

酶 工程基础 与酶应用实例

钱铭缙 编著

科学技术出版社



内 容 简 介

本书对酶及其生产和应用作了较系统的阐述。内容包括酶学基础理论，酶制剂的生产、使用和测定的技术，各种酶制剂产品及其在食品、发酵、酿造、纺织、化工、医药等工业部门和农业、医疗、化学分析方面的应用，应用的实例，酶的固定化及酶工程等。

本书内容丰富，技术要点明确，举例密切结合生产科研实践，可供从事酶工艺和应用酶制剂行业的生产、科研、管理人员及有关专业学校的师生参考。

酶工程基础与酶应用实例

钱铭镛 编著

出版发行：江苏科学技术出版社
经 销：江苏省新华书店
印 刷：江苏涟水县印刷厂

开本787×1092毫米 1/32 印张 10.125 字数220,000

1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数1—3,000册

ISBN 7—5345—0814—2

Q·4

定价：3.50元

前 言

酶是一类效能高、特异性强的特殊的有机催化剂。酶制剂的应用范围十分广泛，遍及工农医许多部门。实践证明，在简化工艺条件、提高产品的产量和质量、减轻劳动强度、节省设备投资、降低生产成本和能源消耗、减少三废污染等方面，酶制剂可以发挥巨大的作用。作为生物工程四大支柱之一的酶工程，正在大力地发展。

但是，目前我国的酶制剂工业还是新兴工业，与世界先进水平相比，无论生产工艺还是生产设备都存在较大的差距，尤其是固定化酶的生产和应用差距更大。远远不能适应社会主义现代化建设的需要。

为了让酶更好地为社会主义现代化建设服务，编者参考了《工业酶学——酶在工业上的应用》(《Industrial Enzymology The Application of Enzymes in Industry》, Macmillan Publishers Ltd/The Mature Press, 1983年初版, x+582页, Tony Godfrey and Jon Reichelt编), 收集了国内外酶制剂生产和应用的材料, 并根据数十年从事发酵生产和科研的体会, 编写了本书, 但愿通过这方面交流, 对有关行业的发展, 多少起些作用。

全书共三篇。第一篇是酶学基础, 第二篇是酶的生产 and 利用技术, 第三篇是酶制剂的应用及其实例。书中简述了酶学理论, 着重介绍了国内主要的实用酶制剂的特性, 酶制剂的生产 and 应用的技术要点, 酶制剂在各个领域的应用及其实例, 酶的固定化和酶工程, 并对应用实例择要列出了生产流

程、工艺技术和有关原理。

本书可供从事酶工艺和应用酶制剂行业的生产、科研、管理人员及有关专业学校的师生参考。书中关于菌种的选育及退化防治、生产控制、染菌的防止等内容也可供从事其它发酵生产的人员参考。

本书编写过程中许多同行给予了热情的支持，洪庆慈同志认真审阅了全稿并提出了修改意见，在此表示深切的谢意。

由于编者水平有限，不妥之处，敬请读者予以批评指正。

编 者

目 录

第一篇 酶学基础

第一章 概述	I
第一节 酶的概念由来	1
第二节 酶的分类和命名	4
一、酶的分类	4
二、酶的命名	7
第三节 酶的化学本质	8
一、酶的蛋白质性质	8
二、酶的组成和结构	12
第二章 酶的催化作用	18
第一节 高效的催化作用	18
第二节 特异的催化作用	20
第三节 其它的催化特点	21
第四节 影响酶促反应的因素	22
一、温度的影响	23
二、酸碱度的影响	25
三、底物浓度和酶浓度的影响	26
四、其它因素的影响	28

第二篇 酶的生产 and 利用技术

第一章 酶的生产技术	35
第一节 酶的生产过程和原理	35
一、酶的生产过程	35
二、酶的发酵生产原理	42
第二节 酶制剂产品的剂型和质量要求	46
一、酶制剂产品的剂型	46

二、酶制剂的质量要求.....	48
第三节 酶的发酵生产控制.....	51
一、优良菌种的选育.....	51
二、菌种退化的原因和防治措施.....	57
三、微生物产酶条件的控制.....	61
四、发酵生产染菌的原因和防止措施.....	68
五、酶的工业提取收率的控制.....	76
第四节 酶的固定化.....	83
一、酶固定化的方法.....	83
二、固定化酶的性质.....	89
第二章 主要的实用酶制剂的性质.....	92
第一节 淀粉酶.....	92
一、 α -淀粉酶.....	93
二、 β -淀粉酶.....	94
三、葡萄糖淀粉酶.....	95
四、异淀粉酶.....	96
五、环状糊精生成酶.....	97
第二节 蛋白酶.....	97
一、中性蛋白酶.....	99
二、碱性蛋白酶.....	101
三、酸性蛋白酶.....	102
第三节 脂肪酶和果胶酶.....	102
一、脂肪酶.....	102
二、果胶酶.....	103
第四节 其它微生物酶制剂.....	105
一、葡萄糖异构酶.....	105
二、葡萄糖氧化酶.....	106
三、纤维素酶.....	107
四、5,-磷酸二酯酶.....	108
五、酰化氨基酸水解酶.....	109
六、青霉素酰化酶.....	109

第三章 酶の利用技术	111
第一节 酶利用技术的发展	111
第二节 酶反应器	118
一、酶反应器的种类	119
二、酶反应器的选择	121
第三节 使用酶制剂的注意事项	122
第四节 测定酶活力的注意事项	128

第三篇 酶制剂的应用及其实例

第一章 酶制剂在食品工业上的应用	133
第一节 淀粉加工	133
一、葡萄糖生产	133
二、异构糖生产	139
三、环状糊精生产	141
四、其它	143
第二节 水果加工	144
一、果汁澄清	144
二、桔子脱囊衣	148
三、其它	149
第三节 牛乳加工	151
一、黄油增香	151
二、其它	154
第四节 鸡蛋加工	155
一、全蛋粉和干蛋白脱糖	155
二、其它	159
第五节 米麦加工	159
一、面包生产	159
二、面筋生产	162
三、格瓦斯生产	163
四、饴糖生产	165
五、其它	170

第六节 大豆加工	171
一、豆浆脱腥	171
二、其它	174
第七节 其它食品加工	174
一、蔬菜和茶叶加工	174
二、水产加工	175
三、肉类加工	176
四、油脂加工	177
五、糖类加工	177
六、食品保藏	179
第二章 酶制剂在发酵工业上的应用	181
第一节 酿造酒生产	181
一、啤酒生产	181
二、黄酒生产	187
三、葡萄酒生产	189
第二节 蒸馏酒和酒精生产	190
一、液态法白酒生产	190
二、酒精生产	193
三、麸曲白酒生产	195
第三节 味精生产	197
第四节 其它发酵产品生产	200
第三章 酶制剂在酿造工业上的应用	203
第一节 酱油酿造	203
第二节 酱酿造	207
一、豆酱酿造	207
二、面酱酿造	209
第三节 食醋及腐乳酿造	211
一、食醋酿造	211
二、腐乳酿造	213
第四章 酶制剂在纺织工业上的应用	214
第一节 织物退浆	214

一、布退浆.....	214
二、毛巾退浆.....	217
三、丝绸印花后退浆.....	218
第二节 丝绸精炼.....	219
第三节 其它纺织品生产.....	221
一、毛纺原料洗净.....	221
二、羊毛低温染色.....	221
三、绢纺脱脂.....	222
四、原棉降粘和化学浆粕处理.....	223
第五章 酶制剂在化学工业上的应用.....	224
第一节 日用化工产品生产.....	242
一、加酶洗涤剂生产.....	224
二、加酶牙膏和漱口水生产.....	227
三、加酶肥皂生产.....	228
四、其它.....	228
第二节 生化工业产品生产.....	229
一、明胶生产.....	229
二、豚和豚生产.....	231
三、氨基酸生产.....	232
四、核苷酸生产.....	235
五、其它.....	237
第三节 其它化工产品生产.....	238
一、废胶片回收.....	238
二、有机酸生产.....	239
三、油脂加工.....	239
第六章 酶制剂在制药工业上的应用.....	240
第一节 制组织蛋白质水解物.....	240
一、制水解蛋白.....	240
二、其它.....	241
第二节 制氨基酸类药物.....	241
一、制L-天冬氨酸.....	241

二、其它.....	243
第三节 制生理活性物质类药物.....	244
一、制L-多巴.....	244
二、制抗生素.....	245
第四节 制其它药物.....	245
第七章 酶制剂在制革和其它工业上的应用.....	247
第一节 制革和制毛皮.....	247
一、制革.....	247
二、制毛皮.....	251
第二节 其它工业生产.....	253
第八章 酶制剂在农业上的应用.....	259
第一节 家畜饲养.....	259
第二节 家禽饲养.....	258
第三节 其它农业生产.....	259
一、饲料青贮.....	259
二、鱼卵脱膜.....	260
三、蜜蜂饲喂.....	261
第九章 酶制剂在医疗方面的应用.....	262
第一节 酶疗法.....	262
第二节 临床酶学诊断.....	267
第十章 酶制剂在化学分析上的应用.....	272
第一节 酶法分析.....	272
第二节 酶法分析的注意事项.....	281
第十一章 固定化酶的应用.....	284
第一节 固定化酶在工业上的应用.....	284
一、制取5'-核苷酸.....	289
二、制取L-色氨酸.....	287
三、制取异构糖.....	290
四、制取6-APA.....	291
五、其它.....	292

第二节	固定化酶在医疗方面的应用	294
第三节	固定化酶在化学分析方面的应用	296
第四节	固定化酶在其它方面的应用	299
参考资料	303

第一篇 酶学基础

第一章 概 述

第一节 酶的概念由来

在我们生活的自然界里，无论天空、陆地，或者江河湖海，到处都有生物在活动着。即使在零下几十度的南北两极，或者几乎测不出水分的沙漠，也有生物在活动。它们种类繁多，千姿百态，约有150万种。其中动物有110多万种，植物有30多万种，微生物有10多万种。它们积极地与外界进行物质交换，不断地在自我更新。一方面向外界摄取营养物质，并把这些物质改造成自身的物质；另一方面同时分解自身的物质，从中获得活动的能量，并且还向外界排出废物及一些其它物质。这种合成和分解的物质转化活动，就是生物体的新陈代谢活动。通过这一活动，生物体不断地生长、繁殖，并且一代一代地遗传下去。这种新陈代谢活动一旦停止，生命也就随之结束。由此可见，生命的基本特征就是不断地进行新陈代谢活动。

自古以来，人们对生物体的生命现象就不断地进行观察，尤其到了近代，逐渐地研究积累了丰富的科学知识，已了解到生命活动的新陈代谢过程是由许许多多化学反应组成的，这些反应绝大多数与无机的化学反应不同，它们并不需要高温、高压和强烈的反应条件，而在常温和接近中性的酸碱度条件下就能高效地进行。那末，生物体又是如何实现这些反应的？对这本质问题的研究，是从19世纪初期才开始的。大量研究证明，在生物体的新陈代谢过程中，有特殊的物质在起着奥妙的作用。例如：1814年克尔希霍甫（K. C. Куцхгоф）指出谷类种子含有糖化淀粉的物质；1830年罗必克（Robiquet）发现苦杏仁的抽提物含有水解苦杏仁素的物质；1833年派恩（Payen）和白尔索（Persoz）第一次用乙醇从大麦芽提取到糖化淀粉的物质；1836年史万（Schwann）从胃中提取到了水解蛋白质的物质。最后，研究集中到酵母菌体内引起酒发酵的物质上。就在19世纪的后半叶，围绕酿酒的发酵现象，发生了一场科学史上著名的论战。当时参加论战的学者分成两大学派：一派以微生物学家巴斯德（Pasteur）为首；另一派以化学家李比希（Liebig）为代表。

以巴斯德为首的一些学者认为，酒的发酵和活的细胞有关，是由活的酵母菌引起的，没有酵母菌的活动，仅有某种物质是不会发生这种现象的。他们从“生机论”的观点出发，肯定发酵作用只与生命活动有关，是属于生物的作用。

李比希、柏齐里乌斯（Berzelius）、韦烈（Wöhler）等一些化学家则从化学原理出发，认为发酵是化学物质的作用，任何生物学过程归根到底本质上都是化学的，糖变酒是酵母菌活动过程中某种物质催化的化学变化。其中瑞

典化学家柏齐里乌斯首次把酶称为“催化剂”。他们指出，那种只认为生命活动才引起发酵的“生机论”是完全错误的。

这两派的争论在当时曾持续相当长的时间。1871年马那西娜（Манассейна）用砂将酵母菌磨碎，再将磨碎的酵母菌细胞汁液试验，结果发现这种碎菌体的汁液也能分解糖，产生泡沫，放出二氧化碳，于是首先提出了“无细胞发酵”。1897年布合乃尔（Buchner）兄弟又成功地用不含酵母菌体的无细胞抽提液实现了酒发酵。这些都说明糖变酒并不是非要有活的酵母菌不可。这种现象是菌体产生的某种物质引起的。但是，它和生物体并非完全无关，因为引起这一变化的物质是生物体在生命活动过程中产生的。这种能引发化学反应的物质，后来人们就称它为“酶”。由于酶作用的发现，这场激烈的争论才告结束。

1898年杜克洛斯（Duclaux）首先提出，在作用物的名称后加一个酶字，即是该酶的名称，为酶的系统命名打下了基础。

在19世纪后半叶还有一些重要发现：1860年柏德罗（Berthelot）从酵母菌分离出了蔗糖酶；1862年达尼列夫斯基（Данилэвский）首先用吸附法分离了胰蛋白酶和淀粉酶；1894年斐歇尔（Fischer）首先提出了酶的特异性，以及酶和作用物之间紧密的空间关系概念；1897年白尔川（Bertrand）注意到许多酶的作用需有低分子的辅酶参加；1898年克罗夫·黑尔（Croft-Hill）第一次指出酶的合成作用。此外，许恩拜（Schönbein）、郝培赛勒（Hoppe-Seyler）、白尔川等指出生理氧化过程中的酶，巴甫洛夫（Павлов）指出消化过程中的酶，为酶的生物学研究开

辟了道路。

由此可见，19世纪已基本奠定了酶学的基础。随后，无论新酶的发现、酶作用性质的研究、酶的研究方法和实验技术的改进，都有重要的进展。1926年萨木耳（Sumner）用蛋白质沉淀法从刀豆粉中第一次制得了酶的结晶品——脲酶结晶。后来诺兹洛勃（Northrop）证明所有已分离提纯的酶都是蛋白质，于是，酶的蛋白质本质也有了结论。但是，酶与其它蛋白质不同点是具有异乎寻常的催化能力。因此酶的概念被定为，由活细胞产生的（除个别酶已人工合成）具有催化功能的一类蛋白质。由于酶来源于生物体的活细胞，因此酶又常被称为生物催化剂。

第二节 酶的分类和命名

一、酶的分类

酶的种类很多，现在已经鉴定的有2000种以上。其分类有多种方法。

根据酶所催化的化学反应，可分为氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂合酶、异构酶和合成酶（连接酶）。

根据酶的生理功能，可分为消化酶类（如胃酶、胰酶）、呼吸酶类（如氧化酶、脱氢酶）等等。

根据酶在代谢调节中的作用，可分为静态酶、潜在酶和调节酶。静态酶是细胞内普通的酶；潜在酶指在一定条件下能表现活力的酶，如胰蛋白酶原、非活性型的磷酸化酶以及细菌内的与天然抑制剂结合的核糖核酸酶等；调节酶是一类与代谢调节有关的酶。在调节酶类中，按作用情况又可分成

三类：（1）变构酶，是一类处于代谢途径关键位置上的具有变构效应的酶，如己糖激酶；（2）同工酶，是具有不同的蛋白质组成，而生物功能相同的酶，如乳酸脱氢酶有五种形式；（3）多功能酶，是催化两种或多种反应的酶，如胰蛋白酶能分别催化肽键、酯键、酰胺键等水解。

根据酶的来源，可分为动物酶、植物酶和微生物酶。动物酶是动物体产生的酶，如唾液淀粉酶；植物酶是植物体产生的酶，如木瓜蛋白酶；微生物酶是微生物产生的酶。微生物酶中又分细菌酶、霉菌酶、酵母菌酶、放线菌酶等类，或分存在于菌体细胞内的胞内酶类和分泌到菌体细胞外的胞外酶类。

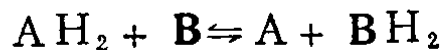
根据酶的化学结构，可分为单成分酶和双成分酶。单成分酶是单纯蛋白质结构的一类酶，如溶菌酶和催化水解反应的酶。双成分酶是蛋白质上结合有非蛋白质部分的一类酶。这一非蛋白质部分通常是比蛋白质远为简单的有机化合物，这种化合物称为辅助因子。例如：辅酶（NAD、NADP等）、辅基（与酶蛋白紧密结合，不易透析除去的有机物，如FAD）、金属离子激活剂（ K^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mo^{2+} 等）。带有辅助因子的酶，如含锌离子的碳酸酐酶、含生物素的羧化酶。

根据酶的产生方式，可分成诱导酶和组成酶。诱导酶是由作用物诱导产生的新酶，又叫适应酶，如一些水解酶；组成酶（结构酶）是指原来就存在于细胞内的酶。由于诱导酶可变成组成酶，所以两者区别是相对的。

根据酶的最适作用pH值，可分为中性酶、酸性酶和碱性酶。中性酶是作用最适pH值为中性的酶，如中性蛋白酶；酸性酶是作用最适pH值偏酸性的酶，如酸性蛋白酶；碱性酶是作用最适pH值偏碱性的酶，如碱性蛋白酶。

由此可见，酶的分类方式很多，虽然一般主要以所催化的反应分类，但仍有混乱现象。为了使酶的分类统一，并确切地表明酶所催化的整体反应，1961年国际生物化学协会酶学委员会制订了一个系统的分类方案。根据这个方案，按酶的作用方式，酶被分成六大类，分别用1，2，3，4，5，6的编号来表示：

1. 氧化还原酶类——催化氧化还原反应的一类酶。如乳酸脱氢酶、细胞色素氧化酶、羟胺还原酶、色氨酸过氧化物酶等等。其反应通式：



2. 转移酶类——催化功能基团转移反应的一类酶。如天冬氨酸转氨酶、己糖激酶、淀粉磷酸化酶、甘氨酸转酰基酶、丙酸转CoA酶（CoA即辅酶A）、尼克酰胺转甲基酶、转醇酮酶、硫代硫酸转硫酶等等。其反应通式：



3. 水解酶类——催化水解反应的一类酶。如木瓜蛋白酶、脲酶、果胶酯酶、 α -葡萄糖苷酶、无机焦磷酸酶、草酰乙酸酶等等。其反应通式：



4. 裂合酶类——催化从底物上移去一个基团而留下双键的反应或其逆反应的一类酶。如草酰乙酸脱羧酶、烯醇酶、天冬氨酸解氨酶、半胱氨酸脱硫酶等等。无反应通式。

5. 异构酶类——催化同分异构体相互转化的一类酶。如磷酸丙糖异构酶、磷酸甘油酸磷酸变位酶、醛糖变旋酶等等。其反应通过：



6. 连接酶类——催化一切必须与ATP（三磷酸腺