

第5章「酵素と代謝」(1) 5/31

生体化学反応における触媒である酵素

基質特異性

特定化学反応のみで触媒作用
(活性中心の基質選別機構:
鍵と鍵穴関係に類似)

最適条件

○最適温度

動物37度、高温菌80度前後

○最適pH

細胞内酵素~7.4、ペプシン2.0

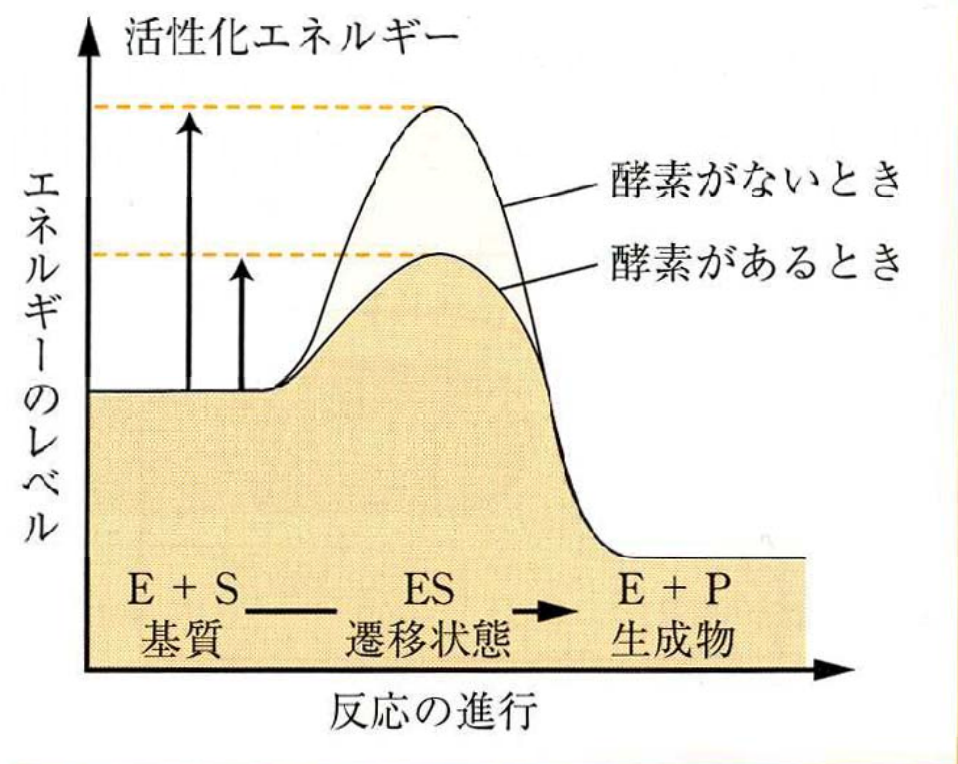


図 5-1 酵素による活性化エネルギーの低下

酵素の反応速度論

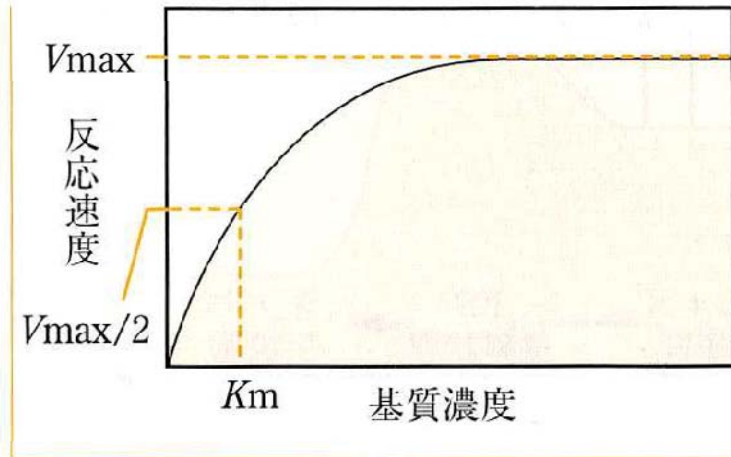


図 5-2 基質濃度と反応速度の関係

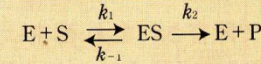
$$V_0 = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

V_0 : 反応初速度
 V_{max} : 最大反応速度
 K_m : ミカエリス定数

K_m : 反応速度が $V_{max}/2$ になる基質濃度

ミカエリス・メンテン式

<ミカエリス・メンテン式の導き方>



酵素反応において、酵素 E はまず基質 S と複合体 ES を形成する。このときの速度定数を k_1 とする。生成した ES 複合体は、速度定数 k_{-1} で再び酵素と基質に解離するか、あるいは速度定数 k_2 で生成物 P を生じる。反応開始時には生成物の濃度が低いため、基質に逆戻りすることはほとんどないと考える。このとき、初速度 V_0 は $V_0 = k_2 [ES]$ であらわされる。

ここで、酵素基質複合体の濃度 $[ES]$ は、

$$\begin{aligned} \text{ES 生成速度} &= k_1 ([E_t] - [ES]) [S] \quad ([E_t]: \text{全酵素濃度}) \\ \text{ES 分解速度} &= k_{-1} [ES] + k_2 [ES] \end{aligned}$$

のようであらわされる。

定常状態（基質 S と生成物 P の濃度が変化しているにもかかわらず、中間体 ES の濃度は一定である状態）では、ES 生成速度と ES 分解速度は等しくなる。すなわち、

$$\begin{aligned} k_1 ([E_t] - [ES]) [S] &= k_{-1} [ES] + k_2 [ES] \\ k_1 [E_t] [S] - k_1 [ES] [S] &= (k_{-1} + k_2) [ES] \\ k_1 [E_t] [S] &= (k_1 [S] + k_{-1} + k_2) [ES] \\ [ES] &= \frac{[E_t] [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \end{aligned}$$

ミカエリス定数 K_m を $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ と定義すると、

$$[ES] = \frac{[E_t] [S]}{K_m + [S]}$$

また、 $V_0 = k_2 [ES]$ であるため、

$$V_0 = \frac{k_2 [E_t] [S]}{K_m + [S]}$$

酵素が全て基質と複合体を形成しているとき、つまり $[ES] = [E_t]$ のときに反応速度が最大になるため、 $k_2 [E_t] = V_{max}$ である。したがって、

$$V_0 = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad (\text{ミカエリス・メンテン式})$$

なお、 $V_0 = \frac{1}{2} V_{max}$ のとき、 $\frac{1}{2} V_{max} = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}$ より $[S] = K_m$

となるため、反応速度が V_{max} の $\frac{1}{2}$ のときの基質濃度が K_m となることがわかる。

酵素反応の阻害

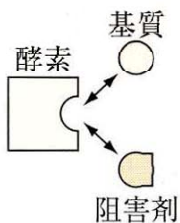
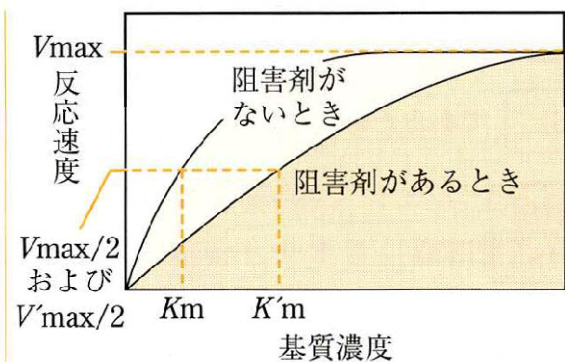


図 5-3 競合阻害剤があるときの基質濃度と反応速度

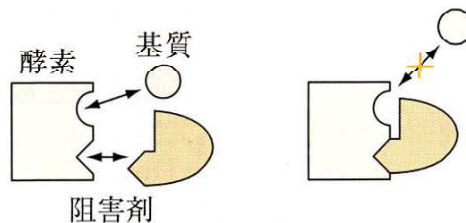
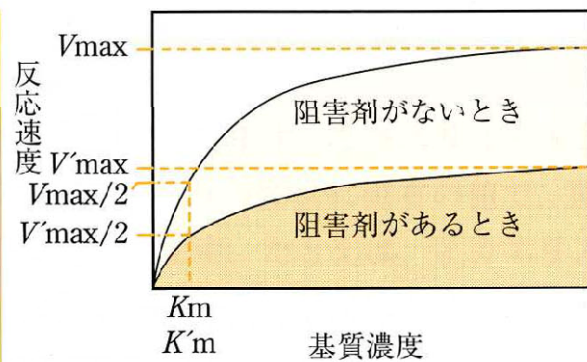


図 5-4 非競合阻害剤があるときの基質濃度と反応速度

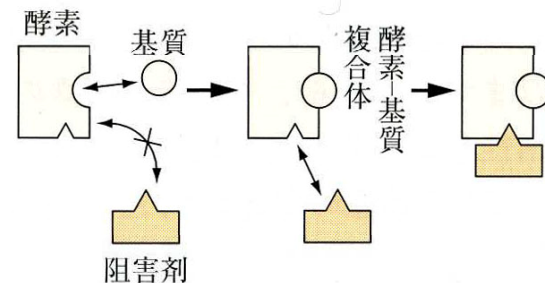
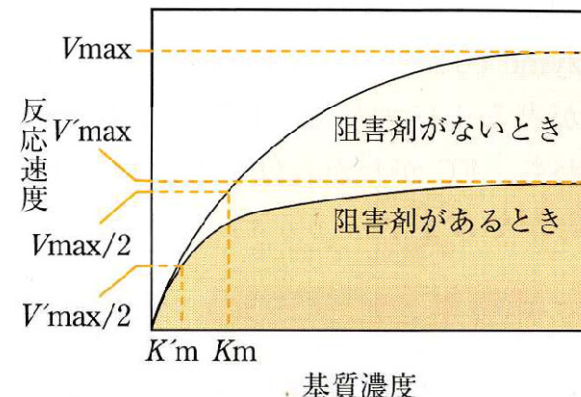


図 5-5 不競合阻害剤があるときの基質濃度と反応速度

競合阻害: K_m が上昇

非競合阻害: V_{max} が低下

不競合阻害: K_m が見かけ上低下、 V_{max} が低下

酵素の分類

酵素番号(enzyme code)による分類

表 5-1 酵素の分類

	分類名	触媒する反応	代表的な酵素
1	酸化還元酵素 (オキシドレダクターゼ)	酸化還元反応	アルコール脱水素酵素 (EC1.1.1.1)
2	転移酵素 (トランスフェラーゼ)	化合物間の官能基の転移 反応	ヘキソキナーゼ (EC2.7.1.1)
3	加水分解酵素 (ヒドロラーゼ)	加水分解反応	トリアシルグリセリドリパーゼ (EC3.1.1.3)
4	脱離酵素 (リアーゼ)	官能基を脱離させる反応	アデニル酸シクラーゼ (EC4.6.1.1)
5	異性化酵素 (イソメラーゼ)	異性化反応	グルコース-6-リン酸イソメラー ゼ (EC5.3.1.9)
6	結合酵素 (リガーゼ)	二つの分子を結合させる 反応	カルバモイルリン酸合成酵素 (EC6.3.4.16)

補酵素とビタミン

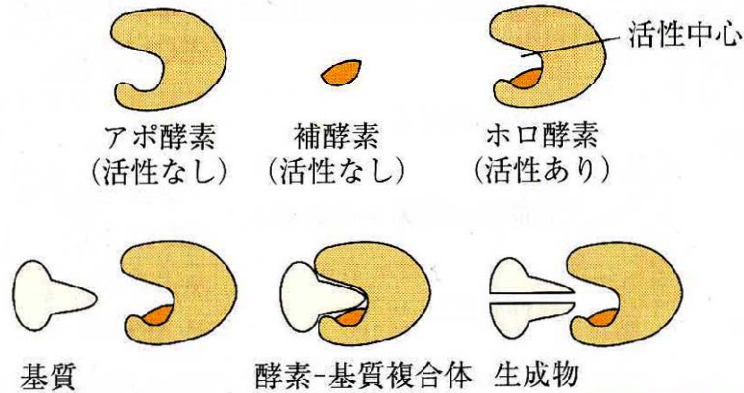


図 5-6 補酵素のはたらき

表 5-2 ビタミンの分類

	分類	主な機能	主な欠乏症
水溶性ビタミン	ビタミン B ₁ (チアミン)	補酵素, 補欠分子族としてはたらく	脚気
	ビタミン B ₂ (リボフラミン)		口角炎, 口唇炎, 皮膚炎
	ナイアシン (ニコチン酸)		神経症, 下痢
	パントテン酸		皮膚, 神経, 消化管障害
	ビタミン B ₆ (ピリドキシン, ピリドキサール, ピリドキサミン)		貧血, 皮膚炎, 癩癬
	ビタミン B ₁₂ (コバラミン)		悪性貧血
	ビタミン C (アスコルビン酸)	抗酸化作用, コラーゲン合成に必要	壊血病, 歯肉炎
脂溶性ビタミン	ビタミン A (レチノールなど)	ロドプシンの成分として視覚に必要	夜盲症
	ビタミン D (エルゴカルシフェロール, コレカルシフェロール)	小腸や腎臓での Ca 吸収の促進, 骨と血中の Ca 濃度の調節	くる病, 骨軟化症
	ビタミン E (トコフェロール)	抗酸化作用をもつ	貧血, 小児皮膚硬化
	ビタミン K (メナキノン, フェロキノン)	血液凝固因子の生成	血液凝固遅延

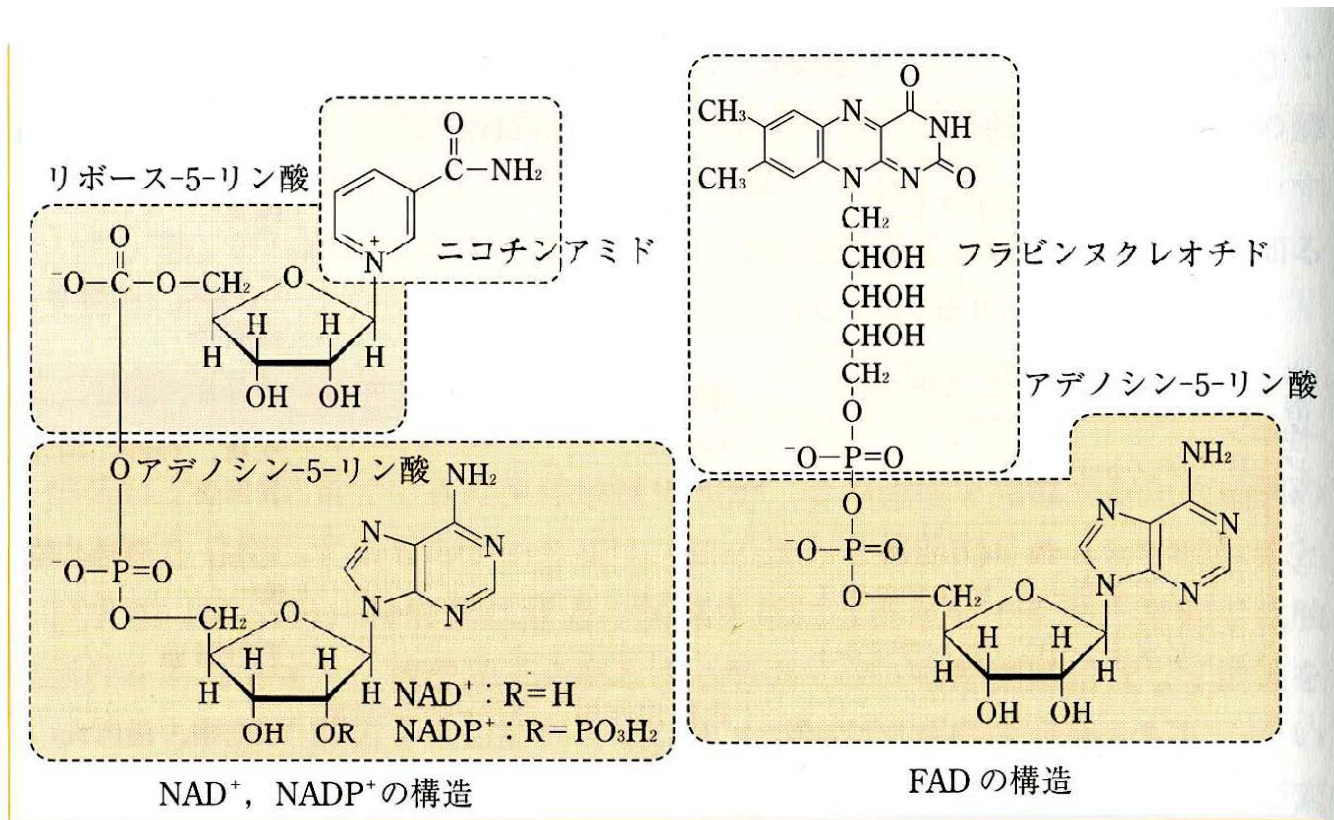
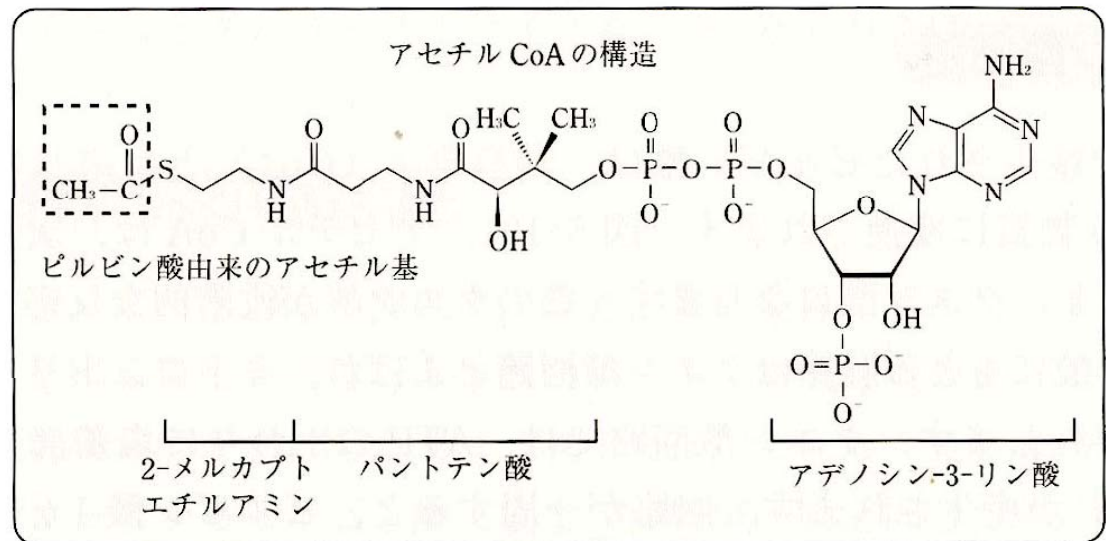


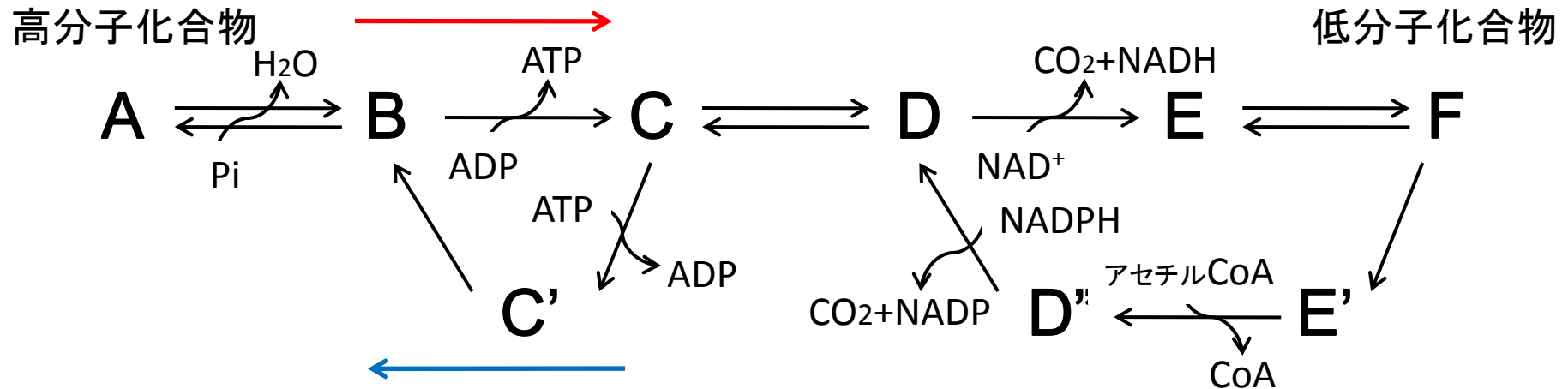
図5-7 NAD⁺, NADP⁺, FADの構造



代謝の基礎知識

異化: 生体成分の酸化分解反応

⇒ エネルギー(ATP)と還元力(NADHやFADH₂など)を産生する



同化: 生体成分の還元的合成

⇒ エネルギー(ATP)と還元力(NADPHや還元型葉酸など)を消費する

代謝系の酵素調節

- 1) アロステリック調節 (フィードバック調節)
- 2) 酵素リン酸化による活性調節 (基質サイクルによる調節を含む)
- 3) 遺伝子転写変動による酵素量調節

糖質代謝の概要

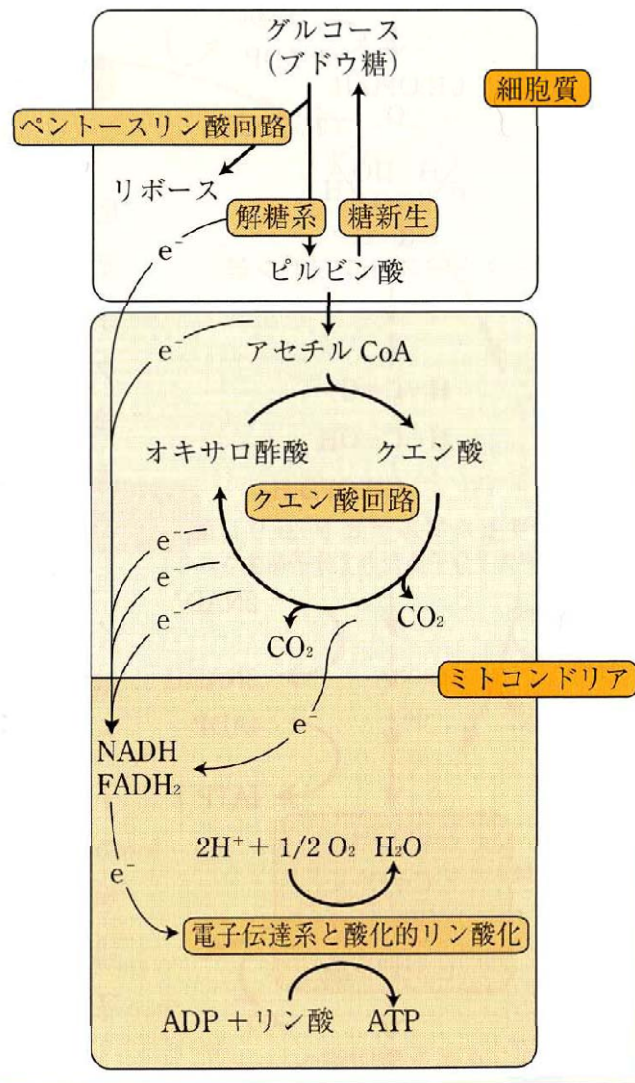


図 5-8 好気呼吸における代謝経路

解糖系

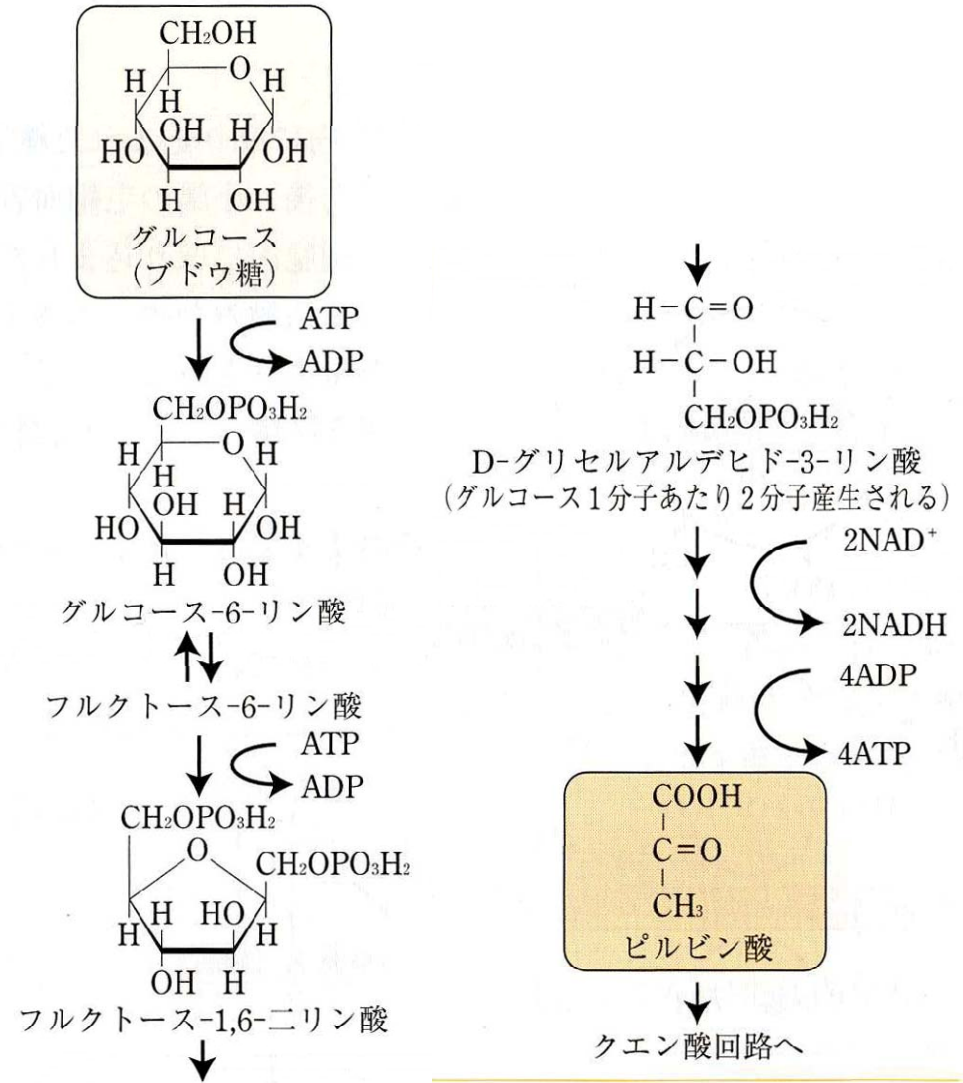


図 5-9 解糖系

クエン酸回路

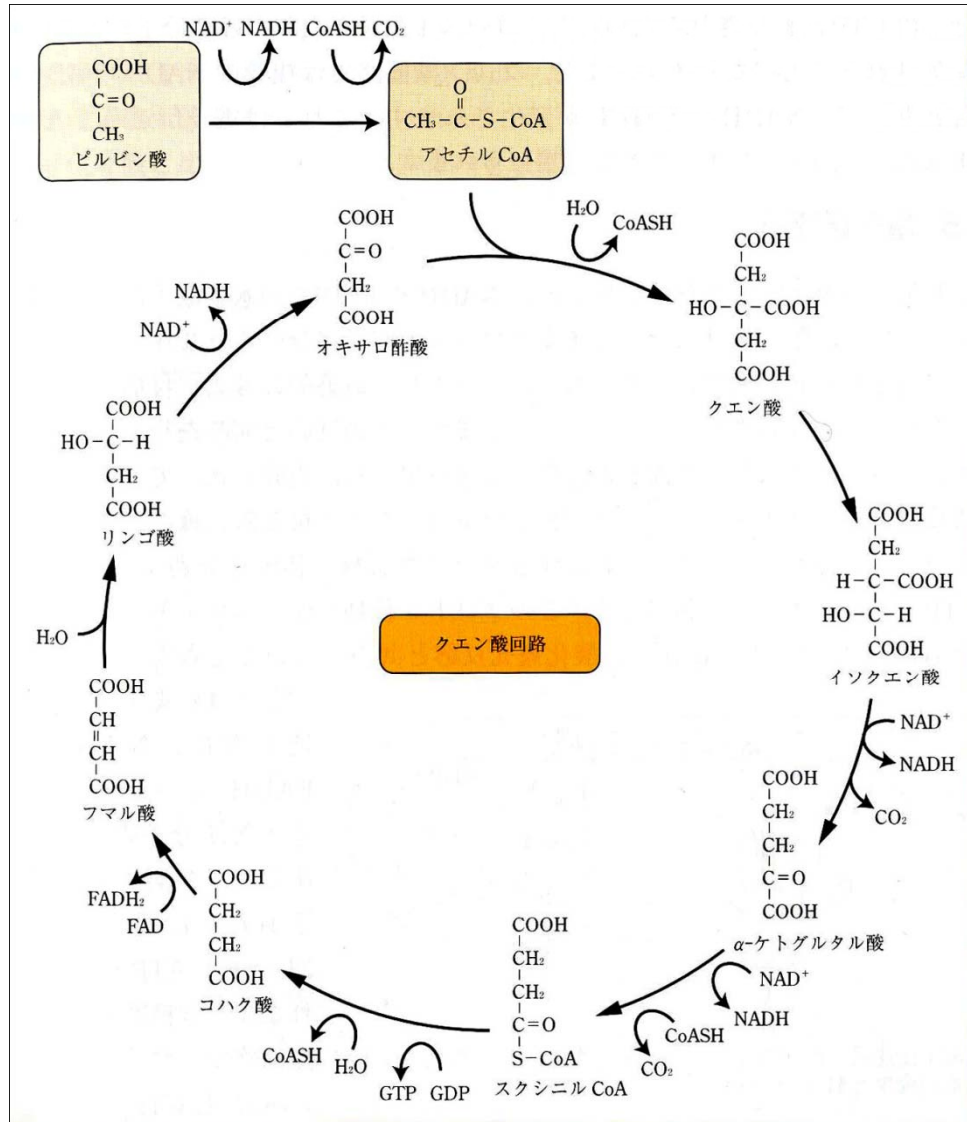
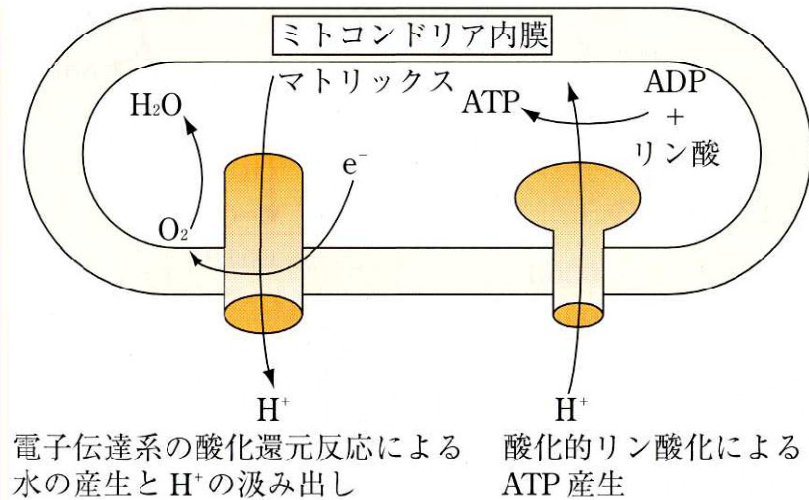


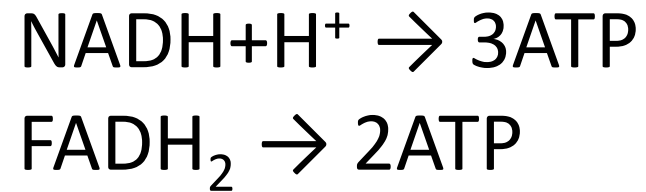
図 5-10 クエン酸回路

電子伝達系

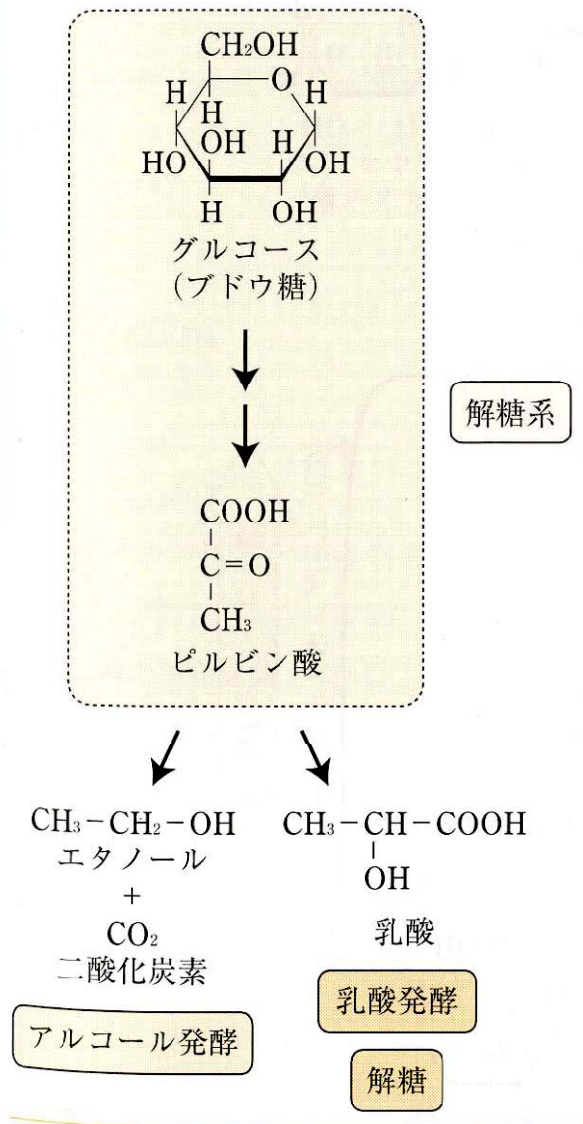


電子伝達系の酸化還元反応による水の産生と H^+ の汲み出し
 酸化リン酸化による ATP 産生

図 5-11 電子伝達系と酸化リン酸化



嫌気呼吸による糖代謝



○アルコール発酵

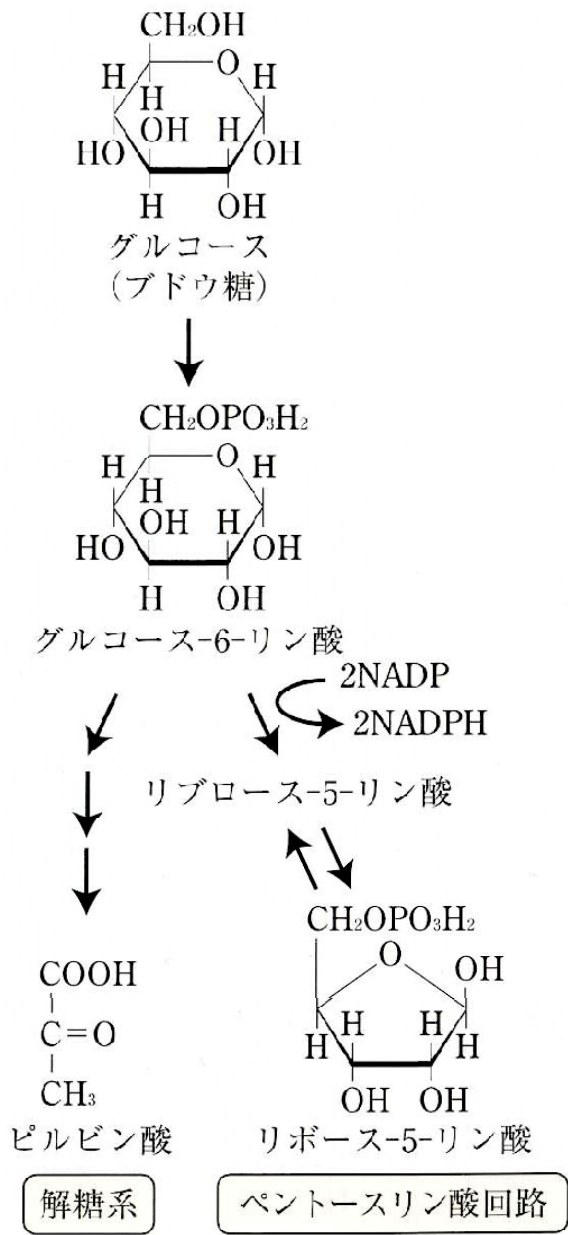
○乳酸発酵(運動時の筋細胞)

ブドウ糖1分子当たり、

好気呼吸: 38 ATP/GTP

嫌気呼吸: 2 ATP が生産される

図 5-12 嫌気呼吸 (アルコール発酵, 乳酸発酵, 解糖)



ペントースリン酸回路

○ペントース(五単糖)

→核酸(DNA, RNA)合成

○NADPH

→脂質など還元的生合成

図 5-13 ペントースリン酸回路

ヘキソキナーゼ

