

SHIPIN
GONGYE MEIJISHU

食品工业酶技术

胡爱军 郑捷 编著



化学工业出版社

SHIPIN
GONGYE MEIJISHU

食品工业酶技术

胡爱军 郑捷 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在简要介绍食品酶技术基本理论基础上,重点而且全面阐述酶技术在食品科技及食品工业各方面的应用,共有十四章,内容包括:食品酶技术的基本理论、食品酶制剂生产技术、食品酶分子修饰技术、食品酶的固定化技术、非水相酶反应、酶反应动力学、食品酶反应器、食品工业中应用的酶、酶在食品原料和配料方面的应用、酶在食品加工中的应用、酶在食品加工副产物综合利用中的应用、酶在食品分析中的应用、酶在食品安全与卫生方面的应用、酶在食品工厂环境治理中的应用。书中融合大量的实际应用和酶领域最新技术,理论与实践相结合,重在应用,并融科学性、前沿性、系统性和通俗性于一体。

本书既可供高等学校食品科学与工程、食品质量与安全、制糖工程、发酵工程、生物技术、生物工程及相关专业师生使用,又可作为食品、轻工、粮油、生物、化工、医药、农林、环保及相关行业企事业单位与管理部门科学工作者和工程技术人员用书。

图书在版编目(CIP)数据

食品工业酶技术/胡爱军,郑捷编著. —北京:化学工业出版社,2014.8
ISBN 978-7-122-21011-1

I. ①食… II. ①胡… ②郑… III. ①酶-应用-食品工业 IV. ①TS201.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第135610号

责任编辑:张彦
责任校对:宋夏

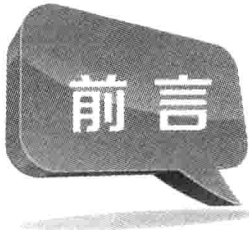
文字编辑:焦欣渝
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张18½ 字数504千字 2014年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究



前言

食品工业的发展是一个国家文明进步的展示,是关乎民生的大事,也是农业和工业发展到一定阶段的必然结果。技术创新与进步是食品工业发展的重要推动力。其中,酶技术对食品工业的发展起着举足轻重的作用,并随着食品工业的发展不断创新与完善。

新酶不断开发,酶理论研究不断深化,极大地促进了酶技术和食品工业的发展。在食品工业中,酶的应用由来已久,领域不断拓宽,已经创造了巨大的经济和社会价值。具体说,从食品加工原料和配料、食品的加工过程、食品加工副产物的综合利用、食品品质分析、检测与控制,以及食品工厂环境治理等整个食品产业链都有酶技术的应用。食品酶技术已经引起了国内外的广泛关注和极大兴趣。

本书根据国内外食品酶技术的最新进展,结合作者多年来一直从事本科生与研究生的相关教学实践和科研成果编著而成。在简要介绍食品酶技术基础理论的基础上,重点而且全面阐述酶技术在食品科技及食品工业各方面的应用。全书共分十四章,内容包括:食品酶技术的基础理论、食品酶制剂生产技术、食品酶分子修饰技术、食品酶的固定化技术、非水相酶反应、酶反应动力学、食品酶反应器、食品工业中应用的酶、酶在食品原料和配料方面的应用、酶在食品加工中的应用、酶在食品加工副产物综合利用中的应用、酶在食品分析中的应用、酶在食品安全与卫生方面的应用、酶在食品工厂环境治理中的应用。书中融合大量的实际应用和酶领域最新技术,理论与实践相结合,重在应用,并融科学性、前沿性、系统性和通俗性于一体。

本书由天津科技大学胡爱军、郑捷编著。在本书编著过程中,我们得到了天津科技大学、化学工业出版社,以及陈琳、彭焕芹、陈自力、刘美玲、樊艳熟、焦淑停、胡祺的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

本书涉及面广,由于作者水平和经验有限,书中难免有不妥、疏漏之处,恳请同行、专家和广大读者指正 (Email: hajpapers@163.com),以使本书能够不断完善。

天津科技大学
胡爱军 郑捷
2014年6月

目录

第1章 食品酶技术的基础理论

1

1.1 酶的研究与应用进展	1	1.3.2 酶催化的机制	4
1.2 酶的概念、命名与分类	2	1.4 食品酶活力的测定	5
1.2.1 酶的概念	2	1.4.1 酶活力的单位	5
1.2.2 酶的命名	2	1.4.2 酶活力测定的基本步骤	6
1.2.3 酶的分类	2	1.4.3 酶活力测定的一般方法	7
1.3 酶催化的特点与机制	3	参考文献	9
1.3.1 酶催化的特点	3		

第2章 食品酶制剂生产技术

10

2.1 酶的生产	10	2.3.3 基于酶专一性结合的分离纯化方法	27
2.1.1 微生物发酵产酶	10	2.3.4 酶的高效液相色谱和吸附色谱分离技术	28
2.1.2 植物细胞培养产酶	14	2.3.5 酶的疏水色谱分离技术	29
2.1.3 动物细胞培养产酶	17	2.3.6 酶的大规模分离纯化技术	30
2.1.4 提高微生物发酵产酶量的方法	19	2.3.7 酶纯度的评价方法	30
2.1.5 提高植物细胞产酶量的方法	20	2.4 酶的浓缩、结晶和颗粒化	31
2.2 酶的提取	21	2.4.1 酶的浓缩技术	32
2.2.1 细胞破碎技术	21	2.4.2 酶的结晶技术	34
2.2.2 酶的提取方法	22	2.4.3 酶制剂类型、稳定性及酶制剂技术	39
2.3 酶的分离纯化	22	参考文献	42
2.3.1 基于溶解度的酶的分离纯化方法	23		
2.3.2 基于酶分子电荷的分离纯化方法	26		

第3章 食品酶分子修饰技术

44

3.1 酶分子的化学修饰	44	3.3 酶的氨基酸置换修饰技术	49
3.1.1 被修饰酶的性质	45	3.4 酶的亲和标识修饰技术	50
3.1.2 修饰反应的条件	46	3.4.1 亲和标记	50
3.1.3 酶蛋白修饰反应的主要类型	47	3.4.2 酶的不可逆抑制剂	50
3.2 酶的有限水解修饰技术	48	3.4.3 外生亲和试剂与光亲和标记	51
3.2.1 肽链有限水解修饰的定义	48	3.5 酶的大分子结合修饰技术	51
3.2.2 肽链有限水解修饰的原理	48	3.5.1 通过修饰提高酶活力	52
3.2.3 肽链有限水解修饰的作用	49	3.5.2 通过修饰可以增强酶的稳定性	52

3.5.3 通过修饰降低或消除酶蛋白的抗原性	52
3.6 金属离子置换修饰	53
3.6.1 金属离子置换修饰的方法	53
3.6.2 金属离子置换修饰的作用	54

3.7 酶分子定向进化理论与应用	54
3.8 应用蛋白质工程技术修饰酶	55
参考文献	57

第4章 食品酶的固定化技术

4.1 酶的吸附法固定化技术	59
4.1.1 酶固定化吸附载体	59
4.1.2 耦合固定化	60
4.2 酶的共价结合法固定化	60
4.3 酶的离子结合法固定化技术	61
4.4 酶的包埋法固定化技术	61
4.5 酶的交联法固定化技术	61
4.6 酶固定化后的性质变化	62
4.6.1 固定化后酶活力与专一性的变化	63
4.6.2 固定化对酶稳定性的影响	63
4.6.3 固定化酶的最适温度的变化	63
4.6.4 固定化酶的最适 pH 变化	63
4.6.5 固定化酶的米氏常数的变化	64
4.7 固定化酶反应的影响因素	64

4.7.1 磁场的影响	64
4.7.2 介孔材料的孔径及孔道结构的影响	64
4.7.3 介孔材料的表面特性和形态结构的影响	64
4.7.4 溶液的 pH 值的影响	64
4.8 固定化酶的评价指标	65
4.8.1 固定化酶的活力	65
4.8.2 固定化酶的结合效率和酶活力回收率	65
4.8.3 固定化酶的偶联效率和相对活力	65
4.8.4 固定化酶的半衰期	66
参考文献	66

第5章 非水相酶反应

5.1 非水相酶反应的类型	67
5.1.1 有机介质中酶反应	67
5.1.2 超临界介质中的酶催化	68
5.1.3 离子液介质中酶反应	68
5.1.4 气相介质中酶反应	68
5.1.5 反胶束体系中酶反应	68
5.1.6 无溶剂系统酶反应	69
5.2 非水介质中酶的性质	69
5.2.1 非水介质对酶性质的影响	69
5.2.2 稳定性	69
5.2.3 立体选择性	70
5.2.4 化学键及基团选择性	70
5.2.5 水对酶催化的影响	70
5.3 非水相酶反应的应用	70

5.3.1 糖酯合成	70
5.3.2 生物表面活性剂的合成	71
5.3.3 食品添加剂的合成	71
5.3.4 类可可脂的生产	71
5.3.5 单甘酯的生产	71
5.3.6 非水相酶催化合成乳酸乙酯	72
5.3.7 抗坏血酸油酸酯的合成	72
5.3.8 可降解高分子的合成	72
5.3.9 生物柴油的生产	72
5.3.10 手性药物的制备	73
5.3.11 其他方面的应用	73
参考文献	74

第6章 酶反应动力学

6.1 游离酶单底物酶反应动力学	75
6.2 游离酶多底物酶反应动力学	76
6.2.1 随机序列 bi-bi 机制	77

6.2.2 有序序列 bi-bi 机制	77
6.2.3 乒乓 bi-bi 机制	78
6.3 固定化酶反应动力学	78

6.3.1 动力学参数	78
6.3.2 构象改变	78
6.3.3 屏蔽效应	78
6.3.4 微扰效应	79
6.3.5 分配效应	79
6.3.6 扩散限制效应	80
6.4 对酶促反应速率产生影响的因素	84
6.4.1 温度对反应速率的影响	84
6.4.2 抑制剂对酶促反应速率的	

影响	84
6.4.3 不可逆抑制作用	84
6.4.4 酶的可逆抑制	85
6.4.5 pH 对酶促反应速率的影响	87
6.4.6 激活剂对酶促反应速率的	
影响	87
6.4.7 无机离子的激活作用	87
参考文献	87

第 7 章 食品酶反应器

88

7.1 酶反应器的种类及其特点	88
7.1.1 搅拌罐式反应器	88
7.1.2 填充床式反应器	89
7.1.3 流化床式反应器	89
7.1.4 膜式反应器	90
7.1.5 鼓泡式反应器	91
7.2 酶反应器的选择	92
7.2.1 根据酶的应用形式选择反应器	92
7.2.2 根据酶反应动力学性质选择反	
应器	92
7.2.3 根据底物或产物的理化性质	
选择反应器	93
7.3 酶反应器的设计	93

7.4 酶反应器的操作	93
7.4.1 酶反应器中流动状态的控制	93
7.4.2 酶反应器恒定生产能力的控制	94
7.4.3 酶反应器的稳定性	94
7.4.4 酶反应器的微生物污染	94
7.5 酶反应器的动态特性	95
7.6 酶反应器的发展	95
7.6.1 含有辅助因子再生的酶反	
应器	95
7.6.2 两相或多相反应器	95
7.6.3 固定化多酶反应器	96
参考文献	96

第 8 章 食品工业中应用的酶

98

8.1 α -淀粉酶	98
8.1.1 来源	98
8.1.2 性质	98
8.2 β -淀粉酶	100
8.2.1 来源	100
8.2.2 性质	100
8.3 葡萄糖淀粉酶	101
8.3.1 来源	101
8.3.2 性质	101
8.4 脱支酶	103
8.4.1 普鲁兰酶的来源与性质	103
8.4.2 异淀粉酶的来源与性质	103
8.5 葡萄糖异构酶	104
8.5.1 来源	104
8.5.2 性质	104
8.6 环糊精葡萄糖基转移酶	104
8.6.1 来源	104
8.6.2 性质	105

8.7 转化酶	107
8.7.1 来源	107
8.7.2 性质	107
8.8 乳糖酶	108
8.8.1 来源	108
8.8.2 性质	109
8.9 纤维素酶	109
8.9.1 来源	109
8.9.2 性质	110
8.10 β -葡聚糖酶	110
8.10.1 来源	110
8.10.2 性质	110
8.11 戊聚糖酶	111
8.11.1 来源	111
8.11.2 性质	111
8.12 果胶酶	111
8.12.1 来源	111
8.12.2 性质	112

8.13 几丁质酶	116	8.23.2 性质	134
8.13.1 来源	116	8.24 脂肪氧化酶	135
8.13.2 性质	116	8.24.1 来源	135
8.14 蛋白酶	116	8.24.2 性质	135
8.14.1 动物蛋白酶的来源与性质	117	8.25 多酚氧化酶	136
8.14.2 植物蛋白酶的来源与性质	117	8.25.1 来源	136
8.14.3 微生物蛋白酶的来源与性质	119	8.25.2 性质	137
8.15 酸性蛋白酶	119	8.26 葡萄糖氧化酶	137
8.15.1 来源	119	8.26.1 来源	137
8.15.2 性质	120	8.26.2 性质	138
8.16 碱性蛋白酶	120	8.27 过氧化物酶	139
8.16.1 来源	120	8.27.1 来源	139
8.16.2 性质	121	8.27.2 性质	139
8.17 中性蛋白酶	122	8.28 过氧化氢酶	141
8.17.1 来源	122	8.28.1 来源	141
8.17.2 性质	122	8.28.2 性质	141
8.18 胰蛋白酶	122	8.29 漆酶	141
8.18.1 来源	122	8.29.1 来源	141
8.18.2 性质	122	8.29.2 性质	142
8.19 弹性蛋白酶	123	8.30 超氧化物歧化酶	143
8.19.1 来源	123	8.30.1 来源	143
8.19.2 性质	125	8.30.2 性质	143
8.20 凝乳酶	125	8.31 谷氨酰胺转氨酶	144
8.20.1 来源	125	8.31.1 来源	144
8.20.2 性质	126	8.31.2 性质	145
8.21 脂肪酶	127	8.32 溶菌酶	146
8.21.1 来源	127	8.32.1 来源	146
8.21.2 性质	127	8.32.2 性质	147
8.22 磷脂酶	129	8.33 植酸酶	149
8.22.1 来源	129	8.33.1 来源	149
8.22.2 性质	130	8.33.2 性质	149
8.23 磷酸酯水解酶	133	参考文献	149
8.23.1 来源	133		

第9章 酶在食品原料和配料方面的应用

152

9.1 酶在粮油类原料防霉保鲜中的 应用	152	9.3 酶在畜禽原料保鲜中的应用	155
9.2 酶在果蔬原料贮藏保鲜中的应用	152	9.3.1 酶在原料肉保鲜中的应用	155
9.2.1 葡萄糖氧化酶的应用	153	9.3.2 酶在原料乳保鲜中的应用	157
9.2.2 几丁质酶的应用	153	9.3.3 酶在蛋类保鲜中的应用	157
9.2.3 保护酶系统的作用	154	9.4 酶在水产品原料防腐保鲜中的 应用	157
9.2.4 溶菌酶、蛋白酶的应用	155	9.4.1 溶菌酶的应用	158
9.2.5 抗坏血酸氧化酶的应用	155	9.4.2 葡萄糖氧化酶的应用	158
9.2.6 纤维素酶的软化保鲜	155	9.4.3 谷氨酰胺转氨酶的应用	159

9.4.4	脂肪酶的应用	159	9.7	酶在低聚糖生产中的应用	165
9.4.5	复合生物保鲜剂	159	9.7.1	酶在低聚果糖生产中的应用	166
9.4.6	酶法保鲜与其他技术结合保鲜 水产品	159	9.7.2	酶在甘露低聚糖生产中的 应用	167
9.5	酶在食品添加剂生产中应用	160	9.7.3	酶在低聚木糖生产中的应用	167
9.5.1	酶在食品甜味剂生产中的 应用	160	9.7.4	酶在壳寡糖生产中的应用	167
9.5.2	酶在调味剂生产中的应用	161	9.7.5	酶在异麦芽低聚糖生产中的 应用	168
9.5.3	酶在食品增味剂生产中的 应用	161	9.7.6	海藻糖的生产	168
9.5.4	酶在乳化剂生产中的应用	162	9.7.7	低聚半乳糖的生产	169
9.5.5	酶在营养强化剂生产中的 应用	162	9.7.8	低聚乳果糖的制备	169
9.5.6	酶在香味剂生产中的应用	163	9.7.9	耦合糖的酶法生产	169
9.5.7	酶在酸味剂生产中的应用	163	9.7.10	异麦芽酮糖的酶法生产	169
9.6	酶在食品功能因子生产中的应用	164	9.8	酶在功能肽生产中的应用	170
9.6.1	酶在生产功能性多糖中的 应用	164	9.8.1	酶在大豆功能肽生产中的 应用	170
9.6.2	酶在功能性脂类生产中的 应用	164	9.8.2	酶在酪蛋白磷酸肽生产中的 应用	170
9.6.3	酶在功能性糖醇生产中的 应用	165	9.8.3	酶在高 F 值寡肽生产中的 应用	171
9.6.4	酶在维生素生产中的应用	165	9.8.4	酶在糖巨肽生产中的应用	171
9.6.5	酶在其他食品功能因子生产 中的应用	165	9.8.5	酶在其他活性肽生产中的 应用	171
			参考文献		172

第 10 章 酶在食品加工中的应用

173

10.1	酶在乳制品加工中的应用	173	10.2.6	溶菌酶在肉制品加工中的 应用	178
10.1.1	凝乳酶的应用	173	10.2.7	嫩化酶及其在畜产品加工中的 应用进展	178
10.1.2	乳糖酶的应用	173	10.3	酶在水产品加工中的应用	179
10.1.3	乳过氧化物酶的应用	174	10.3.1	酶在鱼类加工中的应用	179
10.1.4	转谷氨酰胺酶的应用	174	10.3.2	酶在虾蟹加工中的应用	181
10.1.5	其他酶的应用	175	10.3.3	酶在贝类加工中的应用	182
10.2	酶在肉制品加工中的应用	176	10.3.4	酶在藻类多糖提取中的应用	182
10.2.1	谷氨酰胺转氨酶在肉制品加工 中的应用	176	10.4	酶在蛋品加工中的应用	182
10.2.2	中性蛋白酶从骨头上回收残 存肉	177	10.4.1	酶在水解蛋清蛋白提取多肽 中的应用	183
10.2.3	猪胰酶嫩化鸡腿和提高碎肉 利用率	177	10.4.2	酶在提取蛋黄中脂质成分方面 的应用	184
10.2.4	酶法用肉来生产调味浓 缩物	177	10.4.3	酶在蛋粉加工中的应用	185
10.2.5	亚硝酸盐还原酶在肉制品加 工中的应用	178	10.5	酶在焙烤工业中的应用	185
			10.5.1	淀粉酶的应用	186

10.5.2	蛋白酶的应用	188	10.8.2	果葡糖浆的生产	200
10.5.3	脂肪酶的应用	189	10.8.3	麦芽糊精的生产	200
10.5.4	漆酶的应用	189	10.8.4	高麦芽糖浆的生产	201
10.5.5	木聚糖酶的应用	189	10.8.5	环糊精和歧化环糊精的生产	202
10.5.6	葡萄糖氧化酶的应用	190	10.8.6	在低聚糖生产中的应用	204
10.5.7	脂肪氧化酶的应用	190	10.9	酶在油脂加工中的应用	205
10.5.8	谷氨酰胺转氨酶的应用	190	10.9.1	酶法油料预处理	205
10.5.9	环糊精葡萄糖基转移酶的应用	191	10.9.2	酶法脱胶	205
10.5.10	其他酶及复合酶的协同作用	191	10.9.3	酶法脱酸	205
10.6	酶在果蔬加工中的应用	192	10.9.4	酶法酯交换	206
10.6.1	酶在果蔬汁加工中的应用	192	10.9.5	酶法油脂合成	207
10.6.2	酶在果酒加工中的应用	194	10.9.6	酶法油脂提取	208
10.6.3	酶在果蔬食品(非饮料)加工中的应用	195	10.9.7	酶法油脂水解	211
10.7	酶在淀粉加工中的应用	196	10.10	酶在发酵食品加工中的应用	212
10.7.1	酶在玉米淀粉生产中的应用	196	10.10.1	酶在酒类生产中的应用	212
10.7.2	酶在小麦淀粉生产中的应用	197	10.10.2	酶在调味品加工中的应用	216
10.7.3	酶在木薯淀粉生产中的应用	197	10.10.3	酶在酿造食品加工中的应用	217
10.7.4	酶在大米淀粉生产中的应用	197	10.10.4	酶在有机酸生产中的应用	219
10.7.5	酶在改性淀粉加工中的应用	198	10.10.5	酶在其他发酵食品生产中的应用	221
10.8	酶在制糖工业中的应用	199	参考文献	221	
10.8.1	葡萄糖和淀粉糖浆的生产	199			

第 11 章 酶在食品加工副产物综合利用中的应用

223

11.1	酶在粮油加工副产物综合利用中的应用	223	11.2.4	番茄的综合利用	228
11.1.1	酶在小麦加工副产物中的应用	223	11.3	酶在畜产品加工副产物综合利用中的应用	228
11.1.2	酶在玉米加工副产物中的应用	224	11.3.1	脏器加工	229
11.1.3	酶在大米加工副产物中的应用	225	11.3.2	畜皮加工	229
11.1.4	酶在花生加工副产物中的应用	226	11.3.3	血液加工	231
11.1.5	酶在燕麦加工副产物中的应用	226	11.3.4	畜骨加工	232
11.1.6	酶在其他粮油加工副产物中的应用	226	11.4	酶在水产品加工副产物综合利用中的应用	232
11.2	酶在果蔬加工副产物综合利用中的应用	227	11.4.1	酶在提取鱼油中的应用	233
11.2.1	苹果的综合利用	227	11.4.2	酶在提取胶原蛋白中的应用	234
11.2.2	葡萄的综合利用	228	11.4.3	酶在鱼蛋白水解液加工中的应用	234
11.2.3	山楂的综合利用	228	11.4.4	酶在利用珠蚌生产多肽、肽钙中的应用	234
			11.4.5	酶在其他方面的应用	235
			参考文献	236	

第12章 酶在食品分析中的应用

12.1 酶法分析食品成分	238	12.2.2 酶活性抑制技术分析食品 质量	248
12.1.1 酶法分析的一般方法	239	12.2.3 固定化酶技术分析食品 质量	249
12.1.2 酶法在食品成分分析中的 应用	240	参考文献	251
12.2 酶法分析食品的质量	247		
12.2.1 酶活力分析评价食品品质	247		

第13章 酶在食品安全与卫生方面的应用

13.1 酶制剂的安全评价以及酶制剂来源 安全性的评估标准	252	的影响	263
13.2 酶作为食品添加剂进入食品的潜在 危害	253	13.5.5 其他酶导致的营养损失	263
13.3 酶导致食品品质劣变	254	13.6 酶的解毒作用	264
13.4 酶作用产生的有毒物质和不利于 健康的物质	255	13.6.1 去除食品中的抗营养因子	264
13.4.1 酶作用产生有毒物质和不利于 健康的物质	256	13.6.2 水解牛乳中的乳糖	264
13.4.2 酶作用产生有毒物质和不利于 健康的物质的机理	257	13.6.3 降低淀粉类食品高温产生丙烯 酰胺含量	264
13.5 酶作用导致食品营养组分损失	258	13.6.4 酶对黄曲霉毒素的解毒作用	265
13.5.1 酶促褐变机理及多酚氧化酶导 致的营养损失	259	13.6.5 酶对有机磷农药的解毒作用	265
13.5.2 苹果果肉酶促褐变研究进展	260	13.6.6 酶对亚硝酸盐的解毒作用	265
13.5.3 脂肪氧合酶导致的食品营养 损失	261	13.7 酶在食品安全与卫生检测方面的 应用	265
13.5.4 脂肪氧合酶对啤酒老化风味		13.7.1 酶联免疫测定法	266
		13.7.2 聚合酶链反应法	269
		13.7.3 酶生物传感器法	269
		13.7.4 酶抑制率法	271
		参考文献	271

第14章 酶在食品工厂环境治理中的应用

14.1 食品废物的主要特点	273	14.4.4 固定化酶的应用	281
14.2 酶在环境监测方面的应用	273	14.4.5 适应酶的应用	281
14.3 采用酶技术处理食品废弃物	274	14.4.6 其他酶的应用	282
14.3.1 蛋白酶的应用	275	14.5 酶治理污染土壤	282
14.3.2 淀粉酶的应用	275	14.5.1 胞外酶的应用	283
14.3.3 纤维素酶的应用	275	14.5.2 漆酶的应用	284
14.3.4 几丁质酶的应用	276	14.5.3 昆虫解毒酶的应用	284
14.3.5 其他酶的应用	276	14.5.4 降解农药酶类的应用	284
14.4 酶在废水处理中的应用	277	14.5.5 土壤酶的应用	285
14.4.1 漆酶的应用	279	参考文献	286
14.4.2 辣根过氧化物酶的应用	279		
14.4.3 脂肪酶的应用	280		

第 1 章

食品酶技术的基础理论

1.1 酶的研究与应用进展

人们对于酶的认识和酶学的发展起源于人类的生产实践，在生产劳动过程中，人们逐渐意识到酶的作用，于是酶的理论研究也就随之产生并发展起来。

人类应用酶的催化作用的历史可谓源远流长。我国早在夏禹时代已盛行酿酒，“曲”（即今天的酶）的发现功不可没。在西方，至 17 世纪也出现了酶的记载。1833 年 Payen 和 Persoz 从麦芽汁提取物中首次发现了淀粉酶。他们将这种由酒精沉淀后得到的可使淀粉水解成可溶性糖的物质称为淀粉糖化酵素，指出了它的热不稳定性，并出售用于棉布的退浆，初步触及了酶的本质问题。1878 年德国人 Kuhne W. 首创 enzyme（酶）一词。1894 年 Tadamin 用麸皮培养米曲霉制造淀粉酶作为消化剂，建立了高峰制药厂——现 Miles 公司的前身。1913 年法国 Borden 与 Effront 发明用枯草杆菌生产 α -淀粉酶，因其耐热性好而取代了麦芽淀粉酶用于棉布的退浆，创建了 Rapedase 工厂（现并入 Gist brocades 公司）。从此酶制剂工业揭开序幕。1917 年法国人博伊丁和埃芬特以枯草杆菌产生的酶用作纺织工业上的退剂。此后，酶在工业上应用的研究逐渐深入到很多工业部门。20 世纪中叶，已由微生物发酵制得了酶制剂，并在工业上大规模应用。1949 年，由于日本采用深层培养法生产细菌 α -淀粉酶获得成功，进入工业化阶段。此后，蛋白酶、果胶酶、转化酶等相继投入市场。1959 年，由于采用葡萄糖淀粉酶催化淀粉的新工艺研究成功，彻底改变了原来葡萄糖生产中需要的高温高压的酸水解工艺，这项改革的成功，大大促进了酶在工业上的应用发展。1969 年日本固定化氨基酰化酶，第一次将固定化酶成功地应用于工业生产，标志着酶工程的诞生。进入 20 世纪 70 年代，酶和细胞的固定化技术已用于分析和临床化验。1970 年美国的 Smith 发现限制性内切酶。1971 年召开第一届酶工程国际学术研讨会，统一规定固定化酶即一种修饰酶，并将其称为第二代酶工程。随后又有以固定化多酶反应器为特点的第三代酶工程。再后，便出现了“化学酶工程”“生物酶工程”“分子酶工程”或“酶分子工程”等术语；同时由于基因工程的鹊起，又有“工程酶”这一术语出现。1982 年，Cech T. 发现了他称之为 ribozyme 的 RNA 催化剂（译为核酶）。至 20 世纪 90 年代初，新的研究热点如抗体酶或催化抗体的研制，酶在非水介质中的反应的研究，溶剂工程研究，杂合酶、进化酶研究等，频频登台。现代酶工程的概念因此应运而生。1994 年，Break A. 等又发现可以切割 RNA 的 DNA 的酶，并称为 deoxyribozyme（脱氧核

酶)。近 20 年来,由于蛋白质工程、基因工程和计算机信息等技术的发展,使酶工程技术得到了迅速发展和应用。

1.2 酶的概念、命名与分类

1.2.1 酶的概念

酶(enzyme)在希腊语里是存在于酵母中(in yeast)的意思。也就是在酵母中各种各样进行着生命活动的物质被发现,然后被这样命名。但是酶不等于酵母。酵母是单细胞微生物,内含有许多酶,酵母具备细胞组织。酶是生物催化剂,能通过降低反应的活化能而加快反应速率,但不改变反应的平衡点。其分子本质是催化特定化学反应的蛋白质、RNA 或其复合体。绝大多数酶是蛋白质。

不仅酵母含有酶,其他生物体也含有酶,哺乳动物的细胞就含有几千种酶。它们或是溶解于细胞质中,或是与各种膜结构结合在一起,或是位于细胞内其他结构的特定位置上(是细胞的一种产物),这些酶统称胞内酶;另外,还有一些在细胞内合成后再分泌至细胞外的酶——胞外酶。

1.2.2 酶的命名

早期,酶的名称多数是由酶发现者根据酶所催化的底物、反应的类型或酶的来源命名。这种命名方法称为习惯命名法,通常采用的方法如下:

- (1) 一般采用底物加反应类型而命名,如蛋白水解酶、乳酸脱氢酶、磷酸己糖异构酶等。
- (2) 对水解酶类,只要底物名称即可,如蔗糖酶、胆碱酯酶、蛋白酶等。
- (3) 有时在底物名称前冠以酶的来源,如血清谷氨酸-丙酮酸转氨酶、唾液淀粉酶等。

习惯命名法简单,应用历史长,但缺乏系统性,有时出现一酶数名或一名数酶的现象,不能说明酶促反应的本质,常会出现混乱。

1961 年国际生物化学和分子生物学学会以酶的分类为依据,提出系统命名法,规定每一个酶有一个系统名称,它标明酶的所有底物和反应性质。各底物名称之间用“:”分开。如草酸氧化酶,因为有草酸和氧两个底物,用“:”隔开,又因是氧化反应,所以其系统命名为草酸:氧化酶;如有水作为底物,则水可以不写。有时底物名称太长,为了使用方便,从每种酶的习惯名称中,选定一个简便和实用的作为推荐名称,可从手册和数据库中检索。

系统命名法使一种酶只有一种名称。它包括酶的系统命名和 4 个数字分类的酶编号。例如对催化下列反应酶的命名:



该酶的正式系统命名是 ATP:葡萄糖磷酸转移酶,表示该酶催化从 ATP 中转移一个磷酸到葡萄糖分子上的反应。它的分类数字是 EC 2.7.1.1,EC 代表按国际酶学委员会规定的命名,第 1 个数字 2 代表酶的分类名称(转移酶类),第 2 个数字 7 代表亚类(磷酸转移酶类),第 3 个数字 1 代表亚亚类(以羟基作为受体的磷酸转移酶类),第 4 个数字 1 代表该酶在亚亚类中的排号(D-葡萄糖作为磷酸基的受体)。

1.2.3 酶的分类

作为大的分类,酶类分为“分解系酶”和“合成系酶”。为了区分身体组织内和身体组织外被使用的酶,称在身体组织内被使用的酶为“代谢酶”,称在肠胃内等身体组织外被使用的酶为“消化酶”。在生物化学上,国际酶学委员会(IEC)规定,按酶促反应的性质,可把酶

分成六大类：氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂解酶、异构酶和合成酶等六大类。

(1) 氧化还原酶类 指催化底物进行氧化还原反应的酶类，可分为氧化酶和还原酶两类。例如：乳酸脱氢酶、细胞色素氧化酶、过氧化氢酶等。

① 氧化酶类 催化底物脱氢，氧化并生成 H_2O_2 或 H_2O 。



② 脱氢酶类 催化直接从底物上脱氢的反应。



(2) 转移酶类 指催化底物之间进行某些基团的转移或交换的酶类。如转甲基酶、己糖激酶、磷酸化酶等。这类酶催化化合物某些基团的转移，即将一种分子上的某一基团转移到另一种分子上的反应。

反应机制：



(3) 水解酶类 指催化底物发生水解反应的酶类，如淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶等。

(4) 裂解酶类 指催化一个底物分解为两个化合物或两个化合物合成为一个化合物的酶类，是酶促底物基团的非水解性移去的酶类。凡能催化底物分子中 $\text{C}-\text{C}$ （或 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 等）化学键断裂，断裂后，分子底物转变为 2 分子产物的酶，均称为裂解酶。这类酶催化的反应多数是可逆的，由左向右进行的反应是裂解反应，由右向左是合成反应，所以又称为裂合酶。如柠檬酸合成酶、醛缩酶、脱羧酶、脱氨酶等。

(5) 异构酶 能催化底物分子发生几何学或结构学的同分异构变化。几何学上的变化有顺反异构、差向异构（表异构）和分子构型的改变；结构学上的变化有分子内的基团转移（变位）和分子内的氧化还原。常见的异构酶有顺反异构酶、表异构酶、变位酶和消旋酶。异构酶所催化的反应都是可逆的。糖酵解中的异构酶有磷酸葡萄糖变位酶、磷酸丙糖异构酶及磷酸甘油酸变位酶。

(6) 合成酶类（连接酶类） 是催化两个分子连接在一起，并伴随有 ATP 分子中的高能磷酸键断裂的一类酶，又称连接酶。此类反应多数不可逆。反应式中的 P_i 或 PP_i 分别代表无机磷酸与焦磷酸。反应中必须有 ATP（或 GTP）等参与。常见的合成酶有丙酮酸羧化酶、谷氨酰胺合成酶、谷胱甘肽合成酶等。

1.3 酶催化的特点与机制

1.3.1 酶催化的特点

生物体内及体外自然环境中的很多化学反应，几乎都是由酶催化的。酶所催化的反应叫酶促反应。酶促反应中被酶作用的物质叫做底物。经反应生成的物质叫做产物。酶作为生物催化剂，与一般催化剂有相同之处，也有其自身的特点。

酶与一般催化剂相比的共性为：用量少而催化效率高；能催化热力学上允许进行的化学反应，而不能实现那些热力学上不能进行的反应；能缩短反应达到平衡所需的时间，而不能改变平衡点；一般情况下，对可逆反应的正反两个方向的催化作用相同。反应前后没有质和量的改变。

酶的催化特点主要表现在以下几个方面：

(1) 高效性 酶的催化效率很高（可以比一般的无机催化剂高 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍），反应速率很快，少量的酶就可以起到很强的催化作用。例如，1 份淀粉酶就能够催化 100 万份的淀粉，使淀粉水解成麦芽糖；用 α -淀粉酶催化淀粉水解，1g 结晶酶在 65°C 条件下可催化 2t 淀粉水解。

再如,对于反应 $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, 用 Fe^{3+} 催化,效率为 $6 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,而用过氧化氢酶催化,效率为 $6 \times 10^6 \text{ mol}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。这就是说酶的催化作用具有高效性的特点。

酶有如此高的活性是因为酶具有特殊的结构排列,即有特定反应的适宜部位。也就是酶在反应中先与反应物结合生成一个中间复合物,然后生成产物,酶复原,通过中间复合物降低了反应的活化能。

(2) 特异性 酶的特异性是指酶对底物的选择性,又称酶的专一性,是指酶在催化生化反应时对底物以及对反应方向的选择性。有以下三种类型:①绝对特异性,酶只作用于特定结构的底物,生成一种特定结构的产物,如淀粉酶只作用于淀粉;②相对特异性,酶可作用于一类化合物或一种化学键,例如磷酸酶可作用于所有含磷酸酯键的化合物;③立体异构特异性,酶仅作用于立体异构体中的一种,例如 L-乳酸脱氢酶只作用于 L-乳酸,而对 D-乳酸不起催化作用。

(3) 温和性 酶所催化的化学反应一般是在较温和的条件下进行的。不同的酶在催化过程中需要的条件不同。一般来说,动物体内的酶最适温度在 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ 之间,植物体内的酶最适温度在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 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°C 。动物体内的酶最适 pH 大多在 $6.5 \sim 8.0$ 之间,但也有例外,如胃蛋白酶的最适 pH 为 1.8,植物体内的酶最适 pH 大多在 $4.5 \sim 6.5$ 之间。

(4) 活性可调节 酶的活性可以被调节和控制,生物体可以通过多种方式调节酶的活性,从而使体内的各种新陈代谢能够相互协调,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。许多因素可以影响或调节酶的催化活性,如代谢物、对酶分子的共价修饰,酶蛋白的合成改变等。

(5) 易变性 大部分酶是蛋白质,具有蛋白质的一般特性,在某些理化因子(如高温、高剪切力、强酸、强碱等)的作用下易变性失活。因此在实际生产中,如何有目的性、有选择性地解决酶在使用过程中处于各种外部条件下变性失活的问题,便成为了值得关注的话题。

(6) 多样性 酶的种类很多,已经发现的大约有 5000 多种;商品酶的形态也多种多样,如液体酶、固定化酶、酶胶囊、酶粉等。

(7) 需辅助因子参与 有些酶的催化性与辅助因子有关。

1.3.2 酶催化的机制

在任何化学反应中,反应物分子必须超过一定的能阈,成为活化的状态,才能发生变化,进行反应,进而形成产物。这种提高低能分子达到活化状态的能量,称为活化能。催化剂的作用即是降低反应所需的活化能,以达到用相同的能量能使更多的分子活化,从而加速反应的进行。酶能显著地降低活化能,故能表现为高度的催化效率。

众所周知,底物与酶结合启动催化。酶和底物之间产生大量弱相互作用释放自由能,继而转化为结合能。这种结合能既可建立底物特异性,又能增加酶促效率。只有对应的底物才能与酶产生大多数甚至全部酶-底物相互作用,使结合能最大化。这点能够解释很多酶的底物特异性。而且,当底物转化成转化态,底物与酶之间完全互补。因此,酶和底物之间的相互作用稳定转化态,从而降低反应的活化自由能。结合能对酶分子和底物的结构变化都有促进作用,使它们相互间匹配度更高(诱导匹配),有助于催化反应。酶通常采用一种或几种“策略”来催化特定化学反应。

(1) 共价催化 一个底物或底物的一部分与酶形成共价键,然后被转移给第二个底物。许多酶催化的基团转移反应都是通过共价催化方式进行的。共价催化的活性位点有活泼基团,通常是很强的亲核基团。在酶促过程中亲核基团能暂时性共价连接底物。胰凝乳蛋白酶就采用这种策略。

(2) 酸碱催化 酸碱催化中,水分子之外的物质提供质子或接受质子。酸碱协同作用普遍存在于酶和抗体的催化过程中。生物催化剂的这个特点激励着化学工作者不断追求合成新的酸碱双功能或多功能催化剂。这类催化剂具有催化活性和立体选择性高、反应条件温和、无需引入金属等优点。不对称 aldol 反应(即羟醛缩合或醇醛缩合反应)是最常见的 C—C 键形成的反应之一,广泛应用于合成天然或非天然产物。酸碱基团的类型、空间位阻、相对位置以及不同载体对催化性能都有着或大或小的各种影响。因为空间位阻的影响,骨架上的酸性中心和表面的碱性中心避免了相互中和,实现了“性质相反试剂”在同一体系内的和平共存。酸碱活性中心在表面的分布克服了彼此之间距离的限制,不会因为距离太近而相互中和。这种酸碱双功能催化剂能够有效协同催化丙酮与对硝基苯甲醛的 aldol 反应。使用接枝的方法将含有脲和氨基的有机双功能分子负载于介孔材料表面,合成了既有酸性中心又有碱性中心的双功能多相催化剂。不同类型活性基团和它们的相对位置都会对催化活性产生很大影响。

(3) 接近催化 很多酶有两个不同的底物。此时将两种底物置于一个酶分子的同一结合面能显著加快反应速率。NMP(核苷—磷酸)激酶将两种核苷酸放置在一起有助于磷酸基团从一个核苷酸转移到另一核苷酸。

(4) 金属离子催化 金属离子起催化作用的方式有几种:①金属离子的配位作用产生 OH^- 离子是亲核试剂,如碳酸脱水酶的 Zn^{2+} 就是起这种作用;②金属离子本身是亲电试剂,稳定带负电荷的中间体,如 *EcoRV*(一种第二型限制内切酶,来自某些特定品系的大肠杆菌,此细菌的学名也是 *EcoRV* 前三个字母的由来)的 Mg^{2+} 所起的作用就是稳定中间体;③金属离子也可以作为底物与酶结合的桥梁,增加结合能、将底物置于酶分子合适位置适于催化,如 NMP 激酶以及几乎所有利用 ATP 作为底物的酶,其金属离子是底物和酶结合的桥梁,负责将底物分子置于酶分子合适位置。

(5) 趋近效应和定向效应 酶可以将它的底物结合在其活性部位,由于化学反应速率与反应物浓度成正比,若在反应系统的某一局部区域,底物浓度增高,则反应速率也随之提高。此外,酶与底物间的靠近具有一定的取向,这样反应物分子才被作用,大大增加了酶-底物复合物进入活化状态的概率。

(6) 张力作用 底物的结合可诱导酶分子构象发生变化,比底物大得多的酶分子的三级、四级结构的变化,也可对底物产生张力作用,使底物扭曲,促进酶-底物复合物进入活性状态。

1.4 食品酶活力的测定

所谓酶活力(又称酶活性)就是酶催化一定化学反应的能力。因此,酶活力的测定,实质上就是一个测定为酶所催化的反应速率的问题。酶活力的高低是研究酶的特性,进行酶制剂生产及应用时的一项必不可少的指标。无论在酶的分离、提纯过程或是对酶的性质研究过程中,都需要经常地对酶活力进行大量的测定工作。了解了酶活力的测定,可以更好地提高酶活力,选择活力更高的酶制剂,对工业生产大大有利。

1.4.1 酶活力的单位

用酶活力单位来表示酶活力的大小,因此酶活力单位是表示酶量的多少的单位。由于在实际工作中,酶活力单位与所用的测定方法、反应条件等有关,因此所谓的酶活力都是指在特定的系统和条件下测到的酶促反应速率。同一种酶采用的测定方法不同,酶活力单位也不尽相同。被人们普遍采纳的习惯用法使用比较方便。例如, α -淀粉酶可用每小时催化 1g 可溶性淀粉液所需要的酶量作为 1 个酶单位。但是这些方法不够严格,每一种酶都有好几种不同的单位,也不便于对酶活力进行比较。为了便于比较,目前酶活力单位已经标准化:①以底物(或

称基质)被催化转化的“物质的量”与反应时间之比表示,其SI单位为“摩(尔)/秒”(mol/s),常用法定单位则为mmol/s;②以底物的“浓度变化量”(Δc)与反应时间(t)之比表示,其SI单位即为“摩(尔)/(秒·米³)”[mol/(s·m³)],常用法定单位则为mol/(s·L)、μmol/(s·L)、mmol/(s·L);③少数情况下,以一定量的底物被完全催化转化或生成一定量的某种产物所需要的反应时间,以分(min)、秒(s)等为法定单位表示之;④当采用动力学方法测定酶活力时,也可采用在特定反应条件下,以一定的时间间隔(Δt,即反应时间间隔)内,特定波长下的吸光度变化值ΔA表示,据此即可求出该酶促反应的“反应速率”或计算因数,再根据标准品的酶活力,求出以上述方式表示的酶活力单位。

(1) 国际单位 酶活力的“国际单位”,又称“国际生物化学联合会单位”,是为了减少种类繁多的“习用单位”引起的混乱与误解,于1961年在第五届“国际生物化学会议”上建议采用的。“国际单位(IU)”及其导出单位IU/L、mIU/mL、IU/mL等至今仍在国内外广泛使用。但其既不属“国际单位制单位”;更不属于我国的“法定计量单位”;而属于20世纪60年代国际上曾经通用过一段相当长时间的“国际实用单位制单位”,在我国同样属于应逐步淘汰的“非许用单位”,对于蛋白酶来说,其与相应法定单位的换算关系为:

$$\begin{aligned} 1\text{IU} &= 1\text{U} = 0.01667\mu\text{mol/s} = 16.67\text{nmol/s} \\ 1\mu\text{mol/s} &= 60\text{IU} \\ 1\mu\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{L}) &= 60\text{IU/L} \end{aligned}$$

(2) 卡特 1961年,国际酶学委员会规定:在特定的条件下,1min内转化1μmol底物所需的酶量,或是转化底物中1μmol有关基团的酶量为1个国际单位(IU)。同时规定的特定条件为:反应必须在25℃,在具有最适底物浓度、最适缓冲液离子强度和pH的系统内进行。国际单位是一个统一的标准,但使用起来不如惯用法方便。1972年,国际酶学委员会推荐一个新的酶活力国际单位卡特(katal),符号为kat。卡特的定义是:在最适条件下1s能使1mol底物转化的酶量为1卡特(kat),以此类推有μkat、nkat、pkat。上述两种酶活力单位之间的换算关系为:

$$1\text{IU} = 1\mu\text{mol}/\text{min} = 1/60\mu\text{mol/s} = 1/60\mu\text{kat} = 16.67\text{nkat}$$

(3) 比活力 酶的比活力指每毫克的蛋白质中所含的某种酶的催化活力。比活力是用来度量酶纯度的指标,是生产和酶学研究中经常使用的基本数据。对于同一种酶来说,比活力越大,酶的纯度越高。利用比活力的大小可以用来比较酶制剂中单位质量蛋白质的催化能力,是表示酶的纯度高低的一个重要指标。

$$\text{比活力} = \frac{\text{酶活力单位(U)}}{\text{酶蛋白质质量(mg)}}$$

(4) 酶的转换数与催化周期 酶的转换数 K_{cat} 又称摩尔催化活性,指每个酶分子每分钟催化底物转化的分子数,即每摩尔酶每分钟催化底物转化为产物的物质的量(mol),是代表催化效率的一个指标。通常用每微摩尔酶的酶活力单位数表示,单位为/min。

$$K_{\text{cat}} = \frac{\text{底物转变物质的量(mol)}}{\text{酶物质的量(mol)} \times \text{时间(min)}} = \frac{\text{酶活力单位(U)}}{\text{酶物质的量}(\mu\text{mol})}$$

一般酶的转换数在 $10^3/\text{min}$ 左右,碳酸酐酶的转化数最高,达到 $3.6 \times 10^7/\text{min}$ 。转换数的倒数称为酶的催化周期。催化周期是指酶进行一次催化所需的时间,单位为毫秒(ms)或微秒(μs)。即:

$$T = 1/K_{\text{cat}}$$

1.4.2 酶活力测定的基本步骤

酶活力测定的方法多种多样,如化学测定法、光学测定法、气体测定法等。对酶活力的测