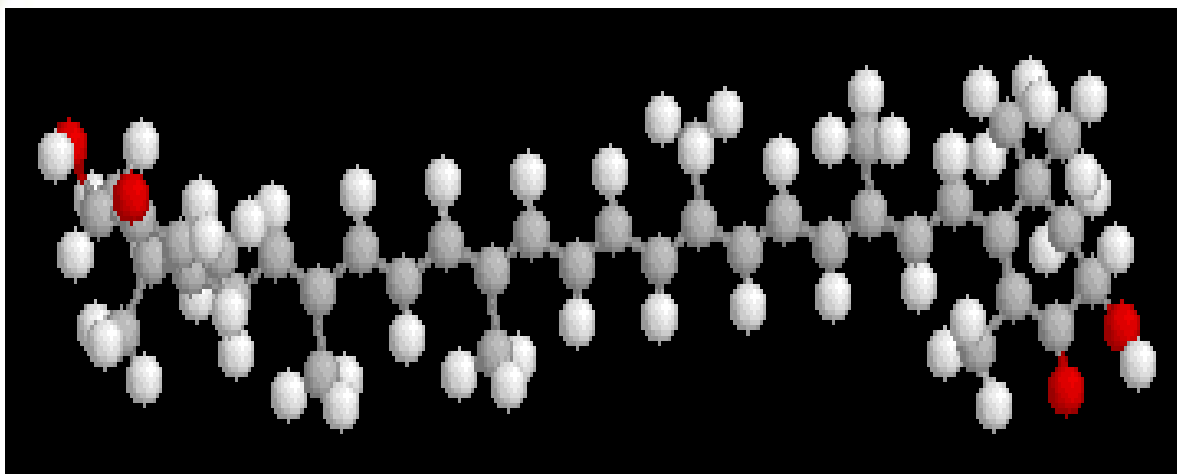


第八章 酶



第八章 酶



- 8.1 酶的化学性质和作用特点
- 8.2 酶的命名和分类
- 8.3 酶的作用机制
- 8.4 温度和PH对酶促反应的影响
- 8.5 酶浓度和底物浓度对酶促反应的影响
- 8.6 抑制剂和激活剂对酶促反应的影响
- 8.7 食品加工中的重要酶
- 8.8 固定化酶

8.1 酶的化学性质和作用特点

1. 酶的化学本质

八十年代以前：

酶是一类由活性细胞产生的具有催化作用 and 高度专一性的特殊蛋白质。

八十年代以后：

酶是一类由活性细胞产生的生物催化剂。

2. 酶的组成

绝大多数的酶是蛋白质，按组成可分为：

* 单纯蛋白酶：仅有 AA 组成，如胃蛋白酶，胰酶，木瓜蛋白酶

* 结合蛋白酶：酶蛋白和辅因子结合起来，才有活性。

辅因子包括包括金属离子和有机小分子，有机小分子包括辅酶和辅基。辅酶：结合松散，易透析除去。辅基：结合紧密，不易透析除去。

酶的组成类型

据酶分子
组成分类

单纯蛋白质酶类

结合蛋白质酶类

酶蛋白

辅因子

金属离子

有机小分子

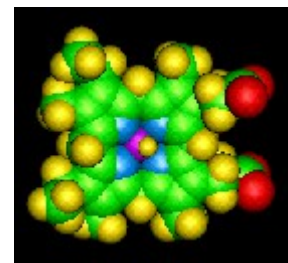
据酶蛋白
特征分类

单体酶

寡聚酶

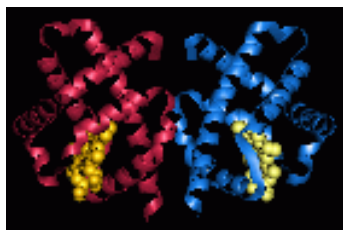
多酶复合体

❖ 蛋白质的结构特点：
一级、二级、三级、四级结构



根据结构不同酶可分为：

- I. 单体酶：只有单一的三级结构蛋白质构成。
- II. 寡聚酶：由多个（两个以上）具有三级结构的亚基聚合而成。
- III. 多酶复合体：由几个功能相关的酶嵌合而成的复合体。



❖ 3. 酶的催化作用特点

- ❖ (1) 酶和一般催化剂的**共性**:
- ❖ 加快反应速度;
- ❖ 不改变平衡常数;
- ❖ 自身不参与反应。



(2) 酶的特性：

❖ **专一性**：即酶只能对特定的一种或一类底物起作用。可分为：

绝对专一性：有些酶只作用于一种底物，催化一个反应，而不作用于任何其它物质。

相对专一性：这类酶对结构相近的一类底物都有作用。包括键的专一性和基团的专一性。

立体异构专一性：这类酶只对底物的某一种构型起作用，而不催化其他异构体。包括旋光异构专一性和几何异构专一性。

- ❖ **高效性**：反应速度与不加催化剂相比可提高 $10^8 \sim 10^{20}$ ，与加普通催化剂相比可提高 $10^7 \sim 10^{13}$ ；
- ❖ **不稳定性**：易受各种因素的影响，在活细胞内受到精密严格的调节控制。
- ❖ **条件温和**：常温、常压、中性 pH。

8.2 酶的命名和分类

❖ 1. 习惯命名法

❖ 根据以下 5 个原则决定的：

❖ (1) 根据酶的催化反应的性质来命名

❖ (2) 根据被作用的底物来命名

❖ (3) 将酶的作用底物与催化反应的性质结合起来命名

❖ (4) 将酶的来源与作用底物结合起来命名

❖ (5) 将酶作用的最后 PH 和作用底物结合起来命名

2. 系统命名法

- ❖ 应标明底物名称、反应性质，最后加一个酶字。如有两种底物，中间用“：”分开。例如：

习惯名称：谷丙转氨酶

系统名称：L- 丙氨酸： α - 酮戊二酸氨基转移酶

酶催化的反应：



❖ 3. 系统分类及编号

❖ 1961 年国际生物学会酶学委员会规定了酶的分类原则，按反应类型可将酶分为六大类：

❖ (1) 氧化还原酶类 (2) 转移酶类

❖ (3) 水解酶类 (4) 裂合酶类

❖ (5) 异构酶类 (6) 合成酶类



- ❖ 每一大类又分为若干亚类，各亚类又分为若干亚亚类并用 4 位数字编号系统。例：过氧话氢酶： **E.C.1.11.1.6** 。 **EC** 代表酶学委员会，数字含义依次是 类，亚类，亚亚类，在亚亚类中的序号。

8.3 酶的作用机制

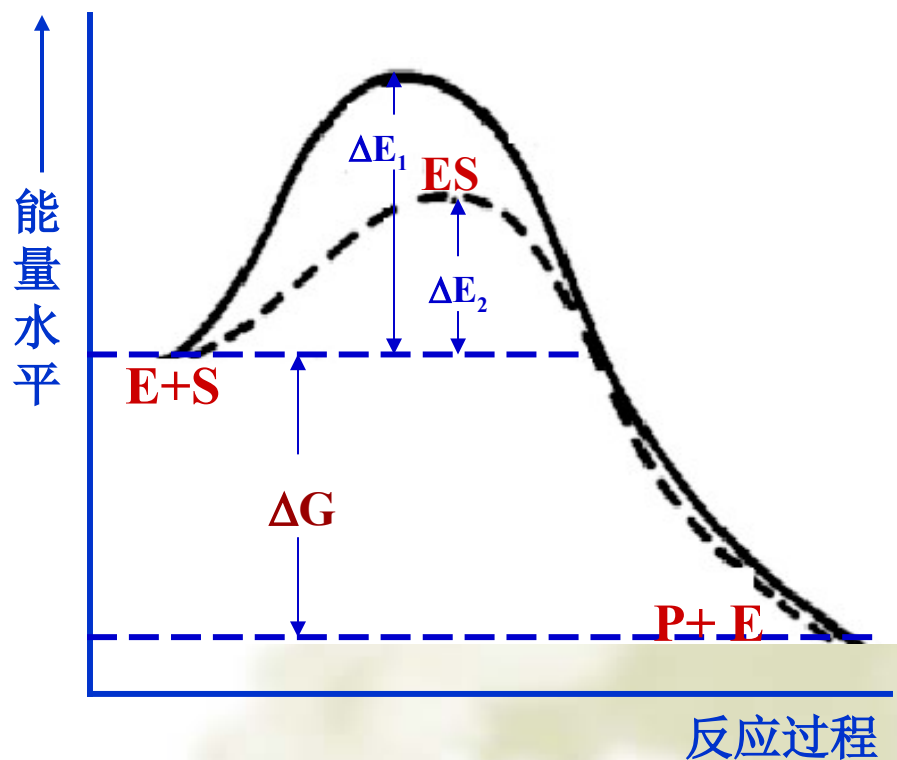
❖ 1. 酶催化作用的中间络合物学说

酶如何降低活化能：酶先与底物结合形成不稳定的中间产物—中间络合物，这种中间络合物具有较高的活性，不仅容易生成，而且容易变成产物，并释放出酶。

❖ 酶催化作用的中间络合物学说示意图：



酶（E）与底物（S）结合生成不稳定的中间络合物（ES），再分解成产物（P）并释放出酶，使反应沿一个低活化能的途径进行，降低反应所需活化能，所以能加快反应速度。



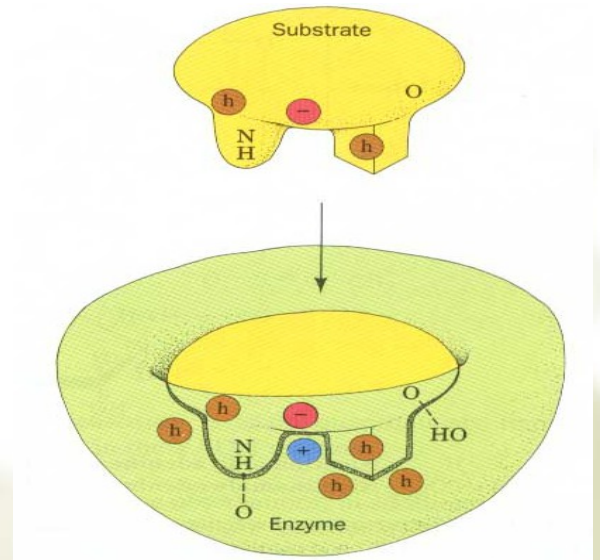
2. 酶的活性中心

酶为什么会与底物形成中间产物？
酶为什么具有高效率、专一性、可调节等特性？都与酶本身的特殊结构直接相关。

- ❖ 由少数必需基团组成的能与底物分子结合并完成特定催化反应的空间小区域，称为酶的活性中心。必需基团有：结合基团、催化基团。
- ❖ 酶活性中心出现频率最高的氨基酸：丝氨酸，组氨酸，半胱氨酸，酪氨酸，天冬氨酸，谷氨酸和赖氨酸。

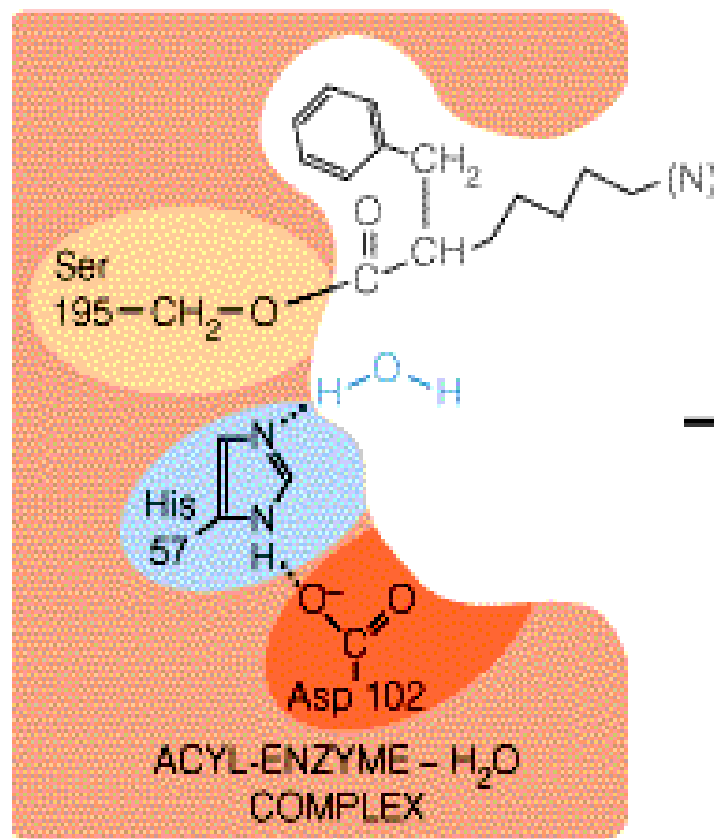
活性中心：酶分子中直接和底物结合并起催化反应的部位。

➤ **结合部位 (Binding site)**：酶分子中与底物结合的部位或区域一般称为结合部位。



➤ **催化部位 (Catalytic site):**
酶分子中促使底物发生化学变化的部位称为催化部位。

- 通常将酶的结合部位和催化部位总称为酶的活性部位或活性中心。
- 结合部位决定酶的专一性，
- 催化部位决定酶所催化反应的性质。



❖ 3. 酶作用的辅助因素

- ❖ 1) 底物与酶的靠近效应
- ❖ 2) 底物与酶的定向效应
- ❖ 3) 张力作用
- ❖ 4) 酸碱催化作用
- ❖ 5) 共价催化作用

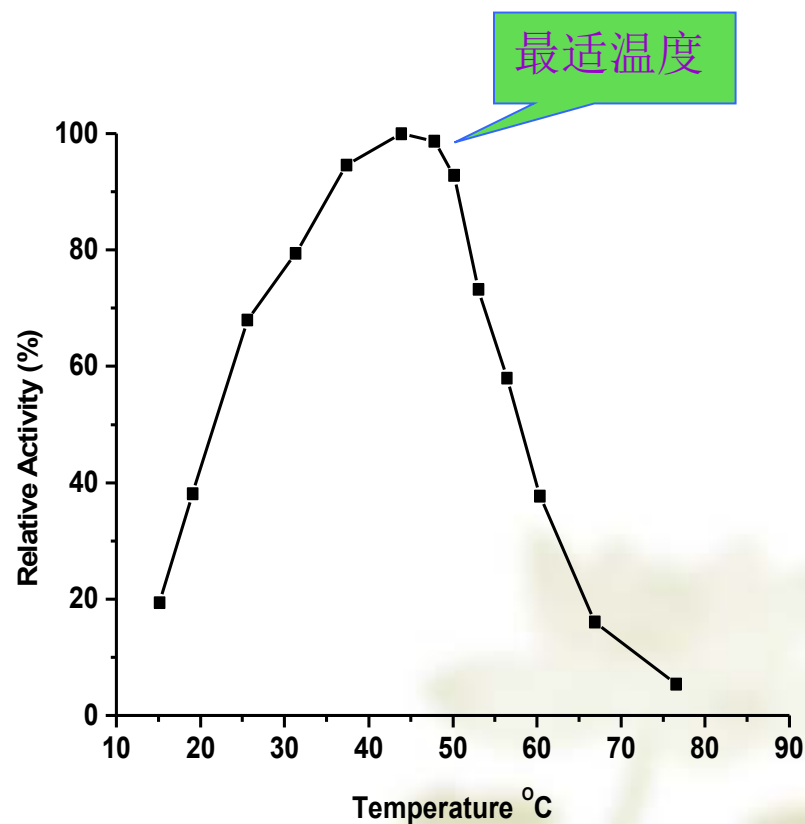
酶原和酶原的激活：

- **酶原**：没有活性的酶的前体。
- **酶原的激活**：酶原在一定条件下经适当的物质作用可转变成有活性的酶。酶原转变成酶的过程称为酶原的激活。
- **本质**：酶原的激活实质上是酶活性部位形成或暴露的过程。

❖ 8.4 温度和 PH 对酶促反应的影响

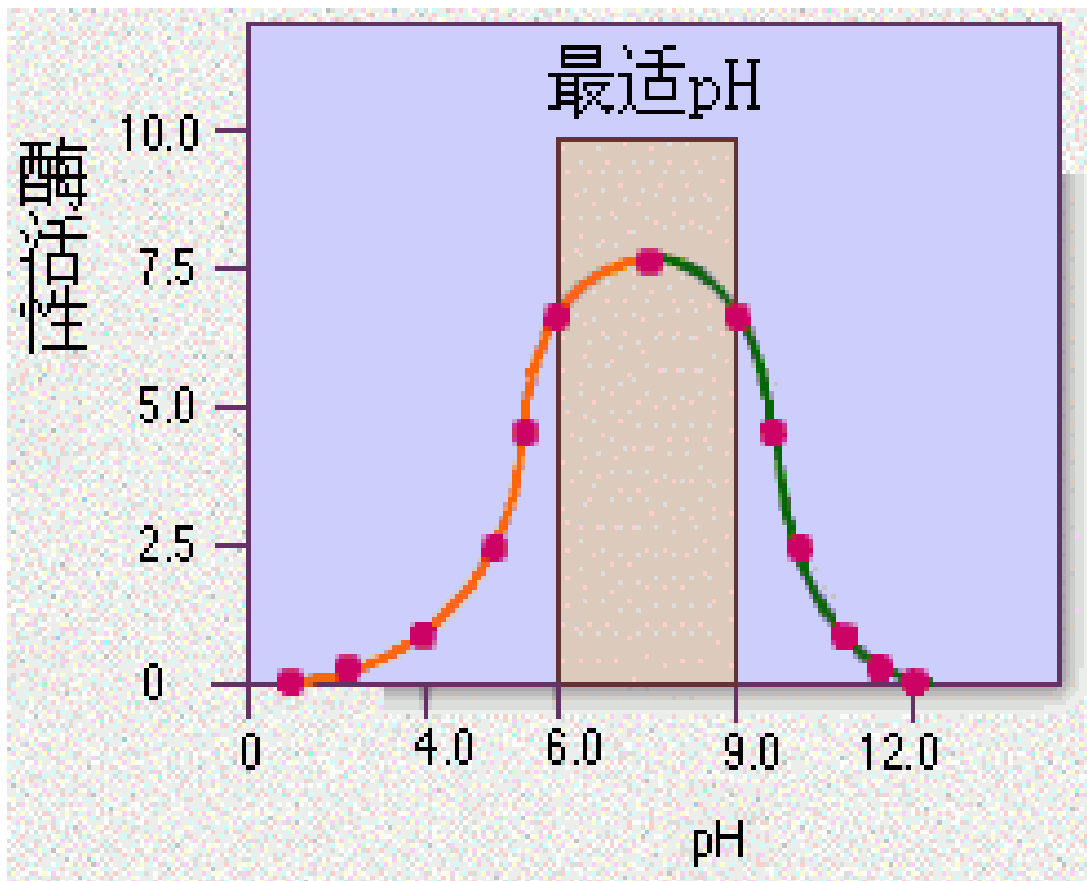
1. 温度对酶促反应的影响

- ❖ 一方面是温度升高，酶促反应速度加快。
- ❖ 另一方面，温度升高，酶的高级结构将发生变化或变性，导致酶活性降低甚至丧失。
- ❖ 因此大多数酶都有一个最适温度。在最适温度条件下，反应速度最大。



2. pH对酶促反应的影响

- ❖ 在一定的 pH 下，酶具有最大的催化活性，通常称此 pH 为最适 pH。



❖ 8.5 酶浓度和底物浓度对酶促反应的影响

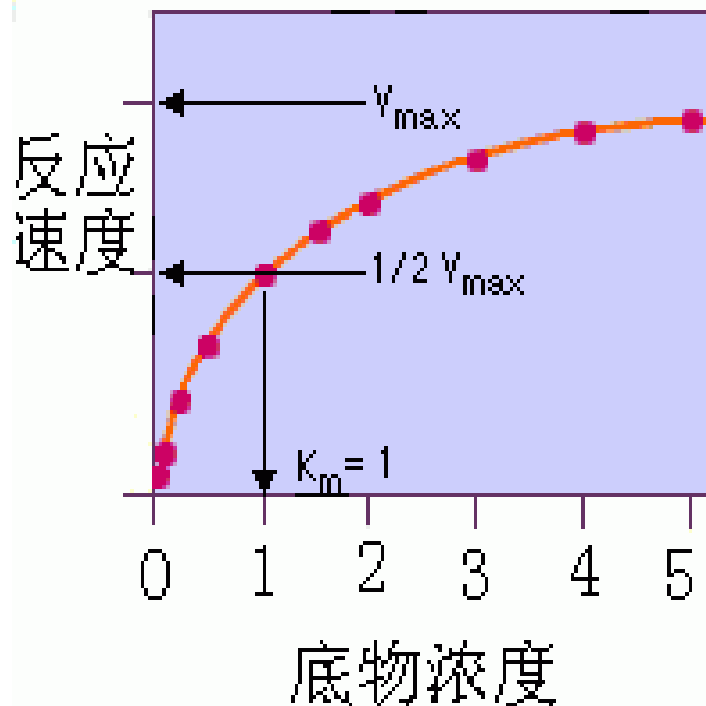
❖ 1. 酶浓度对酶促反应的影响

- ❖ 当底物充足，其它因素不变，并且反应系统中不含有抑制酶活性的物质及其它不利于酶发挥作用的因素时，反应速率与酶浓度成正比；底物浓度不足或酶浓度过高、产物积累对反应有抑制作用，会妨碍反应速率；实际生产中，酶浓度如过高，既浪费又影响产品质量。

2. 底物浓度对酶促反应的影响

在酶浓度，pH，温度等条件不变的情况下研究底物浓度和反应速度的关系。如右图所示：

- ❖ 在低底物浓度时，反应速度与底物浓度成正比，表现为一级反应特征。
- ❖ 当底物浓度达到一定值，几乎所有的酶都与底物结合后，反应速度达到最大值（ $V_{\max}$ ），此时再增加底物浓度，反应速度不再增加，表现为零级反应。



1) 米氏方程

- 1913年，德国化学家 Michaelis 和 Menten 根据中间产物学说对酶促反应的动力学进行研究，推导出了表示整个反应中底物浓度和反应速度关系的著名公式，称为米氏方程。

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

K_m — 米氏常数

$V_{\max}$ — 最大反应速度

➤ 2) 米氏常数的意义：

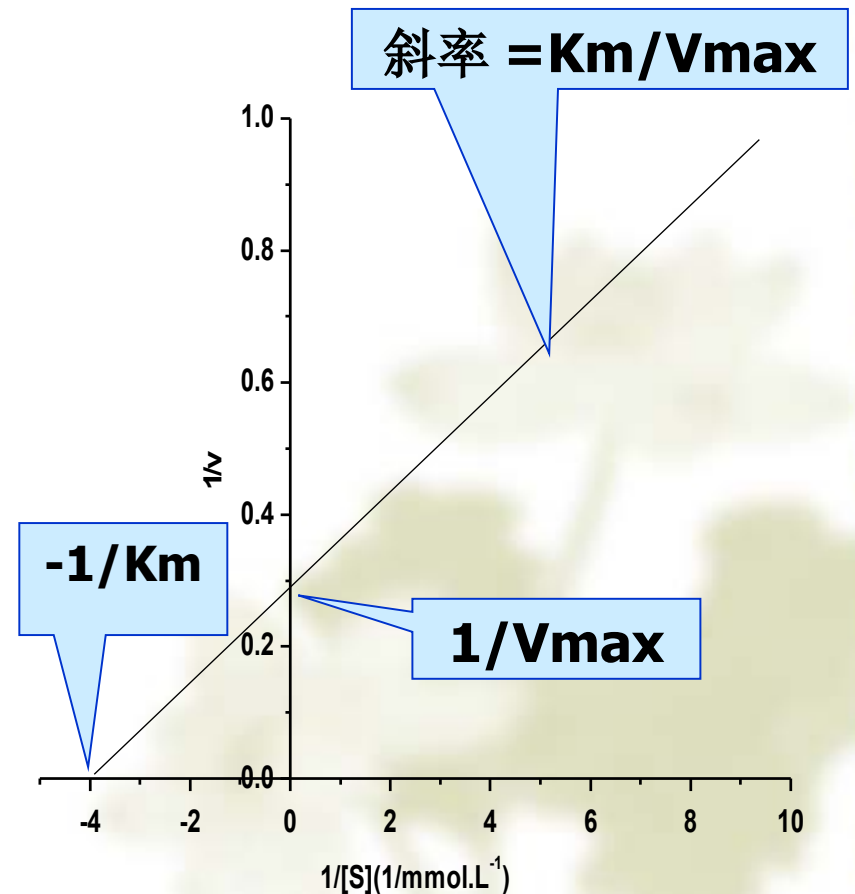
- 由米氏方程可知，当反应速度等于最大反应速度一半时，即 $V = 1/2 V_{\max}$, $K_m = [S]$
- 上式表示，米氏常数是反应速度为最大值的一半时的底物浓度。
- 因此，米氏常数的单位为 mol/L 。
- 不同的酶具有不同 K_m 值，它是酶的一个重要的特征物理常数。
- K_m 值只是在固定的底物，一定的温度和 pH 条件下，一定的缓冲体系中测定的，不同条件下具有不同的 K_m 值。
- K_m 值表示酶与底物之间的亲和程度： K_m 值大表示亲和程度小，酶的催化活性低； K_m 值小表示亲和程度大，酶的催化活性高。

➤ 3) 米氏常数求法

测定 K_m 和 V 的方法很多，最常用的是 Lineweaver-Burk 的作图法 — 双倒数作图法。

取米氏方程式的倒数形式：

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$



➤ 8. 6 抑制剂和激活剂对酶促反应的影响

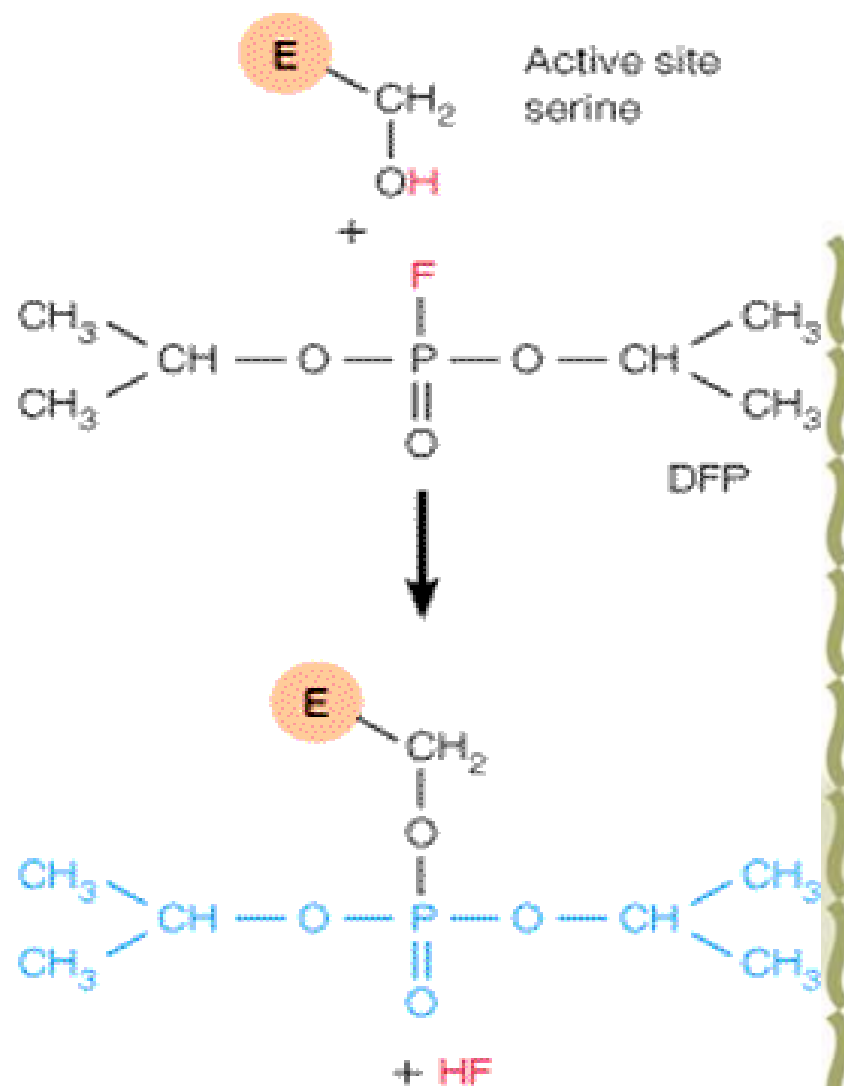
1. 抑制剂对酶促反应的影响

- ❖ 有些物质能与酶分子上某些必须基团结合（作用），使酶的活性中心的化学性质发生改变，导致酶活力下降或丧失，这种现象称为酶的抑制作用。
- ❖ 能够引起酶的抑制作用的化合物则称为抑制剂（inhibitor）。
- ❖ 酶的抑制剂一般具备两个方面的特点：
 - ❖ a. 在化学结构上与被抑制的底物分子或底物的过渡状态相似。
 - ❖ b. 能够与酶的活性中心以非共价或共价的方式形成比较稳定的复合体或结合物。

抑制作用的类型

1) 不可逆抑制作用

- ❖ 抑制剂与酶反应中心的活性基团以共价形式结合，引起酶的永久性失活。如有机磷毒剂二异丙基氟磷酸酯。

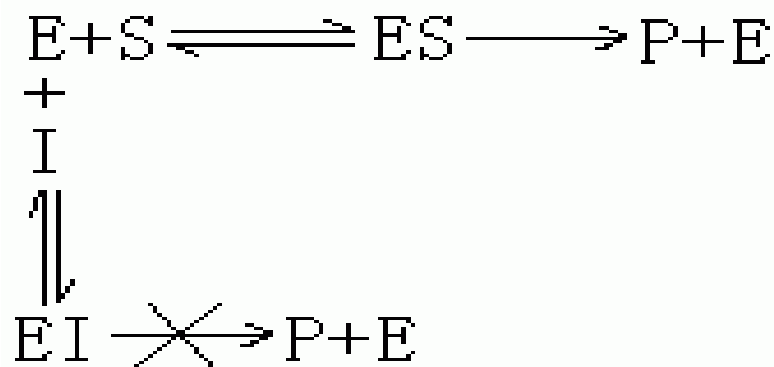


2) 可逆抑制作用：

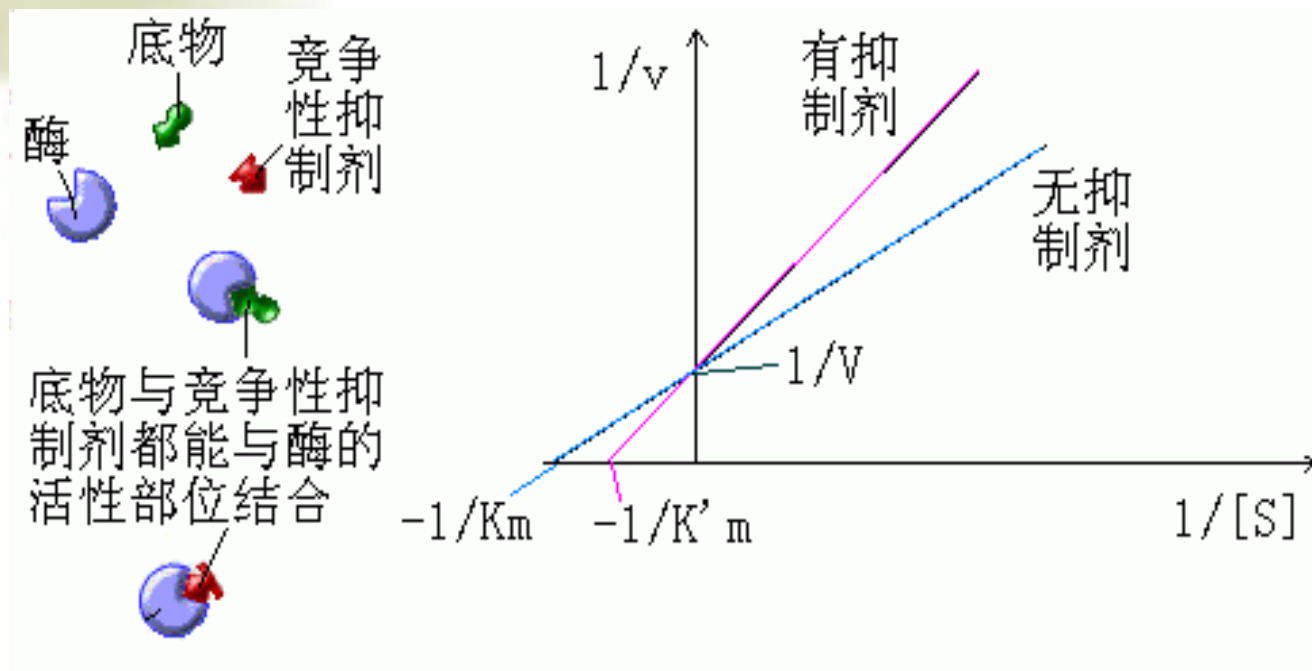
- 抑制剂与酶蛋白以非共价方式结合，引起酶活性暂时性丧失。抑制剂可以通过透析等方法被除去，并且能部分或全部恢复酶的活性。
- 根据抑制剂与酶结合的情况，又可以分为二类：竞争性抑制，非竞争性抑制。

(1) 竞争性抑制：

- 某些抑制剂的化学结构与底物相似，因而能与底物竞争与酶活性中心结合。当抑制剂与活性中心结合后，底物被排斥在反应中心之外，其结果是酶促反应被抑制了。
- 竞争性抑制通常可以通过增大底物浓度，即提高底物的竞争能力来消除。
- 竞争性抑制可用下式表示：



● 竞争性抑制作用的 Lineweaver-Burk 图：



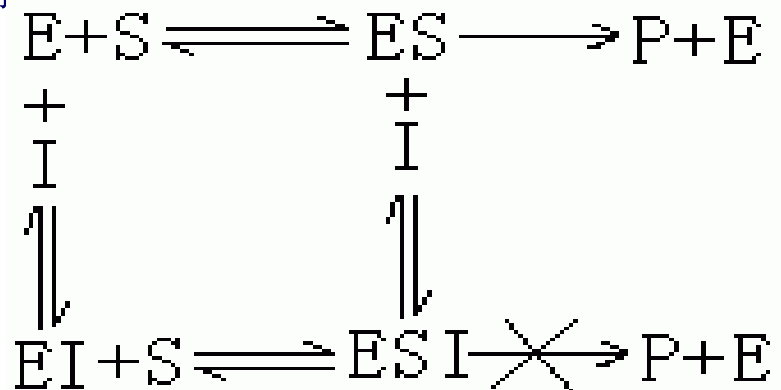
(2) 非竞争性抑制

酶可同时与底物及抑制剂结合，引起酶分子构象变化，并导致酶活性下降。由于这类物质并不是与底物竞争与活性中心的结合，所以称为非竞争性抑制剂。

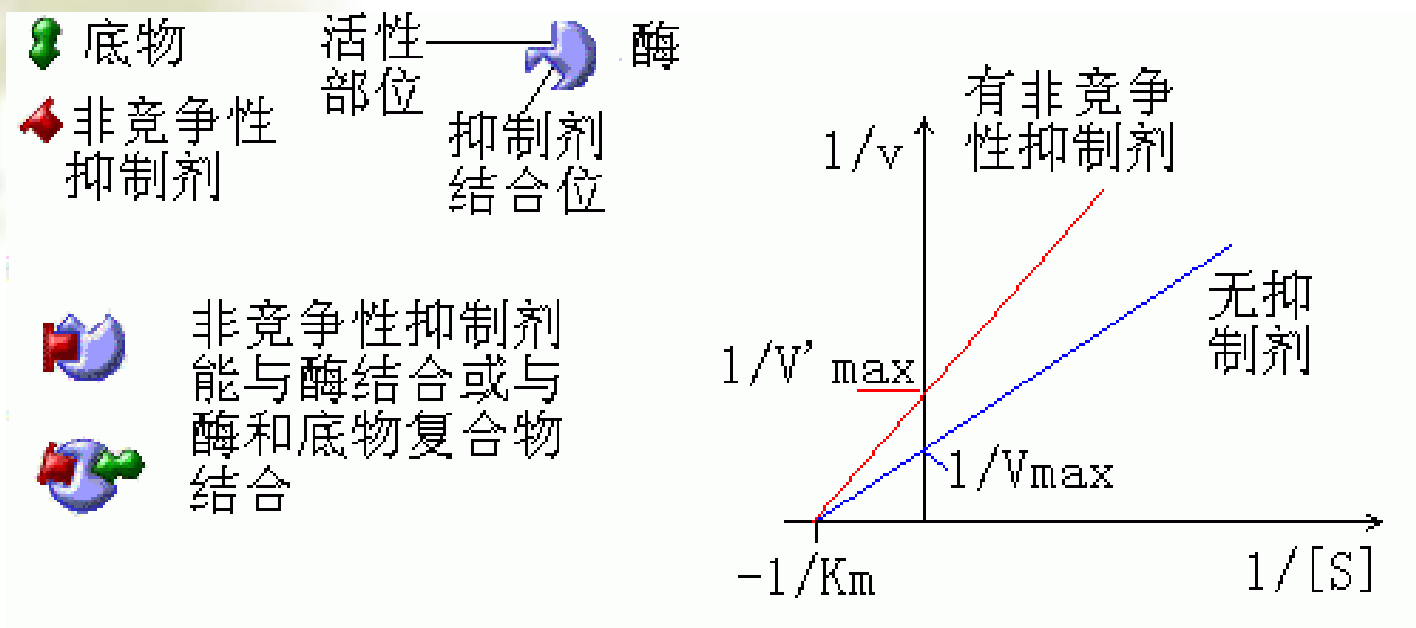
如某些金属离子（ Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Hg^{2+} ）以及 EDTA 等，通常能与酶分子的调控部位中的 $-\text{SH}$ 基团作用，改变酶的空间构象，引起非竞争性抑制。非竞争性抑制不能通过增大底物浓度的方法来消除。

。

非竞争性抑制可用下式表示：



● 非竞争性抑制作用的 Li neweaver- Burk 图 :

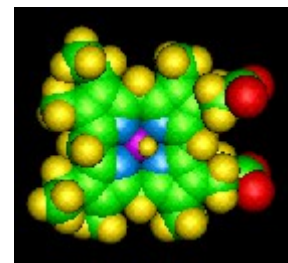


2. 激活剂对酶促反应的影响

- ❖ 凡是能提高酶活性的物质均称为**激活剂**。其中大部分是一些无机离子和小分子有机化合物。如： Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 PO_4^- 、抗坏血酸、半胱氨酸、谷胱甘肽等；

- ❖ 这些离子可与酶分子上的氨基酸侧链基团结合，可能是酶活性部位的组成部分，也可能作为辅酶或辅基的一个组成部分起作用；
- ❖ 一般情况下，一种激活剂对某种酶是激活剂，而对另一种酶则起抑制作用；
- ❖ 对于同一种酶，不同激活剂浓度会产生不同的作用。

8.7 食品加工中的重要酶

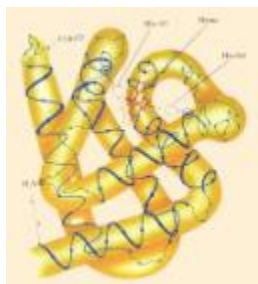


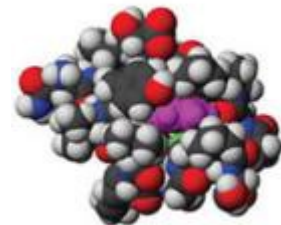
❖ 商品食用酶的特点：

纯度要求高 常渗有无机盐、抑菌剂、稳定剂、食盐、蔗糖、淀粉等。

卫生要求高 必须对人无害。

来源要求高 可食的无毒的动植物材料和无病理、毒理的微生物。





❖ 1. 糖酶

1) 淀粉酶

(1) α - 淀粉酶

是一种内切酶，从淀粉分子内部随机水解 α - 1, 4 - 糖苷键，但不能水解 α - 1, 6 - 糖苷键。

分二步进行：

淀粉糖 — $\rightarrow$ 糊精 — $\rightarrow$ α - 麦芽糖，少量的葡萄糖



相对分子质量 5×10^4 左右，每一种酶分子含有一个结合的很牢的 Ca^{2+} ， Ca^{2+} 维持酶蛋白的空间结构，使其具有最大的稳定性和活性

最适温度 $55^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$ ；最适 pH $4.5 - 7.0$ 。

广泛分布于动植物和微生物中。消化药物，制作面包等。

(2) β -淀粉酶

外切酶，也只能水解 α -1,4-糖苷键，不能水解 α -1,6-糖苷键。

(3) 葡萄糖淀粉酶

外切酶，不仅能水解 α -1,4-糖苷键，也能水解 α -1,6-糖苷键和 α -1,3-糖苷键。

(4) 异淀粉酶

水解支链淀粉或糖原的 α -1,6-糖苷键。

❖ 2) 果胶酶

❖ 果胶酯酶、聚半乳糖醛酸酶、果胶裂解酶。

❖ 2. 蛋白酶

❖ 动物蛋白酶，植物蛋白酶，微生物蛋白酶。

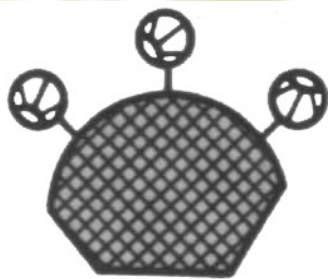
❖ 3. 脂肪酶



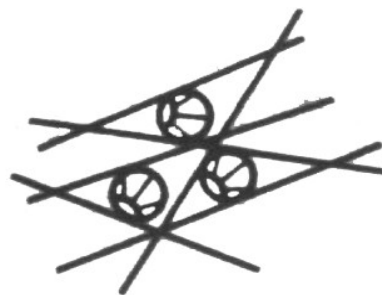
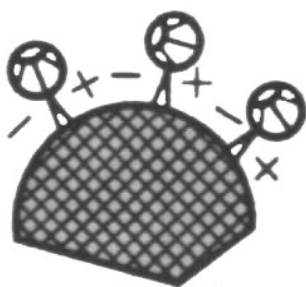
8.8 固定化酶

- ❖ **固定化酶**是通过吸附、偶联、交联和包埋等物理或化学的方法把酶连接到某种载体上，做成仍具有酶催化活性的水不溶性酶。
- ❖ **作用特点**：稳定性提高，易分离，可反复使用，提高操作的机械强度。
- ❖ 1. 固定化酶的制备
- ❖ 2. 固定化酶在食品工业中的应用

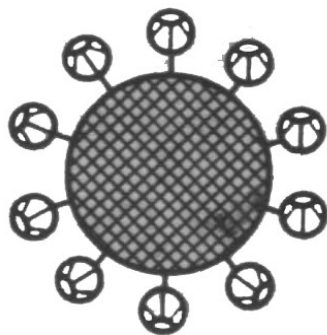
❖ 将水溶性酶用物理或化学方法处理，固定于高分子支持物（或载体）上而成为不溶于水，但仍有酶活性的一种酶制剂形式，称固定化酶。



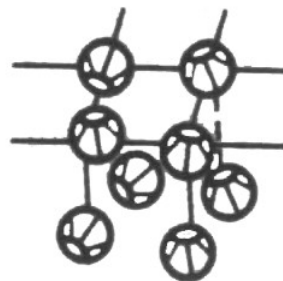
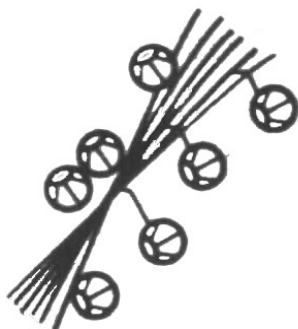
吸附法



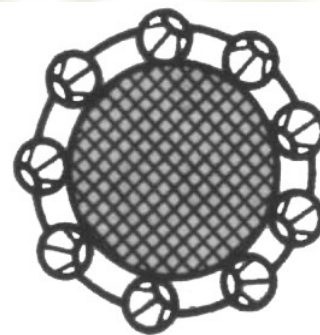
包埋法



共价偶联法



交联法



思考题

- ❖ 1. 酶作为生物催化剂有何特点？
- ❖ 2. 酶分为几大类？写出各大类的反应通式。
 -

