

酶化學

陳 駒 聲 編

商 務 印 書 館

學 化 酶

編 聲 駙 陳

館 書 印 務 商

酶化學提要——本書先述酶的通性及分類，介紹酶的一般情況，次述多種重要酶的研究經過、所在、作用、性質等，並列舉各種有關化學反應的結構式，以期明晰。下面講到重要酶的製備和測定法，以切於實用為主。最後論及酶的應用。可作為高等學校的教學參考書，並可供應發酵、營養、生理、食物、生物、藥物等化學的研究者參考。

酶 化 學

陳 駿 聲 編

商 務 印 書 館 出 版

北京東總布胡同 10 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 107 號)

新 華 書 店 總 經 售

上 海 奎 記 印 刷 廠 印 刷

統一書號 13017·143

1954 年 10 月初版

開本 850×1168 1/32

1957 年 10 月 8 版

字數 171,000

1958 年 8 月上海第 2 次印刷

印數 3,201—3,900

印張 6 14/16

定價(10) 1.10

自序

世界上一切生物，經常地進行着化學變化。綠色植物同某種細菌能夠固定太陽的能量，並且能夠由極簡單的物質，例如水、二氧化碳和少量無機物，如硝酸鹽及磷酸鹽，合成極複雜的而具高能量的有機物質。其他生物又能分解此等複雜物質，而獲得了其中所包括的能量，以供本身的需要。例如動物就是由此方法得到它們的身體功能，如繁殖、工作等等所需能量。

生物如何可自外界獲得能量？如何可以消耗它？確是生物化學中一個重大問題。

自從 1871 年俄國的醫生馬那謝娜以偉大實驗結果，反駁了有生機酶與無生機酶的區別，酶的科學才走上了穩固的道路，而日益進展。百餘年來研究成績，闡明了酶的作用與意義。證實了在機體內所有化學反應過程，都需要有酶方能完成的事實。明確了生物催化劑與非生物催化劑的區別。巴甫洛夫研究動物機體，與巴哈及奧巴林等研究植物，又確定了利用改變生存條件的方法，在機體內亦可改變酶的數量與質量。因此可以有計劃地掌握代謝反應，而使之向我們所需要的方向進行。

自巴甫洛夫學說（根據巴甫洛夫論消化的學說以及論大腦皮質是起着調節機體與外界複雜關係的最精密最確實的機構）出現後，過去認為酶是各個單獨的，其作用是獨立的是自主的概念，就被推翻了。

根據米丘林及奧巴林與西薩江的許多試驗，證實了在植物發展的條件及其酶系統間，是有着密切的關係的。並且指出了酶體系的活動性及其作用的方向，在各種不同植物中，亦不一致，並且是變化的。因此對於選種、受粉及增高穀類的收穫量等方面都能加以掌握了。

由此可知酶的生物化學在改造生命的科學中，佔着重要的任務。

此外酶的應用，近來也日見廣大，工業品、醫藥品的製造，用酶的地方很多，實在值得重視。

近代酶的研究，進步雖速，但是尚有許多問題未能解決，例如現在所獲得的酶的知識，多半是由於體外研究酶的作用而獲得的，這些研究工作並不能解決酶在活的機體內的作用的問題。其他未解決的問題很多，還有待於生物化學家的繼續努力研究。

作者鑒於酶化學的重要性，而國內尚無專書，因此從事編輯。第一章至第六章通論，第七章至第十章水解酶類，第十一章氧化酶類，第十二章至第十四章碳鏈酶等，第十五章糖的酶解及酒精發酵，第十六章酶的製備，第十七章酶的測定，第十八章酶的應用。內容以討論酶類的性質、作用、製備、測定與應用為主要，凡生理化學、營養化學等方面所包括的材料，不在本書範圍之內。第十六章介紹蘇聯製造 α -澱粉酶及 β -澱粉酶的先進經驗頗詳。其他材料亦以簡明實用為主。對於研究生物化學、生理化學、營養化學、醫藥化學及發酵化學者，或有一些裨益。謬誤之處，在所不免，尚希海內同志不吝賜教，以便再版時修正，至為感幸！

一九五四年六月 陳駒聲謹識

目 錄

頁數

自序

第一章 酶的概念和性質	1
第一節 酶的概念的演進	1
第二節 酶的定義和通性	3
第三節 酶的來源	4
第四節 酶的任務	5
第五節 酶的分泌	6
第六節 培養基成分對於產酶的影響	7
第七節 酶原	8
第八節 抗酶	9
第九節 酶的作用特性	10
第十節 酶的膠體性質和分子量	11
第十一節 作用速率	12
第十二節 溫度對於酶的作用的影響	15
第十三節 被用物的氫離子濃度(即 pH 值)	17
第十四節 酶的活動性及純度的測定	20
第二章 酶的催化作用的機構	22
第一節 酶與被用物相結合	22
第二節 酶及被用物濃度的影響	22
第三章 活化劑與阻化劑	28
第一節 活化劑與輔酶(或活動基)的分別	28
第二節 活化劑	29
第三節 阻化劑	30
第四章 輔酶或活動基	37
第一節 磷酸腺核甙類	37
第二節 菸鹼酸	38
第三節 黃素或維他命 B ₂	42
第四節 硫胺素或維他命 B ₁	44
第五節 維他命 B ₆	45
第六節 泛酸	46

第七節 拜奧丁(酵母促生素)	47
第八節 抗壞血酸及鉄硫羧酸	47
第五章 生物的能	49
第一節 鍵能及生物的能的轉移	49
第二節 三磷酸腺核武的性質及作用	51
第六章 酶的分類表	54
第七章 作用於脂肪及酯類的酶類	61
第一節 脂酶	61
第二節 果膠凝結酶	62
第三節 磷酸酶類	62
第四節 硫酸酯酶	68
第五節 羧酸酶	68
第八章 作用於醣類和其衍生物的酶類	70
第一節 作用於多醣類的酶類	70
第二節 作用於叁醣類的酶類	78
第三節 作用於雙醣類的酶類	79
第九章 磷酸化酶類、轉磷酸化酶類、磷酸變位酶類及磷酸異構酶類	87
第一節 引言	87
第二節 磷酸化酶類	89
第三節 轉磷酸化酶類	91
第四節 磷酸變位酶類	92
第五節 磷酸異構酶類	93
第十章 作用於含氮化合物的酶類	95
第一節 凝固酶類	95
第二節 蛋白質酶類	96
第三節 微生物的蛋白質酶	100
第四節 脲酶類	101
第五節 核酸酶類	104
第六節 陸胺酶類	107
第十一章 氧化酶類	113
第一節 引言	113
第二節 氧化酶的分類	115

第三節 鐵氧化酶類	116
第四節 銅氧化酶類	121
第五節 含有黃素的脫氫酶類	124
第六節 含有輔酶 I 及 II 的脫氫酶類	130
第七節 可以還原細胞色素的雜酶類	134
第八節 核脫物脫氫酶類	136
第九節 雜項氧化酶類	137
第十二章 碳鏈酶類	140
第一節 二磷酸果糖酶	140
第二節 羧酶	140
第三節 細菌的脫羧酶類	142
第四節 醛併酶	142
第五節 碳酸(酐)酶	143
第十三章 水化酶類及氧化還原類酶	145
第一節 丙酮醛酶	145
第二節 輔丙酮醛酶	145
第三節 磷丙酮酸酶	146
第四節 醛變位酶	147
第五節 延胡索酸酶	147
第十四章 其他酶類	149
第一節 硝酸鹽酶(硝酸鹽還原酶)	149
第二節 氮酶及固氮菌酶	149
第三節 氫化酶	150
[附述] 釐酶複體	150
第十五章 糖的酶解及酒精發酵	151
第一節 引言	151
第二節 澱粉及肝糖的磷酸化作用	152
第三節 已糖的磷酸化作用	153
第四節 已糖二磷酸酯的轉變為丙糖磷酸酯	153
第五節 丙糖磷酸酯的氧化	154
第六節 3-磷甘油酸變為丙酮酸	155
第七節 乳酸及酒精的生成	156
第八節 二羥基丙酮磷酸酯的變為甘油	156

第十六章 酶的製備	159
第一節 酶的製備	159
第二節 酶的貯藏	160
第三節 酶的精製	161
第四節 主要酶的製備法	166
第十七章 酶的測定	187
第一節 概說	187
第二節 主要酶的測定法	187
第十八章 酶的應用	208
第一節 應用於紡織工業	208
第二節 應用於製革及其他工業	209
第三節 應用於脂肪工業	209
第四節 應用於果汁的澄清	210
第五節 應用於食料的製造	210
第六節 應用於家畜的飼養	211
第七節 應用於煙草的熟成	211
第八節 應用於醫藥上	212

第一章 酶的概念和性質

第一節 酶的概念的演進

十九世紀以前，對於消化、腐敗與發酵的基本原理全不了解，有機物被有機體液汁分解，所生的反應，叫做消化。如因其作用的結果，而同時有臭味物質的產生，就叫做腐敗。如有氣體的產生，就叫做發酵。發酵也有酒精、酸及腐敗的區別。

十九世紀以後，酶的理論，開始進展，1814年俄國彼得堡學者刻赫荷夫(К. С. Кирхгоф, 1764-1833)首先發見澱粉用稀酸加熱後，先行溶解，最後變糖。而酸的本身數量不變，並且不和澱粉或其衍生物形成任何化合物。並且指出了，麥芽含有澱粉酶，可將澱粉變為麥芽糖。在酶化學的前進道路起了很大作用。

1830年杜布隆缶特(Dubrunfaut)製一麥芽汁，能使澱粉變糖，1833年培恩(Payen)和柏梭悉(Persoz)將麥芽浸出汁加以酒精，所生的沈澱物質可使澱粉溶解。他們稱這物質為澱粉酶。

1830年羅俾基特(Robiquet)於苦杏仁中發現的苦杏仁酶，1836年什凡(Schwann)於胃中發現的胃朊酶。

此後更發現 H_2O_2 用銀、金、鉑或血色素處理以後，可發出氧素。關於海棉狀鉑的試驗更值得注意。據說這種海棉狀鉑可使氧與氫化合。1837年柏齊利阿斯(Berzelius)稱此等現象為催化作用，因為催化劑的存在，可激動某溫度下潛在能力的運用。他認為糖的發酵與 H_2O_2 的分解兩種現象相同，並且建議發酵與催化之間，一定有互相的關係。

酒精和酸的發酵及腐敗，是一種生命的催化作用，或為有機組織的催化結果。換言之，即有一種酶(enzyme)或酵素(ferment)，其作用如催化劑，能引起酒精與酸的發酵作用。那時，微生物尚未發現，葡萄汁的含氮沈渣被看做可使葡萄汁發酵的一種酶或酵素。今日認為微生物優良培養基的浸出汁等，那時也認為酶或酵素的出產者。議論紛紜，莫衷一是。

1871年巴斯德(Pasteur)氏以其偉大的試驗，證明葡萄糖的變成酒精與 CO_2 ，是由酵母細胞的生命活動的結果。根據他的理論，酒精及其他發酵與生物的生命有關。此等細胞的性質為有“形式”的或有“生機”的，名曰有生機酶。而澱粉水解酶或苦杏仁酶等的活動力，並不需要生活細胞的存在，名曰無生機酶。

利俾喜(Liebig)主張酵母所以能夠發酵，並非由於這些機體的生活機能，而是因為在細胞內含有酶的緣故，這些酶原則上和由組織中提取而得或由腺細胞分泌到消化管中的酶(當時名曰無生機酶)並無區別。但是想由酵母中提取能夠使糖發酵而成 CO_2 及醇的不含細胞體的液汁，沒有成功。因此利俾喜的觀點沒有受到人們所贊同。

1871年俄國的醫生馬那謝娜(M. M. Манасоевна)將酵母用細砂共同磨碎，使它的細胞破壞，發現酵母細胞破壞以後，仍然可將糖分解為二氧化碳及乙醇，這說明了引起糖發酵的反應，並非由於細胞本身，而是由於酵母細胞中所含的酶所致。他的結論於1897年被彪赫納(Buchner)的實驗證實了。

1897年彪赫納將酵母混和以砂，加以高壓力，榨出液汁，這液汁不含生活細胞，但是可將糖發酵而生酒精及二氧化碳。從前巴斯德認為生活細胞完全不存在時，糖無發酵的可能，因此受了重大打擊。彪赫納實驗顯然地證明酵母液汁中，含有一種或多種催化劑，因其作用，生活酵母方能完成糖的酒精發酵。此種催化劑名曰釀酶(zymase)，現在證明釀酶不是一種酶或催化劑，具有較複雜的催化作用。自釀酶發現後，酶的發現漸見增多。1897年柏特隆(Bertrand)發現某種酶需要滲析

性物質方有催化作用，換言之，如用滲析法，將此滲析性物質滲析而去，則酶便失去催化能力。此等滲析性物質，名曰輔酶（第 28 頁）。

1926 年薩姆納 (Sumner) 製成結晶的脲酶，是純粹結晶酶的第一種，此後結晶酶及酶化學的研究成績，更為進步，茲略舉如次：

1. 發現了數種多少變型的維他命具有輔酶的功用，例如 (a) 菸鹼酸醯胺（在輔酶 I 及 II 中）（第 38 頁），(b) 核黃素（在黃酶類中）（第 42 頁），(c) 硫胺素（在輔羧酶中）（第 44 頁）及 (d) 維他命 B₆（在轉氨基酶細菌的輔脫羧酶等中）（第 45, 46 頁）。

2. 多醣類如澱粉、肝醣及細菌左旋膠和右旋膠的可逆的酶的合成。

3. 蔗糖的可逆的酶的合成（第 90 頁）。

4. 認識了鍵能（第 49 頁）的重要，尤其是關於磷的化合物。

第二節 酶的定義和通性

催化劑不能引起反應而能變化反應進行的速率，否則反應過於緩慢。但本身並不消耗，也不含於反應生成物之中。它並不增加發生反應時所需的力量，但似乎能降低內部的抵抗作用，同滑潤油對於機器一樣。鉑粉對於氫和氧化合成水的促進作用，酸類對於糖的加水分解作用，鐵與錳對於促進過氧化氫或其他過氧化物的氧化作用等，都是催化作用明顯的例。

催化劑例如鉑黑可以擔任較大範圍的反應，而每一種酶僅能與其一定構造和形式的物質相作用，所以可由它所作用物質的結果而得到識別。無機催化劑表面面積愈大，則效用愈強。酶是擴散的膠體，效用之大，可想而知。多數學者說酶是含有氮、磷、硫、鈣、鐵、和有時含錳（在植物酶中）等的物質，似為一種蛋白質或核蛋白。完成某項變化所需酶量，若與它所作用的物質的量相比較，少得很多。這點同無機催化劑類似。轉化酶可為 1,000,000 倍以上其量的蔗糖的催化劑。酶與其

他催化劑相似，易受外來因素的影響，對酸鹼更為靈感。其作用有一定的溫度範圍，並且極易為金屬鹽所破壞。酶當反應進行時，不免稍有破壞，有時可與生物構成化合物，所引起的反應，常較其他催化劑為複雜。

酶同被用物構成不安定的化合物，這種化合物即係作用進行間的活動分子。在稀溶液中，酶愈濃，變化愈速；而在較濃溶液中，則變化速度雖增，但並不和酶濃度成比例。酶的作用，在其限定氫離子濃度內進行最速。一種作用可引起另一種作用，並且有時由此第一作用所發出的力量，可利用於第二作用，因此有多種中間生成物的產生。酶的作用有時為發熱性的，因而發出大量的熱；所發出的熱乃用以維持細胞的生活，並構成新原形質。在加水分解的作用上，生成物和原來被用物的熱力幾相同。還原作用則為吸熱性的，自外吸收熱力。

酶所進行的化學變化可分為：1. 加水分解作用，就是當化學變化時，加入一分子的水；2. 氧化作用，就是加入氧素或放出氫素；3. 還原作用，就是加入氫素，或放出氧素，此作用與氧化作用常常同時並進；4. 發酵作用就是將複雜的有機物質分解而成簡單化合物，毋須空中氧氣的存在，這種作用能放出能力；5. 合成作用。酶好像還能創造或引起化學反應，這點和無機催化劑不同。因為無機催化劑例如鉑黑不能創造反應，而僅能加速已在進行的反應。

第三節 酶的來源

所有生活細胞都有酶的存在。但是任何一種酶的分佈，則大有不同，至少對高等動物和植物而言。

1. 胃脛酶只存於胃液中（呈胃脛酶原）。
2. 胰脛酶只存於胰中（呈胰脛酶原）。
3. 脂酶存於胰中很多，但也存於胃液、小腸和脂肪組織中。
4. 澱粉酶存於胰和唾腺中很多，但少量也發現於血、肌肉和其他

組織中。

5. 肝中含有很多的酯酶、精氨酸酶和過氧化氫酶。

6. 存於刀豆的脲酶濃度高(0.15—0.08%),而大豆內祇含這量十六份之一。又大蕪籽內約含 0.00001%。

關於細胞內的酶的分佈,已知的很少。1939 年發現饑餓豚鼠的肝細胞的酯酶,幾乎全含於細胞質中。兔的肝細胞,則於細胞質及核中含有等量的精氨酸酶。

1943 年[J. Biol. Chem. 147, 185 (1943)]發現鼠肝細胞含高濃度的精氨酸酶、細胞色素氧化酶、酯酶、乳酸脫氫酶、鹼性磷酸酶及酸性磷酸酶。至於過氧化氫酶的濃度,非常的低。又發現脲酸酶和 *D*-氨基酸氧化酶的蛋白質部分的存在。

實際上地球上天然存在的每種有機物,及多種無機化合物,都有酶的存在。這等酶可以經營合成、氧化、水解等作用。所以每年都有新的酶的發現。

第四節 酶的任務

酶以生物為本源,它對於生體的各种活動,都有重要的關係。生物作用的任務或由酶所負擔,或由生活原形質所負擔,此兩者間要加以區別。酶可使細胞引起各種加水分解作用與合成作用。在細胞內,酶能使有機物與無機物發生變化,產生能力,同時參預細胞內合成作用。在細胞外,酶能消化營養料,使其易進入細胞中。這種方法以微生物最為顯著,因為由微生物的外酶(exo-enzyme)或外細胞酶(extra-cellular enzymes),是很容易檢出的。至於細菌、原生動物和其他微生物以及各種動物器官的營養料或先為外酶所消化,或為細胞液(sap)所吸收,而輸入細胞中,再被內細胞酶(intracellular enzymes)或內酶(endo-enzyme)所消化。

在生活細胞中,酶的活動常與細胞原形質引起的作用同時並進。

例如細菌分解蛋白質時，將蛋白質水解為消化蛋白 (peptone)、氨基酸及氨。這等變化純粹為酶的作用；但是常和純粹生物化學的作用，如還原作用、合成作用、及利用分子中的碳素供給能力等（此等作用的本身，或仍須依賴某特殊酶的促進）同時進行。

關於消化酶任務的研究，比較詳細，但仍有許多問題未能十分確定；至於組織內酶，所知更少。氧化和還原酶在生物化學作用中，所擔任的工作，現尚在研究之中。

腸道的消化酶的功用是將營養料變成各種可被吸收的物質。脂肪的水解，在胃中開始，但大部分是藉胰中的脂酶的功用，而在腸中完成。分解所成的脂肪酸及甘油，再被吸收，並且再合成。澱粉首先與唾液的澱粉酶相作用，至胃中時，仍然繼續進行，俟遇高酸度時方停止。這種作用，也在腸中，藉胰的及腸的澱粉酶與麥芽糖酶的功用，而完成的。最後所生的葡萄糖可被吸收。蔗糖及乳糖在腸中被相當的酶所水解。蛋白質被一連串的酶所分解。首先被胃中的胃脘酶所分解，再被胰中的胰脘酶和腸中的腸液酶 (erepsin) 所分解。水解的產物，大部分是氨基酸，通過腸壁，而至體液中，再藉血液細胞和器官的酶，而起新陳代謝作用。血中含有凝血酶、蛋白酶、醣酶、酯酶以及所謂「保護酶」。組織的酶中以及營氧化作用的為最重要，因為氧化的結果，可以放「能」，對於合成也有關係。體中常有水解的現象，顯然的貯藏物質可被利用。

因為植物攝取的營養料是簡單的無機物，所以植物酶的性質，大部屬於合成作用。但是植物代謝時，關於脂肪、碳水化合物和蛋白質的分解，與上面所述的動物情形一樣。在植物生命中，貯藏物（以澱粉為最多，其次為半纖維素脂肪、甙和蛋白質）的生成佔重要的地位，在種子生成時尤為顯著。

第五節 酶的分泌

在動物中，游離酶 (free enzymes) 或稱外酶，由特殊的機體（腺）產

生,並且分泌而出;數種腺,如唾腺,僅分泌一種酶,而其他腺,如胰腺,可分泌數種酶。各種肉食昆蟲,在唾涎中分泌一種酶,可將蛋白質消化後,再進於體內。在微生物中,酶是分泌於其生長的培養基中。植物也能分泌酶,數種果實,如波蘿及木瓜的果汁中含酶。內細胞酶的抽取,並不是一件容易事,或者使細胞破壞後,才能取得。彪赫納利用加壓法製取釀酶,就屬於這一類。或者在細胞死後,自家消化的時候,可以釋出。譬如轉化酶的備製,就是利用這道理。但是乳酸菌、醋酸菌等等所含的酶,就不容易由細菌的細胞中分離而出。有數種酶無法由生細胞或死細胞中分出。或者當設法使細胞死滅時,酶也被破壞。因此當細菌培養物或微生物(或細胞)壓出汁中不能檢出某酶時,仍然是不可斷定它們是不能產生某酶的。

第六節 培養基成分對於產酶的影響

同一的酶,因為培養基成分不同,而作用也不同,例如表一是培養基成分對黑麴黴(*Aspergillus niger*)產生澱粉酶的影響。

表一 培養基成分對於黑麴黴產生澱粉酶的影響

培 養 基 的 組 成 分	1 公分乾燥的菌絲體,在 40° C 及 pH 6.5—7.0 下, 2 小時間 產生的還原糖量
10% 蔗糖	公絲 14.9
10% 蔗糖+1% 消化蛋白	41.0
2% 蔗糖	17.6
2% 蔗糖+1% 消化蛋白	43.0
2% 澱粉	91.0
2% 澱粉+1% 消化蛋白	146.0

青黴(*Penicillium*)生長於乳酸鈣中,只能產生轉化酶;而生長於

澱粉中時，可以產生澱粉酶；生長於牛乳中時，可以產生蛋白質分解酶。黑麴黴和某青黴生長於合成培養基[查伯克(Czapek)溶液]不能產生鞣酸酶；但如培養基中除蔗糖外，加入鞣酸或沒食子酸時，可以產生鞣酸酶，鞣酸的量加多，所生鞣酸酶的量也大。

不能轉化蔗糖的酵母，假若使其生長於含有同量的蔗糖和葡萄糖的培養基中，便可使其具有這種能力。氮質的來源，對於酵母產生轉化酶的數量也有關係。

酵母產生轉化酶，和溫度及培養基的反應有關。最適溫度為 27.5°C ，最適反應為 $\text{pH } 5.6$ 。在高等植物中也有此現象。例如葉中早晨含澱粉酶最多；日間則減小，也是因為溫度變化的結果。

休止的種子，有的不含酶，有的含少量酶，但是當發芽時，則可以產生需要的澱粉酶、蛋白酶、脂酶、纖維素酶等各種酶。

發芽的植物，產生澱粉酶的量，依營養料的性質而定。

動物產酶，也與營養料有關，吃牛乳的動物，胰中所分泌的脂酶，比吃含氮量與牛乳相同的麵包或豬肉的動物多。而吃麵包的動物胰中所分泌的澱粉酶，則比吃牛乳的動物多。在吃這三種食物後蛋白酶的分泌完全相同。

第七節 酶原

酶分泌時，多為不活動的形態，即為酶原(proenzymes or zymogens)，以後受活化劑(activator)的作用，而變成活潑的酶。如胃脛酶、胰脛酶、和凝血酶，於分泌時成為胃脛酶原(pepsinogen)、胰脛酶原(trypsinogen)和凝血酶原(thrombogen)。此等酶原，實際上已能分出。酸、鹼、鹽類、或特殊的激酶(kinase)(即酶原活化劑)都是活化劑。此中以激酶最為複雜。數種活化作用，是因構成有機複鹽的結果。重金屬鹽類對於氧化酶的活化作用，或因該鹽類成為氧的載體(carriers)所致。