

酶催化反应

1. 酶催化简介

酶(Enzyme)是一类具有催化功能的生物大分子，又称生物催化剂，绝大多数为蛋白质，其相对分子量在数千到百万道尔顿的范围。人体和哺乳动物体内含有数千种酶，它们支配着生物的新陈代谢、营养和能量转换等许多催化过程，与生命过程关系密切的反应大多是酶催化反应。只有酶存在，人体内才能进行各项生化反应。酶使人体所进食的食物得到消化和吸收，并且维持内脏所有功能，如细胞修复、消炎排毒、新陈代谢、提高免疫力、产生能量、促进血液循环等。人类的疾病大多数与酶缺乏或合成障碍有关。

很早以来，人类就开始用酶来制造乳酪、酒和醋等。例如牛奶中的乳糖在乳糖酶的作用下分解为葡萄糖和半乳糖，这个过程可通过下述反应方程式来表示。



酶催化反应种类多样，如氧化还原酶可催化电子传递反应，在细胞呼吸和能量产生中起着重要的作用；转移酶可催化一种化学基团，从一个底物转移到另一底物；水解酶可催化蛋白质、核酸、淀粉、脂肪、磷酸酯及其他物质的水解；裂合酶可催化底物发生非水解性裂解并生成双键；异构酶可催化异构物相互转化等。

2. 酶催化机理

酶的催化机理和一般化学催化剂基本相同，可看作是介于均相与非均相催化反应之间的一种催化反应。生物化学家常采用锁-钥匙理论模型(Lock and key theory)来描述酶催化过程(见图 4.7)。在酶的催化反应体系中，反应物分子(又称底物，Substrates，以 S 表示)与酶(用 E 表示)中的特定作用位点结合形成酶-底物复合物(Enzyme-substrate complex，用 ES 表示)，然后该复合物分解形成产物(Product，用 P 表示)并释放酶分子。

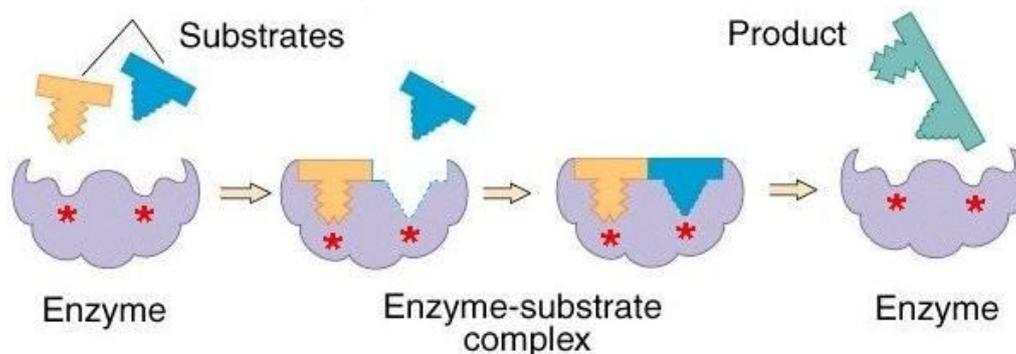
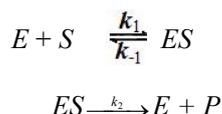


图 4.7 酶催化过程中锁-钥匙理论模型

3. 酶催化的特点

(1) 高效性：酶的催化效率一般比无机催化剂高得多，使得反应速率显著加快。酶与底物的结合可以显著降低化学反应的活化能，从而加快化学反应速率。通常来说，大多数酶可将催化反应速率提高上百万倍。例如，在一定条件下，每个过氧化氢酶在一分钟内能转化5000000个过氧化氢分子，比其他催化剂效率要高几个数量级。在化学实验室中需几天或几个月才能完成的复杂反应，酶能在数秒钟内催化完成。

(2) 专一性：一种酶只能催化一种或一类底物，如蛋白酶只能催化蛋白质水解成多肽；尿素酶只能催化尿素水解为氨和二氧化碳，而对结构非常相似的甲基尿素却毫无酶催化作用。

(3) 多样性：酶的种类很多，迄今为止已发现超过四千种酶，在生物体中的酶远远大于这个数量。

(4) 温和性：酶所催化的化学反应一般都在较温和的条件下进行。动物体内的酶最适温度在35到40℃之间，植物体内的酶最适温度在40-50℃之间；细菌和真菌体内的酶最适温度差别较大，有的酶最适温度可高达70℃。人体中大部分酶催化反应的最佳温度是37℃，如果体温高于37℃，酶结构发生改变，其活性位点结构发生变形，酶催化活性会明显降低。另一方面，动物体内的酶最适pH大多在6.5-8.0之间，但胃蛋白酶的最适pH为1.8，植物体内的酶最适pH大多在4.5-6.5之间。

(5) 活性可调节性：包括抑制剂和激活剂调节、反馈抑制调节、共价修饰调节和变构调节等。

(6) 易变性：大多数酶是蛋白质，因而会被高温、强酸、强碱等破坏。

(7) 有些酶的催化性与辅助因子有关。在自然界中，大约有三分之一的酶需要金属离子作为辅助因子或活化剂。有些含金属的酶，其所含的金属离子，特别是铁、钼、铜、锌等过渡金属离子与蛋白质部分牢固地结合，形成酶的活性部位，这种酶称为金属酶。例如，使大气中游离的氮分子固化为氨的含钼和铁的固氮酶；使底物氧化同时将氧分子还原为水的铜氧化酶；使 H_2 (或 H^+)转化为 H^+ (或 H_2)的含铁和硫的氢酶；含钼的氧化还原酶（如硝酸盐还原酶、嘌呤脱氢酶、黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶和甲酸脱氢酶）等。在这些酶的大分子内部含有由若干金属原子组成的原子簇作为活性中心，与活化底物分子进行配位。它们使底物配位活化的方式和通过配位体实现电子与能量偶联传递的原理，与相应的均相配位催化和多相配位催化过程有相似的地方。

4. 酶催化与无机催化剂的比较

(1) 相同点：改变化学反应速率，本身几乎不被消耗；只催化热力学上的自发化学反应；加快化学反应速率，缩短达到平衡时间，但不改变平衡点；降低活化能，使化学反应速率加快；都会出现中毒现象。

(2) 不同点：酶具有特性，包括高效性，高度专一性，温和性（需要一定的pH和温度）等。

5. 酶及酶催化的应用

(1) 在疾病诊断上的应用

正常人体内酶活性较稳定,当某些器官和组织受损或发生疾病后,某些酶被释放进入血、尿或体液内。例如,急性胰腺炎发生时,血清和尿中淀粉酶活性显著升高。肝炎和其它原因肝脏受损,肝细胞坏死或通透性增强,大量转氨酶释放进入血液,使血清转氨酶升高。心肌梗塞时,血清乳酸脱氢酶和磷酸肌酸激酶明显升高。发生有机磷农药中毒时,胆碱酯酶活性受抑制,血清胆碱酯酶活性下降。某些肝胆疾病,特别是胆道梗阻时,血清 γ -谷氨酰移换酶增高。 Hg^{2+} 易与某些酶活性中心的必需基团(如半胱氨酸的-SH基)结合而使酶失去活性,引起人体中毒。因此,借助血、尿或体液内酶的活性测定,医生可以了解和判定某些疾病的发生和发展。

(2) 在临床治疗上的应用

酶疗法已逐渐被人们所认识,广泛受到重视,各种酶制剂在临床上的应用越来越普遍。如胰蛋白酶、糜蛋白酶等,能催化蛋白质分解,在血栓性静脉炎、心肌梗塞、肺梗塞以及弥漫性血管内凝血等病的治疗中,可应用纤溶酶、链激酶、尿激酶等溶解血块,防止血栓形成。利用酶的竞争性抑制原理合成一些化学药物,进行抑菌、杀菌和抗肿瘤等的治疗。许多抗肿瘤药物能抑制细胞内与核酸或蛋白质合成有关的酶类,抑制瘤细胞的分化和增殖,以及对抗肿瘤的生长。硫氧嘧啶可抑制碘化酶,影响甲状腺素的合成,可用于治疗甲状腺机能亢进等。

(3) 在生产生活中的应用

酿酒工业中使用的酵母菌就是通过有关的微生物产生的,酶将淀粉等通过水解、氧化等过程,最后转化为酒精。酱油、食醋的生产也是在酶的作用下完成的。用淀粉酶和纤维素酶处理过的饲料,营养价值提高。洗衣粉中加入酶,可以使去污效率提高。由于酶的应用广泛,其提取和合成成为重要的研究课题。随着科学技术水平的提高,酶的应用具有非常广阔的前景。