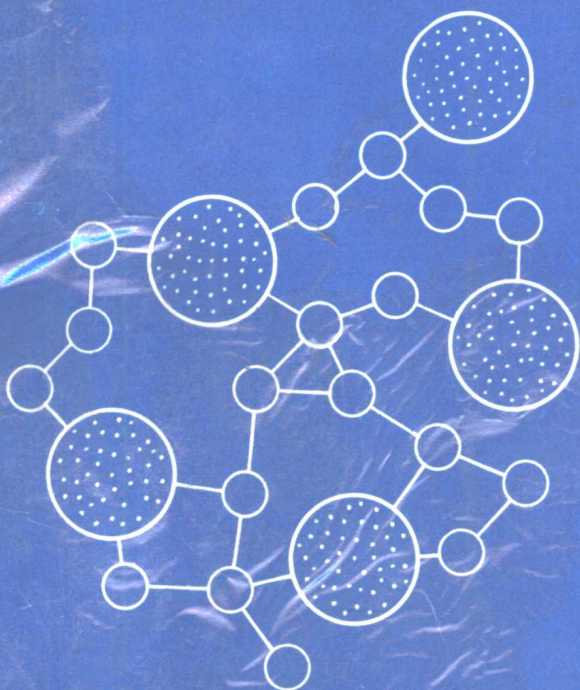


ENZYME TECHNOLOGY

# 酶 技 术

周晓云 编著



石油工业出版社

PETROLEUM INDUSTRY PRESS

# 酶 技 术

周晓云 编著

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书叙述了酶学原理、酶的化学修饰和酶抑制剂、固定化酶和固定化细胞、酶的工业生产、酶的纯化和精制、酶和发酵反应器、主要酶的制备和应用以及酶活力测定方法。

本书可作为高等学校生物工程、发酵工程、食品工程、生物化工等专业的教材，以及有关专业的科技人员和工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

酶技术/周晓云编著. —北京: 石油工业出版社, 1995. 5  
ISBN7-5021-1489-0

- I. 酶…
- II. 周…
- III. 酶—技术
- IV. TQ925

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

浙江工业大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168 毫米 32 开本 9 $\frac{1}{4}$ 印张 270 千字 印 1—2000

1995 年 5 月北京第 1 版 1995 年 5 月北京第 1 次印刷

定价: 18.00 元

# 前 言

酶技术(Enzyme Technology)又称酶工程(Enzyme Engineering),包括了酶的大规模生产、新酶的开发和利用、固定化酶和固定化细胞、设计适合于这些催化剂使用的反应器、酶分子改造及化学修饰、酶抑制剂及激活剂的开发及应用等。酶技术与发酵技术紧密相关,是发酵工业发展的产物,是酶学原理与化工技术相结合而形成的一门理论性很强的应用性技术。

酶是蛋白质催化剂,生物的各种生理现象几乎都与酶的作用分不开的,被誉为生命活动的“推动机”。没有酶的催化作用,任何生物工程技术都是不能实现的。

最近30年间,酶技术进展很快。酶制剂作为生物催化剂已在工业和医药等众多领域显示了非常重要的作用;酶和细胞的固定化技术是酶的应用和发展的重要里程碑,并带动了酶反应器的开发及酶的分子改造和化学修饰;酶生产中基因工程技术的应用,将为酶的大规模生产注入巨大的动力;最新的酶抑制剂的研究将为酶技术的广泛使用展示了辉煌的前景。

酶技术所涉及的面甚广,要对现代酶技术作全面论述是比较困难的。本书是在数年前本人编撰的《酶工程讲义》基础上,参考了国内外有关书刊而修改成的,希望能对从事酶的生产、科研和教学方面的科技人员有所借鉴。由于本人水平有限,在本书编写中难免有不足甚至错误之处,敬请读者批评指正。

周晓云

1994年6月于浙江工业大学

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
第一节 酶的研究发展史 .....	( 1 )
第二节 酶是生物催化剂 .....	( 4 )
第三节 酶学与基础理论的关系 .....	( 7 )
第四节 国内外酶制剂工业概况 .....	( 9 )
<b>第二章 酶学原理</b> .....	( 14 )
第一节 酶的结构与功能的关系 .....	( 14 )
第二节 酶的催化机制 .....	( 16 )
第三节 酶促反应的动力学 .....	( 20 )
第四节 酶的命名和分类 .....	( 34 )
<b>第三章 酶和细胞的固定化</b> .....	( 37 )
第一节 固定化技术 .....	( 37 )
第二节 固定化酶的性质 .....	( 65 )
第三节 固定化酶的应用 .....	( 66 )
第四节 固定化细胞的应用 .....	( 72 )
<b>第四章 酶的化学修饰和酶抑制剂</b> .....	( 77 )
第一节 酶的化学修饰和改造 .....	( 77 )
第二节 酶抑制剂 .....	( 82 )
<b>第五章 酶的工业生产</b> .....	( 88 )
第一节 菌种选育 .....	( 88 )
第二节 酶的生产方式 .....	( 94 )
第三节 培养基 .....	( 98 )
第四节 灭菌 .....	( 105 )
第五节 发酵过程的控制 .....	( 124 )

第六节	酶的工业提取 .....	(132)
<b>第六章</b>	<b>酶的纯化和精制 .....</b>	<b>(152)</b>
第一节	纯化方案设计 .....	(152)
第二节	纯化方法 .....	(154)
<b>第七章</b>	<b>酶与发酵反应器 .....</b>	<b>(161)</b>
第一节	引言 .....	(161)
第二节	发酵反应器 .....	(162)
第三节	酶反应器 .....	(171)
<b>第八章</b>	<b>主要酶的制备 .....</b>	<b>(180)</b>
第一节	$\alpha$ -淀粉酶 .....	(180)
第二节	$\beta$ -淀粉酶 .....	(192)
第三节	脱枝酶 .....	(196)
第四节	糖化酶 .....	(200)
第五节	环状糊精生成酶 .....	(206)
第六节	蛋白酶 .....	(208)
第七节	葡萄糖异构酶 .....	(221)
第八节	纤维素酶 .....	(224)
第九节	果胶酶 .....	(230)
第十节	脂肪酶 .....	(235)
第十一节	乳糖酶 .....	(242)
第十二节	葡萄糖氧化酶 .....	(251)
第十三节	与水果加工有关的酶 .....	(253)
第十四节	超氧化物歧化酶 .....	(257)
第十五节	多酚氧化酶 .....	(259)
<b>第九章</b>	<b>酶的应用 .....</b>	<b>(263)</b>
第一节	酶在食品工业中的应用 .....	(263)
第二节	酶在发酵工业中的应用 .....	(265)
第三节	酶在医药上的应用 .....	(267)
第四节	酶在纺织工业中的应用 .....	(271)
第五节	酶在日用化工和制革工业中的应用 .....	(272)

第六节 用作酶传感器 .....	( 273 )
<b>第十章 酶的测定 .....</b>	<b>( 277 )</b>
一、 $\alpha$ -淀粉酶活力测定 .....	( 277 )
二、糖化酶活力测定 .....	( 281 )
三、异淀粉酶活力测定 .....	( 282 )
四、 $\beta$ -淀粉酶活力测定 .....	( 283 )
五、蛋白酶活力测定 .....	( 284 )
六、脂肪酶活力测定 .....	( 287 )
七、纤维素酶活力测定 .....	( 291 )
八、果胶酶活力测定 .....	( 293 )
九、超氧化歧化酶活力测定 .....	( 295 )
十、乳糖酶活力测定 .....	( 297 )
<b>附录一 常用试剂配制 .....</b>	<b>( 298 )</b>
<b>附录二 常用缓冲液配制 .....</b>	<b>( 301 )</b>

# 第一章 绪 论

## 第一节 酶的研究发展史

### 一、酶的古代应用

最早利用酶造福于人类的产业是酿酒技术,从龙山遗址的考证,我国早在 4000 年以前就掌握了酿酒技术;夏禹时代,酒的酿制普遍流行;古希腊、古埃及都有制造麦酒和葡萄酒的历史记载;欧洲有葡萄酒是神制造的神话传说。这可以说酶很早就被人类利用。

除此之外,我们的祖先还不自觉地在许多方面利用酶的性能为人类服务,例如制酱,《齐民要术》这部古代科学名著详细地记载了麦酱制造中的原料配比以及酿制方法。还有用酶来治病的记载也不少。2500 年前古人懂得用酒曲来治疗肠胃病(即象现在的食母生来治疗肠胃病一样的道理);用鸡内金治疗消化不良;用动物的胃液来制造奶酪;用麦芽制饴糖;用胰脏软化皮革等。

凡此种种都说明,虽然我们祖先并不知道酶是何物,也无法了解它的性质,但根据生活经验的积累,都可以把它利用到相当完善的程度。这种凭借经验的反复操作经历了几千年的漫长历程,随着生产的发展、科学知识的日积月累,人们在有限的条件下,开始了对酶的研究,新的发现和不断的争论带来了酶学的研究中一个接一个的突破。

### 二、酶学研究的真正开始

(1)最早的酶学实验。1783 年,意大利科学家 Spallanzani 在实验中观察到,鸟的胃液能使肉类分解消化。从今天看来,这恐怕要算是最早的酶学实验。

(2)酶的最早发现者。1810 年,药物学家 Planche 在植物的根



中发现了一种物质,能使创木脂氧化变蓝,并分离出了这种耐热且水溶性的物质。虽然他未说明此物为酶,但后来有人还是把他看作是酶的最早发现者。

(3)证实酶有水解作用。与 Planché 几乎同时, Kirchhoff 在 1814 年搞清了水解现象。他发现淀粉经稀酸加热水解为葡萄糖,而某些谷物种子在发酵时也能生成还原糖。若把种子发酵时的水提取物加到泡在水里的谷物中,也能发生相同的水解反应,很显然,活的谷物种子的水解能力取决于包含在其中的水溶性物质,这种水溶性物质脱离了生物体后仍能发挥作用。

(4)“非生物酵素”和“生物酵素”。在以上研究的基础上, Mitscherlich 在 1826 年提出了下面的概念:活的种子或麦芽称之为生物酵素,谷物种子的提取液中的可溶性物质称之为非生物酵素。

酵素作为酶的最早名称也是由此开始,而有些国家如日本、德国,一直沿用至今。

(5)最早的酶制剂。1833 年, Payen 和 Person 用酒精处理麦芽提取液,分离出了一种能溶于水和稀酒精,不溶于浓酒精,对热不稳定的白色无定形粉末,取名为 diastase(淀粉酶),它能使淀粉转化为糖,不久用于棉布退浆。

diastase 来源于希腊文“分离”一词,很长一段时期作为酶的术语。1878 年, Kühn 才给酶起了一个统一名词,叫 Enzyme。

1898 年, Duclaux 提出引用 diastase 一词的最后三个字母“-ase”作为酶命名的词根。

例如 oxide(氧化物)→oxidase(氧化酶)

pactin(果胶)→pactinase(果胶酶)

(6)发酵机制的争论。科学争论的结果往往也会促进科学的突破,19 世纪中叶发生了德国农业化学家 Liebig 和法国微生物学家 Pasteur 之间围绕着发酵机制的争论,持续了数十年。前者强调发酵是纯化学反应,后者则坚持发酵是活酵母参与的结果。

艰苦的论战一直持续到 Pasteur 去世后的第二年,即 1897

年,才由 Büchner 兄弟给打上了终止符。他们两人用石英砂磨碎酵母细胞,并制备了不含酵母细胞的抽提液,用它能使蔗糖发酵,从而阐明了发酵是酶的作用的化学本质,他们的成功为 20 世纪酶学和酶工程学的发展揭开了序幕。Büchner 获得了 1911 年诺贝尔化学奖。

(7)世界上第一个商品酶制剂产品。1894 年高峰让吉用米曲霉固体培养法生产“他卡”淀粉酶,用作消化剂。

(8)锁钥学说。1894 年 E. Fisher 提出了酶与底物作用的锁钥学说,用以解释酶的作用的专一性。这个学说认为:酶与底物分子或底物分子的一部分之间,在结构上有严格的互补关系。当底物契合到酶蛋白的活性中心时,很象一把钥匙插入一把锁中。

(9)中间络合物学说。1903 年 Henri 在研究蔗糖酶水解蔗糖的反应中发现酶与底物之间存在某种关系,并提出酶与底物的作用是通过酶与底物生成络合物而进行的。1913 年 Michaelis 和 Menten 根据中间络合物学说,导出了著名的 Michaelis-Menten 方程,简称米氏方程。1925 年 Briggs 和 Handane 对米氏方程作了一项重要修正,提出了稳态学说。

上述的研究为酶学研究奠定了理论基础。

(10)酶的本质是蛋白质。1926 年 Sumer 从刀豆中提取脲酶结晶获得成功,证明了酶本质是蛋白质,为酶化学奠定了基础。1956 年以来先后阐明了十多种酶的一级结构和若干酶的高级结构,搞清了酶的功能。

(11)第一个细菌  $\alpha$ -淀粉酶。1917 年法国的 Biodin 和 Effront 以枯草杆菌生产细菌淀粉酶,作为纺织工业中的退浆剂。

(12)深层液体通风培养酶制剂。40 年代青霉素工业兴起,为酶制剂工业发展提供了条件,日本首先用深层液体发酵法生产  $\alpha$ -淀粉酶,这一成功开创了酶制剂工业化生产的新时代,至此,酶制剂生产形成了一个工业部门。

(13)“固定化酶”和“固定化酶反应器”。1969 年日本的千畑一郎博士经过近 10 年努力,在世界上第一个把固定化酶应用于工业

生产,他的成功开辟了固定化酶应用的新时代。在此基础上,人们又研制了各种固定化酶反应器。固定化酶的工业应用和酶反应器的出现是酶工程发展的新标志,在这二十多年间,固定化技术已远远超出了酶的范围,固定化微生物、固定化植物细胞、固定化动物细胞都相继出现,为工、农、医的发展提供了新方法和新工具。

## 第二节 酶是生物催化剂

长期的生产实践和大量的科学研究,人们不仅证实了酶的存在,也认识了它是生物催化剂的本质。

### 一、酶是一种特殊的催化剂

什么是催化剂?简单地说,催化剂就是能加速化学反应的一类物质。唯物辩证法认为外因是变化的条件,内因是变化的依据。任何一个化学反应都具有方向、程度和速度三个问题,化学反应的方向和程度问题是由反应的内在性质决定的;而反应进行的速度问题,则除了内在因素外,还取决于反应的外在条件。催化剂对于化学反应来说,就是能够加速反应进行,但不能改变反应的性质即方向和程度(反应平衡点),而本质在反应后也不发生变化的外在因素。酶是一种催化剂,但是酶与其他的无机或有机催化剂相比,具有下述特点。

(1)催化效率高。因为酶催化时所需活化能很低,催化效率远比无机催化剂高。例如,1分子过氧化氢酶在1分钟内,可催化500万个分子的过氧化氢分解为水和氧;1g  $\alpha$ -淀粉酶结晶在温度65℃,15分钟使2t的淀粉转化为糊精。酶的催化效率是其他类型催化剂的 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍。

(2)高度专一性。一般来说一种酶只能作用于一种或一类物质。酶的高度作用专一性就象一把钥匙只能开一把锁一样。例如蛋白酶只能催化蛋白质水解,脂肪酶只能催化脂肪。还有某些酶具有立体构型专一性,即当酶作用的底物具有立体异构体时,酶能够

识别,并选择性地催化其中之一进行反应。例如 L-谷氨酸脱氢酶只能作用 L-谷氨酸,而不能作用其对映体 D-谷氨酸。由于酶的高度专一性,因此我们可以从复杂的原料中加工某一成分,以获得所需的产品,亦可以从某些物质中去除不需要的杂质而不影响其他成分。

(3)温和的作用条件。酶可在常温、常压和温和的酸碱度条件下进行催化反应,用酸水解淀粉生产葡萄糖,需  $2.5\sim 3\text{ kg/cm}^2$  压力和  $140\sim 150^\circ\text{C}$  及耐酸设备,而用酶水解淀粉,用  $65^\circ\text{C}$ ,一般设备即可,这为简化设备、降低成本和改善劳动强度创造了条件。

(4)容易控制酶的反应。酶对反应条件极为敏感,可以简单地用调节 pH、温度或添加抑制剂等方法来控制酶反应的进行。

(5)酶的来源广泛。酶是由生物体产生的,而生物广泛分布于整个自然界,从宇宙空间到地层深处,从高山到海洋,几乎到处都存在着生物。有生物,就存在着酶源。但是从利用的角度来说,作为酶的资源必须具备一定的条件,例如取材要容易,酶的含量要丰富,酶的提取要方便等。现在有实用价值的酶一般来自动物、植物和微生物。但现在用的酶大多来自于微生物产生的酶,其原因是:微生物种类繁多,全世界已鉴定的微生物约有 20 万种,再加上未鉴定的不知名者,更是不计其数,用我们现有的知识和技术,从这浩瀚的微生物海洋中获得产某一特定酶的微生物菌还不是太困难,而且改变微生物菌种的性状比动植物容易,这就为我们进一步提高微生物菌种的产酶能力提供了基础;微生物生长周期短,能在短时间内生产大量的酶,众所周知,动物生长的时间一般以年为单位,植物生长的时间一般以季或月为单位,相比之下,微生物常以小时或天来计算它的生长时间,我们可以在一、二天内培养出一吨淀粉液化芽孢杆菌培养液,它所产生的  $\alpha$ -淀粉酶的量,可相当于半年时间饲养的几千头猪的胰脏中所含的  $\alpha$ -淀粉酶的量,从这一简单的计算中,我们可以领略到微生物作为酶源的可取之处;还有,用微生物来产酶,原材料便宜,工艺过程管理容易,有系列化或标准化的设备,产量和质量便于人为控制等。

## 二、酶在有机体内的重要性

酶与生命活动密切相关,酶在生物体机体内大致地说表现四种功能:

(1)执行具体的生理活动。例如生物膜上的 Na-K-ATP 酶担负离子主动运转;神经梢上的乙酰胆碱脂酶促成神经冲动的传导;碳酸酐酶维持血液的正常酸碱平衡等。

(2)参与外来物质的转化、解毒等过程,起保卫作用。如二酚氧化酶,通过它们的作用可以解除酚类对生物的入侵。

(3)协同激素发挥效应。

(4)催化代谢反应。在机体内已经建立的各种各样的代谢途径,形成的各种代谢体系,都是酶催化进行的,其中最基本的有两种代谢系统,即生命物质的复制系统(主要是核酸与蛋白质的合成)和能量的形成转化系统(主要是 ATP 的合成)。酶和生命活动的这种密切关系是以酶的催化特点,即酶的高催化效率和高度的作用专一性为基础的。

同样,如果代谢系统中某一环节上酶出现了异常,发生了破坏或缺失,会造成机体病变。上述两种基本代谢系统为一切生物所必需,所以不论动物、植物以及大多数微生物都具有与此有关的酶、酶系统和辅酶。但是另一方面,植物和微生物又有它们各自特殊的代谢产物,如生物碱、抗生素等,因此它们还有各自相应的特殊酶谱,不仅如此,即使动物之间酶的组成和分布也有明显的种属差异。就是在同一细胞内,它们的组成和分布也是不均匀的,这和亚细胞器的特征性能有密切的关系。

如果说酶的催化、酶系统的特异组成和分布保证了生命活动的正常进行,那么生物在长期的进化过程中,为适应各种生理机能的需要,为适应外界条件千变万化,还形成了从酶的合成到酶的结构和活性各种水平的调节机制。因此,我们说酶是生物催化剂,这不仅是高度专一性的特殊催化剂,而且它是生物机体所产生的,在机体内是具有特殊的重要性,酶和生命活动密切相关,没有酶就没有生命。

### 三、酶的化学本质蛋白质

酶的化学本质是蛋白质。因为：(1)酶是高分子胶体物质，一般不能通过半透膜；(2)酶是两性电解质，溶于水，在等电点易沉淀，酶活力-pH曲线和两性离子的解离曲线相似，酶在电场中能象其他蛋白质一样泳动；(3)导致蛋白质变性的因素，如紫外线、热、表面活性剂、重金属、蛋白质沉淀剂等，都能使酶失效；(4)酶能被蛋白酶水解而丧失活性。此外，最直接的证据是对所有已经高度纯化和结晶的酶进行一级结构分析，结果表明酶是蛋白质。

酶与一般蛋白质的差别是：酶是具有特殊催化功能的蛋白质。同样，酶和其他蛋白质一样，主要由氨基酸组成，具有一、二、三和四级结构。另外酶与其他蛋白质一样，根据它的组成成分可分为单纯蛋白质和结合蛋白质两类，有些酶的组成成分只有蛋白质，其活性取决于它的蛋白质结构，这类酶属于单纯蛋白质；另一些酶的组成成分除有蛋白质外，还有一些小分子即辅助因子，二者结合起来才具有活性，这类酶属于结合蛋白质。

根据酶分子的特点又可分为单体酶、寡聚酶和多酶体系。单体酶只有一条多肽链，属于这类酶很少，一般都是蛋白质水解酶，分子量大约为13000~35000。寡聚酶是由二个以上，甚至几十个亚基组成的，其分子量从35000至几百万，这类酶更为普遍，如乳酸脱氢酶等。多酶体系是由几种酶彼此嵌合形成的复合体，它在细胞代谢过程的某一连续反应链中起作用，分子量一般高达几百万以上。

## 第三节 酶学与基础理论的关系

### 一、酶学与现代化学的关系

现代化学已经建立了一整套的化学反应理论，但是现在的化学反应大都是在高温高压下进行的，同时还往往伴随着其他副反应。这些化学反应是否可在常温常压下进行，而且没有副产物产

生? 要解决这个问题只能通过生物催化剂——酶。以工业合成氨为例,它的合成条件是:500℃高温,200~300个大气压;而固氮菌却能在常温常压下每年将1亿吨左右的氮从空气中固定下来。这里的关键是:生物固氮是在固氮酶催化下进行的,显然若能搞清楚它的催化机制,对化学工业、对催化理论都会有重大意义。所谓酶的作用原理实际上包括两个方面:催化机制和调节机制。调节机制即使在现代化学中还未深入研究,因此对它的阐明必将能进一步充实现代化学。当然,酶作用原理的研究必多以蛋白质化学、物质结构理论、有机反应理论为基础,并依赖于有机化学反应的模型实验。

从结构化学和物理化学的角度来调整洞察酶催化历程的本质是极其重要的。近几十年来对酶的反应动力学、化学修饰……等研究搞清楚了许多酶的结构,但是,还有许多问题有赖于现代的化学来解决。

## 二、酶学与现代物理的关系

研究方法和实验技术的改革和创造将有力地推动酶学的发展,最近几十年来许多新技术的采用,如超高速离心分离法,X-光衍射技术、核磁共振波谱法、电子自旋共振波谱法、质谱法、红外光波法、Raman光谱法、放射性同位素技术、电子显微镜、激光、计算机等等的应用,使酶学研究进入了一个崭新的阶段。而这些新技术都同近代物理的理论和技术密切相关的。这些近代物理技术推动了整个酶学向前发展,亦将是今后酶学研究和发展的有力工具,同时还期待着新的近代物理技术应用到酶学研究上来。

## 三、酶学与近代生物的关系

上面我们已经提到酶与生命现象的密切关系。在活细胞内进行错综复杂的化学变化(它们是生命的基础)几乎无一不与酶的催化有关,因此没有酶就不可能有生命。为了维持生命机体必需的最基本条件是要具有一种能量转移的机制,机体内很多生物合成反应都需要能量参加,而用于联结产生能量与能量的利用过程,均通过一系列酶来完成的,但迄今尚未彻底阐明。

酶与生命之间的联系是如此的紧密,以致于生命起源也与酶的问题紧密相关的,而生命起源又是近代生物中最为重要的核心问题,而生命起源的问题,实质上也就是酶的起源问题。酶在目前只能由活的机体在高度复杂的系统中来形成,而这些酶的形成必需下列过程:产生合成酶蛋白所需氨基酸,构成参与蛋白质合成作用的核酸的各种组分,以及通过有机分子的分解或合成作用以供应反应所需的能量。在预先有各种酶存在的条件下,其他酶的合成是可以理解的,但问题的焦点在于:如果酶只能由酶产生,那么原始的一些酶又是怎样形成的?这一难题又同近代生物学联系在一起仍未获得解释。

各种生物机体不论动物、植物和微生物都具有惊人的生化相似性,不仅活细胞都由同一类型的物质所构成,都具有相同而复杂的辅助因子参加,而且酶本身大多数也是相同的(当然也有不同的种属所特有的酶),另外至今还未在生物界中发现利用 L-型葡萄糖和 D-型氨基酸的酶,这当然是酶具有严格立体专一性的反映。在生物中只发现一种不对称的类型,这充分说明所有现存的活的机体具有共同的祖先或者共同的起源。假使生命不是起源于一个独特的机会,那么可设想在有些情况下会产生一种不对称的类型,而在另一些情况下则又会形成另一种不对称型,这样就很少有可能形成机体。有关酶的起源问题同生命的起源问题密切相关,而这些问题又是近代生物学需要解决的最复杂的难题。

#### 第四节 国内外酶制剂工业概况

酶制剂工业的兴起,可以追溯到 19 世纪高峰让吉开设的生产曲霉淀粉酶工厂,至今已有一百多年历史。虽然自然界已经发现的酶已达 2500 种,申请专利的酶制剂也有 100 多种,但其中工业应用有经济价值的只有 60 种,而工业化生产的酶仅 20 种左右,占已知酶比例约 0.8%。



就世界范围而言,在酶制剂总产量中,55%是水解酶,主要用于焙烤食品、酿酒、淀粉加工、酒精和纺织等工业部门;35%是蛋白酶,主要用于洗涤剂、制革和乳品工业;还有10%是药用酶、试剂酶和工具酶。表1-1反映了1985年世界酶制剂市场销售情况。

表 1-1 1985 年世界酶制剂市场销售情况

酶	用途	金额 (亿美元)	百分 数	酶	用途	金额 (亿美元)	百分 数
细菌蛋白酶	洗涤剂	0.14	35	凝乳酶	干酪生产	0.36	8.5
糖化酶	淀粉加工、 葡萄糖	0.52	13	真菌淀粉酶	面包、高麦 芽糖浆	0.12	3
葡萄糖异构酶	果葡糖浆	0.48	12	其他酶		0.28	7
细菌淀粉酶	啤酒、淀粉 加工、葡萄 糖	0.4	10	总计		4	100
果胶酶	果汁、酿造	0.36	8.5				

在酶制剂工业中,以丹麦 NOVO 公司、荷兰 Gist Brocades 和美国 Miles 公司的规模为最大,按 1988 年统计报道,上述三家公司分别占世界市场的 40%、20% 和 10%。此外,丹麦 Hansen, 法国 Sanofi, 芬兰糖公司各占 5%。中国及前苏联的产品未进入国际市场。根据我国 1988 年统计材料,粗酶产量已达 6 万多吨,是酶制剂生产的大国之一。

我国的酶制剂工业是从 1965 年首建无锡酶制剂厂开始的。到 80 年代,特别是 1984 年后发展迅猛,有近 50 多家酶制剂工厂,目前生产规模较大的有无锡、上海、湖北钟祥、浙江德清以及津市等酶制剂厂。据报道,酶制剂产量在 1980 年为 0.89 万吨,1985 年 2.2 万吨,五年增长 147%。1992 年总产量达 10.44 万吨,无锡厂产量是 1.6 万吨,有 13 个工厂产量在 3000~7000 吨规模,其他厂在 3000 吨以下。另外合资企业或外资企业逐渐增加。

我国的酶制剂主要产品是糖化酶,产量约占 70%,其次是蛋白酶,约占 16%, $\alpha$ -淀粉酶为 13%,其他还有葡萄糖异构酶、果胶