第 9 章 糖类代谢

- 第一节　糖酵解作用
- 第二节　三羧酸循环
- 第三节　戊糖磷酸途径

第一节 糖酵解作用

一、糖酵解作用的研究历史

二、糖酵解过程概述

三、糖酵解和酒精发酵的全过程图解

四、糖酵解第一阶段的反应机制

五、酵解第二阶段——放能阶段的反应机制

六、由葡萄糖转变为两分子丙酮酸能量转变的估算

七、丙酮酸的去路

八、糖酵解作用的调节

九、其他六碳糖进人糖酵解途径

一、糖酵解作用的研究历史

- 1、概述
- **糖酵解作用（glysolysis）：**

在无氧条件下．葡萄糖进行分解，形成2分子丙酮酸并提供能量。这一过程称为糖酵解作用。

糖酵解过程可以说，是真核细胞以及细菌摄人体内的葡萄糖最初经历的酶促分解过程。也是葡萄糖分解代谢所经历的共同途径。

葡萄糖是很多生物的主要能源。它富含能量，还可在机体内以多糖形式进行贮存，需要时，可由糖原迅速动员出来。这一途径也是人们最早阐明的酶促反应系统，也是研究得非常透彻的一个过程。因为这一过程的反应原则以及调节机制，在所有细胞代谢途径中具有普遍意义，所以有必要对此过程作较详细的介绍。

二、糖酵解过程概述

糖酵解是葡萄糖转变为丙酮酸的一系列反应。酵解过程的生物学意义在于：

它是在不需要氧供应的条件下，产生ATP的一种供能方式。

酵解途径可分为三个阶段，

1、葡萄糖活化及裂变为3C糖；

2、第一次ATP生成；

3、第二次ATP生成。3步完成后生成2分子丙酮酸和2分子的ATP。无氧的条件下，丙酮酸可转化为乳酸。如果在微生物生醇发酵中则生成2分子乙醇。

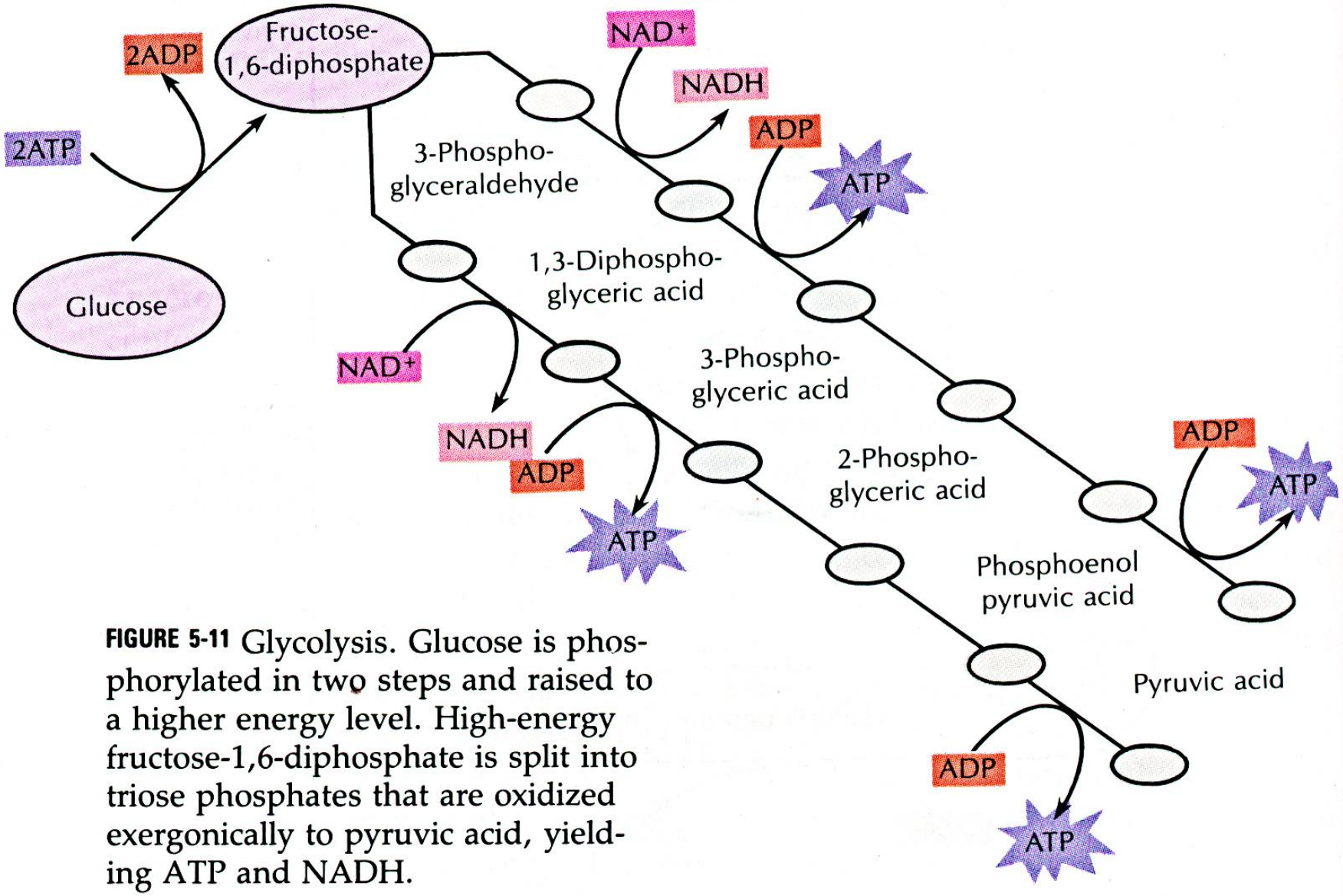


FIGURE 5-11 Glycolysis. Glucose is phosphorylated in two steps and raised to a higher energy level. High-energy fructose-1,6-diphosphate is split into triose phosphates that are oxidized exergonically to pyruvic acid, yielding ATP and NADH.

三、糖酵解和酒精发酵的全过程图解

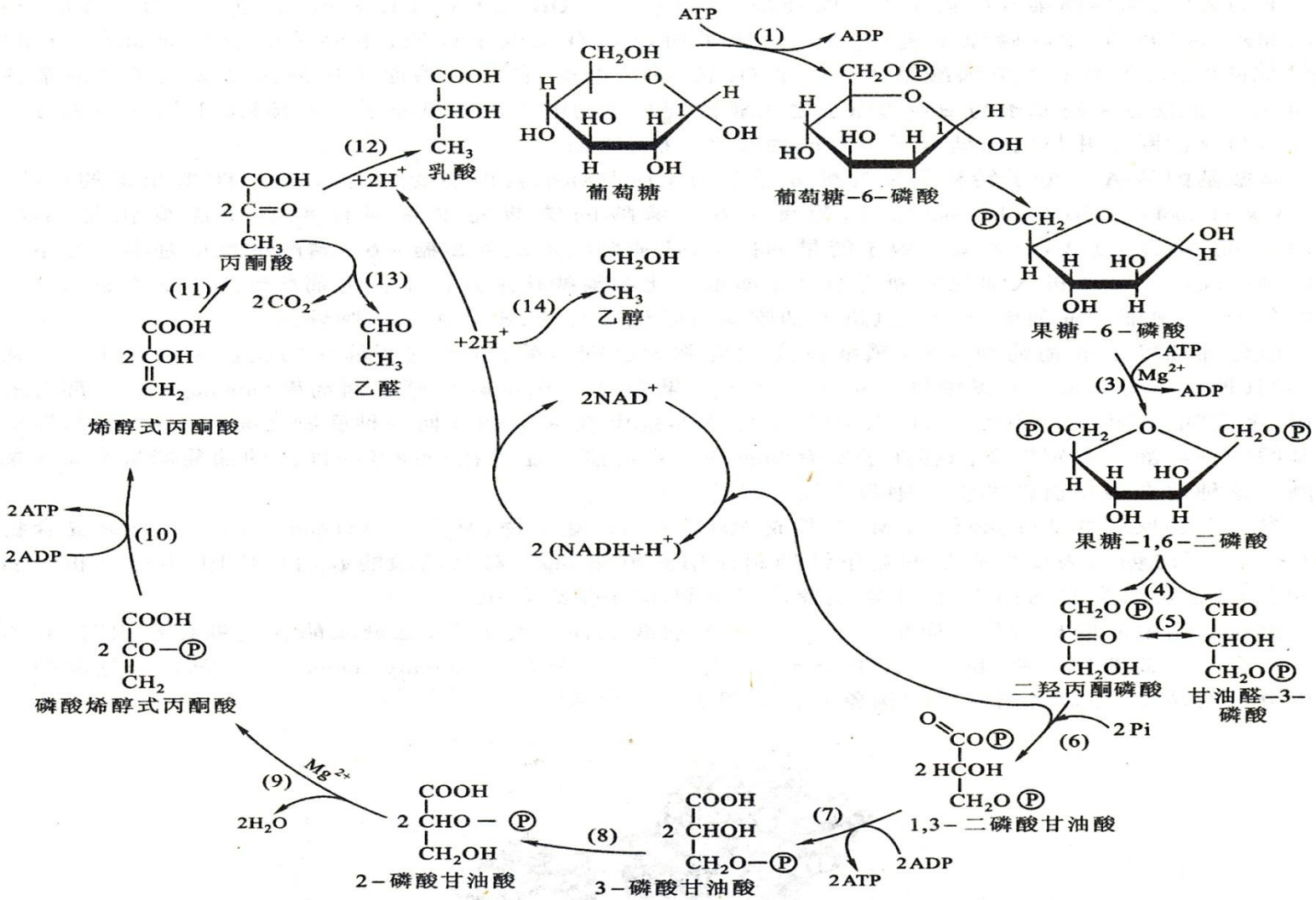


图 22－1　糖酵解和发酵的全过程

糖酵过程催化各步骤的酶

1、己糖激酶或葡萄糖激酶（hexokinase）or (glucokinase)

2、磷酸葡萄糖异构酶(phosphofructokinase)

3、磷酸果糖激酶(glucosephosphate isomerase)

4、醛缩酶(aldolase)

5、磷酸丙糖异构酶(triose phosphofructokinase)

6、磷酸甘油醛脱氢酶(glyceraldehyde phosphate dehydrogenase)

7、磷酸甘油酸激酶(phosphoglycerate kinase)

8、磷酸甘油酸变位酶(phosphoglyceromutase)

9、烯醇化酶(enolase)

10、丙酮酸激酶(pyruvate kinase)

11、非酶促反应(no enzyme reactuion)

12、乳酸脱氢酶(lactate dehydrogenase)

13、丙酮酸脱羧酶(pyruvate decarboxylase)

14、乙醇脱氢酶(alcohol dehydrogenase)

四、糖酵解第一阶段的反应机制

- （一）葡萄糖的磷酸化
- （二）葡萄糖一6一磷酸异构化形成 果糖一6一磷酸
- （三）果糖一6一磷酸形成果糖一1，6一磷酸
- （四）果糖一1，6－二磷酸转变为

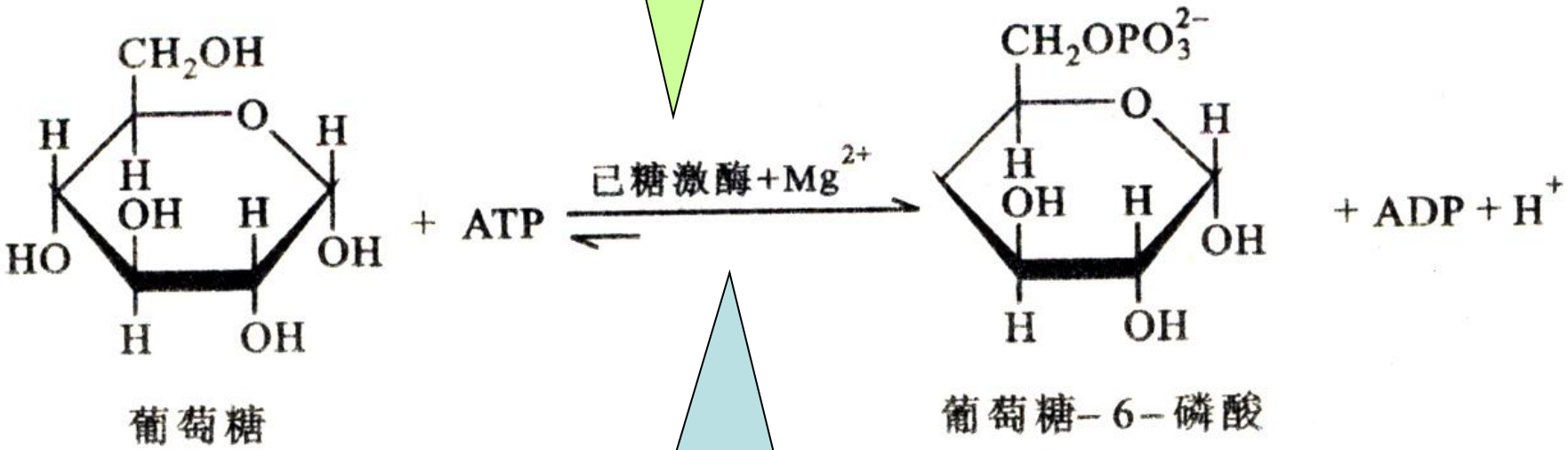
  甘油醛一3一磷酸和磷酸二羟丙酮
- （五）磷酸二羟丙酮转变为甘油醛一3一磷酸

（一）葡萄糖的磷酸化

- 第一阶段包括5个步骤到形成2分子3C糖。
- 葡萄糖在己糖激酶（Mt52000，需Mg+，可被产物抑制）的催化下，消耗1个ATP生成G-6-P。

- 葡萄糖激酶也催化这一反应。（Mt20X1010，）专一性强。这一反应是不可逆的。经过磷酸化后葡萄糖就不能自由进出细胞了。这一步是第一个限速步骤。己糖激酶或葡萄糖激酶是限速酶。

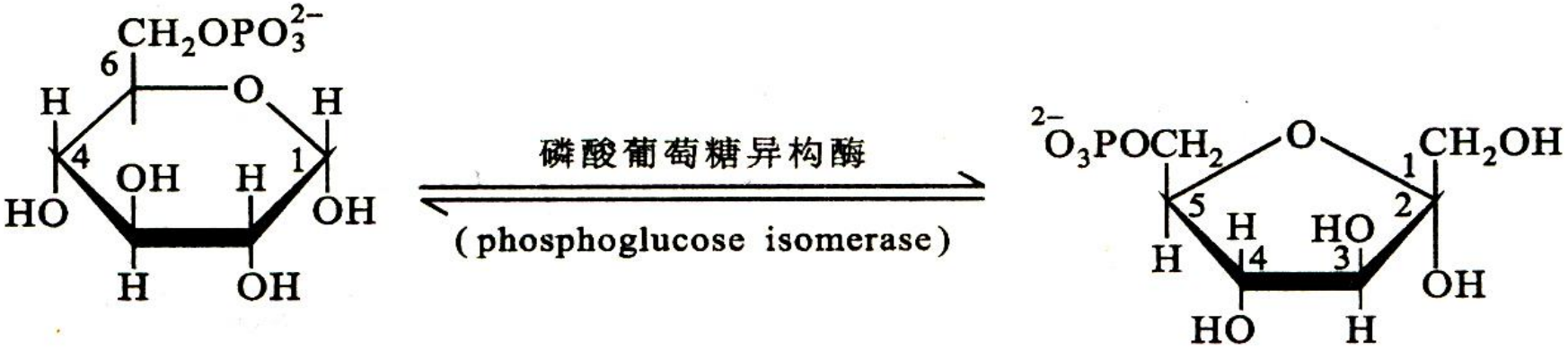
己糖激酶


CH2OH
O
H
H
OH
H
HO
OH
H
OH
+ ATP
已糖激酶+Mg2+
CH2OPO32−
O
H
H
OH
H
OH
H
OH
+ ADP + H+
葡萄糖
葡萄糖-6-磷酸

葡萄糖激酶

（二）G-6-P异构化形成F-6-P

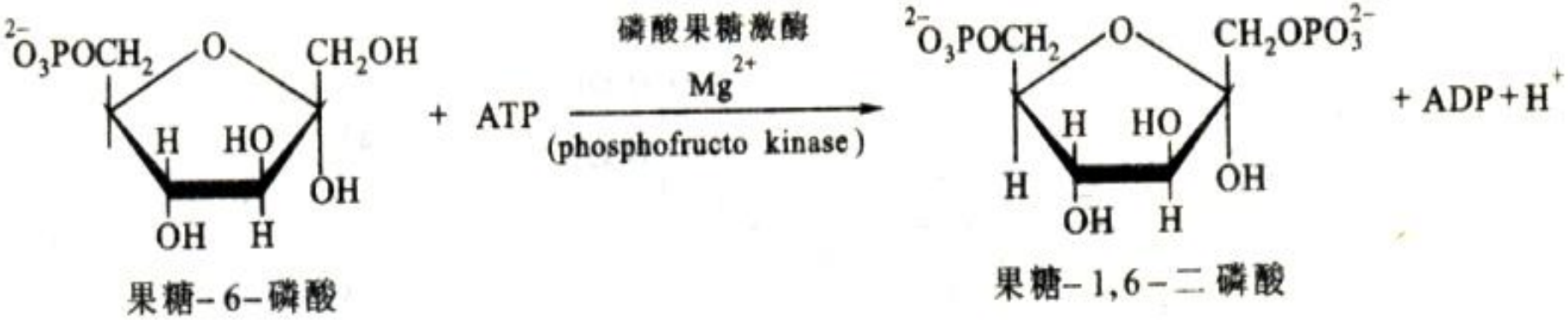
- G-6-P一端有磷酸基，另一端是羰基，不利于磷酸化，所以在磷酸葡萄糖异构酶的催化下，G-6-P生成F-6-P。为1位接受磷酸保证，而且为断裂为3C糖作了准备。这一反应可逆。



葡萄糖-6-磷酸　　果糖-6-磷酸

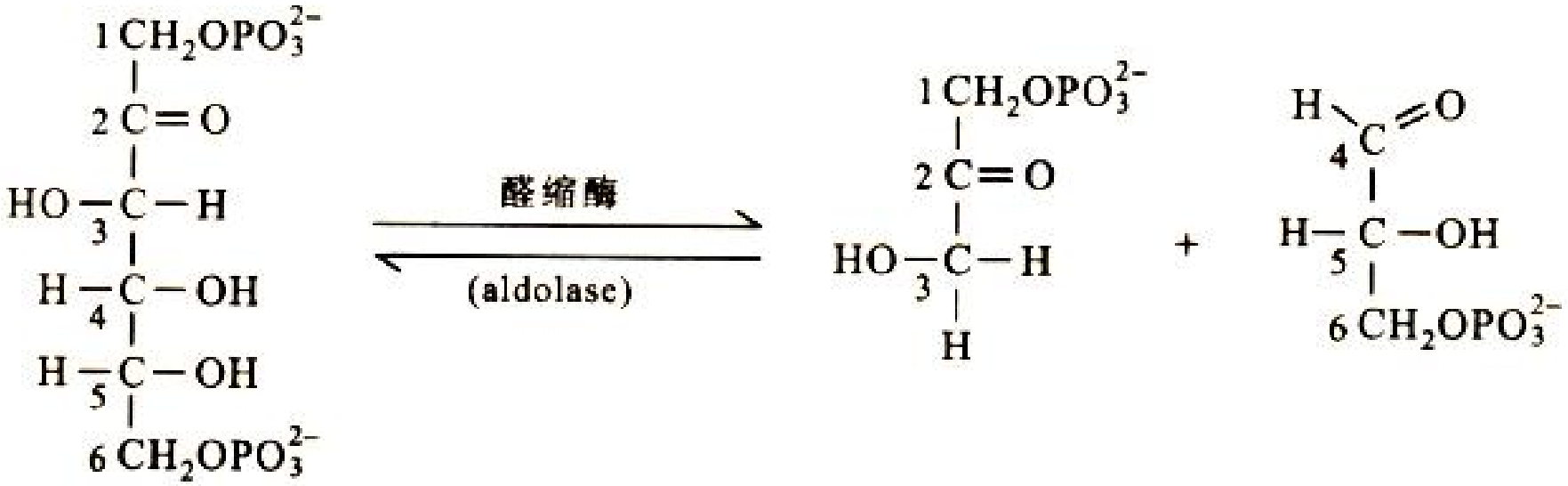
（三）F-6-P形成F-1,6-2P

- 由果糖磷酸化酶催化，在F-6-P的1C上磷酸化，形成F-1.6-2P。这一步需Mg+，消耗一个ATP。这是第二个限速步骤，也是最重要的变构调节酶。
- 此酶已得到了纯化，分子量为36000d



（四）果糖-1，6-二磷酸转变为甘油醛-3-磷酸和磷酸二羟丙酮

- F-1,6-2P在醛缩酶的催化下，在C3-C4之间断裂形成两个3C物。互为异构体，可互变。
- 醛缩酶有两种，醛缩酶Ⅰ和醛缩酶Ⅱ，酶Ⅰ存在于动物细胞中，有4个亚基，Mt16万，3种同工酶。肌肉型、肝脏型和大脑型。酶Ⅱ在微生物中，有2个亚基，需Zn激活。



果糖-1,6-二磷酸 (FBP)　　二羟丙酮磷酸 (DHAP)　　甘油醛-3-磷酸 (GAP)

（五）磷酸二羟丙酮转变为甘油醛-3-磷酸

- F-1,6-2P裂解后形成的两个3C糖，只有3-P-甘油醛进入糖酵解途径，磷酸二羟丙酮在丙糖磷酸异构酶催化下形成3-P-甘油醛。此酶有两个不同的亚基，Mt56000。酶的催化是可逆的，但3-P-甘油醛不断消耗，是反应总是向3-P-甘油醛方向进行。

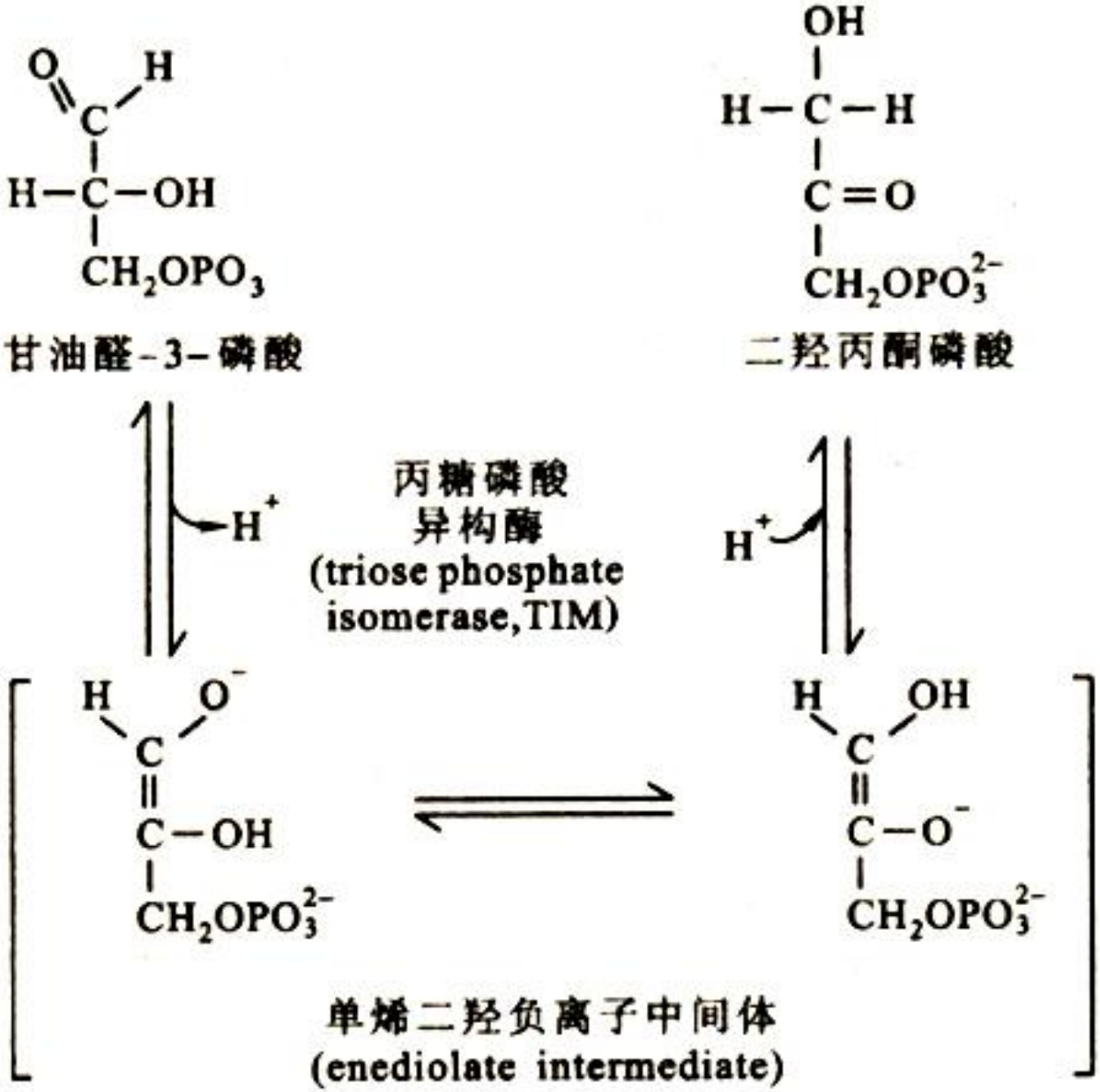


图 22-6　二羟丙酮磷酸和甘油醛 3-磷酸的互变异构关系

五、酵解第二阶段——放能阶段的反应机制

- 前5步由G生成2个3C糖，没有ATP生成，而且消耗2个ATP。
- 第一次ATP生成。

以下的反应步骤包括氧化还原作用和ATP的生成。

（一）甘油醛-3-磷酸氧化成1，3-2P-甘油酸

- 甘油醛-3-P氧化生成酸是高度放能的，足能使ADP形成ATP，但在反应中却将NAD还原成NADH2。催化这个反应的酶是磷酸甘油醛脱氢酶。

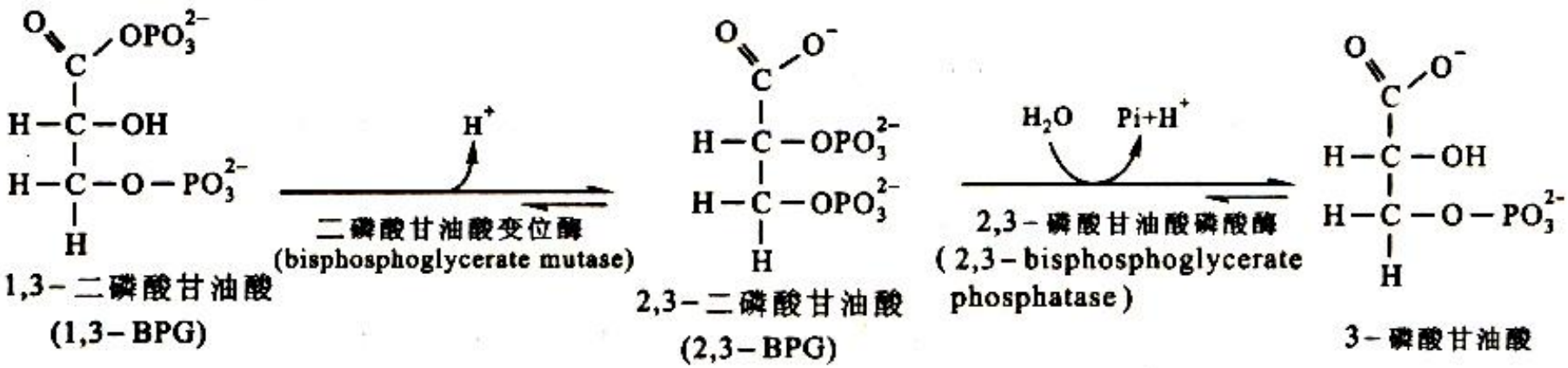
目前对该酶研究得比较清楚，Mt140000，有4个相同亚基，与NAD结合得比较紧密。酶上的巯基可与底物结合，酶催化底物脱氢，将H转移到NAD上。该酶对碘乙酸特别敏感。用碘乙酸可抑制酵解。

（二） 1,3-2P-甘油酸转移高能磷酸基团形成ATP

- 1,3-2P-甘油酸具有很高的能量，在磷酸甘油激酶的作用下，将高能将转移给ADP，形成ATP，本身形成3-P -甘油酸。这里未经过呼吸链，直接与底物偶联生成了ATP，称为底物水平磷酸化。

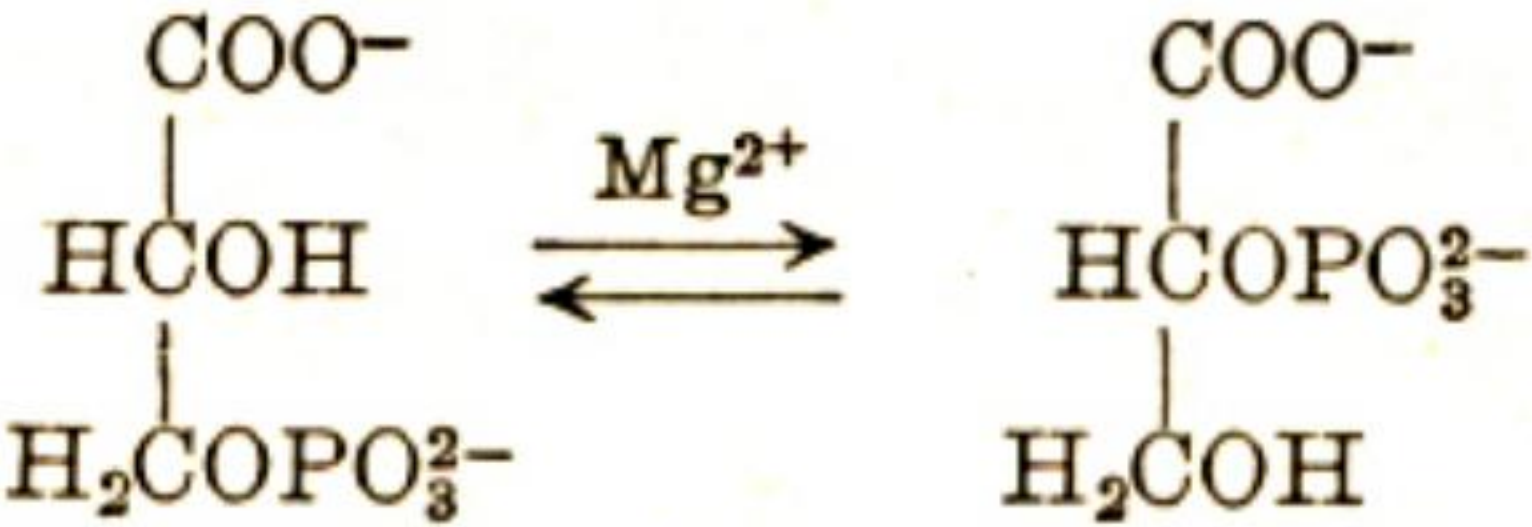
第二次ATP生成

- 第二阶段结束，产生2分子ATP，正好抵消由第一阶段消耗的2分子ATP，净生成ATP为零。第三阶段：第二次ATP生成。



（三）3-P-甘油酸转变为2-P-甘油酸

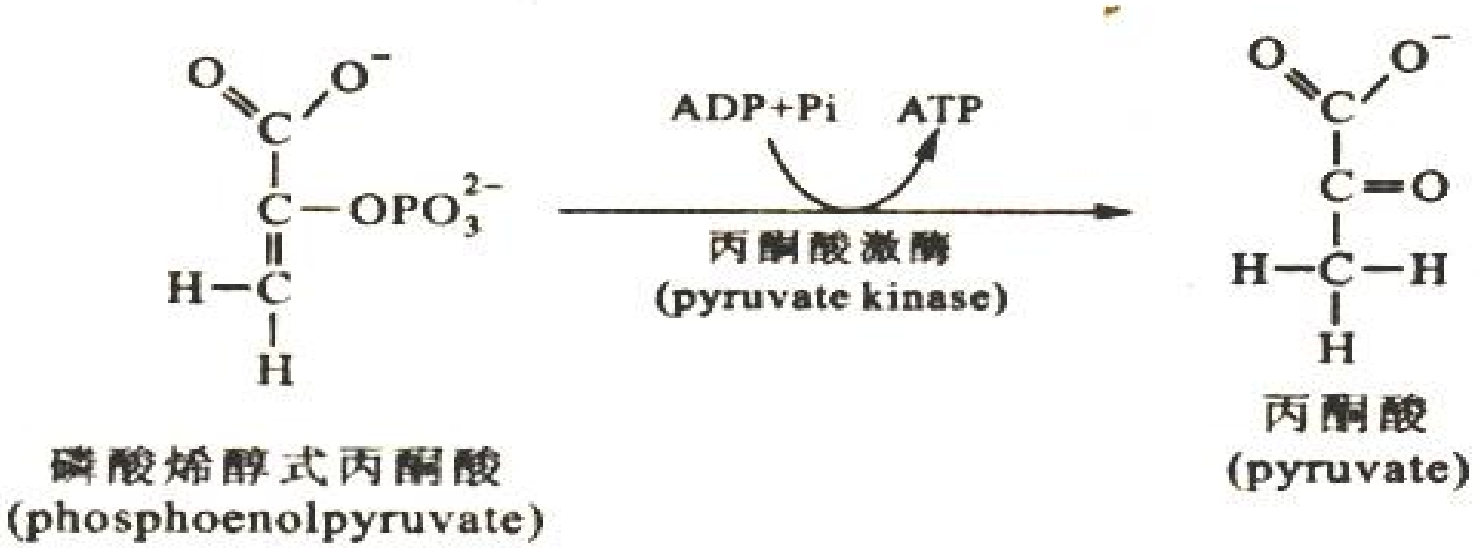
- 在磷酸甘油酸变位酶催化下，3-磷酸甘油酸形成2-磷酸甘油酸。此酶需Mg+，对Hg敏感，可被抑制。



（四）2—P-甘油酸脱水生成磷酸烯醇式丙酮酸

- 在烯醇化酶的催化下2—磷酸甘油酸形成磷酸烯醇式丙酮酸，烯醇化酶需先与镁或锰离子结合形成复合物，才有活性。

（五）磷酸烯醇式丙酮酸转化为丙酮酸并产生1个ATP



- 这一步由**丙酮酸激酶**催化，是高能磷酸基团转移到ADP分子形成ATP。不可逆反应。
- 丙酮酸激酶需Mg+或Mn+参与。该酶也比较清楚，Mt250000 ，有4个亚基至少有三种同工酶。

六、由葡萄糖转变为两分子丙酮酸能量转变的估算

表 22－1　酵解过程中 ATP 的消耗和产生

消耗或产生 ATP 的反应	每分子 ATP 葡萄糖 ATP 变化的分子数
葡萄糖→葡萄糖 6－磷酸	－1
果糖－6－磷酸→果糖－1,6－二磷酸	－1
2×1,3－二磷酸甘油酸→2×3－磷酸甘油酸	＋2
2×磷酸烯醇式丙酮酸→2×丙酮酸	＋2
总　　计	＋2

注：负号（－）代表消耗，正号代表产生。

葡萄糖＋2Pi＋2ADP＋2NAD$^+$ → 2丙酮酸＋2ATP＋2NADH$_2$＋2H$_2$O

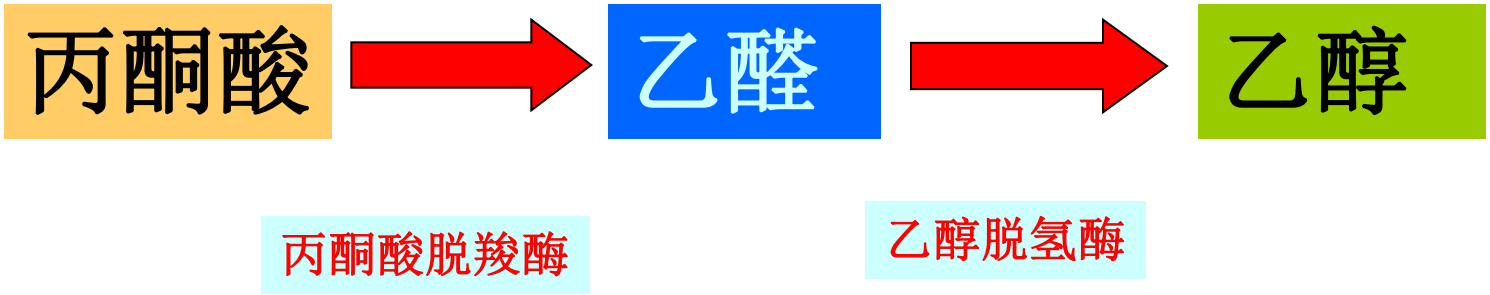
七、丙酮酸的去路

- 1、生成乳酸：在无氧的情况下，丙酮酸在**乳酸脱氢酶**的催化下被还原为乳酸。需要NADH2为辅酶。乳酸脱氢酶有两种亚基构成5种同工酶。M4、M3H、M2H2、MH3和H4。

$$C_6H_{12}O_6 + 2ADP + 2Pi \longrightarrow 2C_3H_6O_3 + 2ATP + 2H_2O$$

葡萄糖　　乳酸

2、生成乙醇：在微生物体内，丙酮酸在丙酮酸脱羧酶的催化下生成乙醛，在乙醇脱氢酶的作用下还原为乙醇。需NADH2为辅酶。

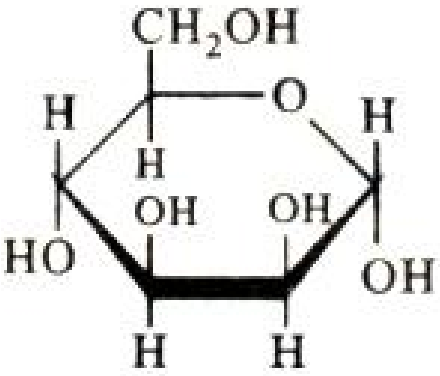


九、其他六碳糖进入糖酵解途径

- 1、糖原和淀粉转变为葡萄糖进入EMP途径。
- 糖原（淀粉）在磷酸化酶的催化下生成G-1-P，在经过磷酸葡萄糖变位酶催化成为G-6-P进入酵解途迳。

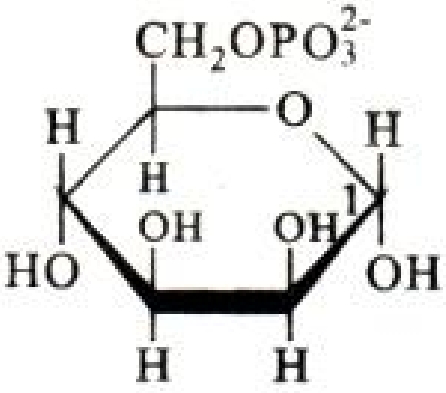
$$Gn \longrightarrow G\text{-}1\text{-}P \longrightarrow G\text{-}6\text{-}P \quad EMP$$

- 2、果糖（Fructose）果糖在果糖激酶催化下生成F-1-P。在醛缩酶作用下，F-1-P分解为甘油醛和磷酸二羟丙酮。甘油醛在甘油醛激酶催化下形成3－磷酸甘油。
- 3、甘露糖（mannose） 在己糖激酶催化下形成甘露糖－6－P，然后在磷酸甘露糖异构酶催化下成为F-6-P


CH2OH
O
H
H
H
OH
OH
HO
OH
H
H

甘露糖

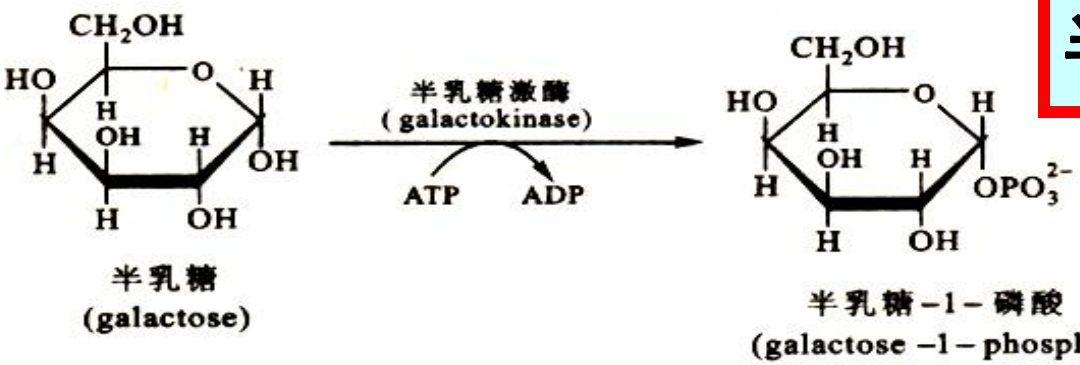
己糖激酶
ATP
ADP


CH2OPO3 2-
O
H
H
H
1
OH
OH
HO
OH
H
H

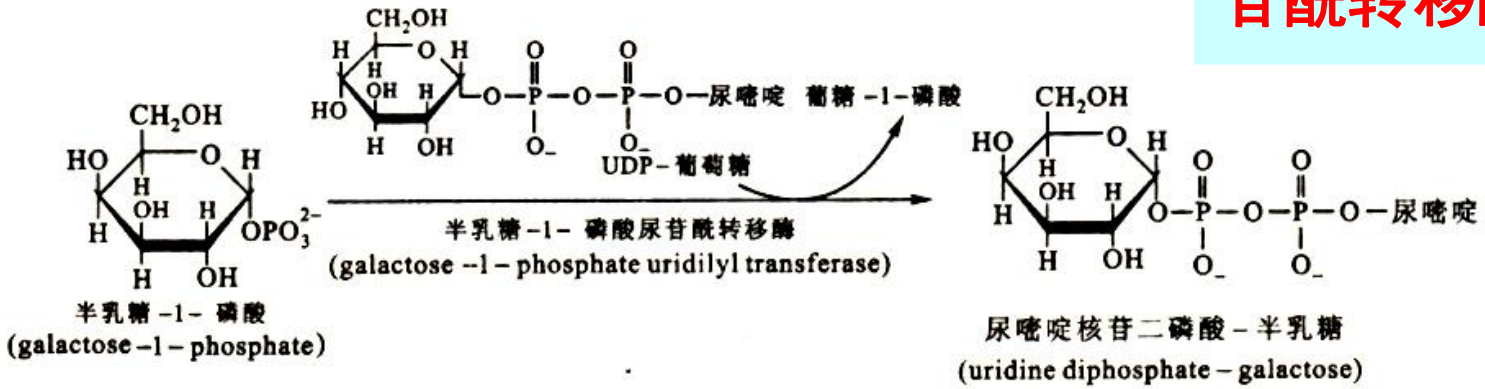
甘露糖-6-磷酸

- 半乳糖（galactose）进入EMP途径需5个步骤。

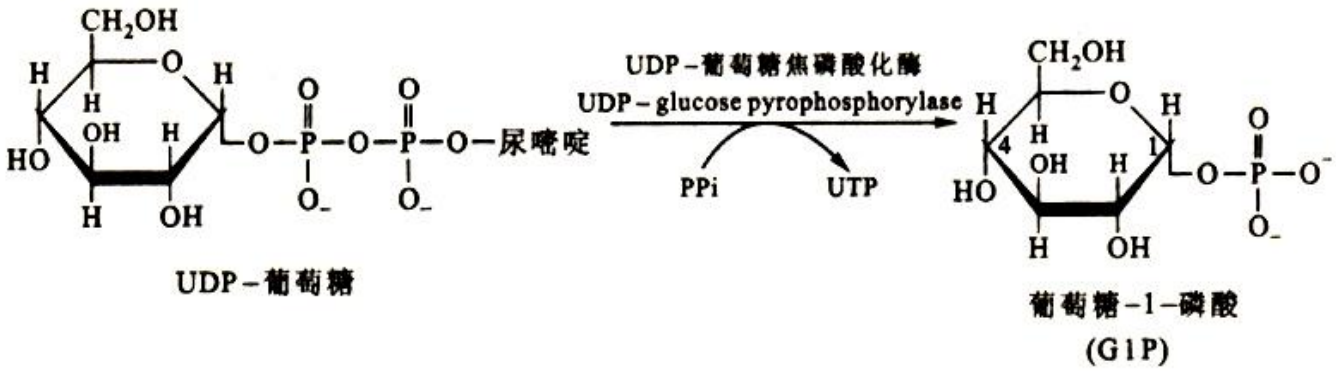
半乳糖激酶



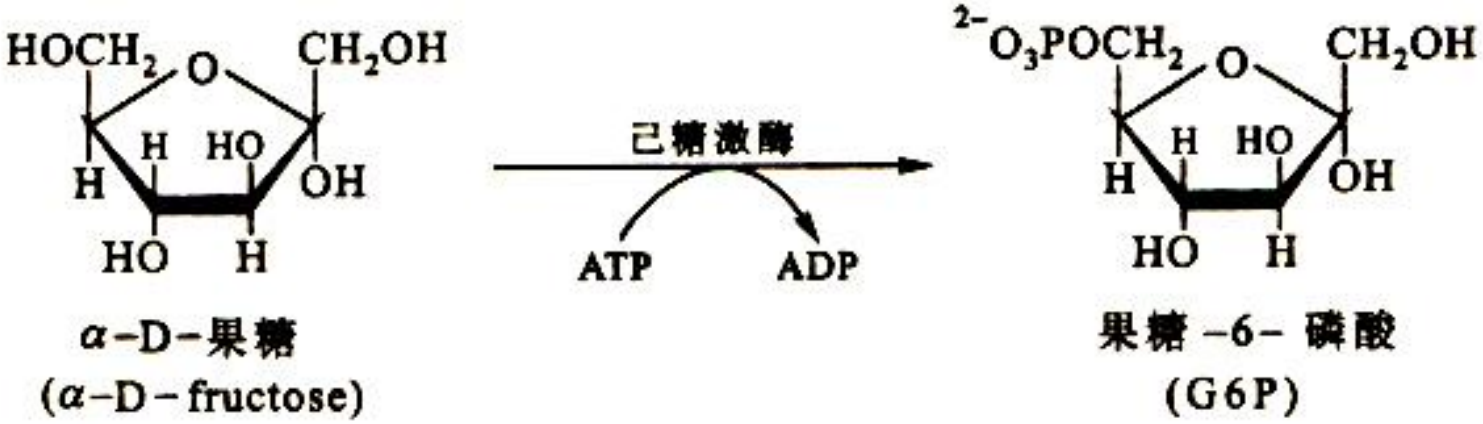
半乳糖—1—磷酸尿苷酰转移酶

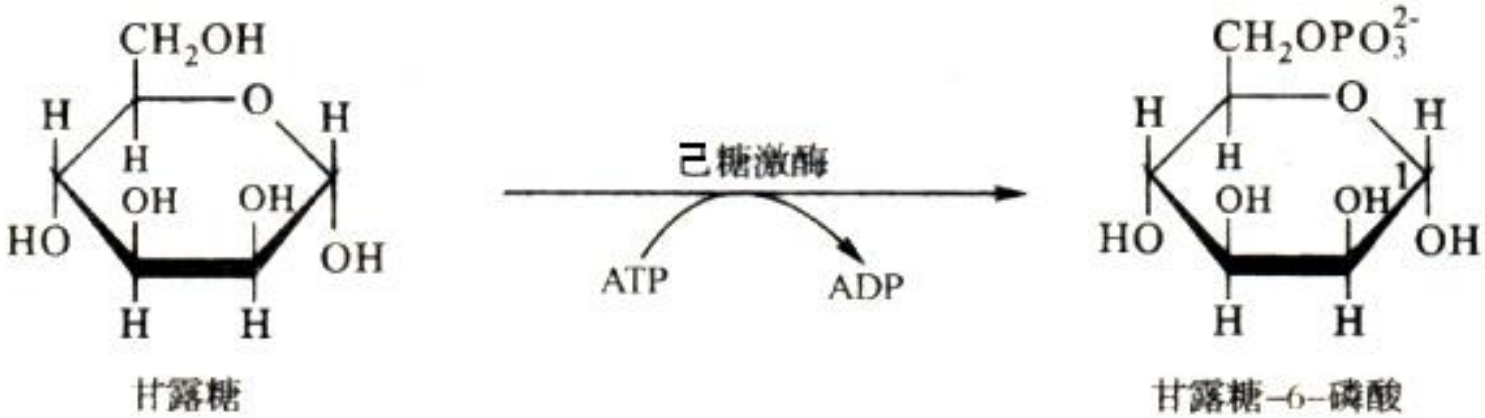


UDP-葡萄糖焦磷酸化酶



思考


HOCH2
O
CH2OH
H
HO
H
OH
HO
H
α-D-果糖
(α-D-fructose)
己糖激酶
ATP
ADP
2-O3POCH2
O
CH2OH
H
HO
H
OH
HO
H
果糖-6-磷酸
(G6P)


CH2OH
O
H
H
H
OH
OH
HO
OH
H
H
甘露糖
己糖激酶
ATP
ADP
CH2OPO3 2-
O
H
H
H
OH
OH
1
HO
OH
H
H
甘露糖-6-磷酸

第二节

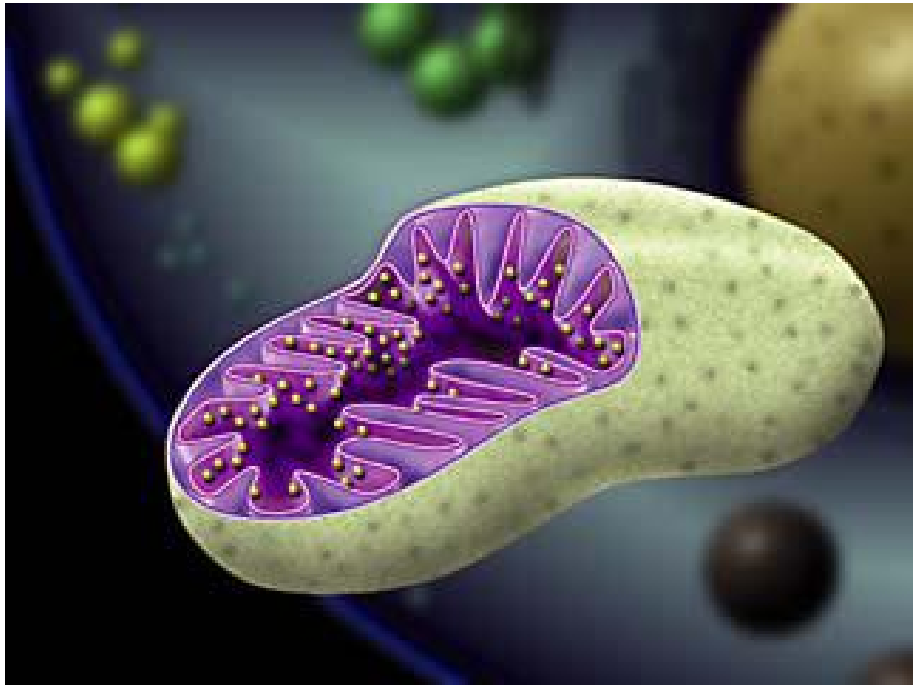
柠檬酸循环

概　述

- 柠檬酸循环。这一途径之所以称为柠檬酸循环是因为在循环的一系列反应中，关键的化合物是柠檬酸，又因为它有三个羧基，所以又称为三羧酸循环（tricarboxylic acid cycle）简称TCA循环。为了纪念德国科学家Hans Krebs在阐明柠檬酸循环所做出的突出贡献，这一循环又称为 Krebs 循环。柠檬酸循环途径的发现是生物化学领域的一项重大成就。1953年该项成就获得了诺贝尔奖。

Hans Krebs
1900–1981

- 柠檬酸循环是在细胞的线粒体中进行的。丙酮酸通过柠檬酸循环进行脱羧和脱氢反应；羧基形成CO2，氢原子则随着载体（NAD、FAD）进人电子传递链经过氧化磷酸化作用，形成水分子并将释放出的能量合成ATP。



柠檬酸循环不只是丙酮酸氧化所经历的途径，也是脂肪酸、氨基酸等各种燃料分子氧化分解所经历的共同途径。此外柠檬酸循环的中间体还可作为许多生物合成的前体。也可以说柠檬酸循环是两用代谢途径。在细胞代谢中起非常重要的作用。

一、丙酮酸进人柠檬酸循环的准备阶段
—形成乙酰—CoA

（一）催化丙酮酸转变为乙酸—COA的反应步骤

（二）丙酮酸脱氢酶复合体催化反应的简单图解

（三）砷化物对硫辛酸胺的毒害作用

（四）丙酮酸脱氢酶复合体的调控

（一）催化丙酮酸转变为乙酰CoA的反应步骤

- TCA循环的起始物是乙酰CoA，乙酰CoA的来源可以从氨基酸、脂肪酸分解后形成，但大部分是来自糖的氧化形成的丙酮酸。

丙酮酸首先要形成乙酰CoA，才能进入TCA循环。丙酮酸形成乙酰CoA是一个很复杂的过程。由丙酮酸脱氢酶催化，这个多酶复合体是由三种酶和六种辅助因子参加。

1、丙酮酸脱氢酶（酶1）
2、硫辛酸转乙酰基酶（酶2）
3、二氢硫辛酸脱氢酶（酶3）
六种辅助因子：
1、CoA-SH，2、FAD，3、NAD，
4、硫辛酸，5、TPP（焦磷酸硫胺素），6、Mg

（二）丙酮酸脱氢酶复合体催化反应的简单图解

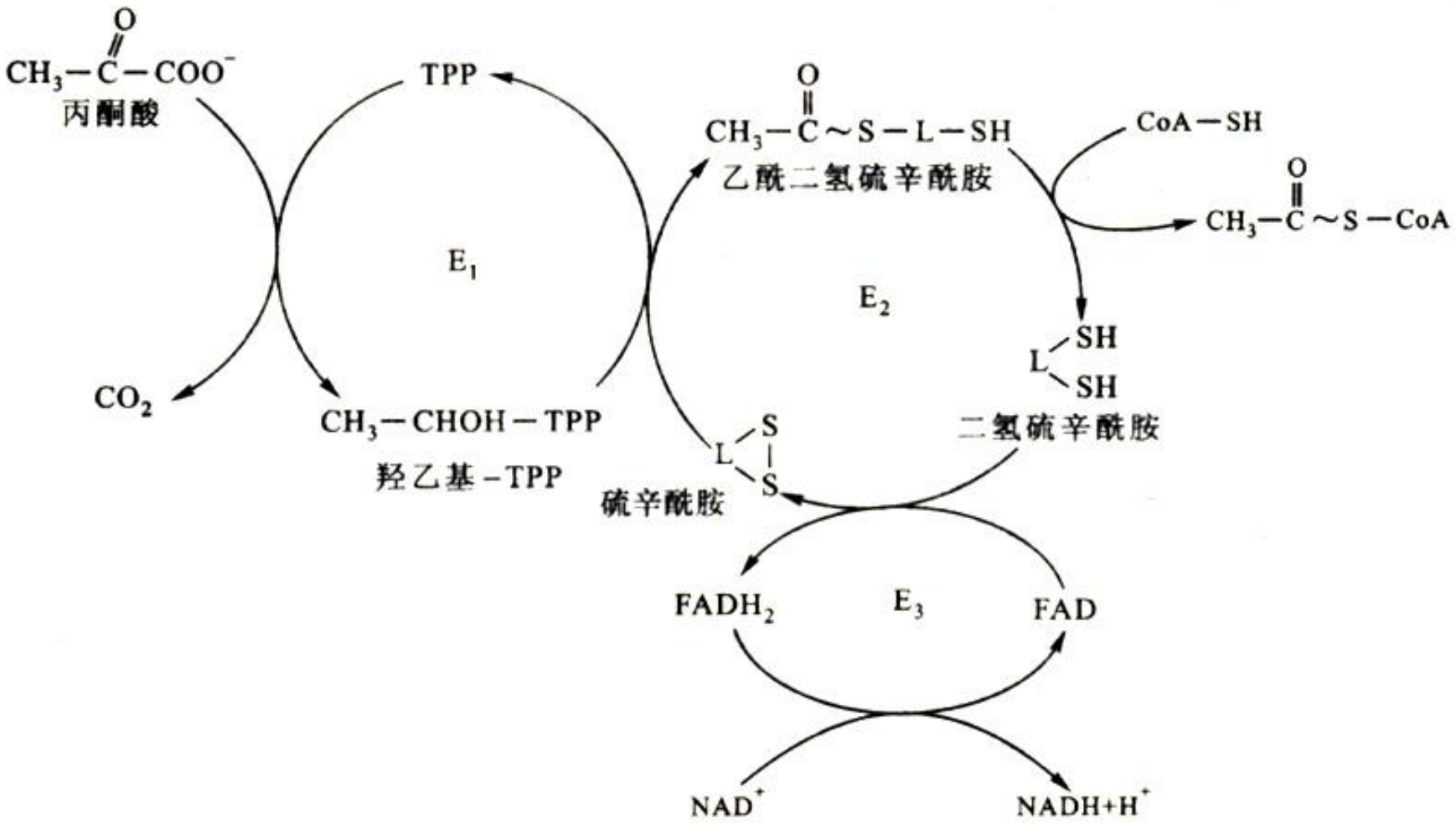


图 23－1　丙酮酸脱氢酶复合体催化反应图解

（三）砷化物对硫辛酸胺的毒害作用

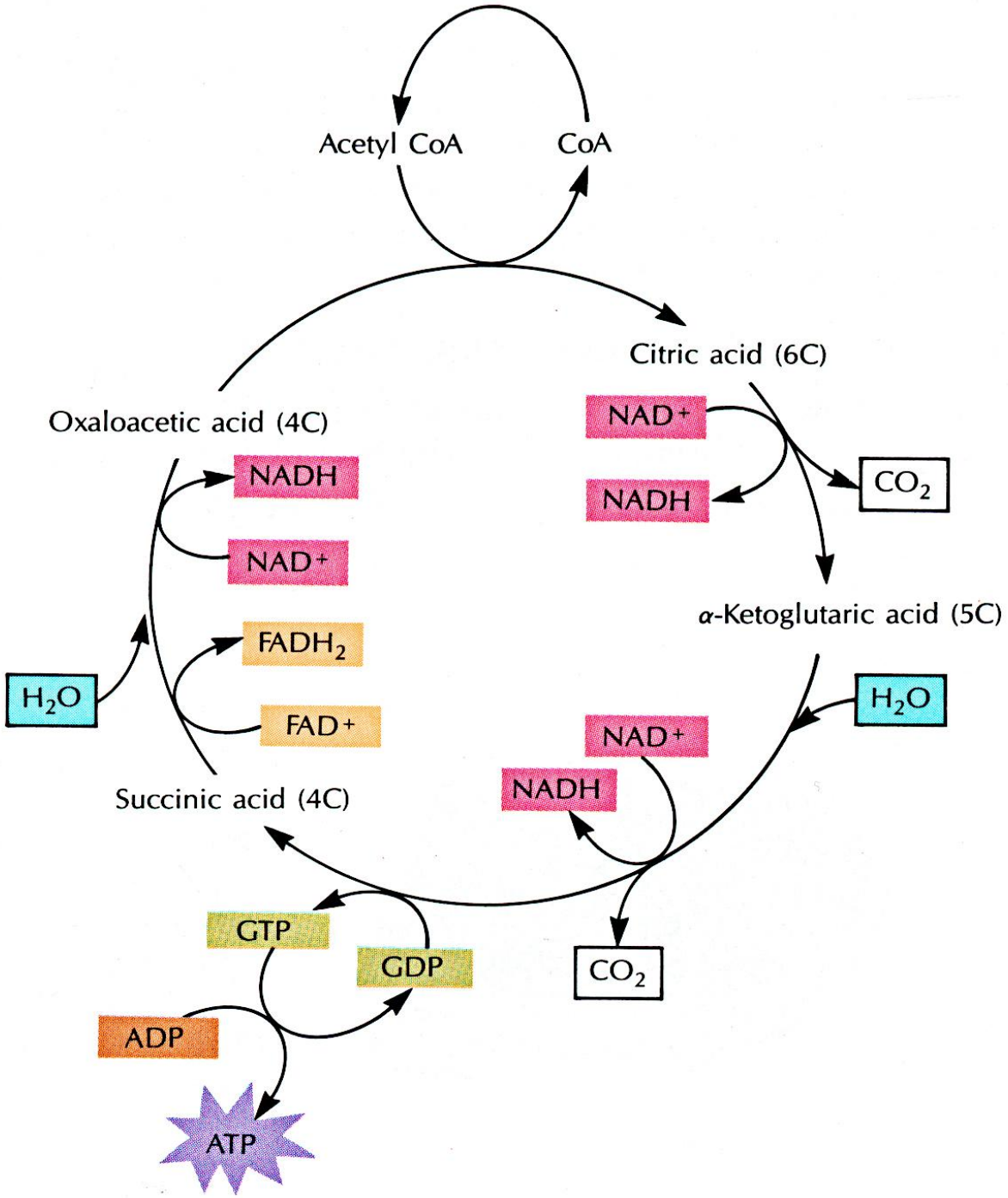
- 砷酸盐和有机砷化物能与丙酮酸脱氢酶复合体的E2辅基硫辛酸的巯基共价结合，使酶失去催化能力。砷化物对酮戊二酸脱氢酶复合体也有类似作用。微生物中的许多酶对有机砷化合物敏感，可将砷化物用于治疗寄生虫或梅毒病。但对人有毒害作用。

二、柠檬酸循环概貌

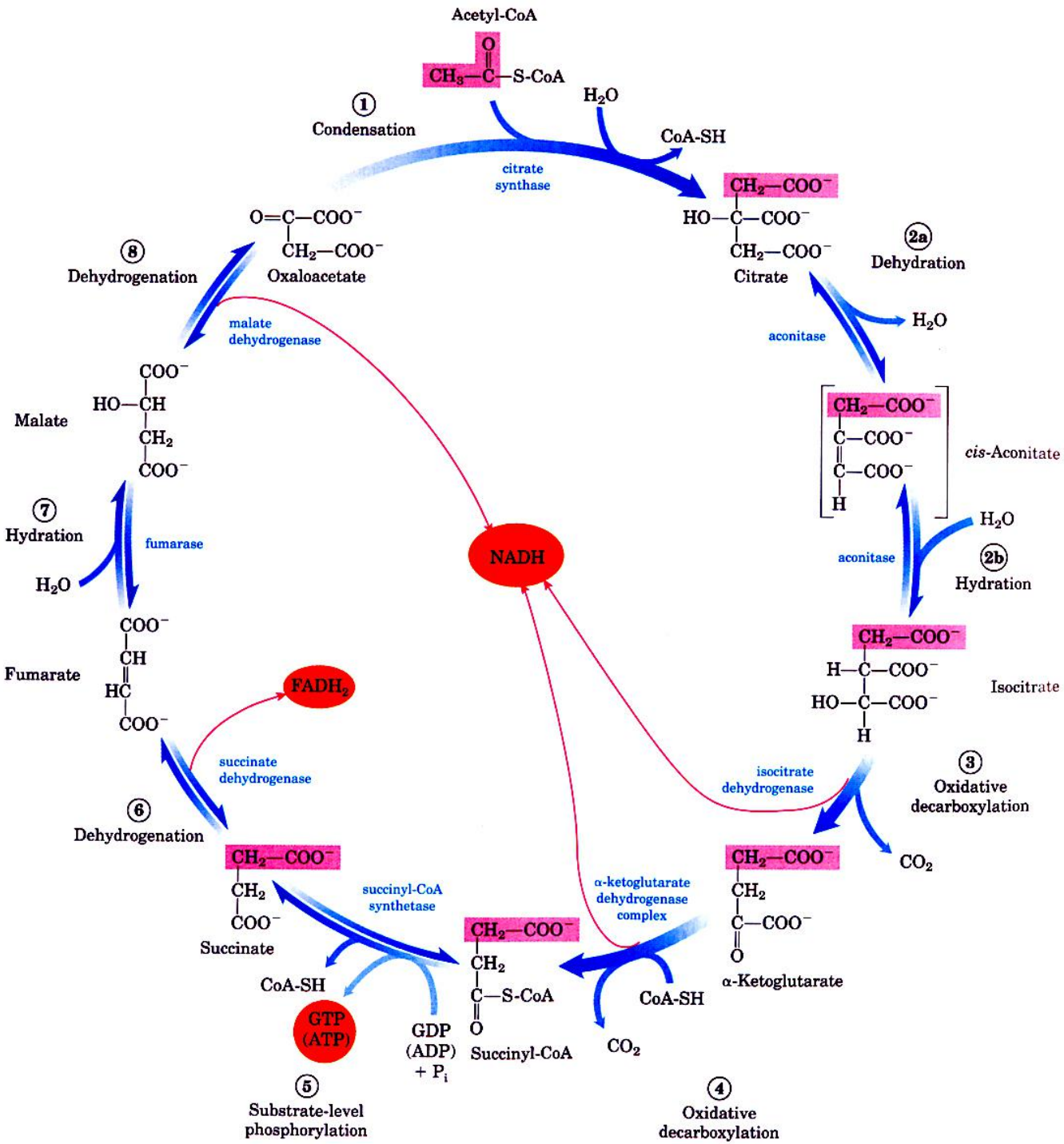
柠檬酸循环共有九个反应步骤，分为三个阶段。

- 1、第一阶段：乙酸的进入。
- 2、第二阶段：氧化脱羧。
- 3、第三阶段：草酰乙酸再生。
- TCA是以4C的草酰乙酸开始，与乙酰CoA反应，合成了6C的柠檬酸，通过氧化脱去两分子CO_2，又回到了4C的琥珀酸，再经过分子的调整，使草酰乙酸得到再生，以便下次利用。用同位素标记的方法研究，乙酰CoA带入的碳，被氧化成CO_2。

由乙酰CoA引入的两个碳在TCA循环中氧化，形成CO2并将能量释放出来。



TCA的详细反应步骤图



TCA各反应所需的酶类

1、柠檬酸合成酶（citrate synthase）

2、3、乌头酸酶（aconitase）

4、异柠檬酸脱氢酶（isocitrate dehydrogenase）

5、α-酮戊二酸脱氢酶

（α-ketoglutarate dehydrogenase complex）

6、琥珀酰CoA合成酶（succinyl －CoA synthase）

7、琥珀酸脱氢酶（succinate dehydrogenase）

8、延胡索酸酶（fumarase）

9、苹果酸脱氢酶（malate dehydrogenase）

四、柠檬酸循环总结算

（一）TCA循环过程：

1、乙酸以乙酰CoA形式与草酰乙酸合成柠檬酸而进入循环。

2、经过两次氧化脱羧释放出2分子CO2

3、循环中有4步氧化作用，3步以NAD为质子受体，1次为FAD。

4、生成1次GTP（底物磷酸化）

5、经过循环原受体草酰乙酸得到再生。

（二）能量计算：

1、从丙酮酸进入TCA：

生成：3个NADH2　　3X3＝9ATP

1个NADPH2　　1X3=3ATP

1个FADH2　　1X2＝2ATP

1个GTP　相当于　　1ATP

2、从G到丙酮酸

生成：2个NADH2　　2X3＝6ATP

2个ATP，

消耗 ：2个ATP

1分子G可形成2分子的丙酮酸，

所以，2X15+6+2-2＝36分子ATP。

贮能效率％＝36X7.3／686 X100％＝38.3％。

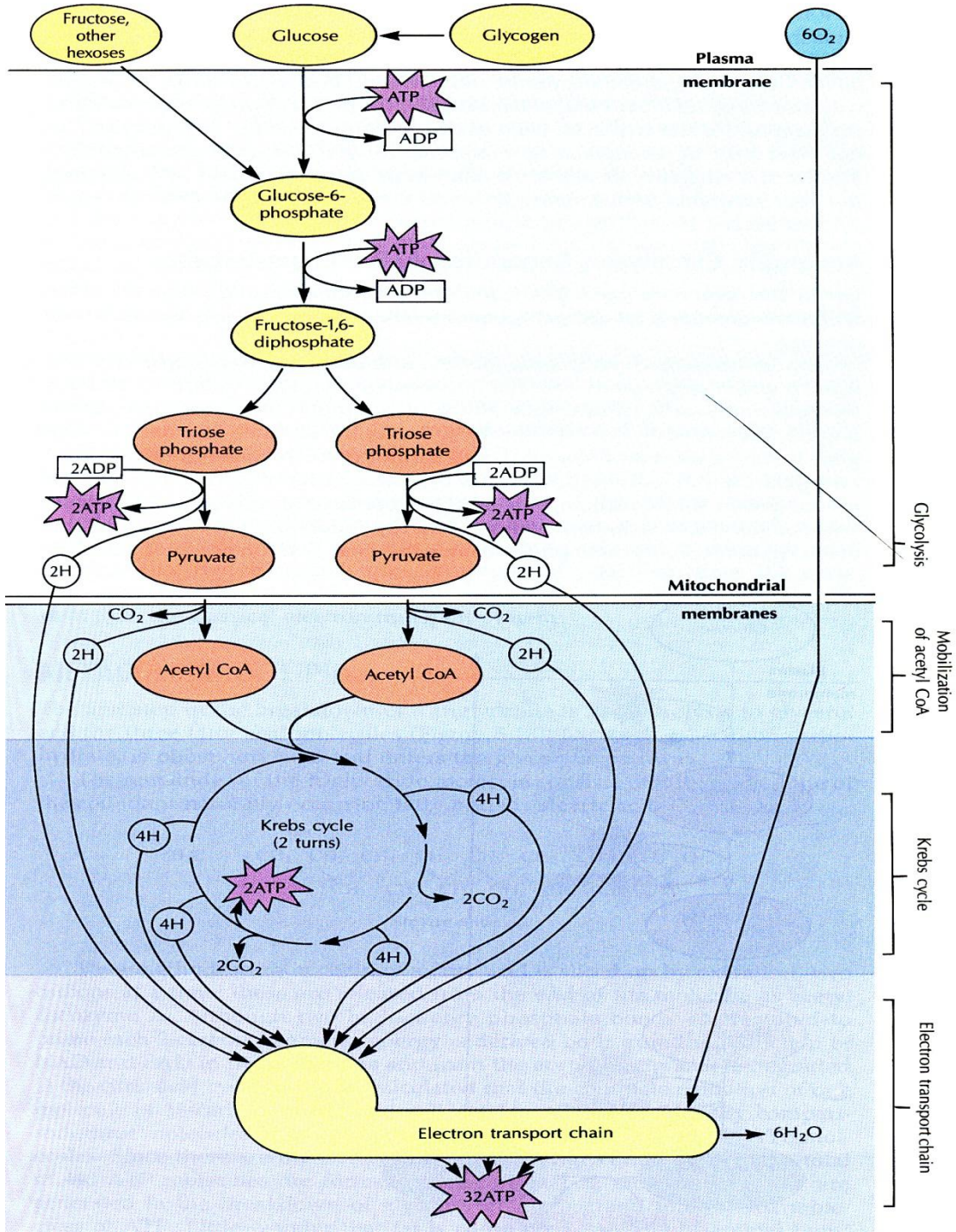
（三）总反应方程式

$$C_6H_{12}O_6 + 38ADP + 38Pi \longrightarrow 6CO_2 + 38ATP + 6H_2O$$

能量计算

TABLE 5-1 ***Calculation of Total ATP Molecules Generated in Respiration***

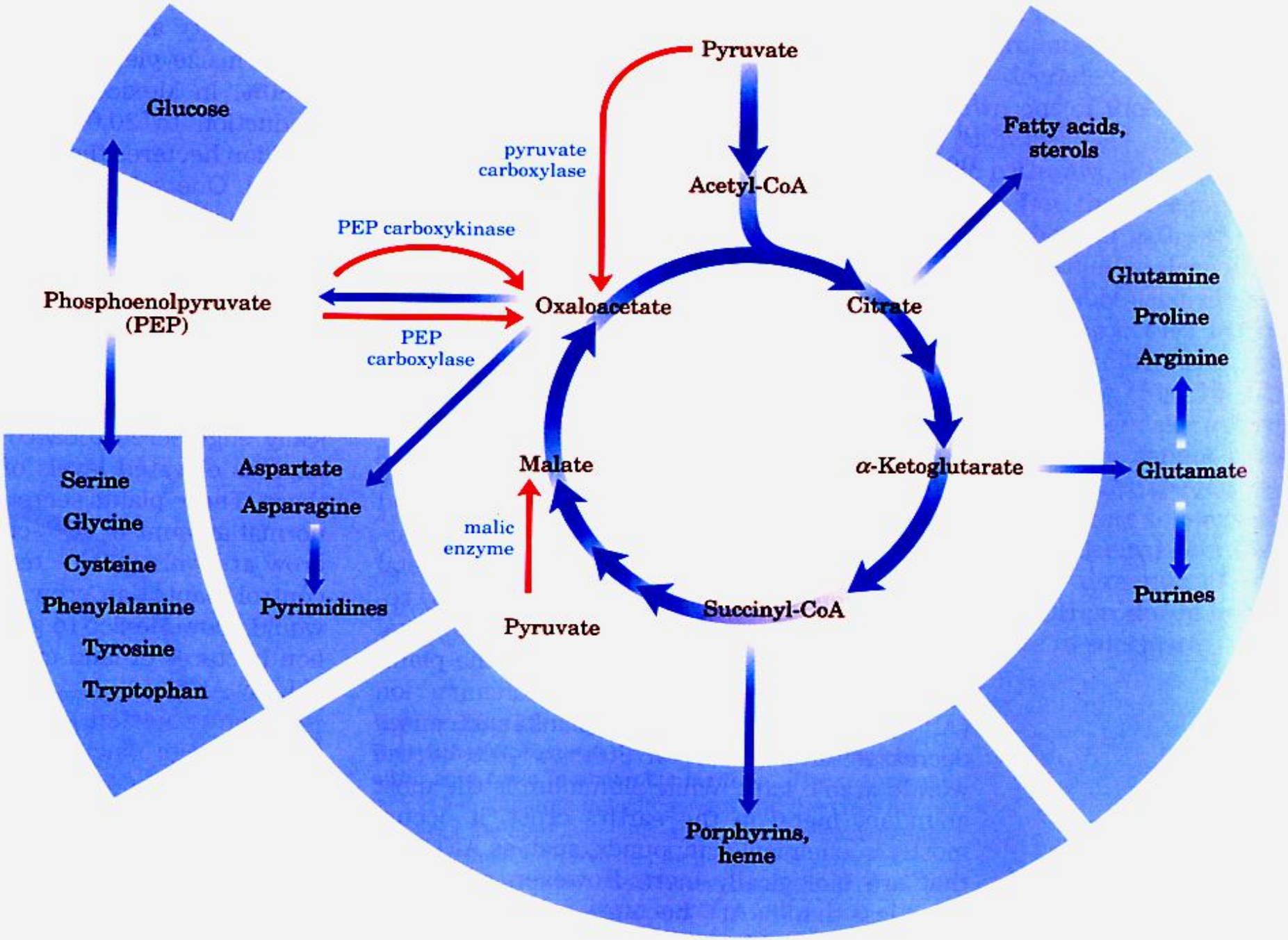
ATP generated	Source
4	Directly in glycolysis
2	As GTP in Krebs cycle
4	From NAHD in glycolysis
6	From NAHD produced in pyruvic acid to acetyl coenzyme A reaction
4	From reduced FAD in Krebs cycle
18	From NADH produced in Krebs cycle
38	TOTAL
−2	Used in priming reactions in glycolysis
36	NET



六、柠檬酸循环在代谢中的重要地位

- 1、TCA循环的双重作用：TCA是大多数生物体主要的分解代谢途径，生物大分子经过TCA途径最终产物为CO_2和水，放出能量。从另外的角度看，生物大分子在TCA中，可形成多种中间产物，这些中间物又是合成其他分子的前体物质，是合成代谢的必由之路。因此TCA可以看作具有分解和合成的双重作用的途径。
- 2、TCA循环是有氧代谢的中心：除糖以外，其他的物质只要作为能源就一定要经过TCA途径。几乎所有的分解代谢都是围绕TCA进行的。

- （1）脂肪为能源；脂肪是动植物的贮存能量形式，当机体需要时，可动员降解产生大量脂肪酸，脂肪酸氧化生成大量的乙酰CoA。进入TCA中产能。
- （2）蛋白质为能源：蛋白质在体内主要功能不是作为能源，但机体需要时也可作为能源提供能量。作为能源的蛋白质有三种来源。饮食中的蛋白质，贮存蛋白质和内源蛋白质代谢物。
- 饮食蛋白质是高等动物的特征。蛋白质降解为氨基酸，氨基酸脱去氨基，剩余的碳骨架形成酸，从不同的中间产物上转入TCA循环中彻底氧化成CO_2和水并放出能量。


Glucose
Pyruvate
pyruvate carboxylase
Acetyl-CoA
Fatty acids, sterols
PEP carboxykinase
Phosphoenolpyruvate (PEP)
Oxaloacetate
Citrate
PEP carboxylase
Glutamine
Proline
Arginine
Serine
Glycine
Cysteine
Phenylalanine
Tyrosine
Tryptophan
Aspartate
Asparagine
Pyrimidines
Malate
α-Ketoglutarate
Glutamate
malic enzyme
Pyruvate
Succinyl-CoA
Purines
Porphyrins, heme

七、TCA循环的生理意义

1、为生命活动提供比酵解大得多的能量。

- 2、TCA不仅是糖代谢的中心，而且是其他物质代谢为CO_2和H_2O的归宿，是物质代谢联系的枢纽。
- 3、TCA在代谢中具有双重的作用。
- 4、TCA产生的CO_2一部分供体内合成，另一部分排出体外。

第三节

戊糖磷酸途径

一、戊糖磷酸途径

（一）戊糖磷酸途径的发现

（二）戊糖磷酸途径的主要反应

（三）戊糖磷酸途径反应速度的调控

（四）戊糖磷酸途径的生物学意义

（一）戊糖磷酸途径的发现

- 戊糖磷酸途径（pentose phosphate pathway），是从磷酸化的六碳糖形成磷酸化的五碳糖。这条途径的发现是从研究糖酵解过程的观察中开始的。向供研究糖酵解使用的组织匀浆中添加碘乙酸、氟化物等抑制剂，葡萄糖的利用仍在继续。许多现象表明在已发现的糖酵解途径之外，还存在有另外未知的糖的代谢途径。

- 1953年Frank Dickens提出了磷酸戊糖途径。发表在《British Medical Bulletin,英国医学公报》上.后来用同位素标记研究使这条途径得到了进一步地确证，还显示了这条途径存在的普遍性。在探索戊糖磷酸途径中做出重要贡献的人Otto.Warburg和Frank.Dickens。
- **所以有人也将戊糖磷酸途径称为 Warburg－Dickens戊糖磷酸途径。**

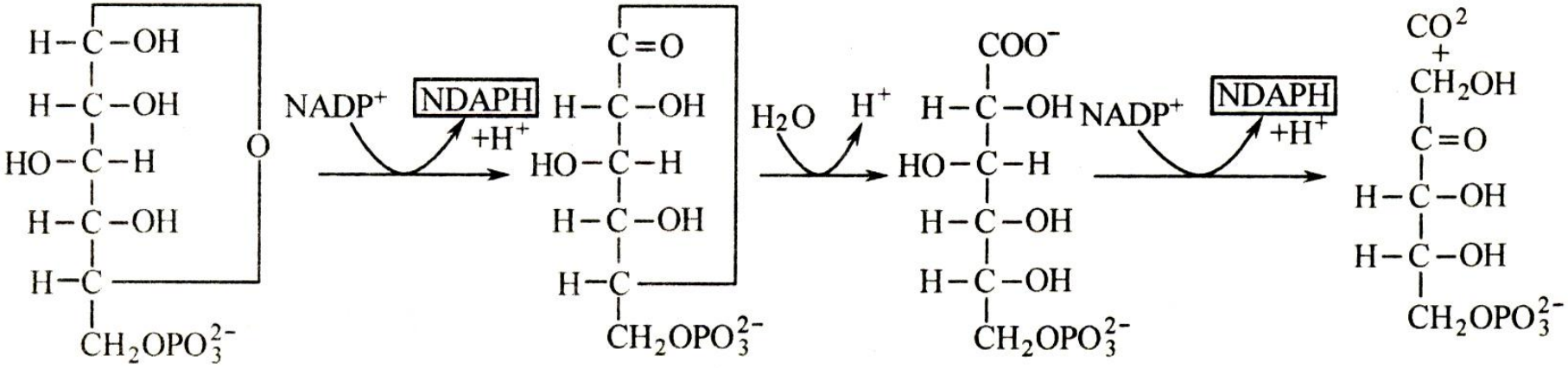
（二）戊糖磷酸途径的主要反应

- 戊糖磷酸途径是糖代谢的第二条重要途径，它是葡萄糖分解的另外一种机制。这条途径在细胞溶胶内进行，广泛存在于动植物细胞内。它由一个循环式的反应体系构成。该反应体系的起始物为葡萄糖一6一磷酸，经过氧化分解后产生五碳糖、CO2、Pi、NADPH。

- 一般分为两个阶段：氧化阶段和非氧化阶段。
- **1、氧化阶段**:
- 1）在G-6-P脱氢酶的催化下，G-6-P生成6－P葡萄糖酸内酯，脱去的H由NADP为辅酶接受。
- 2）6P葡萄糖酸内酯专一性内酯水解酶作用下形成6－P葡萄糖酸。

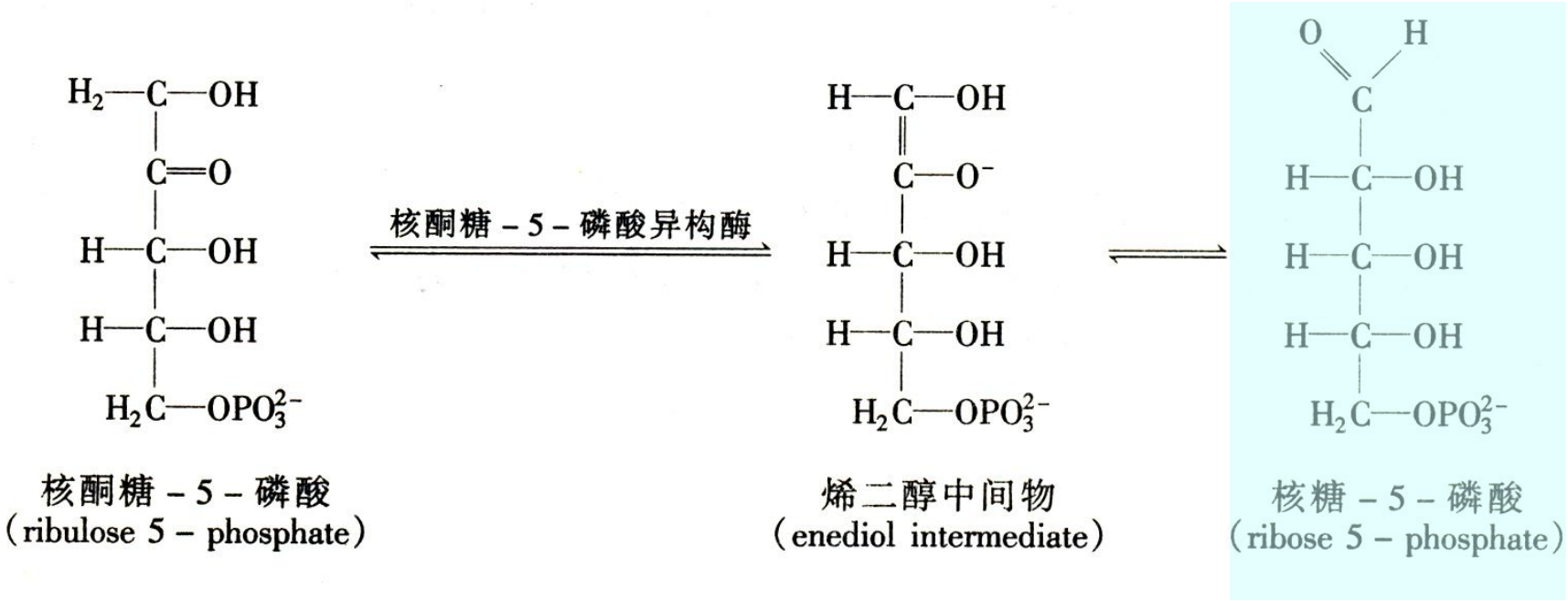
- 3）6—P葡萄糖酸在6—P葡萄糖酸脱氢酶催化下形成

5—P —核酮糖

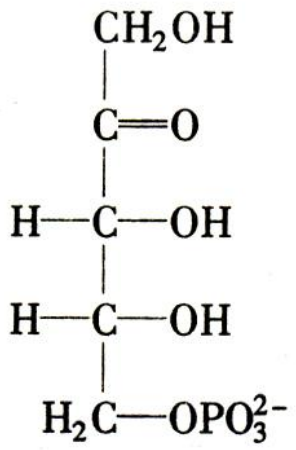


2、非氧化反应阶段

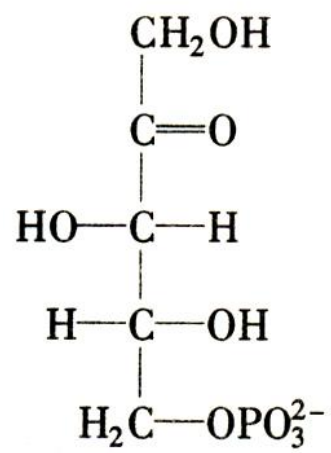
- 包括5步反应：
- 4）5—P—核酮糖在5—P—核酮糖异构化酶作用下生成5—P—核糖。种间经过一个烯二醇式中间体。 5—P—核糖与核酸的代谢联系在一起。



- 5）在5—P—核酮糖差向酶作用下5—P—核酮糖形成5—P—木酮糖。这一步有非常重要的意义，因为转酮酶对底物有立体异构的要求，羰基和酮基不能在同侧。

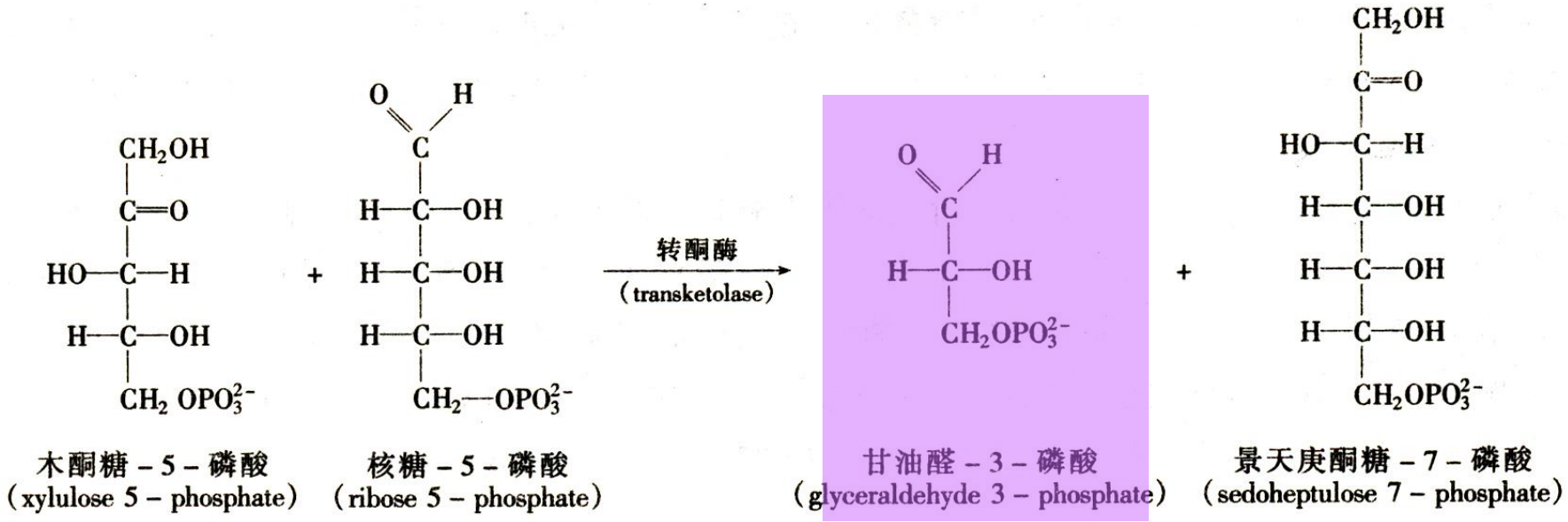


核酮糖－5－磷酸
（ribulose 5－phosphate）

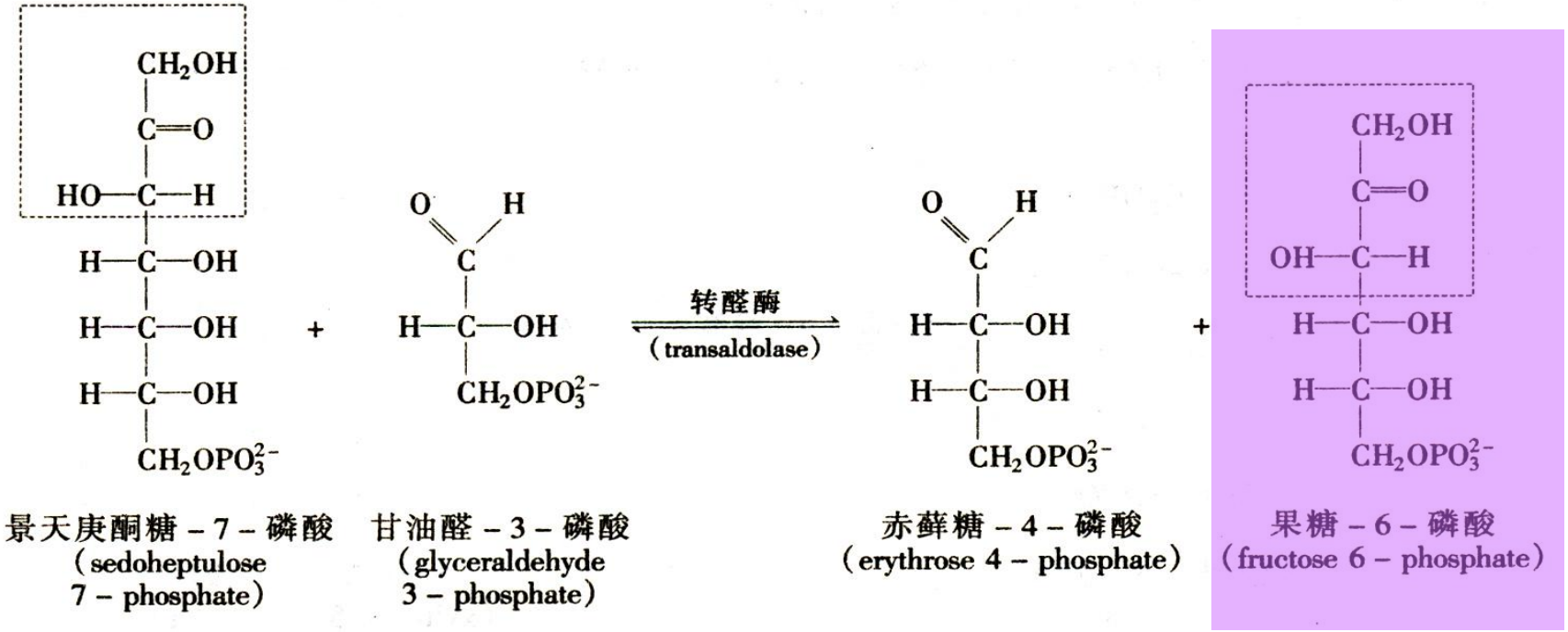


木酮糖－5－磷酸
（xylulose 5－phosphate）

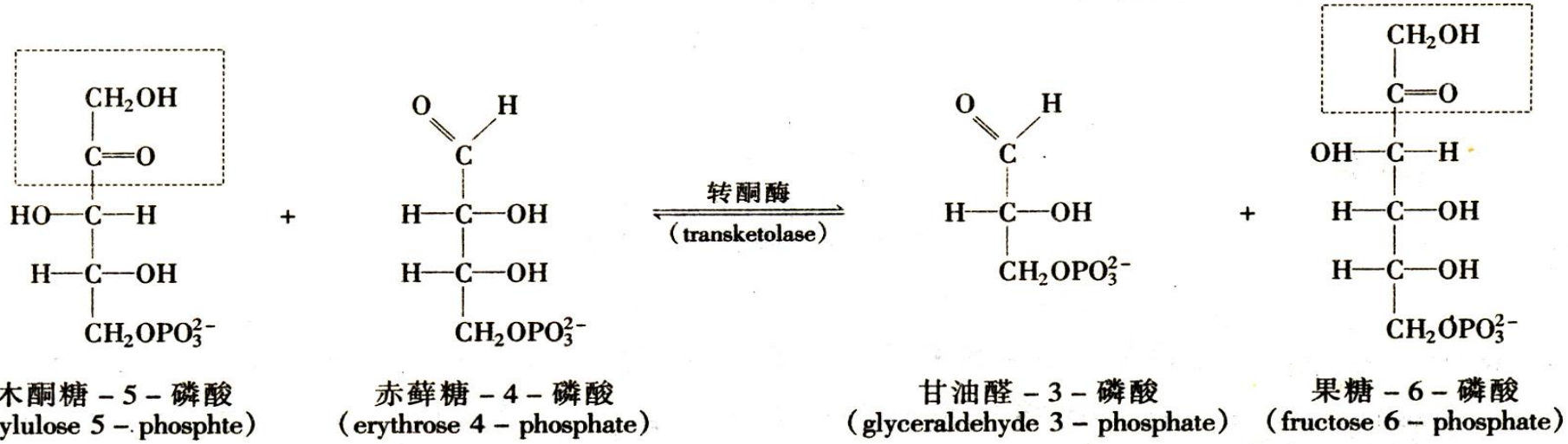
- 6）再转酮酶的作用下，将木酮糖的两个碳转给了5—P—核糖分子上，形成3—P—甘油醛和7—P—景天庚酮糖。 3—P—甘油醛与糖酵解途径联系在一起。



- 7）再转醛酶的作用下，将7—P—景天庚酮糖的3个碳单位转移给3—P—甘油醛，形成F-6-P和4碳的4—P—赤藓糖。 **F-6-P也是与糖酵解联系的分子。**



- 8）在转酮酶作用下，4—P—赤藓糖和5—P—木酮糖生成3—P—甘油醛和F-6-P



总反应方程式

$$6G\text{-}6\text{-}P + 7H_2O + 12NADP^+ \longrightarrow 6CO_2 + 5G\text{-}6\text{-}P + 12NADPH + 12H^+ + Pi$$

第四节

糖原的分解和生物合成

一、糖原的生物学意义

二、糖原的降解

三、糖原的生物合成

四、糖原代谢的调控

提要

一、糖原的生物学意义

- 糖原是动物细胞中葡萄糖的贮存形式。是动物细胞最容易动员的贮存葡萄糖。糖原中葡萄糖的连接形式有两种：一种是以a（1、4）糖苷键相连接；另一种是在多糖分子的分支处．以a（1、6）糖苷键的形式相连。糖原比淀粉具有更多的分支，大约每8－12个葡萄糖残基就有一个分支。

二、糖原的降解

- （一）糖原磷酸化酶
- （二）糖原脱支酶（包括糖基转移酶）
- （三）磷酸葡萄糖变位酶的作用
- （四）葡萄糖一6一磷酸酶

- Carl Cori首先发现正磷酸能使糖原裂解产生G-1-P ，还对催化糖原磷酸解（phosphorolysis）的酶糖原磷酸化酶（glycogenphosphorylase）进行了分离、纯化、结晶，并对其结构进行了分析。
- 糖原的降解需要3种酶的作用：

1、糖原磷酸化酶（glycogen Phosphorylase），

2、糖原脱支酶（glycogendebranching enzyme）

3、磷酸葡萄糖变位酶phosphoglucomutase）。

（一）糖原磷酸化酶

1、磷酸化酶的分子结构：

磷酸化酶有两种，磷酸化酶a和磷酸化酶b都是由两个相同的二聚体构成，每个亚基有842个氨基酸残基构成。酶a的14为氨基酸是丝氨酸，他的羟基可与磷酸基团酯化。酶b没有磷酸基团酯化。实际上是同一种酶。磷酸化后有活性表现为酶a。无磷酸化时，就无活性表现为酶b。

2、磷酸化酶催化糖原非还原性末端磷酸解

磷酸化酶催化的特点是，从糖原分子的非还原性末端断下一个葡萄糖分子。同时又出现一个新的非还原性末端葡萄糖分子。这样可以连续地将处于末端位置的葡萄糖残基一个个地移去。

3、磷酸化酶催化糖原1—4糖苷键磷酸解

糖原磷酸化酶只催化1—4糖苷键的磷酸解，因此它只能脱下糖原分子直链部分的葡萄糖残基。

4、磷酸化酶的催化需要磷酸吡哆酸作为辅酶

糖原（n）＋Pi ⟶ 糖原（n－1）＋G-1-P

糖原连接方式和酶作用位点

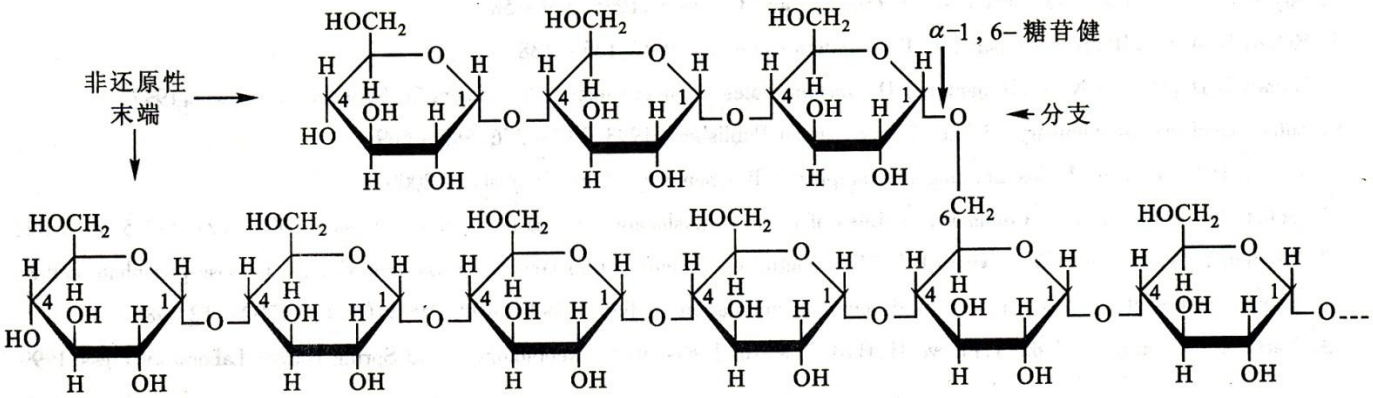


图 26－1　糖原的连接方式和分支方式

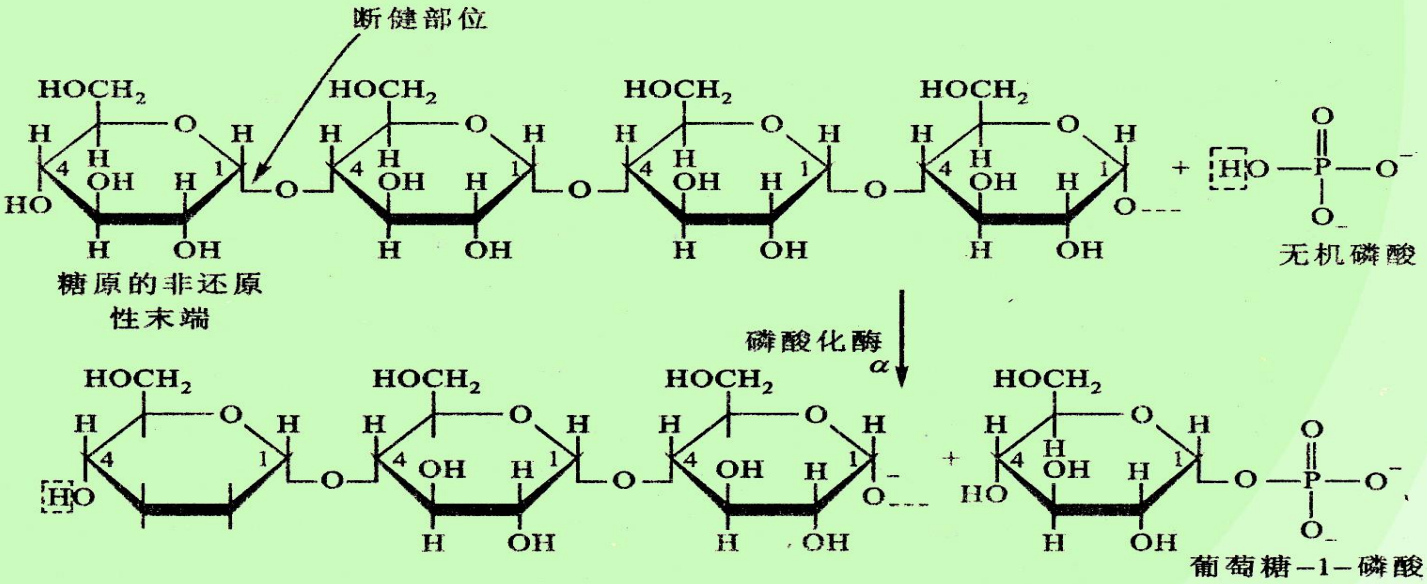


图 26－2　磷酸化酶的作用位点及产物

磷酸化酶催化糖原分子非还原性末端葡萄糖残基上 C1 和相邻葡萄糖残基的 C4 之间的键断裂，正磷酸以 HO—P(=O)(O⁻)—O⁻ 形式分解 C1 和 C4 形成的糖苷氧原子之间的键使其断裂，形成葡萄糖－1－磷酸，其 C1 仍保留 α 构型

磷酸化酶结构

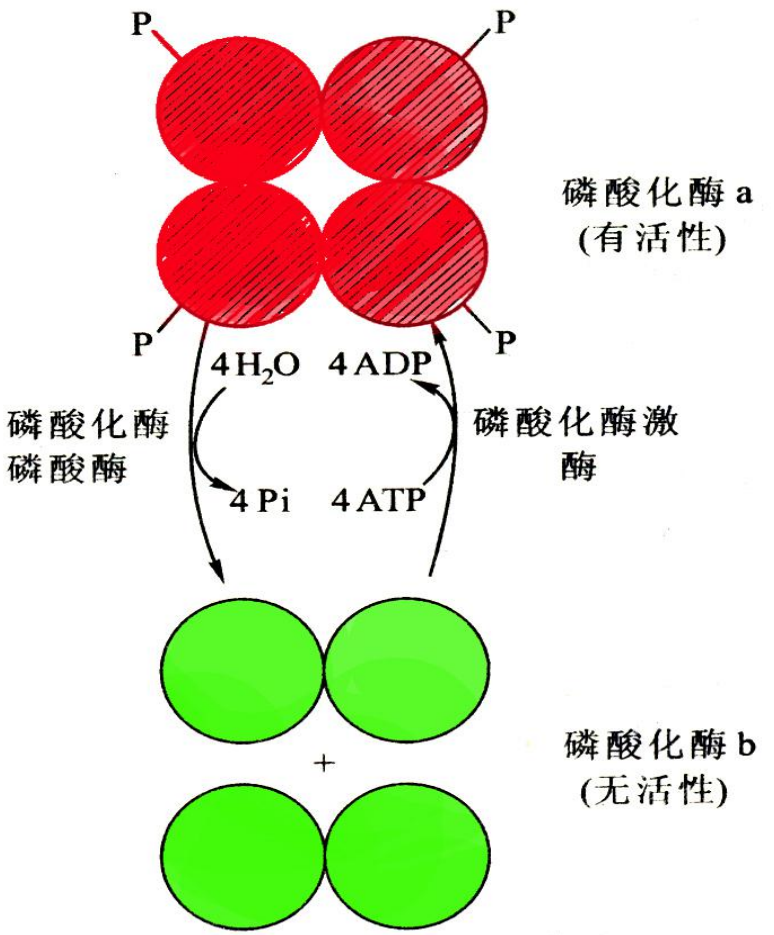


图 10－68　磷酸化酶 a 和磷酸化酶 b 的互变过程

（二）糖原脱支酶（包括糖基转移酶）

- 磷酸化酶不能降解a（1.6）糖苷键，在分支的地方必须有糖原脱支酶（glycogen debranching enzyme）催化。这个酶有两种功能，既可脱支，又可催化糖基转移。它首先有磷酸化酶磷酸酯化到里分支点前4个G残基。在碳基转移酶作用下将3个糖基转移到另一个非还原端上。剩余1个G由脱支酶切掉，产物是G－1－P。

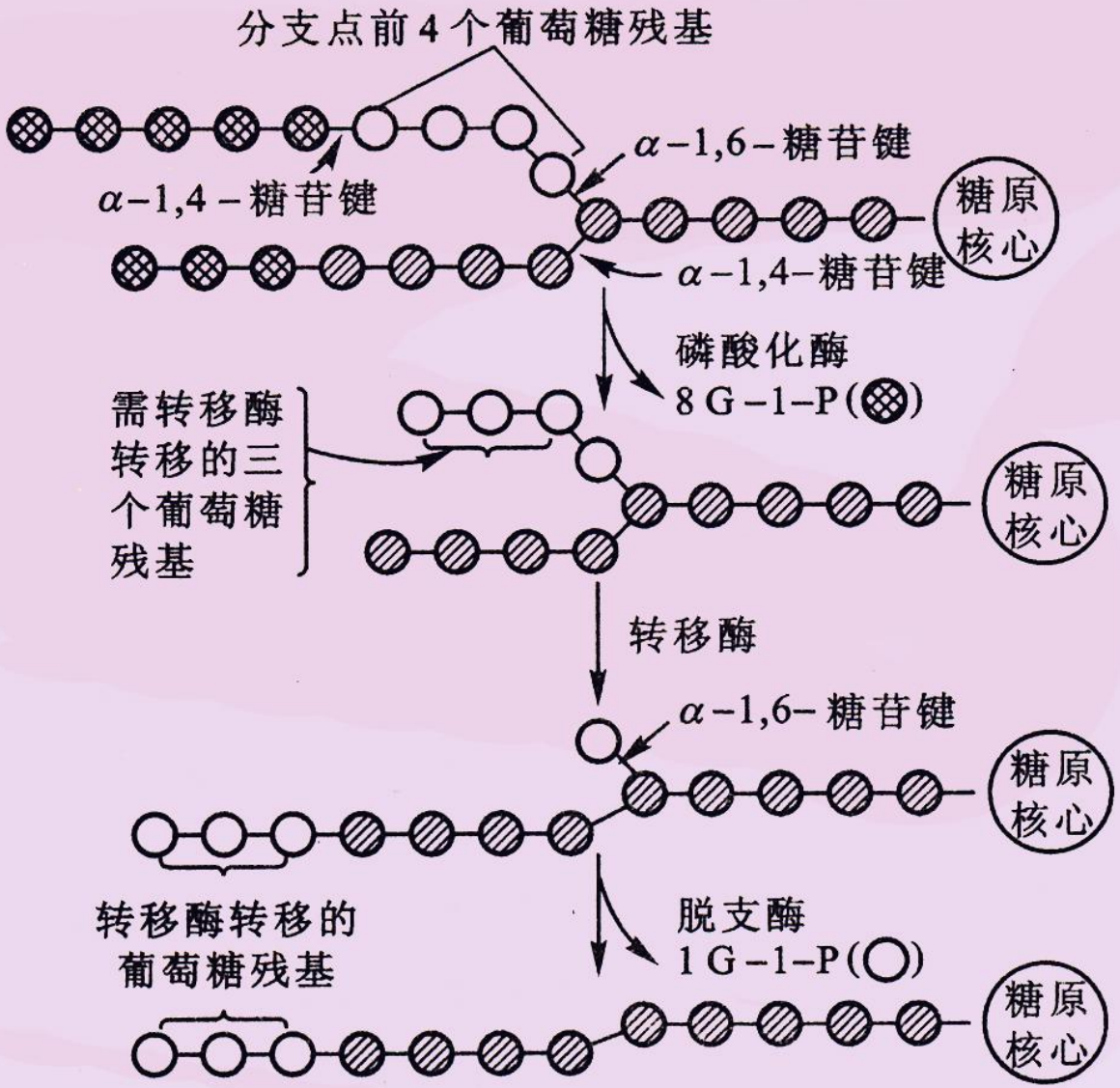


图 26-6 磷酸化酶和糖原脱支酶、糖基转移酶的协同作用示意图

⊗、◍、○:代表糖原分子中处于不同位置的葡萄糖分子

转移酶和脱支酶的作用

（三）磷酸葡萄糖变位酶的作用

- G进入糖代谢途径是以G-6-P，而糖原磷酸酯化生成的是G-1-P，需要变为G-6-P。在葡萄糖变位酶催化下，G-1-P变为生成－6－P。

（四）葡萄糖一6一磷酸酶

- 细胞内利用糖，在细胞膜上只有运送G的离子通道。G-6-P必须形成G进入血液成为血糖，G-6-P在G-6-P酶的作用下，水解为G和Pi。经过G转运蛋白进入细胞内。其作用如图所示。

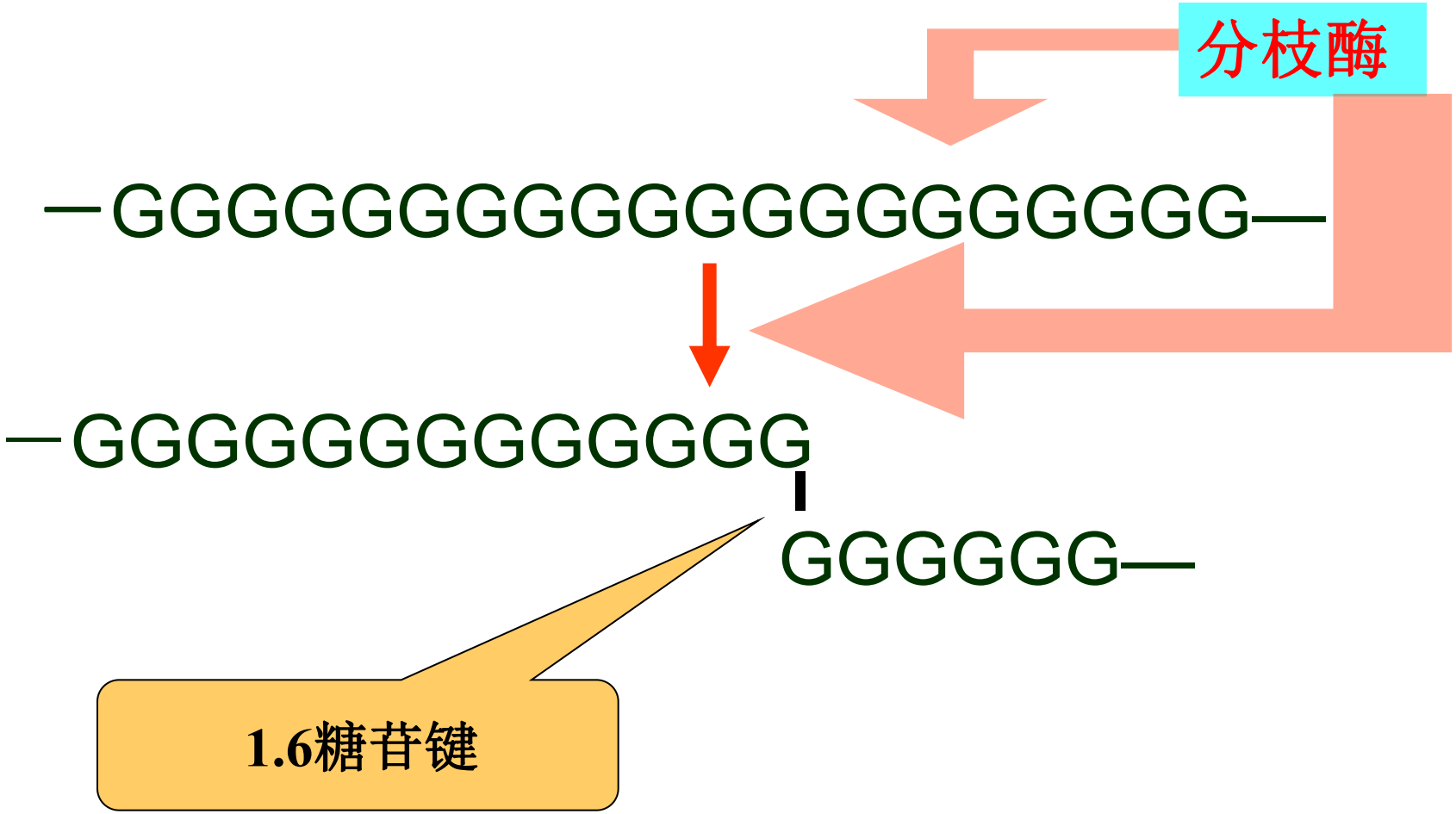
三、糖原的生物合成

- 糖元是动物细胞贮存糖的形式，它是由许多葡萄糖分子缩合而成的多糖，分子量很大，约100万－－1000万之间。
- 1、糖原的合成：
- 具体途径如下：
- 1）在己糖激酶催化下，G－ －－ G-6-P
- 2）在磷酸葡萄糖变位酶催化下G-6-P－－G-1-P
- 3）在UDP存在下，G-1-P经焦磷酸化酶催化生成UDPG
- 4）在UDPG－糖原转葡萄糖基酶催化下，将葡萄糖加到糖原分子上，UDP脱去。

Gn＋UDPG－－－－Gn+1 ＋ UDP

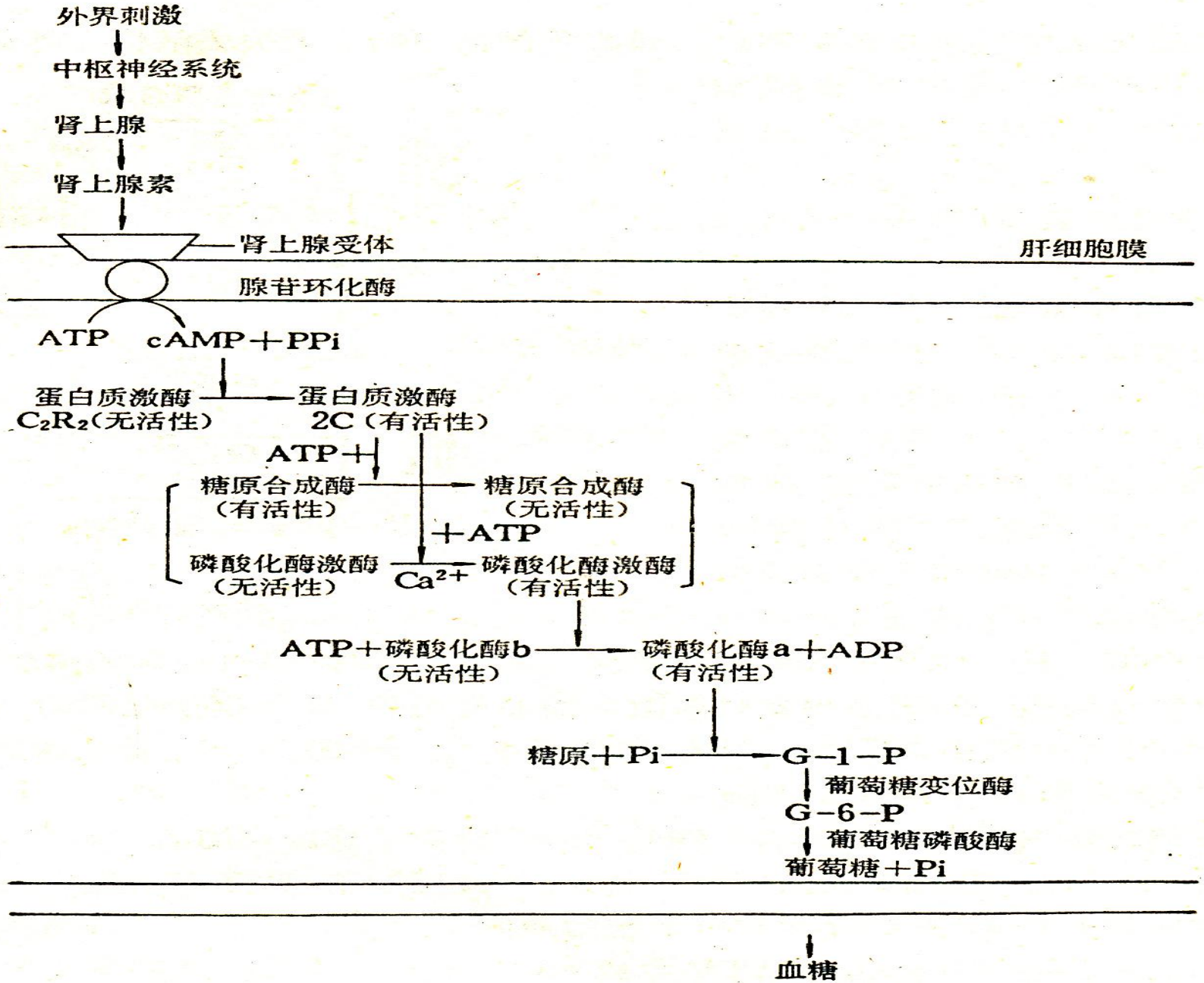
这样接的是a-1.4 糖苷键，在a-1.6糖苷键的形成需要有分支酶参加。

- 5）在分枝酶催化下，可将a-1.4糖苷键转变为1.6糖苷键。每次大约将6－10个G残基转移。



- 糖原合成的意义：
- 1、在糖原分子上加入1个葡萄糖至少要消耗1－2个ATP，但贮存了38分子的ATP。贮能意义巨大。
- 2、分枝酶的作用十分重要，1）溶解度增大，•2）非还原末端增加，易于合成酶的作用。利于分解。3）糖原分子增大。

（四）激素对糖原代谢的调节和激素效应的级联放大系统



提要