

酶制剂生产和 在食品工业中的应用

轻工业出版社

酶制剂生产和在食品 工业中的应用

江西食品发酵工业科学研究所 编

轻工业出版社

内 容 提 要

本书对主要酶制剂品种的生产及其在食品、发酵工业上的应用作了较系统的阐述。内容包括几种主要酶制剂的特性、生产工艺、提纯方法、生产设备、应用技术以及固相酶的发展动向。对于酶制剂的卫生标准和酶活性测定也作了简略的介绍。

本书可供酶制剂生产、科研和应用部门的生产工人、技术人员以及有关院校师生参考。

酶制剂生产和在食品工业中的应用

江西食品发酵工业科学研究所 编

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: $14\frac{10}{32}$ 字数: 321 千字

1977 年 7 月第一版第一次印刷

印数: 1—6,100 定价: 1.15 元

统一书号: 15042·1423

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

酶制剂工业是一个新兴的工业部门，有着广阔的发展前途。解放后，特别是无产阶级文化大革命以来，在毛主席“独立自主、自力更生”和“备战、备荒、为人民”的伟大方针指引下，我国酶制剂工业蓬勃发展。许多酶制剂已成批生产，产量不断增加，品种不断增多。酶制剂在许多工业部门得到广泛应用，应用的范围已由传统的食品、发酵工业扩展到纺织、皮革、医药、造纸、日用化工、饲料和木材加工等部门。酶制剂的应用，对于这些部门节粮、代粮、节约原材料、简化工艺与设备、提高产品质量、提高劳动生产率、开展综合利用等方面发挥了很大作用。

为了适应我国酶制剂工业日益发展的需要，结合我所在酶制剂方面一些研究工作，我们收集了国内外部分有关资料，编写了《酶制剂生产和在食品工业中的应用》这本书，以供从事酶制剂生产和研究的广大工人和技术人员以及大专院校的有关专业师生参考。

本书共分八章，介绍了一些主要酶种的生产及其在食品、发酵工业上的应用，侧重介绍其生产工艺、提纯方法、生产设备、应用技术以及固相酶发展动向。

由于我们水平有限，错误在所难免，请读者批评指正。

江西食品发酵工业科学研究所

目 录

第一章 酶制剂工业发展概况	(1)
第一节 酶的由来与酶学进展	(1)
第二节 近代酶制剂工业的兴起	(2)
第三节 酶制剂工业发展方向	(3)
第四节 我国酶制剂工业发展概况	(14)
第二章 酶制剂生产技术要点	(18)
第一节 菌种选育	(18)
第二节 酶制剂生产方法简介	(37)
第三节 酶的实验室精制	(66)
第三章 酶制剂的生产设备	(93)
第一节 空气灭菌	(93)
第二节 发酵设备结构	(96)
第三节 发酵设备类型	(104)
第四节 固态培养设备	(117)
第五节 酶液分离	(121)
第六节 干燥设备	(131)
第四章 几种主要酶的特性和制造	(136)
第一节 淀粉酶	(136)
第二节 异淀粉酶	(168)
第三节 葡萄糖异构酶	(202)
第四节 蛋白酶	(218)
第五节 纤维素酶	(233)

第六节	果胶酶	(248)
第七节	葡萄糖氧化酶	(267)
第五章	酶制剂在食品工业中的应用	(280)
第一节	酶制剂在制造淀粉糖品和新型人工甜味剂中的应用	(280)
第二节	酶制剂在水果加工中的应用	(297)
第三节	酶制剂在乳品中的应用	(308)
第四节	酶制剂在蛋品加工中的应用	(315)
第五节	酶制剂在肉类加工中的应用	(320)
第六节	酶制剂在面包工业中的应用	(324)
第七节	酶制剂在包装食品中的脱氧作用	(329)
第六章	酶制剂在发酵工业中的应用	(332)
第一节	酶制剂在啤酒工业中的应用	(332)
第二节	酶制剂在葡萄酒工业中的应用	(354)
第三节	酶制剂在酒精工业中的应用	(364)
第四节	酶制剂在黄酒酿造中的应用	(371)
第七章	固相酶制备和应用	(376)
第一节	固相酶的制备及性质	(377)
第二节	固相酶的应用	(389)
第八章	酶制剂的卫生标准	(411)
附 录		(417)
一、	酶活性测定	(417)
二、	设备的防腐蚀与防腐蚀材料	(441)
三、	拉汉微生物名称对照	(442)
主要参考资料		(449)

第一章 酶制剂工业发展概况

酶是细胞原生质合成的一类具有高度催化活性的特殊蛋白质，又称“生物催化剂”。酶普遍存在于生物界。人们可以采取适当的理化方法将酶从生物组织或细胞以及发酵液中提取出来(麸皮酶除外)，加工成具有一定纯度标准的生化制品，这就是本书所要论述的酶制剂。

第一节 酶的由来与酶学进展

自然界一切生命现象都跟酶有关，生物体的新陈代谢过程都是在酶的直接参与下进行的，并受酶的控制和调节。如果离开了酶，新陈代谢就不能进行，生命也就终止。因此，酶在生命现象中具有特殊的功能。

在古代，人类并不完全知道酶是怎样的物质，可是凭着积累起来的实践经验，利用天然酶化学从事酿造酒类、制作饴糖、鞣制皮革、生产奶酪等等生产活动，已经有几千年的历史。据文字记载，我国劳动人民在距今四千多年的夏禹时代已掌握酿酒技术，公元前十世纪左右就能利用豆类做酱，在明代已开始应用鸡胃粘膜治疗人的消化不良症，等等。在国外，许多民族也各有自己的天然酶化学应用历史。

目前，已发现生物界有 1500 种以上能够催化不同反应的酶存在，其中约有四分之一已提纯数倍，甚至几千倍，有 150 种左右已制得结晶。近年来，由于物理学新技术如 X 光

晶体衍射、核磁共振、顺磁共振、旋光色散、激光拉曼光谱、松弛时谱法(测定毫微秒,即一秒钟的十亿分之一的化学反应)的应用,使酶的结构与功能研究取得了很大进展。到目前为止,大约有10种酶的化学结构已得到阐明,对蛋白溶菌酶、核糖核酸酶等几种水解酶的空间结构、活性部位、作用机制也有了更清楚的了解。酶的人工合成也有新的进展,不久前,酶学研究领域中已采用固相快速合成法合成了分子量约为一万的核糖核酸酶。另一方面,从过渡金属元素入手,进行固氮酶的化学模拟,是当前国际上酶学研究领域的活跃课题。模拟酶的研究成功,不仅将从根本上改变粮食生产和发酵工业的面貌,使粮食生产有可能实现工业化,而且在对酶的高度选择性和高度催化活性原理的深入了解的基础上,利用这些原理设计制造高效的新型催化剂,还将引起现代化学工业一场深刻的变革。因此,酶学的研究有着极大的理论和实践意义。

第二节 近代酶制剂工业的兴起

早期的酶制剂生产多数是从动物脏器和高等植物种子、果实中提取。典型的应用例子有:胰酶(取自动物胰脏)用于鞣革,木瓜蛋白酶(取自木瓜树)用于澄清啤酒,胰凝乳蛋白酶(取自仔牛胃膜)用于奶酪制造等等。

但是,随着酶制剂应用范围的日益扩大,单纯依靠动植物来源往往有很大的局限性,这就促使人们把注意力逐步转向微生物界开辟新酶源。例如,由我国传统的大曲、红曲制造演变出米曲霉固态培养法制备淀粉酶(最初用作消化剂);又由霉菌固态培养发展到细菌深层培养法制造淀粉酶(用于棉

布退浆);与此同时,酒精工业的麦芽糖化剂,也逐渐被麸曲糖化剂所取代。大量事实表明,微生物酶源不仅蕴藏丰富,而且由于微生物在人工控制条件下,能够以动植物生长所无法比拟的速度进行大量繁殖,生产不受地域、气候、季节限制,只要用比较简单的设备即可成批生产。这些突出的优点,有力地吸引了有关生产部门把酶制剂的来源由传统的动植物资源逐步转向微生物培养。

近20~30年来,酶制剂工业在产量、规模、品种和用途方面,不断地扩大。发展到今天,酶制剂的应用范围,已扩大到食品、发酵、日用化工、纺织、制革、医药、木材加工、造纸、农牧业等部门。此外,利用酶消除三废及农药污染方面,近来也取得了显著的成果。在各个工业部门应用的酶制剂有上百个品种。1970年全世界酶制剂产量达五万吨以上。现将有关酶制剂生产与应用技术现状分列于表1-1、1-2、1-3、1-4。

第三节 酶制剂工业发展方向

酶制剂工业是一个新兴的工业部门,有着广阔的发展前景。它今后的发展方向,主要有下述一些方面。

一、菌种选育,代谢控制

酶制剂工业也和其它工业发酵一样,菌种是生产的前提和基础。要进一步提高产酶量,并获得优异性能的新酶种,就必须从选育菌种入手。在酶制剂工业生产中,由于应用了菌种诱变的一些规律,使酶制剂产量获得较大幅度提高,性能也得到一定程度的改进。但是,菌种选育的理论依据主要

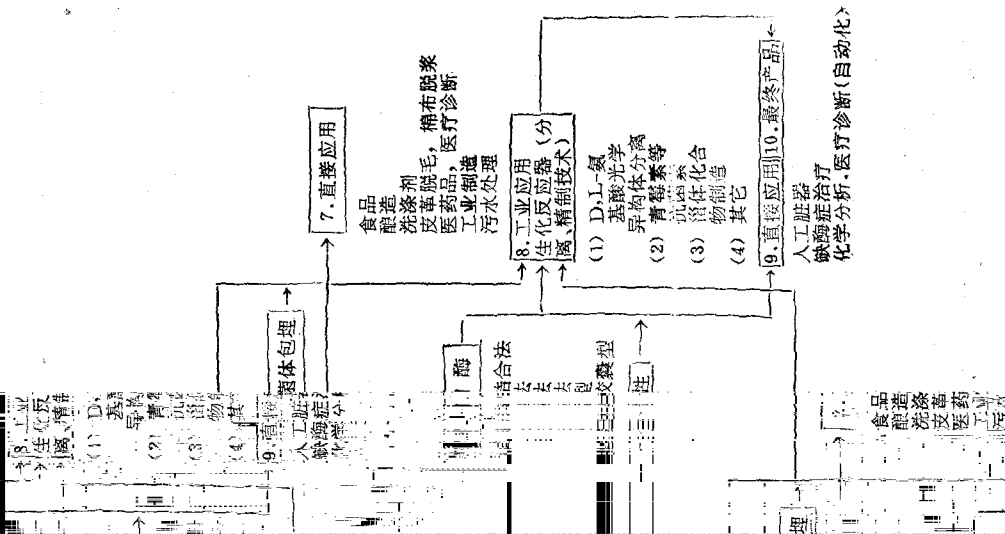


表 1-2

酶在发酵工业方面的应用

酶	用 途	来 源
淀 粉 酶	啤酒制造上, 与大麦合用, 代替部分麦芽, 促进原料糖化, 增加得率 清酒、白酒、果酒的制造, 原料糖化 酒精制造上, 代替曲糖化 豆酱、酱油制造, 淀粉糖化, 提高淀粉利用率	麦芽、霉菌、细菌 霉菌 霉菌 霉菌
蛋 白 酶	豆酱、酱油等调味品的制造, 缩短发酵周期, 提高蛋白质利用率, 增加氨基酸、多肽等呈味成分, 改善风味 制造氨基酸类调味料 啤酒、清酒制造, 防止白色混浊 增加配制酒香气, 改善风味	霉菌、细菌 细菌、霉菌 霉菌、细菌、木瓜 霉菌
纤维素酶	酱油等酿造, 缩短酿造时间, 增加原料利用率, 提高产率 酒类酿造, 提高出酒率	霉菌 霉菌
果 胶 酶	葡萄酒等果酒的澄清	霉菌
磷酸二酯酶	酶解法制造肌苷酸、鸟苷酸	霉菌、细菌
酰 化 酶	制造 L-氨基酸(DL-型混合氨基酸的离析)	霉菌
葡萄糖氧化酶	除去啤酒等含二氧化碳饮料中的氧气, 以利保存 由葡萄糖制造葡萄糖酸	霉菌 霉菌
天门冬氨酸酶	由延胡索酸制造天门冬氨酸	细菌
延胡索酸酶	由延胡索酸制造 L-苹果酸	细菌
谷氨酸脱羧酶	由谷氨酸制造 γ -氨基丁酸	细菌
天门冬氨酸- β -脱羧酶	由天门冬氨酸制造丙氨酸	细菌
腺嘌呤核苷酸脱氨酶	由腺苷酸制造肌苷酸	霉菌
核苷酸磷酸转换酶	制造化学调味品 5'-肌苷酸、5'-鸟苷酸	细菌

续表

酶	用 途	来 源
转 氨 酶	制造 L-氨基酸	细菌
D-氨基酸外消旋酶	制造 L-氨基酸	细菌
漆 酶	红茶制造, 促进单宁等物质的氧化, 产生特有的红茶色素和香味, 提高红茶质量	细菌
溶 菌 酶	增加谷氨酸发酵的产酸量	细菌
脂 肪 酶	增加谷氨酸发酵的产酸量	霉菌
细胞壁溶解酶	酱油酿造, 增加还原糖含量, 缩短酿造时间, 提高产率	霉菌、放线菌
色氨酸合成酶	由吲哚和 L-丝氨酸制造 L-色氨酸	细菌

表 1-3

酶在食品工业方面的应用

酶	用 途	来 源
淀 粉 酶	制造葡萄糖、麦芽糖、糊精、糖浆和直链淀粉薄膜	细菌、霉菌、麦芽
	分解果汁中的淀粉	细菌
	改善面包质地	霉菌
	制面机的洗涤	细菌
	加工蔬菜, 制造菜汁、菜泥	霉菌
	食品保存, 与纤维素酶、抗氧化剂合用, 提高食品抗氧化保存性能	霉菌
蛋 白 酶	肉类软化, 使家畜、家禽的肉更鲜嫩, 改善质量风味; 制造肠衣, 提高质量	木瓜、霉菌、细菌
	干酪制造, 酪蛋白凝固, 促进成熟	粗制凝乳酶、霉菌、细菌
	蛋品加工, 使生成多肽混合物, 便于加工成易于消化又易于保存的食品	霉菌
	面包、糕点的制造, 分解小麦粉中的谷蛋白, 缩短和面时间, 增加面团延展性, 使面包富于弹性	霉菌
	改善苏打饼干及酥饼质量	细菌

续表

酶	用 途	来 源
蛋 白 酶	制造面条, 使谷蛋白分解成氨基酸和多肽, 改善风味 大豆脱腥 制造鱼油	霉菌 乳酸菌 细菌
脂 肪 酶	干酪与奶油生香 大豆脱腥	动物、酵母、细菌 霉菌
纤维素酶	蔬菜的加工, 改善干制蔬菜的质量 谷类(大米、大豆、玉米)脱皮 提取香料 淀粉制造, 缩短时间, 增加得率 用于制造速溶茶、速溶咖啡等速用饮料和方便食品	霉菌 霉菌 霉菌、担子菌 霉菌
半纤维素酶	谷类(大米、大豆、玉米)脱皮 与果胶酶合用, 提高果汁澄清效果 制造速溶咖啡	霉菌 霉菌 霉菌
果 胶 酶	除去柑桔囊衣 果汁澄清	霉菌、细菌 霉菌、细菌
过氧化氢酶	去除用于杀菌的残留 H_2O_2	霉菌
葡萄糖氧化酶	防止蛋品褐变(去除葡萄糖) 密封包装食品除氧	霉菌
橙皮苷酶	防止柑桔罐头的白色混浊 制造橙皮苷, 二氢查耳酮(dihydrochalcone), 麦芽寡糖苷	霉菌 细菌
蔗 糖 酶	制造转化糖, 防止高浓度糖浆析出蔗糖结晶, 用于制造糖果	酵母
木聚糖酶	制造木糖	霉菌
菊 粉 酶	制造果糖	霉菌

续表

酶	用 途	来 源
柚 苷 酶	夏蜜柑的脱苦	霉菌
脂肪加氧酶	制造面包时增香	大豆
胺氧化酶	胺类脱臭	酵母、细菌
蜜二糖酶	甜菜糖制造中棉子糖的分解	霉菌
转 化 酶	防止糖果发砂	酵母
凝 乳 酶	制造干酪	霉菌
葡萄糖异构酶	制造异构糖	细菌
花青素酶	桃子罐头、葡萄酒的脱色	霉菌
乳 糖 酶	患乳糖酶缺乏症婴儿的奶品制造	霉菌、酵母

表 1-4 酶的几种现有或可能用途

不溶性酶、化学改性酶、完全合成酶(Wholly Synthetic Enzyme)以及酶相似物的用途

一、工业方面

合成或改性:

抗菌素

甾体化合物和激素

维生素

氨基酸

有机酸

石油化学试剂 (例如高级脂肪醇)

杂环化合物 (例如核苷酸)

调味剂和香料

固定氮(例如氨、尿素及其它肥料)

催化自然界中尚未发现
但却很有用的反应

其它过程及产物:

糖和糖浆的制造及增甜

对生活废水和工业废水的硝化作用和反硝化作用

葡萄酒、啤酒和果汁的澄清

对食品及饮料的稳定作用

纤维素和其它聚合物以及可被生物分解的包装物的再循环

乳酪新法制造
麦芽连续糖化
鱼类的去鳞、清洗和加工

食物与水源中的残留农药的去除

面包与苏打饼干、糖浆、咖啡浓缩物和其它食品制造中粘稠度的控制

改善一些新型食物，例如鱼蛋白浓缩物(FPC)、单细胞蛋白(SCP)、大豆制品等等的可消化性和营养价值

便于控制堆肥的制作

废水的净化和污泥的消化

无污染的生化盥洗用品

皮革脱毛

燃料的脱硫

降低食品中脂肪含量

肉类的嫩化

抑制冷水中微生物的生长

太阳能的转化
食品中氧的清除
对渗漏石油的氧化

二、医学方面

人造肾脏

遗传性酶缺陷病的治疗(例如苯酮尿症等)

预防龋齿发生

某些癌症的治疗(例如L-天门冬酰胺酶用于白血病)

三、分析工作方面

作为酶的底物、产物、抑制剂、辅助因素或激活剂等化合物的检定

作为人造器官和心脏起搏器能量来源的生化动力电池

对病人体内危险情况起监测作用

防止血块形成

伤口的洗净

体液、环境污染物的，工业生产中的废液的监测和控制分析

是诱发基因突变，所投入的人力相当大，还不能完全进行“定向”选育。为了提高育种效率，可以首先研究所需要的有用产物的生物合成途径、遗传控制、代谢调节，从这些研究中明确什么样的变异菌株能够破坏正常的代谢调节，使产量提高，然后有目的地去挑选某些特定的突变型，以减少盲目性，在这里寻找适当的“遗传标志”(如菌落大小等等)，对于提高育种效率是有它一定的意义的。

近年来，随着微生物遗传学和分子生物学的进展，选育

菌种的方法已不限于诱发基因突变，而包括各种形式的杂交，亦可采用转化和转导的方法将基因“搬家”进行定向育种。基因突变也不限于结构基因，而包括调节基因。可以预见，这些原理和方法将会在酶制剂工业的生产实践中愈来愈广泛应用。

酶制剂新菌种的选育，应广开渠道，充分挖掘自然界蕴藏丰富的微生物资源，把筛选对象扩大到为数众多的细菌、放线菌，尤其是嗜热菌和厌氧菌的行列中去。

二、新酶种、新剂型、新用途

开拓酶制剂的新品种，是当前酶制剂工业的新动向。已知微生物酶有近千种，而目前已在工业生产中应用的酶只不过几十种，且多限于水解酶、诱导酶，所以更多的新酶种，正有待于我们去研究。例如，淀粉酶是一类研究最早，应用广泛的酶制剂，其中已知有 α -淀粉酶、糖化型淀粉酶*等。近年来，正在研究一种异淀粉酶，它能特异性分解淀粉类物质中 α -1,6糖苷键，因此，通过它的作用能把支链淀粉变为直链淀粉，如果与其它淀粉酶一起作用时，可使淀粉糖化更为完全，因而它是现代酶制剂工业的新酶种之一。又如，在干酪制造过程中所用的凝乳酶，过去来源于仔牛胃膜，全世界400万吨干酪生产量，约需1000吨以上粗制凝乳酶。为制备这种酶，每年要屠宰数以千万计的仔牛，现已逐步采用微生物凝乳酶，主要由毛霉生产，成本大大降低。然而以微生物凝乳酶代替仔牛凝乳酶时，凝乳活性与蛋白质分解活性

* 这里指淀粉-1,4-葡萄糖苷酶 (Amylo-1,4-glucosidase)。它又称淀粉葡萄糖苷酶 (amylglucosidase)、葡萄糖淀粉酶 (glucoamylase)、 γ -淀粉酶 (γ -amylase) 等，都属这一类酶。