淀粉合成酶和Q酶的共同作用下形成的。

Q酶属基团转移酶类，具双重催化功能，即催化直链淀粉 α -1, 4-糖苷键的断裂(从非还原端)，又催化 α -1, 4-糖苷键的形成。

