

"十三五"国家重点图书
当代化学学术精品译库

酶在食品加工中的 应用 (原著第二版)

ENZYMES IN FOOD TECHNOLOGY (2nd Edition)

[英] Robert J. Whitehurst, [荷兰] Maarten van Oort 编
赵学超 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书
当代化学学术精品译库

酶在食品加工中的应用

(原著第二版)

Enzymes in Food Technology

(2nd Edition)

[英] Robert J. Whitehurst, [荷兰] Maarten van Oort 编

赵学超 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

酶在食品加工中的应用: 原著第二版/(英) 罗伯特·J. 怀特赫斯特(Robert J. Whitehurst), (荷) 马尔滕·范·奥尔特(Maarten van Oort)编; 赵学超译
—上海: 华东理工大学出版社, 2017. 10

(当代化学学术精品译库)

ISBN 978-7-5628-5160-8

I. ①酶… II. ①罗… ②马… ③赵… III. ①酶—应用—食品加工 IV. ①TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 210562 号

Enzymes in Food Technology (2nd ed.) /Robert J. Whitehurst and Maarten van Oort
原著 ISBN: 978-1-4051-8366-6

All Rights Reserved. Authorised translation from the English Language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with East China University of Science and Technology Press and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

著作权合同登记号: 图字 09-2015-128 号。

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

项目统筹 / 周 颖

责任编辑 / 陈新征

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: 021-64250306

网址: www.ecustpress.cn

邮箱: zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 上海中华商务联合印刷有限公司

开 本 / 710mm×1000mm 1/16

印 张 / 26

字 数 / 503 千字

版 次 / 2017 年 10 月第 1 版

印 次 / 2017 年 10 月第 1 次

定 价 / 138.00 元

版权所有 侵权必究

序

在食品和食品加工中,人类使用酶的历史可追溯到几千年以前。当时,人类就已经不自觉地用酶来制造干酪和啤酒等食品和饮料。而直到约 100 年前,研究者才真正了解和阐明酶的分子组成和作用机制。随着最近几十年分子生物学和基因工程学的高速发展,人类现在已能大量且稳定地生产酶和酶制剂用于不同的商业用途。

全球商品酶的市场估值大约 50 亿美元,并且年均增长率约 5%。在全球商品酶市场方面,虽然欧洲和北美在市场需求方面占了大多数份额,但是中国在酶的市场需求和供应方面强势崛起,并成为重要的一级。目前中国在全球商品酶的生产和消费方面都占了大约 10% 份额。

在商品酶的使用行业方面,食品加工(涵盖食品辅料加工)用酶代表了一个非常重要的门类。酶在食品加工中用途广泛。在乳品,焙烤,啤酒和葡萄酒酿造,水产品和肉制品加工,果蔬汁生产和食品辅料加工中都会涉及酶的应用。

《Enzymes in Food Technology, Second edition》这本英文原著各章节都由知名学者编写。对于从事食品行业的读者以及酶学研究的学生和学者来说,该书是一本非常有价值的参考书。该书前面章节介绍了酶学的基本内容和基因工程在酶生产中的应用知识。更重要的是,后面章节全面概括了各种不同的商品酶在食品制造和食品辅料加工中的应用。

由于全球人口的持续增长对有限的食品供应和地球资源施加了越来越大的压力,人类需要找到效率更高和环境更友好的生产食品的新途径。在未来十年的工业化和现代化进程中,中国的高速发展仍将会给环境和资源造成巨大的压力。因此,对于中国来说,这显得尤其重要。

元建国



创新总监及资深科学家/帝斯曼(中国)有限公司
第十二批国家“千人计划”创新人才

译者序

酶是生物体活细胞合成的生物催化剂,具有催化效率高、特异性强、反应条件温和和活性可调节等显著特点。按照酶分子中起催化作用的主要组分,自然界中天然存在的酶可分为蛋白类酶和核酸类酶。其中绝大多数是蛋白类酶,少数是核酸类酶。新陈代谢是生物体生命活动基础,而构成新陈代谢的许多复杂且有规律的物质变化和能量变化都由酶催化进行。酶保证了新陈代谢的有序进行。可以说,没有酶的参与,生物体生命活动就无法进行。因此,没有酶的存在就没有生命。

虽然不知道什么是酶,但是人类很早就开始不自觉地利用酶的催化作用来制造食品和治疗疾病。在中国,我们的祖先利用酵母来酿酒(细胞内酶作用),豆类来做酱(霉菌蛋白酶),麦曲(含淀粉酶和蛋白酶等)来制造饴糖。不仅如此,他们还利用红曲(含淀粉酶)和鸡内金(含胃蛋白酶和淀粉酶)治疗消化不良症。在西方,古埃及人利用反刍动物胃液(含皱胃酶)凝固牛乳来制作干酪,从而达到储存牛乳的目的。事实上,皱胃酶是第一个工业化生产的酶类,并且首次以酶活力为单位进行销售,从此酶制剂的生产和销售步入了工业化阶段。

在酶的应用中,一部分酶作为辅料或添加剂直接应用在产品中,例如糖果中的转化酶、动物饲料中的植酸酶和洗衣粉中蛋白酶;另一部分酶是以加工助剂/催化剂角色出现。酶在这些过程中起着至关重要且不可替代的作用。例如,利用葡萄糖异构酶将葡萄糖转化成甜度更高的果糖;利用糖苷酶增加葡萄酒游离态呈香物质释放,从而有助于增强葡萄酒香气强度;利用天冬酰胺酶将天冬酰胺转化成天冬氨酸,从而减少谷物制品中丙烯酰胺的生成。酶的应用领域极其广阔,涵盖食品加工、动物饲料和宠物食品、洗涤剂和个人护理用品、制浆和造纸、皮革、纺织、有机合成、医药、诊断、污水处理、生物能源、石油和天然气开采等领域。虽然酶制剂行业本身产值不算高,但是它支撑的行业产值可能百倍于其产值。

酶的应用非常重要。应用是研发和市场之间的桥梁。正是酶的成功应用,才能将酶的研发成果转变为实际的市场需求,才能收回研发成本,并为酶制剂公司创造更高的效益。本译著主要关注酶在食品加工中的应用。译者曾从事酶制剂行业。这是一个需要不断学习的行业。由于酶的应用要和具体食品制造工艺结合在一起,那就必须非常了解具体的食品加工细节,并且找出酶

的应用机会和环节。找到酶的应用机会仅仅是第一步,只有向客户证明酶的效果和投入产出比,才能真正长久地获得客户订单。因此,对于酶制剂应用工程师和技术服务工程师来说,除了需要精通酶和酶制剂方面的知识,通常还需要深入了解工厂和工程方面的知识,最好有该行业工厂工作经历和生产经验。

全书共分 15 章,主要包括酶学理论、酶的生产方法和酶的具体应用。第一章介绍酶学基本概念。第二章引入具体实例介绍基因工程和蛋白质工程方面的知识。这两方面技术的发展推动了酶制剂在稳定性、经济性、特异性和应用潜力方面的进步。第三章介绍了酶制剂具体的生产工艺。第四章详细介绍了天冬酰胺酶在谷物制品中的应用,旨在探索生物酶法降低谷物制品中丙烯酰胺含量的可行性。其余章节详细介绍了酶在具体食品加工中的应用。本书涉及的食品行业有乳品、焙烤(面包和其他小麦制品)、啤酒酿造、饮料基酒(食用酒精)、葡萄酒、水产品、果蔬加工、肉制品、蛋白质改性、淀粉加工和油脂改性。本书的编者都来自知名高校和酶制剂公司。正是他们无私的知识分享,让我们学到了更多酶学和酶制剂方面的知识。希望本书对酶制剂应用研究有借鉴作用。

由于本书问世时间较长,并且酶技术发展非常迅速,书中有些内容略显滞后,但是书中的基本概念、基本思路和研究方法能为读者学习酶知识提供详细的参考。

虽然译者本着最大的诚意试图翻译妥当原著中每一句话,但是由于译者的理解和知识水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

本书在翻译过程中得到了张帆、黄龙、王维、王捷、郝常明、郑海英、罗喜悦等许多前辈和同行朋友的热情鼓励和大力支持,在此表示衷心的感谢。译者特别感谢元建国博士欣然为译著作序,为本书增光添色。

最后,译者深深感谢父母和爱人,你们的理解和支持使本书的翻译工作得以顺利完成。

赵学超

2017 年 9 月

前 言

1833 年, Payen 和 Persoz 采用酒精处理麦芽的水解粗提物, 并沉淀出一种热不稳定物质, 随后发现该物质能促进淀粉的水解反应。我们可以说这是酶被“发现”的时候。他们采用一个希腊语词汇将该沉淀组分命名为“淀粉酶”(diastase), 即“分离”(separation)的意思。1878 年, Kühne 首次将酵母细胞中导致发酵的物质称之为“酶”(enzyme)。该词来源于希腊语, 即“在酵母中”(in yeast)的意思。早在公元前 2000 年的时候, 酶就在食品加工中起着重要的作用, 此时的埃及人和苏美尔人已将发酵应用在啤酒酿造、面包烘烤和干酪制作中。大约公元前 800 年的时候, 牛犊的胃液和其中的凝乳酶被用在干酪的制作过程中。

在 20 世纪上半叶前 25 年的末期, 酶被证明是一类蛋白质, 并且很快就开始了酶的工业化生产和商业化应用。1982 年, 第一次使用基因技术来进行酶的生产, 得到一种 α -淀粉酶。6 年以后, 重组凝乳酶在瑞士得到批准和使用, 标志着采用基因技术生产的产品将正式用于食品的生产。

1990 年, 这种基因技术被批准允许使用在美国食品酶制剂生产中。在本书的第一版前言中, 将酶描述为“功能性催化蛋白质”, 并且将它们比喻成目标明确且非常有用的劳动力, 就像我们更为熟知的人类劳动力一样, 有着偏爱的工作条件, 经过培训(培养)能完成特定的任务, 并且当食品原料(底物)耗尽时, 它们不再起作用。希望本书能再为那些没有酶制剂使用经历的读者提供一些基础知识, 并且更新第一版中所公开的一些技术。因此, 本书着眼于为读者阐述当今应用在食品和饮料加工中最先进的酶技术。

在第二版中, 读者们将会看到新增的章节, 即酶在减少食品中丙烯酰胺, 鱼类产品(水产品)加工和非面包类谷物制品中的应用, 还增加了一章非常重要的知识即转基因生物和蛋白质工程。在该章节中, 读者们将会看到如何改造产酶生物细胞中的 DNA。该技术模拟了大自然中偶然发生的基因突变, 但是以更快的速率和更明确的目标去进行基因突变, 从而使人类有能力生产出功能特殊且纯度更高的酶产品。

本书在选择各个章节编者时, 不仅仅考虑他们具有渊博的酶学知识, 更因为他们对该学科抱有的极大热情。

本书开篇先根据酶的命名法来介绍酶, 随后介绍酶的本质和作用模式。在解释酶的生产工艺知识之前, 解释了转基因生物(GMO)和蛋白质工程(PE)

的知识。随后的章节既描述了内源酶和外源酶应用在食品和饮料加工中的基本理论和实际经验,又描述了酶如何改变食品原料,以及如何影响食品加工中的生物化学和物理反应。长期以来,食品原料中的内源酶在食品生产中起着重要的作用。然而,时至今日,酶学专家、生物学家和食品研发专家在法规的框架下,着眼于市场的需求,齐心协力改造自然,在相对较短的时间内给我们带来多种之前闻所未闻的食品和饮料加工解决方案。这方面新例有替代乳化剂、减少丙烯酰胺以及更好地利用食品加工中的副产品。

本书的各章节编者分享了他们宝贵的酶学知识,在此对他们表示衷心的感谢。我们希望读者在阅读本书时能从中受益,这也是对我们编撰本书的肯定。

Robert J. Whitehurst
Maarten van Oort

编者

Soottawat Benjakul

Department of Food Technology, Faculty of Agro-Industry, Prince of Songkla University, Thailand

Caroline H. M. van Benschop

DSM Food Specialties, Delft, The Netherlands

Andreas Bruchmann

Technical Service Fruit Processing Ingredients & Alcohol, DSM Food Specialties Germany GmbH, Germany

Johanna Buchert

VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland

Yves Coutel

DSM Food Specialties, Montpellier Cedex, France

David Cowan

Novozymes UK, Chesham, UK

Céline Fauveau

DSM Food Specialties France SAS, France

Declan Goode

Kerry Ingredients, Kerry Group, County Cork, Ireland

Catherine Grassin

DSM Food Specialties, Montpellier Cedex, France

Hanne Vang Hendriksen

Novozymes, Bagsværd, Denmark

Jan D. R. Hille

DSM Food Specialties, Delft, The Netherlands

Kaisu Honkapää

VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland

Sappasith Klomklao

Department of Food Science and Technology, Faculty of Technology and Community Development, Thaksin University, Phattalung, Thailand

Beate A. Kornbrust

Novozymes, Dittingen, Switzerland

Kristiina Kruus

VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland

Eoin Lalor

Kerry Ingredients, Kerry Group, County Cork, Ireland

Niels Erik Krebs Lange

Novozymes, Bagsværd, Denmark

Raija Lantto

VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland

Barry A. Law

R & D Consultant, Melbourne, Australia

Xiaoli Liu

Nagase ChemteX Corporation, Kobe, Japan

Marc J. E. C. van der Maarel

TNO Quality of Life, The Netherlands, and
Department of Microbiology, Groningen
Biomolecular Sciences and Biotechnology
Institute (GBB), University of Groningen,
The Netherlands

Per Munk Nielsen

Novozymes Bagsvaerd, Denmark

Maarten van Oort

Baking Technology Group, AB Mauri
The Netherlands

Eero Puolanne

Food Technology, University of Helsinki,
Finland

Katariina Roininen

VTT Technical Research Centre of Finland,
Espoo, Finland

Benjamin K. Simpson

Department of Food Science and Agricultural
Chemistry, McGill University, Quebec,
Canada

Mary Ann Stringer

Novozymes, Bagsvaerd, Denmark

Robert J. Whitehurst

Baking Technology Group, AB Mauri, UK

目 录

1 绪论	1
1.1 历史	2
1.2 酶的命名法	2
1.3 酶学	3
1.4 酶促反应动力学	6
1.5 影响酶活力的因素	8
1.6 工业酶制剂	11
1.7 食品酶制剂	14
1.8 基因工程	16
1.9 酶的致敏性	17
1.10 本章小结	17
参考文献	17
2 转基因生物和蛋白质工程	19
2.1 概述	19
2.2 重组 DNA 技术	21
2.3 蛋白质工程	31
2.4 法规	41
2.5 未来展望	43
致谢	44
参考文献	44
3 商品化酶制剂的生产	47
3.1 酶的应用研究和蛋白质工程	47
3.2 菌株选育	48
3.3 微生物发酵	51
3.4 下游加工过程	54
3.5 酶的制剂化	56
3.6 结语	60

参考文献	61
4 天冬酰胺酶——一种减少食品中丙烯酰胺的酶	63
4.1 概述	63
4.2 天冬酰胺酶	67
4.3 丙烯酰胺的分析	69
4.4 应用	69
致谢	89
参考文献	89
5 酶在乳品生产中的应用	93
5.1 概述	93
5.2 牛乳凝结酶	94
5.3 乳过氧化物酶	99
5.4 干酪促熟酶	100
5.5 溶菌酶	105
5.6 转谷氨酰胺酶	106
5.7 脂肪酶	106
5.8 乳糖酶	107
参考文献	108
6 酶在面包烘烤中的应用	111
6.1 概述	111
6.2 酶在面包烘烤中的应用	117
6.3 木聚糖酶类	124
6.4 脂肪酶类	127
6.5 氧化还原酶类	130
6.6 蛋白酶类	136
6.7 其他酶类	138
6.8 结语	145
参考文献	146
7 酶在非面包类小麦制品中的应用	154
7.1 概述	154
7.2 酶在非面包类小麦制品生产中的功能性	154
7.3 酶在蛋糕和松饼生产中的应用	155

7.4 酶在意粉和面条生产中的应用	157
7.5 酶在饼干生产中的应用	161
7.6 酶在威化饼干生产中的应用	166
7.7 酶在墨西哥面粉薄饼生产中的应用	167
7.8 酶在早餐谷物生产中的应用	168
7.9 其他应用	169
参考文献	170
8 酶在啤酒酿造中的应用	174
8.1 概述	174
8.2 麦芽制造(制麦):从原料大麦到富含酶活的麦芽的转变	176
8.3 啤酒酿造工艺	184
8.4 啤酒酿造中辅料的应用	193
8.5 酶在啤酒发酵过程中的应用	198
8.6 啤酒的稳定性	201
8.7 酶在啤酒酿造业中的应用前景	203
8.8 结语	205
致谢	205
参考文献	205
9 酶在食用酒精生产和葡萄酒酿制中的应用	207
9.1 用于食用酒精生产的酶	207
9.2 用于葡萄酒酿制的酶类	212
参考文献	221
10 酶在鱼类产品/水产加工中的应用	223
10.1 概述	223
10.2 蛋白酶	223
10.3 谷氨酰胺转氨酶	235
致谢	242
参考文献	242
11 酶在水果和蔬菜加工中的应用	248
11.1 概述	248
11.2 水果成分	249
11.3 果胶降解酶	252

11.4	商品果胶酶	255
11.5	酶在果汁加工中的应用	258
11.6	水果硬化	274
11.7	蔬菜加工	274
11.8	新趋势和总结	276
	参考文献	276
12	酶在肉类加工中的应用	278
12.1	概述	278
12.2	作为原料的肉	278
12.3	在肉类加工中使用的酶	282
12.4	肉的酶法嫩化	289
12.5	肉制品中酶促风味的产生	291
12.6	利用交联酶进行肉类重组	295
12.7	其他应用	299
12.8	未来展望	300
	参考文献	300
13	酶在蛋白质改性中的应用	308
13.1	概述	308
13.2	蛋白质水解反应	309
13.3	蛋白质水解反应的控制	309
13.4	蛋白酶类	311
13.5	蛋白质水解物的功能特性	314
13.6	蛋白质类原料的加工	326
13.7	上市的蛋白质水解物类产品	331
13.8	结语	332
	参考文献	333
14	酶在淀粉加工中的应用	337
14.1	概述	337
14.2	淀粉和淀粉酶	337
14.3	淀粉水解	338
14.4	采用葡萄糖异构酶生产果葡糖浆	342
14.5	低聚异麦芽糖	342
14.6	淀粉酶在焙烤中的应用	343

14.7	葡聚糖基转移酶类	344
14.8	环糊精	345
14.9	热可逆凝胶淀粉	345
14.10	支链糊精	346
14.11	结语	347
	参考文献	347
15	脂肪酶在油脂改性中的应用	350
15.1	概述	350
15.2	脂肪酶生物化学	351
15.3	酯交换	352
15.4	氢化和化学酯交换	353
15.5	酶法酯交换	354
15.6	酶法脱胶	363
15.7	酯合成	370
15.8	特种油脂	371
15.9	酶法加工的环境益处	373
15.10	脂肪酶应用技术未来的发展前景	374
15.11	结语	376
	参考文献	376
	索引	378

1 绪 论

Maarten van Oort

酶(enzyme)是一类加速化学反应过程的蛋白质。该过程被称为催化,因此酶具有催化化学反应的功能。在酶促反应中,在反应起始阶段存在的分子被称为底物。酶将底物转变成不同的分子,这些分子被称为产物。自然界中所有的反应都要有酶的参与,以致它们可以快速地进行。酶对它们的底物具有选择性。因此在众多的可能性中,酶仅能催化少数反应。

与所有催化剂一样,酶通过降低反应的活化能来催化反应的进行,如图 1.1 所示。

催化剂通过降低反应物(A、B)及其过渡态之间的能量差来催化反应的进程,酶的作用也是如此,因此催化作用的本质是降低反应的能阈,从而使反应加速进行。

当活化能 ΔG 降低 5.71 kJ/mol (水中氢键的活化能通常为 20 kJ/mol) 这一相对较小的数量时,反应的速率就能提高 10 倍。当活化能 ΔG 降低 34.25 kJ/mol 时,反应的速率就能提高 10^6 倍。由于在降低反应能阈的同时,也能加速可逆反应的进行,因此反应的平衡仍然保持不变。

与所有的催化剂一样,酶不会被它们所催化的反应消耗掉,也不会改变反应的平衡。然而,酶与其他大多数催化剂不同的是它们具有高度的特异性。虽然几乎所有的酶都是蛋白质,但是并不是所有的生化催化剂都是酶,这是因为核酶(RNA 分子)也能催化反应。

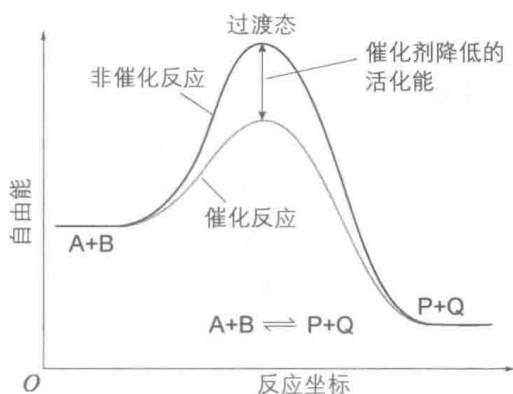


图 1.1 反应活化能的降低

① 本书的边栏数字为原著页码,书中索引页码与此对应。

1.1 历史

19 世纪,巴斯德利用酵母将糖发酵成酒精。他认为这是由酵母细胞中“酵素”(ferments)催化进行的反应。巴斯德认为这些酵素只有存在于活生物体中才具有活力。

19 世纪末,Kühne 首先使用了酶这个词来描述巴斯德先前研究的酵母细胞内进行酒精发酵的物质。该词来源于希腊语,意为“在酵母中”。后来使用酶这个词来描述不含活细胞且具有催化能力的蛋白质。这与我们今天所熟知的酶是一样的,而酵素用来描述活生物体中进行的化学活动。这样酶与酵素就能区分开来。

也是在 19 世纪末,Buchner 对酶学的发展做出了重大贡献。他采用不含活酵母细胞的提取物来研究它们发酵糖的能力。他发现,即使不存在活酵母细胞,糖也能被发酵。

1926 年,Sumner 第一次获得了纯酶。他从刀豆中提取出脲酶,并制得结晶脲酶。

20 世纪中期,Northrop 和 Stanley 开发出一套分离胃蛋白酶的复杂工艺。他们开发出的沉淀技术已经被用于多种酶的结晶。几年后,第一次采用微生物发酵工艺生产出了酶,即采用地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)发酵生产出了蛋白酶。利用这种方式,酶的大规模发酵变得可行,同时也促进了酶商业化应用的发展。

1969 年,第一款化学合成的酶问世。从此以后,科学家们采用 X 射线结晶学和 NMR 研究了数以千计的酶。他们应用基因工程技术来提高酶的生产效率,甚至采用蛋白质工程和进化设计来改变酶的特异性。2004 年,第一款由计算机设计的酶被报道。

1.2 酶的命名法

酶通常根据它们所催化的反应进行命名。一般来说,将“ase”的后缀添加到底物的名称(如葡萄糖氧化酶,glucose-oxidase,一种氧化葡萄糖的酶)或反应类型的名称(如用来催化聚合反应的聚合酶,polymerase;用来催化异构化反应的异构酶,isomerase)之后来完成酶的命名。在此规则之外的一些例外情况是一些早期被发现的酶,例如胃蛋白酶(pepsin)、凝乳酶(rennin)和胰蛋白酶(trypsin)。国际生物化学协会(IUB)出台了酶的标准命名法,建议酶的名称既能表明它所作用的底物,又能表明它所催化的反应类型。有关这套命名法的详细信息可在 IUB 的官方主页中找到。

根据酶所催化的反应类型将酶进行分类,从而正式地将酶分成以下六