陈石根
周润琦 编著

复旦大学出版社

酶学

ENZYMOLOGY

ENZYMOLOGY ENZYMOLOGY ENZYMOLOG

ENZYMOLOGY ENZYMOLOGY ENZYMOLOG

酶 学

复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

酶学/陈石根,周润琦编著. —上海:复旦大学出版社,2001.2
ISBN 7-309-02574-1

Ⅰ. 酶… Ⅱ. ①陈…②周… Ⅲ. 酶学-基本知识 Ⅳ. Q55

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 31525 号

酶学

陈石根 周润琦 编著

出版发行 复旦大学出版社

上海市国权路 579 号 邮编 200433

86-21-65118853(发行部) 86-21-65109143(邮购)

fupnet@fudanpress.com http://www.fudanpress.com

责任编辑 严晴燕
装帧设计 赵丽丽
总 编 辑 高若海
出 品 人 贺圣遂

印 刷 句容市排印厂
开 本 787×1092 1/16
印 张 27
字 数 690 千
版 次 2005 年 2 月第一版第二次印刷
印 数 3 001—4 500

书 号 ISBN 7-309-02574-1/Q·57
定 价 41.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

序[①]

当代生物学的热点是结构生物学，自20世纪90年代以来至少已经有五种新的结构生物学专业期刊，它们是：*J. Structural Biology*，1990；*Current Opinions*，*Structural Biology*，1991；*Macromolecular Structure*，1991；*Structure*，1993；以及由 *Nature* 1994年新推出的 *Stuctural Biology* 专刊。其中特别值得注意的是已有几十年历史的 *J. Stuctural Biology* 的几次更名。该刊创刊时的刊名是 *J. Ultrastructure*，主要发表用电子显微镜观察生物精细结构的研究论文，后来随着分子生物学成为生物学的主流，1972年更名为 *J. Molecular Structure Research*，1990年又改为现名，应该说该刊三次改名在一定程度上反映了生物学发展的方向。

从上述几种主要结构生物学期刊论文内容分析，大部分是从蛋白质结构（主要是三维结构）分析阐明其生物学功能。此外，还有一些新刊以蛋白质为主题，其中最重要的有 *Proteins*，*Structure*，*Function and Genetics* 及 *Protein Science*。这两种刊物虽然创刊时间不长，但在生物化学与分子生物学领域的学术刊物中已经颇有影响，其 *Impact Factor* 都已经超过了以核酸为主题的主要专业刊物 *Nucleic Acid Research*。这些客观事实都说明蛋白质是当前生物化学与分子生物学范围内最有影响和最为活跃的领域。如果说，生物大分子研究的主流20世纪50年代从蛋白质转向了核酸，那么，现在可以说又从核酸转回蛋白质了。国际性的蛋白质学会在1989年成立时曾宣称蛋白质研究的第二个黄金时代已经开始，实在是符合近年来学科发展实际情况的。

Ribozyme的发现虽然说明核酸也可以有酶活性，但个别事例并没有改变几乎所有的酶都是蛋白质的事实。蛋白质研究的第二个黄金时代也必然包括酶的研究作为其中最重要的组成部分之一。我国蛋白质和酶的研究是有基础的，但是科学发展极为迅速，研究手段日新月异，新的研究成果不断涌现，对我国生物学研究和教学工作者来说，实在是需要一本综合论述酶学研究的书。这本书的出版满足了这一需要。本书编者是在有关领域内有多年教学经验的科学家，从而保证了本书的质量。近年来，我国科学家和一些外国华裔科学家，已经在酶学领域内做出了不少极为重要的贡献，多数已在国际上知名的刊物上发表，有的甚至已被收入在国外出版的教科书和专著中。作为在国内出版的一本酶学教科书，本书似应对我国自己的贡献给以足够的重视。这一点希望能在再版时有所补充。

邹承鲁

1997年3月10日

---

① 本书书稿完成后，送请中国科学院院士、中国科学院生物学部主任、中国分子生物学与生物化学学会理事长邹承鲁教授审阅，承蒙邹老写此序言。

修改版前言

本书是酶学第一版(湖南科学技术出版社，1987)的修改本。第一版受到了读者们的热烈欢迎，很快销售告罄，作者和出版社都不断收到大学生、研究生及科技工作者的来信，要求添印供应或修改供应。为报谢读者们的希望，作者决定修订再版。

酶学和其他学科一样，近年来进展极为迅速，新概念、新理论、新方法日新月异，Ribozyme、抗体酶、Hybrid enzyme 的发现，蛋白激酶、含水有机溶剂介质系统中的酶促反应的深入研究与认识，PCR 技术、体外转录及体外翻译系统的建立，融合基因表达产物"标签"分离法、Streamline 的开发，基因工程、蛋白质工程的普及与应用，都在酶学的进一步发展中起着十分重要的作用，这些将在修改版中加以补充介绍。

鉴于酶学文献资料的不断涌现，也由于本书篇幅的限制，因此，在再版时拟略去原版中各具体章节的文献，而在各章后推荐一些相关论题的评述性资料供读者进一步深入阅读参考。

本书在编写过程中主要参考了下列书籍和有关杂志，并在相应的章节引用了其中的一些图表，在此对有关书籍和杂志的作者们以及出版公司致以谢意。

参考的主要图书：

Price, N. C. & Sterens, L., Fundamentals of Enzymology, Oxford, New York, 1980

Suelter, C. H., A Practical Guide to Enzymology, John Wiley & Sons Inc., 1985

Wiseman, A., Handbook of Enzyme Biotechnology, 2nd ed., Ellis Horwood Ltd., 1985

Walker, J. M. & Gingold, E. B., Molecular Biology and Biotechnology, Burlington House, London, 1985

Alberts, B. Bray, D. Lewis, J. Raff, M. Roberts, K. & Waston, J. D., Molecular Biology of the Cell, 3rd ed., Gerland Publishing Inc. New York & London, 1994

Murray, R. K. Granner, D. K. Rayes, P. A. & Rodwell, V. W., Harper's Biochemistry (A Lange Medical Book), 21st ed., Appleton & Lange, Norwalk Connocticul/San Matco, Colifonia, 1988

陈石根　周润琦

1996. 11. 25 于复旦

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第一版前言

随着分子生物学与生物技术的迅速发展，各学科间日益普遍地相互渗透，酶(学)的应用也愈来愈广泛、深入。为了适应这种形势，许多准备和正在从事酶学研究和应用的学生、教师以及有关的科技人员需要一本较为全面的酶学基础教材与参考书，本书编写的目的就是希望能满足这一要求。

本书系统地介绍了酶学的基础理论、基础知识和基础研究方法，并在此基础上力图展现现代酶学概貌，反映近年来的进展。

本书在叙述上力求简明扼要，并配以适当的图表进行说明；在动力学讨论方面避免繁复的公式推导，但力求说清楚各关系式的意义、特点与应用；本书选用了大量的参考文献，以备读者为深入了解某些问题进一步查索。

本书是以60年代我国著名科学家邹承鲁教授和伍钦荣教授在复旦大学兼职教授酶学时的讲义为蓝本编写而成。邹承鲁教授为培养下一代酶学工作者作出了卓越的贡献，他早年编写的讲义与大纲至今仍然闪烁着他对酶学的深刻认识与智慧，为此，作者们对他表示由衷的敬意。30多年来酶学有了非常显著的进展，本书力图将现代酶学成就充实进去，但限于作者水平，可能消化不透，理解不深，希望专家、读者指正。

陈石根　周润琦

1986.7 于复旦大学

目　录

第一部分　概论 …… 1

第一章　酶和酶学 …… 1

第一节　酶是生物催化剂 …… 1

一、酶是催化剂 …… 1

二、酶是一种特殊的催化剂 …… 1

三、酶是生物催化剂 …… 6

第二节　酶(学)与生产实践 …… 7

一、酶制剂的应用 …… 7

二、酶分析的应用 …… 10

三、酶生物学知识的应用 …… 12

第三节　酶学与基础理论 …… 14

一、酶学和现代化学 …… 14

二、酶学与分子生物学 …… 14

第四节　酶学的发展历史 …… 15

第二章　酶的分类与命名 …… 17

第一节　酶的分类命名原则 …… 17

第二节　各类酶及其辅助因子 …… 18

一、氧化还原酶类 …… 18

二、转移酶类 …… 24

三、水解酶类 …… 31

四、解(合)酶类 …… 38

五、异构酶类 …… 39

六、合成酶类 …… 41

第三节　酶的多形性与同工酶 …… 42

第四节　其他习惯归类命名法 …… 44

一、单体酶和寡聚酶 …… 44

二、恒态酶和调节酶 …… 44

三、多酶复合物(多酶系统) …… 46

四、胞内酶、胞外酶和“外向酶” …… 47

第五节　维生素和辅酶物质 …… 47

第二部分　酶的生产与制剂 …… 50
第三章　酶的生产、改造与模拟 …… 50
第一节　酶的发酵生产 …… 50
一、产酶菌的获得 …… 50
二、产酶菌的培养 …… 52
第二节　提高酶发酵产量的方法 …… 55
一、酶的合成调控机制 …… 55
二、通过条件控制提高酶产量 …… 58
三、通过基因突变提高酶产量 …… 59
四、通过体内基因重组提高酶产量 …… 61
五、通过体外基因重组提高酶产量 …… 64
六、其他提高酶产量的方法 …… 73
第三节　动植物原料和细胞培养 …… 74
一、动植物原料 …… 74
二、细胞培养 …… 75
第四节　酶的改造 …… 75
一、酶在应用中可能出现的问题与对策 …… 75
二、化学修饰 …… 76
三、变性、诱导与构象重建 …… 77
四、蛋白质工程 …… 78
第五节　酶的模拟 …… 82
第六节　其他类型生物催化剂 …… 83
一、RNA 型的催化剂 …… 83
二、抗体酶 …… 87
三、寡核苷酸引导的人工内切核酸酶 …… 88
第四章　酶的分离纯化与制剂 …… 91
第一节　酶分离纯化工作的基本原则 …… 91
第二节　酶的抽提 …… 92
一、预处理和破细胞 …… 92
二、抽提 …… 93
三、浓缩 …… 94
第三节　酶的纯化原理与方法 …… 95
一、根据溶解度不同进行的纯化 …… 96
二、按照分子大小进行的纯化 …… 100
三、建立在电学解离性质进行的纯化 …… 106
四、利用专一亲和作用进行的纯化 …… 118
五、高效液相层析 …… 126
六、根据稳定性差别建立的纯化 …… 127

七、结晶 …… 128
八、纯化方法的排列顺序 …… 129
第四节 酶的纯度与产量 …… 129
一、活力测定 …… 129
二、纯化方法与条件的比较标准 …… 130
三、纯度的标准 …… 130
第五节 酶的剂型与保存 …… 131
一、酶的剂型 …… 131
二、酶的稳定性与保存 …… 132
第五章 固定化酶和固定化细胞 …… 135
第一节 酶和细胞的固定化 …… 135
一、酶的固定化方法 …… 135
二、辅酶及偶联酶系的固定化 …… 145
三、固定化细胞 …… 148
四、酶活性调节物质的同时固定化 …… 151
第二节 固定化酶和固定化细胞的性质 …… 152
一、固定化对酶活性及酶反应系统的影响 …… 152
二、固定化对酶稳定性的影响 …… 154
三、固定化对细胞性质的影响 …… 155
第三节 固定化酶的应用 …… 156
一、固定化酶在工农业生产上的应用 …… 156
二、固定化酶在医药治疗上的应用 …… 157
三、固定化酶在分析化学中的应用 …… 159
四、固定化酶与基础理论 …… 160
第三部分 酶反应动力学及其应用 …… 163
第六章 酶反应动力学 …… 163
第一节 酶反应动力学体系 …… 163
第二节 酶(促)反应基本动力学关系 …… 166
一、米氏方程的推导 …… 166
二、米氏方程的物理意义 …… 171
三、米氏方程的某些重要表达形式及图形 …… 174
四、米氏方程的适用范围 …… 176
第三节 抑制剂对酶反应的影响 …… 183
一、抑制类型 …… 183
二、可逆抑制的动力学 …… 184
三、可逆抑制和不可逆抑制的相似性 …… 187
四、抑制与活化 …… 188
五、过渡态底物类似物 …… 189

六、几种类型的抑制剂 …… 191
第四节 pH 对酶反应的影响 …… 192
一、酸、碱对酶稳定性的影响 …… 192
二、pH 对酶活力的影响 …… 193
三、研究 pH 对酶反应影响的意义 …… 197
第五节 温度对酶反应的影响 …… 199
一、酶反应的“最适温度” …… 199
二、温度对酶反应速度的影响 …… 199
三、温度与酶反应历程 …… 202
四、酶的热稳定性 …… 203
第六节 固定化酶催化反应动力学 …… 204
一、研究固定化酶反应动力学的意义 …… 204
二、固定化酶的动力学参数和性态 …… 204
第七节 含水有机溶剂介质系统中的酶促反应性态 …… 214
第七章 酶分析 …… 221
第一节 酶活力测定 …… 221
一、终点法 …… 221
二、动力学法 …… 222
第二节 酶法分析 …… 237
一、动力学分析法 …… 237
二、总变量分析法 …… 238
第三节 酶标免疫分析 …… 240
一、原理与方法 …… 240
二、酶标免疫分析中的几个问题 …… 243
第四节 酶循环分析法 …… 245
一、酶循环分析法原理 …… 245
二、酶循环分析法动力学 …… 245
第五节 固定化酶在酶分析中的应用 …… 247
一、酶(膜)电极 …… 248
二、酶管感应分析器 …… 249
第六节 酶分析的自动化问题 …… 250
一、初速度法 …… 250
二、固定浓度法 …… 251
三、固定时间法 …… 251
第八章 酶反应器 …… 254
第一节 酶的应用形式 …… 254
一、完整细胞 …… 254
二、溶液酶 …… 254
三、固定化酶 …… 255

第二节　酶反应器 …… 257
一、酶反应器类型 …… 257
二、酶反应器的选择 …… 259
三、酶反应器的有关动力学问题 …… 260
第三节　酶反应条件 …… 267
一、转化率和产率 …… 267
二、酶反应条件的选择与目标函数 …… 268
三、多酶反应器的条件控制 …… 271
第四节　酶反应器的应用 …… 272
一、氨基酰化酶在生产 L－氨基酸上的应用 …… 272
二、固定化菌体在生产 L－门冬氨酸上的应用 …… 276
三、应用连续流双酶反应器生产 L－丙氨酸 …… 277
第五节　酶工程的现状与前景 …… 279
第四部分　酶的作用原理 …… 283
第九章　酶的催化原理 …… 283
第一节　酶催化功能的结构基础 …… 283
一、酶的相对分子质量测定 …… 283
二、酶的氨基酸组成测定 …… 284
三、酶的一级结构测定 …… 285
四、酶的二级、三级结构测定 …… 287
五、酶的四级结构测定 …… 289
六、活性中心的测定 …… 290
第二节　酶反应历程与方式 …… 298
一、酶－底物络合物的检测 …… 298
二、酶反应方式与反应历程 …… 301
第三节　酶的作用专一性机制 …… 304
一、酶的刚性与“锁和钥匙”学说 …… 305
二、酶的柔顺性与“诱导契合”学说 …… 305
三、扭曲与过渡态学说 …… 307
第四节　酶反应的催化机制 …… 308
一、张变、扭曲效应 …… 309
二、酸碱催化 …… 310
三、共价催化 …… 312
四、静电催化 …… 313
五、多元催化与协同效应 …… 313
六、微环境效应 …… 314
七、邻近效应与定向效应 …… 314
第十章　酶作用的调节原理 …… 317

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第一节　通过共价结构改变进行的调节 …… 317
一、不可逆的共价调节 …… 317
二、可逆的共价调节 …… 321
第二节　通过聚合(结合)解离进行的调节 …… 332
一、聚合解离调节 …… 332
二、结合解离调节 …… 333
第三节　别构调节 …… 334
一、别构调节的基本特征 …… 334
二、别构调节的几种模式学说 …… 338
三、别构酶的实验研究 …… 344
四、滞后效应与记忆酶 …… 348
五、别构调节的生理意义 …… 349
第五部分　酶的生物学 …… 351
第十一章　酶的生物学 …… 351
第一节　酶和细胞结构 …… 351
一、细胞结构 …… 351
二、酶(或酶系统)在细胞中的定位研究 …… 355
三、各细胞器中酶的分布 …… 357
第二节　酶在生物体内的功能 …… 359
一、执行某种具体的生理功能 …… 359
二、担负保卫清除任务 …… 360
三、协同激素等起信号传递与放大作用 …… 361
四、催化代谢反应 …… 365
第三节　酶和代谢调节 …… 393
一、代谢系统中酶的结构与组织 …… 393
二、代谢系统的区划化及其相互联系 …… 397
三、同工酶 …… 400
四、酶与代谢活性调节 …… 400
五、酶合成水平上的调节与酶的周转 …… 407
第四节　酶生物学知识的应用 …… 413
一、酶生物学知识和医学实践的关系 …… 413
二、酶生物学知识在农业生产上的应用 …… 413
三、酶生物学知识与发酵工业 …… 414

第一部分 概 论

第一章 酶和酶学

地球上到处有生命，从参天的大树到显微镜下才能看到的细菌、病毒，从天上飞的鸟到水中游的鱼，形形色色，种类繁多。但是不管生物如何多种多样，凡有生命的地方几乎都有酶(enzyme)，都需要酶。酶和生命活动密切相关，它几乎参与了所有的生命活动、生命过程。

酶在生产实践中同样起着十分重要的作用，推动着生产的发展和人类文明的进步，它几乎渗入了人们生活的各个领域。

酶的发现和应用可溯源到千百年前，但酶的本质直到近几十年才被逐渐认识。

酶学(Enzymology)是研究酶的性质、酶的作用规律、酶的结构和作用原理、酶的生物学功能及酶的应用的科学。学习酶学就是为了更好地了解酶、掌握酶，使酶更好地为人民所用。

第一节 酶是生物催化剂[1—4]

一、酶是催化剂

催化剂(catalyst)是一类能改变反应速度，但不改变反应性质、反应方向和反应平衡点，而且本身在反应后也不发生变化的外在因素。例如，核酸水解为核苷酸，蛋白质水解为氨基酸，淀粉水解为葡萄糖，就其热力学性质而言，这些反应完全能够进行，而且甚至可以达到彻底水解的程度；但是，在通常情况下，这些反应进行得极为缓慢。为了加速反应，必须加入某些外在因素，例如，少量的酸、碱或酶。酸、碱和酶在这个过程中本身不消耗，它们起的就是催化剂的作用。

那么，酶和酸、碱有什么不同呢？

二、酶是一种特殊的催化剂

酶和酸、碱等无机或有机的催化剂相比，其特点是：

1. 酶是高效催化剂

(1) 酶能在温和条件下，例如，常温、常压和近中性的 pH 条件下，大大加速反应；

(2) 在可比较的情况下，酶的催化效率相对其他类型的催化剂而言，可达 $10^7 \sim 10^{12}$倍。以 H_2O_2 分解为例：

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2H_2O + O_2$$

以铁离子催化，反应速度为 5.6×10^{-4} mol/(mol·s)；

以血红素催化，接近 6.0×10^{-1} mol/(mol·s)；

而以过氧化氢酶催化时，可达 3.5×10^6 mol/(mol·s)。

2. 酶具有高的作用专一性

所谓高的作用专一性(specificity)，乃是指酶通常只能催化一种或一类反应，作用一种或一类极为相似的物质。以谷氨酸可能进行的几种反应为例：

(1) L-谷氨酸 + NAD(P)$^+$ ⟹ α-酮戊二酸 + NH_3 + NAD(P)H

(2) L-谷氨酸 + 草酰乙酸 ⟹ α-酮戊二酸 + L-门冬氨酸

(3) L-谷氨酸 ⟹ γ-氨基丁酸 + CO_2

(4) L-谷氨酸 ⟹ D-谷氨酸

这些反应如果用吡哆醛和铜催化，则后面三种反应，即反应 (2)—(4) 都能加速；但用酶催化时，则不同的反应需要不同的酶：(1) 需用谷氨酸脱氢酶；(2) 需用谷草转氨酶；(3) 需用谷氨酸脱羧酶；(4) 需谷氨酸异构酶。酶的这种性质称为酶的反应专一性。类似地，如果将谷氨酸换成其他氨基酸，那么，采用的酶也须作相应的更改，这种性质称为酶的底物专一性(注意：酶学中反应物称为底物 (substrate))。在底物专一性方面，有的酶显示"绝对"专一

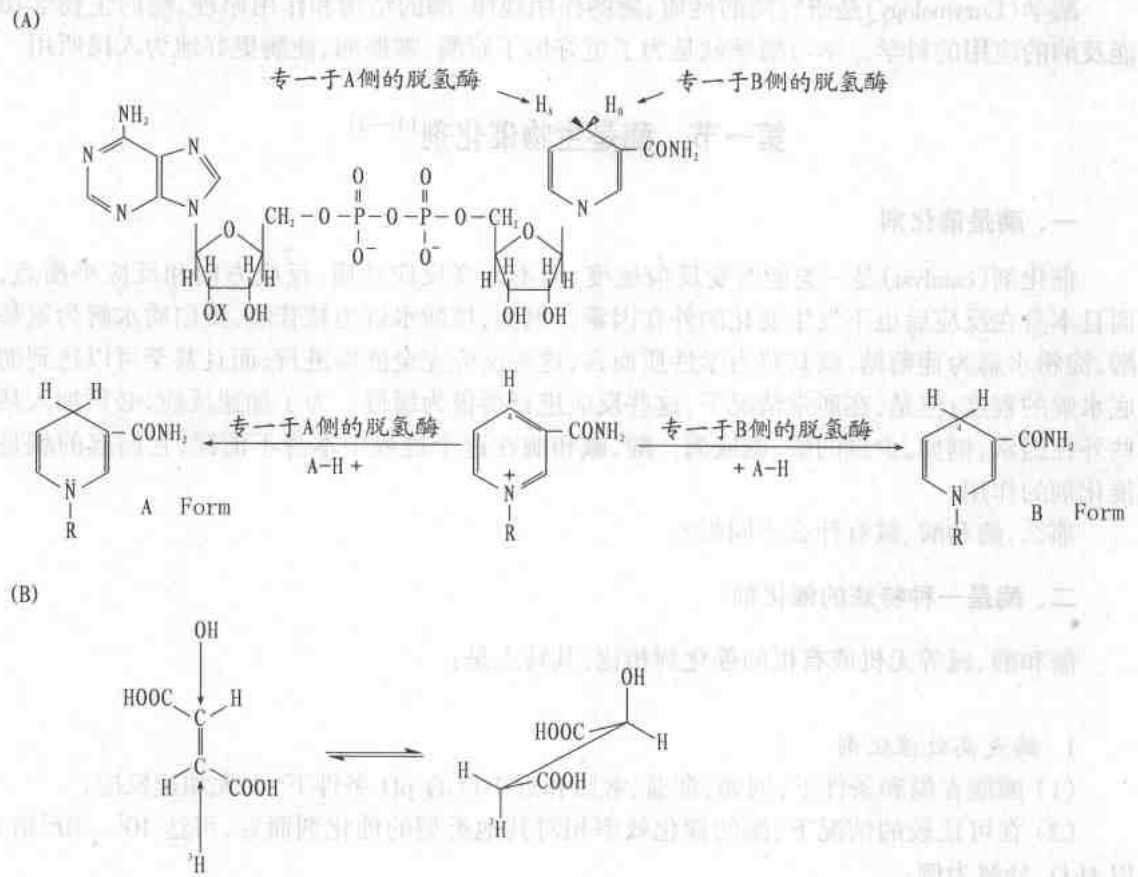

图 1.1 NAD(P)的尼克酰胺环及脱氢酶表现的潜手性专一性(A)
延胡索酸酶表现的潜手性专一性(B)

性;不过,更多的酶表现相对专一性,即容许底物分子上有小的变动。底物专一性的一个重要特征就是酶对底物的立体异构体和顺反异构体具有高度选择能力,表现立体专一性(stereospecificity)和顺反专一性(cis - trans specificity),就是说,当酶作用的底物和形成的产物具有立体异构体或顺反异构体时,酶能够加以识别,并选择地催化其中之一进行反应或催化其中之一形成。例如,L - 谷氨酸脱氢酶只能作用 L - 谷氨酸或催化 L - 谷氨酸形成,而非 D - 谷氨酸。又如,延胡索酸酶催化的反应:

$$\text{L - 苹果酸} \rightleftharpoons \text{延胡索酸(反丁烯二酸)} + H_2O$$

该酶在反应式的一端专一于反丁烯二酸,而在另一端专一于 L - 苹果酸。值得特别提到的是,大多数脱氢酶对尼克酰胺核苷酸辅酶 NAD(P)$^+$或者 NAD(P)H 中的尼克酰胺环第四位碳原子(C - 4)上的两个氢表现特殊的立体专一性,称为潜手性(prochirality)专一性。虽然尼克酰胺环上的 C - 4 既非不对称碳,也无顺反异构特征,但脱氢酶却都能专一地识别并作用这个碳原子上两个氢中的一个。正因为这个原故,以尼克酰胺核苷酸为辅酶的脱氢酶可以此分为 A,B 两型,如图 1.1(A);潜手性专一性也可在脱氢酶以外的其他酶反应中观察到,例如延胡索酸酶对 L - 苹果酸就表现这种专一性(图 1.1(B))。

酶具有高度的作用专一性也表现在某些酶能及时地修正其催化过程中产生的错误(proof - reading or eding)。例如,DNA 聚合酶 I 能识别并除去错配的核苷酸,从而保证了 DNA 复制时的误参率在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$以下;类似地,氨(基)酰 - tRNA 合成酶也能自动地消除其作用过程中误活化的氨基酸,从而使蛋白质合成时的氨基酸错误参入率低于 10^{-4}。

酶的这些催化特点和它的化学本质有关。

3. 酶的化学本质是蛋白质

酶的化学本质是蛋白质的根据有:

(1) 酶是高分子胶体物质,而且是两性电解质,在电场中酶能像其他蛋白质一样泳动,酶的活性 - pH 曲线和两性离子的解离曲线相似;

(2) 导致蛋白质变性的因素,如酸、碱、热、紫外线、表面活性剂、重金属盐以及其他蛋白质变性剂,也往往能使酶失效;

(3) 酶通常都能被蛋白水解酶水解而丧失活性;

(4) 对所有已经高度纯化、而且达到均一程度的酶进行组成分析,都表明:它们或者是单纯的蛋白质,或者是蛋白质与小分子物质构成的络合物;

(5) 根据核酸酶(RNase)的一级结构,人们已从氨基酸开始人工合成了具有相同催化活性的蛋白质产物。

在已知的酶中,许多酶进行催化时需要有辅助因子(cofactor)参加。辅助因子通常是一些小分子物质,可大致分为两类:辅酶物质(coenzyme)和活化剂(activator)。这两类物质的主要区别是:

(1) 辅酶在结构上多是较为复杂的有机分子,其中极大部分是 B 族维生素衍生物,如尼克酰胺核苷酸、黄素核苷酸及硫胺素焦磷酸等。某些辅酶结构中包含金属,如含铁的血红素。个别辅酶本身就是金属离子,如酰化酶中的钴。而活化剂则往往是一些简单的离子化合物,如 Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cl^-等。

(2) 酶(蛋白)分子与辅酶分子之间通常有一定的比例关系，通过透析等方法除去辅酶物质后，酶活性就会降低、甚至失去活力；而活化剂和酶之间则没有严格的比例关系，其作用主要是提高酶的活力，没有它，酶也有某种程度的催化能力。活化剂的有效浓度一般为 10^{-5}mol/L ~ 10^{-3} mol/L，大于 10^{-3} mol/L 时还可能抑制酶的活性。对于需要辅酶物质的酶来说，包含辅酶物质的酶称为全酶(holoenzyme)，除去辅酶物质后的蛋白质部分则称为酶蛋白(apoenzyme)；辅助因子相对酶蛋白来说，有时称为配基(ligand)。

(3) 酶对活化剂的选择性一般不高，相似的离子常可替代，例如，Mn^{2+} 就可替代 Mg^{2+}，Ca^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 等可替代 Zn^{2+}、Mg^{2+} 等。辅酶物质则不然，它们以特定方式参与相应的酶反应，不能相互替代。辅酶物质根据其作用方式及其与酶蛋白结合的紧密程度，又可进一步分为三类：载体底物(carrier substrate)、辅酶和辅基(prosthetic group)(表 1.1)。

表 1.1 载体底物、辅酶、辅基

类 型	载体底物	辅 酶	辅 基
化学性质	小分子有机化合物		
作用方式	参加反应	催化剂的组成部分	
与酶组合	松		紧
例	NAD(P)$^+$	硫胺素焦磷酸	FMN, FAD

辅酶物质本身也有弱的催化能力，但其催化效率远不能和酶相比，例如，血红素是过氧化氢酶的辅基，但它的催化效率只不过是过氧化氢酶的百万分之一。同时，其作用选择性也很低，只有在与酶蛋白结合以后，才表现出高度专一的催化活性，例如，磷酸吡哆醛可催化上述与谷氨酸有关的多种反应；然而，只有和特定的蛋白质结合后，它们才能形成各种具有高度专一性的酶，如谷氨酸脱羧酶、谷草转氨酶等。这说明：即使是需要辅酶物质的酶，蛋白质仍然是酶高效和高度专一催化特性的主导因素。

酶的化学本质是蛋白质的观念在本世纪 70 年代后期、特别是 80 年代初期，由于某些发现而受到了强有力的冲击。因为某些酶，如核糖核酸酶 P (RNase P)、1,4 - α - 糖原支链酶(1,4 - α - D - glucan 6 - α(1,4 - α -)glucan transferase)、磷酸果糖激酶等，在其结构成分中除了蛋白质外，还包含 RNA，而且，RNA 成分在催化过程中起着不可或缺的作用，以 RNase P 为例，它是催化 tRNA 前体 5′ - 端成熟的内切核酸酶，由 77% 的 RNA 和 23%的蛋白质组成。Altman 等发现：该酶能经受胰蛋白酶的作用，但在微球菌核酸酶或核糖核酸酶 A 处理后失去活性；通过柱层析或电泳可将其蛋白质和 RNA(M1 RNA)成分分开，得到的蛋白质和 RNA 在 10 mmol/L Mg^{2+} 存在条件下，单独都不表现 RNase P 的活性，但重组后活性立即恢复，说明 M1 RNA 和 RNase P 活性有十分密切的关系。不过，当时在观念上尚未突破酶是唯一的生物催化剂的基本框架。只有到了 80 年代，由于 Cech 等的发现，才使人们对 RNA 在催化过程中的作用有了认识上的根本改变。

Cech 等在研究 rRNA 前体加工成熟为 26S rRNA 的过程中发现：① 某些原生动物，如四膜虫 (Tetrahymena)，在它们的 rDNA 中，有的包含插入顺序 (intervening sequence, IVS)，例如，*T. Thermophiea* 的 rDNA IVS 为 413 个碱基对，但 *T. Pigmenta* 8ALP 的 rDNA 中没有 IVS，说明 IVS 与四膜虫的生存无关。② 四膜虫的细胞核在低浓度的一价阳离子体系中能

近年来，不仅有大量 RNA 催化剂的研究，也出现了 DNA 具有催化活性的报道。

但是，应该指出的是，RNA 性质的催化剂的发现，甚至 DNA 催化剂的出现，都未否定“酶的化学本质是蛋白质”的结论。因为：第一，现在已知的酶基本上都是蛋白质性质的，或以蛋白质为主导核心成分；第二，“酶是蛋白质性质的生物催化剂”这一概念并不排斥还存在着其他类型的生物催化剂。

三、酶是生物催化剂

1. 所有的酶都是由生物体产生的

已知的酶都是由生物体合成的，反之，几乎所有的生物都能合成酶，甚至病毒也是这样。有的病毒包括腺病毒、痘病毒等 DNA 病毒和反转录病毒、劳氏肉瘤病毒、呼肠孤病毒等 RNA 病毒，它们本身就能合成多种酶，如 RNA 聚合酶、反向转录酶以及 DNA 甲基转移酶等；有的病毒本身虽然不包含酶，但带有合成某些酶的基因，在感染寄主后能利用寄主的转录、翻译系统，合成其复制过程中所需要的各种酶，如噬菌体等属于这种类型。当然，也还有一些病毒目前尚未发现它们能够合成酶，或者带有编码酶的基因。

对于病毒来说，它们合成的或编码的各种酶起着三种作用。以 T_4 噬菌体为例，它至少编码 30 种以上的酶，通过这些酶，保证了 T_4 噬菌体在感染了大肠杆菌后：① 优先、快速地复制自身的染色体 DNA；② 选择地降解寄主的 DNA；③ 能够改变寄主的 RNA 聚合酶，使之在感染的不同阶段里能选择性地转录噬菌体的相应基因。再例如，有一些较小的病毒，如 SV40、Φ－174 等，它们本身带有酶的遗传信息虽然很少，主要依靠寄主的酶系来完成自身的蛋白质与核酸的合成。但即使如此，这些病毒仍能编码一些酶或蛋白质来选择性地引发自身 DNA 的合成。

2. 酶和生命活动密切相关

(1) 酶参与了生物体内所有的生命活动和生命过程

酶在生物体内发挥四种类型的作用：① 执行具体的生理机能。例如，肌球蛋白具有 ATP 酶的活性，它和肌动蛋白共同完成肌肉收缩任务；又如，乙酰胆碱酯酶能水解乙酰胆碱，参与神经传导。② 清除有害物质，起着保卫作用。例如，限制性内切核酸酶，能选择性地水解外源 DNA，抵制外源物质的入侵；又如，超氧歧化酶，能破坏超氧负离子（$O^{\cdot-}$），防止脂质过氧化；再如，细胞色素 P－450，能催化某些物质的加氧羟化，促进药物、毒物进行生化转化。③ 协同激素等生理活性物质在体内发挥信号转换、传递和放大作用，调节生理过程和生命活动。例如，腺苷酸环化酶，它存在于肾上腺素受体的细胞膜上，当它接受上述受体转达来的激素信号后，就会催化 cAMP 生成，后者再和蛋白激酶、糖原磷酸化酶以及糖原合成酶等组合，协同发挥作用，形成级联反应系统（cascade），将微量的激素信号加以转化、放大，调节糖类的代谢水平，以满足生理活动的需要。④ 催化代谢反应，建立各种各样代谢途径和代谢体系。

生物有两个基本特征：① 都由核酸、蛋白质等生命物质组成；② 都需要不断地进行新陈代谢。这两者之间有着密切的联系，其中，核酸是最根本的生命物质，决定生物的特性和发展方向；蛋白质（包括酶）是体内最活跃的物质，通过它，机体实现各种生理活动。核酸通过酶等的作用进行自我复制，进行转录和翻译，将它密码的遗传信息表达翻译成相应的蛋白

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com