

# 食品酶学

何国庆 丁立孝 主编



CHEMICAL INDUSTRY PRESS



化学工业出版社  
教材出版中心

# 食 品 酶 学

何国庆 丁立孝 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

食品酶学/何国庆,丁立孝主编. —北京:化学工业出版社,2006.3  
ISBN 7-5025-8029-8

I. 食… II. ①何… ②丁… III. 酶学-应用-食品工业 IV. TS201.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 024144 号

---

食 品 酶 学

何国庆 丁立孝 主编

责任编辑:赵玉清

文字编辑:袁海燕

责任校对:郑捷

封面设计:潘峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 489千字

2006年5月第1版 2006年5月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8029-8

定 价: 29.80 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

## 内 容 提 要

本书结合现代生物科学和食品科学发展趋势,对食品酶学的内容进行了系统介绍。前五章注重酶学的基础理论,包括食品酶学的背景、酶的生产与分离纯化的相关知识、酶反应动力学知识、固定化酶与固定化细胞、酶分子改造与修饰等内容。从食品酶学的发展、酶的获得、分离纯化、动力学特性到固定化应用和分子水平的修饰改造做了详尽的介绍。后九章重点介绍酶在食品工业各领域中的广泛应用,涉及酶在粮油食品加工、果蔬加工、动物性食品加工、贮藏保鲜、发酵、食品分析、功能食品及酶与食品卫生和安全的知识。内容新颖全面、瞄准前沿、突出应用,通过应用实例阐述了酶与食品工业实践的密切关系,是本书的浓墨重笔和新颖之处。

本书注重食品酶学的实践应用兼顾酶学的基础理论,既可作为高等院校食品专业教材,也可供食品科研、食品生产等部门的有关技术人员参考。

## 《食品酶学》编写者名单

主 编：何国庆 丁立孝

参编人员（按姓氏笔画排列）：

丁立孝	马永强	王艳萍	孙京新
孙爱东	何国庆	郑铁松	赵秋艳
胡爱军	侯红萍	姜毓君	宫春波
贺稚非			

# 前 言

食品酶学是研究与食品有关的酶以及酶与食品关系的一门科学，它包括的内容主要有食品中酶的性质、酶的作用规律，酶的结构和作用原理、酶的生物学功能及酶在食品中的应用等。国内外食品工业在近 20 年得到了飞速的发展，其重要标志是现代高新技术特别是生物技术在食品工业中的普及应用。其中酶技术与食品工业的关系最为密切，一方面与食品有关的酶学研究正成为食品科学的研究热点并取得了长足进展，另一方面酶技术对传统食品工业技术的提升和改造成果也尤其引人注目。为了及时总结和反映这些科技成就，编写一本适应新背景下面向食品科学与工程专业本科和研究生教学的《食品酶学》新教材已非常必要。

本书由国内不同院校十多位从事食品酶学研究和教学的学者共同编著而成。在编写过程中参考了能够反映近几年来食品酶学的最新发展的国内外教材及大量相关杂志论文，本着“厚基础、重理论与实践相结合、针对本专业”，结合自己的教学经验和实践，撰写相关的理论与技术，组成该编写部分的知识结构，使本书具有先进性，特别突出酶在食品中的应用。

编写过程中始终贯穿了如下指导思想。

1. 以 21 世纪的发展眼光审视全书内容，力求体现食品科学与工程专业特色：理论—技术—应用三结合，使之与整个生物技术的发展相联系，同时注意与本学科发展前沿相衔接，使学生知道食品酶学的历史、现状和未来，知道当今食品酶学研究的热点和争论的问题，进而促进开拓与创新。

2. 内容的取舍与编排，内容的取舍以新颖先进、重点突出、层次分明、文字简练、阐述清晰为原则，尽量反映新成果新成就，选择成熟和有代表性的实例阐明酶与食品的关系。突出了酶在食品工业中的广泛应用，这在以往国内食品酶学著作中是比较忽视和薄弱的环节。

3. 在编写形式上，力求便于学生掌握知识和提高自学能力，每章开始都有知识要点，结尾附有少而精的复习思考题，以方便学生巩固知识、举一反三、活学活用。食品酶学是一门应用性很强的专业基础课，在编写内容上考虑了该门课的特点，尽量做到理论与生产实际相结合，以培养学生学习兴趣。

参加本书编写的有何国庆、丁立孝、王艳萍、郑铁松、贺稚非、孙爱东、侯红萍、姜毓君、宫春波、孙京新、马永强、赵秋艳、胡爱军等，在编写过程中得到各位编委的密切配合。本院教师李凤梅、谭海刚和陈勇参与了全书统稿和校对，特此致谢。同时也要对化学工业出版社的大力支持表示谢意。

本书适宜作为高等院校食品专业的教材，也可供相关专业的研究生、科研人员、生命科学专业的师生及从事食品工业生产的高、中级科技人员阅读和参考。

由于编者水平和时间有限，缺点和错误在所难免，请广大读者和同行专家提出宝贵意见。

编者

2006 年 1 月

于浙江大学华家池

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 食品酶学的定义 .....	1
1.2 食品酶学发展简史 .....	2
1.3 酶的分类和命名 .....	4
1.3.1 酶的命名 .....	4
1.3.2 国际系统分类法及酶的编号 .....	4
1.3.3 酶的其他分类方法 .....	4
1.4 食品酶学的发展趋势 .....	5
复习思考题 .....	6
参考文献 .....	6
第 2 章 酶的生产与分离纯化 .....	7
2.1 酶的发酵生产 .....	7
2.1.1 产酶菌株的获得 .....	7
2.1.2 酶生产的发酵技术 .....	10
2.2 提高酶发酵产量的方法 .....	12
2.2.1 酶的合成调控机制 .....	12
2.2.2 通过发酵条件控制提高酶产量 .....	15
2.2.3 通过基因突变提高酶产量 .....	17
2.2.4 通过基因重组提高酶产量 .....	19
2.2.5 其他提高酶产量的方法 .....	21
2.3 食品用酶发酵生产举例 .....	22
2.3.1 $\alpha$ -淀粉酶的生产 .....	22
2.3.2 糖化酶的生产 .....	24
2.3.3 蛋白酶的生产 .....	26
2.3.4 脂肪酶的生产 .....	28
2.3.5 果胶酶的生产 .....	30
2.4 酶分离纯化工作的基本原则 .....	31
2.4.1 建立可靠和快速的测定酶活的方法 .....	31
2.4.2 酶原料的选择 .....	33
2.4.3 酶的提取 .....	34
2.4.4 酶的提纯 .....	35
2.5 酶的纯化 .....	35
2.5.1 调节酶溶解度的方法 .....	35
2.5.2 根据酶分子大小、形状不同的纯化方法 .....	37
2.5.3 根据酶分子电荷性质的纯化方法 .....	39
2.5.4 根据酶分子专一性结合的纯化方法 .....	42
2.5.5 其他纯化方法 .....	43

2.5.6 酶蛋白质的大规模分离纯化 .....	43
2.6 酶纯度的评价 .....	44
2.6.1 酶纯度的检验 .....	44
2.6.2 酶催化活性的检验 .....	45
2.6.3 酶活性部位的测定 .....	46
2.7 酶的剂型与保存 .....	46
2.7.1 酶的剂型 .....	46
2.7.2 酶的稳定性与保存 .....	47
复习思考题 .....	47
参考文献 .....	48
<b>第3章 酶反应的动力学</b> .....	<b>49</b>
3.1 酶的基本动力学 .....	49
3.1.1 米氏方程的推导 .....	49
3.1.2 米氏方程的意义 .....	51
3.1.3 米氏常数的意义 .....	52
3.1.4 米氏方程中 $K_m$ 、 $V_m$ 的测定 .....	53
3.2 多底物酶促反应动力学 .....	56
3.2.1 多底物酶促反应历程表示法 .....	56
3.2.2 多底物酶促反应动力学描述方法 .....	57
3.3 影响酶促反应的因素 .....	58
3.3.1 温度对酶作用的影响 .....	58
3.3.2 pH 对酶作用的影响 .....	61
3.3.3 高浓度底物的抑制作用 .....	63
3.3.4 激活剂对酶促反应的影响 .....	63
3.3.5 抑制剂对酶促反应的影响 .....	64
复习思考题 .....	66
参考文献 .....	67
<b>第4章 固定化酶与固定化细胞</b> .....	<b>68</b>
4.1 固定化技术的发展史 .....	68
4.2 酶的固定化 .....	69
4.2.1 固定化酶的定义 .....	69
4.2.2 固定化酶的制备原则 .....	70
4.2.3 酶的固定化方法 .....	70
4.2.4 固定化酶的形状与性质 .....	75
4.2.5 影响固定化酶性能的因素 .....	77
4.2.6 固定化酶的评价指标 .....	78
4.3 细胞的固定化 .....	79
4.3.1 固定化细胞分类、形态特征和生理状态 .....	80
4.3.2 固定化细胞的制备 .....	81
4.3.3 固定化细胞的性质 .....	82
4.3.4 固定化细胞展望 .....	82
4.4 固定化酶与固定化细胞的应用 .....	83
4.4.1 固定化酶和细胞在工业上的应用 .....	83



4.4.2	化学分析和临床诊断方面的应用	84
4.4.3	医学方面的应用	84
4.4.4	亲和色谱上的应用	84
4.4.5	环境保护方面的应用	85
4.4.6	能源开发方面的应用	85
4.4.7	基础理论研究方面的应用	85
	复习思考题	86
	参考文献	86
<b>第5章</b>	<b>酶分子的改造和修饰</b>	<b>87</b>
5.1	采用蛋白质工程技术修饰酶	87
5.1.1	蛋白质结晶学与动力学	87
5.1.2	基因修饰技术	88
5.1.3	蛋白质工程修饰酶分子	91
5.2	酶法有限水解	92
5.3	氨基酸置换修饰	93
5.4	亲和标记修饰	93
5.5	大分子结合修饰	94
5.6	酶分子定向进化简介	96
5.6.1	理论来源	96
5.6.2	基本原理	96
5.6.3	发展方向	96
5.6.4	定向进化的选择策略	98
5.7	定向进化的应用	101
5.7.1	提高酶分子的催化活力	101
5.7.2	提高酶分子稳定性	101
5.7.3	适应人工环境中提高酶活力或稳定性	101
5.7.4	提高底物专一性和增加对新底物催化活力	102
5.7.5	对映体选择性的定向进化	102
5.7.6	变换催化反应的专一性	102
	复习思考题	103
	参考文献	103
<b>第6章</b>	<b>食品工业中应用的酶</b>	<b>105</b>
6.1	糖酶	105
6.1.1	淀粉酶	105
6.1.2	转化酶	111
6.1.3	乳糖酶	111
6.1.4	纤维素酶	112
6.1.5	果胶酶	113
6.2	蛋白酶	113
6.2.1	蛋白酶的特异要求	113
6.2.2	蛋白酶的分类	115
6.2.3	常用蛋白酶及其特性	116
6.3	酯酶	122

6.3.1	酯酶的分类	122
6.3.2	羧酸酯类水解酶	123
6.3.3	磷酸酯水解酶	126
6.3.4	脂肪酶	128
6.4	多酚氧化酶	130
6.4.1	多酚氧化酶的名称和在自然界的分布	131
6.4.2	多酚氧化酶催化的反应及其作用的底物	131
6.4.3	pH 和温度对多酚氧化酶活力的影响	134
6.4.4	多酚氧化酶的激活剂、抑制剂和果蔬酶促褐变的防止	135
6.4.5	多酚氧化酶的多种分子形式	138
6.4.6	多酚氧化酶活力的测定	138
6.4.7	几种水果和蔬菜中的多酚氧化酶及其底物	139
6.5	葡萄糖氧化酶	139
6.5.1	葡萄糖氧化酶的性质	140
6.5.2	葡萄糖氧化酶活力的测定	142
6.6	过氧化物酶	143
6.6.1	过氧化物酶在自然界的分布	144
6.6.2	过氧化物酶催化的反应	145
6.6.3	过氧化物酶的底物	146
6.6.4	过氧化物酶的最适 pH 和最适温度	147
6.6.5	过氧化物酶的热稳定性	147
6.6.6	化学试剂对过氧化物酶的影响	148
6.6.7	过氧化物酶的提取和纯化、同工酶、分子量和其他特征	149
6.6.8	过氧化物酶活力测定的方法	150
6.6.9	辣椒中过氧化物酶的性质	150
6.7	脂肪氧合酶	151
6.7.1	脂肪氧合酶催化的反应	151
6.7.2	脂肪氧合酶作用的初期产物的进一步变化	153
6.7.3	脂肪氧合酶的同工酶	154
6.7.4	脂肪氧合酶活力的测定	155
6.7.5	pH 对脂肪氧合酶作用的影响	156
6.7.6	脂肪氧合酶的作用对食品质量的影响	156
6.7.7	脂肪氧合酶的抑制	157
	复习思考题	157
	参考文献	158
<b>第 7 章 酶在粮油食品加工中的应用</b>		<b>160</b>
7.1	焙烤食品加工中的应用	160
7.1.1	淀粉酶	160
7.1.2	蛋白酶	162
7.1.3	脂肪氧合酶	162
7.1.4	戊聚糖酶	163
7.1.5	脂肪酶	163
7.1.6	葡萄糖氧化酶、巯基氧化酶	163

7.1.7 乳糖分解酶 .....	165
7.1.8 谷氨酰胺转氨酶 .....	165
7.1.9 混合酶 .....	166
7.2 制糖工业中的应用 .....	167
7.2.1 葡萄糖生产中的应用 .....	167
7.2.2 果葡糖浆生产中的应用 .....	170
7.2.3 饴糖、麦芽糖、高麦芽糖浆和麦芽糖醇生产中的应用 .....	172
7.3 糊精和麦芽糊精生产中的应用 .....	176
7.4 环状糊精生产中的应用 .....	178
7.4.1 $\beta$ -CD 的生产 .....	179
7.4.2 $\alpha$ -CD 的生产 .....	180
7.4.3 $\gamma$ -CD 的生产 .....	180
7.5 油脂生产中的应用 .....	181
7.5.1 油脂水解 .....	181
7.5.2 酯交换、合成反应中的应用 .....	182
7.5.3 用于油脂提取 .....	183
复习思考题 .....	184
参考文献 .....	184
<b>第 8 章 酶在果蔬加工中的应用</b> .....	<b>186</b>
8.1 果蔬食品、饮料生产中的应用 .....	186
8.1.1 果蔬汁加工中的应用 .....	186
8.1.2 柑橘制品的苦味去除 .....	191
8.1.3 果蔬保鲜中的应用 .....	192
8.1.4 酶法促进果蔬汁的香气与风味 .....	192
8.2 果酒生产中的应用 .....	192
8.3 酶法在果蔬汁免疫检测方面的应用 .....	193
复习思考题 .....	194
参考文献 .....	194
<b>第 9 章 酶在动物性食品加工中的应用</b> .....	<b>195</b>
9.1 酶在肉制品和水产食品加工中的应用 .....	195
9.1.1 蛋白质酶水解物的生产应用 .....	195
9.1.2 明胶的生产应用 .....	198
9.1.3 肉类的嫩化 .....	199
9.1.4 水产品生产中的应用 .....	202
9.2 乳制品工业中的应用 .....	208
9.2.1 乳中的内源酶与乳品质量 .....	209
9.2.2 干酪的生产应用 .....	210
9.2.3 低乳糖奶的生产应用 .....	211
9.3 蛋品加工中的应用 .....	212
9.3.1 蛋清或蛋壳中溶菌酶的工业提取研究 .....	212
9.3.2 酶在干蛋白品生产过程中的应用 .....	213
复习思考题 .....	215
参考文献 .....	215

<b>第 10 章 酶在贮藏保鲜中的应用</b> .....	217
10.1 葡萄糖氧化酶在食品保鲜方面的应用 .....	217
10.1.1 脱糖保鲜 .....	218
10.1.2 脱氧保鲜 .....	218
10.1.3 防止微生物繁殖 .....	219
10.2 溶菌酶在食品保鲜方面的应用 .....	219
10.2.1 溶菌酶的作用机制 .....	220
10.2.2 溶菌酶在食品保鲜中的应用 .....	220
10.3 其他酶在食品保鲜中的应用 .....	221
10.3.1 过氧化氢酶用于食品保鲜 .....	221
10.3.2 乳过氧化物酶体系在奶类食品中的应用 .....	222
复习思考题 .....	223
参考文献 .....	223
<b>第 11 章 酶在发酵方面的应用</b> .....	224
11.1 酒类生产中的应用 .....	224
11.1.1 啤酒发酵中的应用 .....	224
11.1.2 白酒、黄酒中的应用 .....	229
11.2 调味品中的应用 .....	232
11.2.1 酱油、醋 .....	233
11.2.2 酶法生产鲜味剂 .....	234
11.3 酿造食品中的应用 .....	235
11.3.1 腐乳 .....	235
11.3.2 其他豆制品 .....	237
11.4 有机酸生产中的应用 .....	237
11.4.1 柠檬酸的生产 .....	238
11.4.2 乳酸的生产 .....	238
复习思考题 .....	240
参考文献 .....	240
<b>第 12 章 酶在食品分析中的应用</b> .....	241
12.1 酶分析法基础知识 .....	241
12.1.1 酶活力测定 .....	241
12.1.2 酶法分析 .....	244
12.2 酶法分析测定食品成分 .....	247
12.2.1 碳水化合物的测定 .....	247
12.2.2 有机酸的测定 .....	250
12.2.3 氨基酸的测定 .....	252
12.2.4 乙醇的测定 .....	253
12.2.5 其他成分的测定 .....	253
12.3 固定化酶技术在食品分析中的应用 .....	254
12.3.1 酶(纸)片在食品分析中的应用 .....	255
12.3.2 酶电极在食品分析中的应用 .....	255
12.3.3 酶粒及其在分析检测中的应用 .....	256
12.3.4 酶管及其在分析检测中的应用 .....	256

12.4 酶分析法评价食品的质量、安全 .....	257
12.4.1 酶活力分析评价食品品质 .....	257
12.4.2 酶活性抑制技术评价食品安全、卫生 .....	258
12.4.3 酶联免疫吸附法在食品卫生检验中的应用 .....	258
12.4.4 酶电极在食品质量检测中的应用 .....	259
复习思考题 .....	259
参考文献 .....	259
<b>第13章 酶与食品卫生及安全的关系 .....</b>	<b>261</b>
13.1 酶与食品卫生的一般关系 .....	261
13.1.1 酶对食品卫生的不利影响 .....	261
13.1.2 酶对食品卫生的有利影响 .....	262
13.2 酶作用产生有毒物和不利于健康的物质 .....	262
13.2.1 食品中酶作用产生的有毒物质 .....	262
13.2.2 食品中酶的致敏作用 .....	263
13.2.3 陈曲中酶作用产生的有毒物质 .....	263
13.3 酶作用导致食品中营养组分的损失 .....	263
13.3.1 脂肪氧合酶对食品中营养组分的破坏 .....	263
13.3.2 巯胺素酶Ⅰ对食品中维生素 B <sub>1</sub> 的破坏 .....	264
13.3.3 食品中的酶对食品中抗坏血酸的破坏 .....	264
13.3.4 多酚氧化酶对食品中营养组分的破坏 .....	264
13.3.5 动物性食品中酶对营养组分的破坏 .....	265
13.4 酶作用的解毒反应 .....	266
13.4.1 酶对豆类及豆制品中棉子糖和来苏糖的水解作用 .....	266
13.4.2 酶对食品中植酸的水解作用 .....	266
13.4.3 酶对蚕豆中蚕豆病因子的解毒作用 .....	266
13.4.4 酶对黄曲霉毒素的解毒作用 .....	266
13.4.5 谷胱甘肽过氧化物酶和谷胱甘肽-S-转移酶作用的解毒作用 .....	267
13.4.6 酶对单细胞蛋白中核酸的降解作用 .....	267
13.4.7 酶对有机磷农药的解毒作用 .....	268
13.4.8 酶对亚硝酸盐的解毒作用 .....	268
13.4.9 酶对乳糖的促消化作用 .....	269
13.5 酶在食品安全检测方面的应用 .....	269
13.5.1 单酶反应检测 .....	270
13.5.2 多酶偶联反应检测 .....	271
13.5.3 酶标记免疫反应检测 .....	271
13.5.4 酶在食品安全检测中的应用 .....	272
复习思考题 .....	274
参考文献 .....	275
<b>第14章 酶在功能食品中的应用 .....</b>	<b>276</b>
14.1 低聚寡糖生产中的应用 .....	276
14.1.1 低聚果糖 .....	277
14.1.2 低聚半乳糖 .....	277
14.1.3 低聚异麦芽糖的酶法生产 .....	278

14.1.4	低聚乳果糖的酶法生产	279
14.1.5	低聚木糖的酶法生产	280
14.1.6	低聚壳聚糖的酶法生产	280
14.1.7	偶合糖的酶法生产	281
14.1.8	异麦芽酮糖的酶法生产	282
14.1.9	葡甘低聚糖	282
14.2	功能肽生产中的应用	283
14.2.1	大豆蛋白活性肽	284
14.2.2	降压肽	284
14.2.3	酪蛋白磷肽	285
14.2.4	糖巨肽	285
14.2.5	高F值低聚肽	286
	复习思考题	287
	参考文献	287
	<b>附录</b>	288
	一、常见酶学中英文名及缩写	288
	二、国内外著名微生物菌种保藏单位及所在地	290
	三、国内外部分酶制剂公司	290

# 第 1 章 绪 论

## 知识要点

1. 掌握食品酶学的定义及酶学发展简史
2. 了解酶的分类和命名
3. 食品酶学的发展趋势

## 1.1 食品酶学的定义

酶 (Enzyme) 的应用可以追溯到几千年前, 但对酶的真正发现和对酶本质的认识直到 19 世纪中叶才开始起步, 随着现代科技的发展和人们对酶本质认识的不断深化, 酶的定义也不断变化。Dixon 和 Webb 在 1979 年的著作中对酶定义为: “酶是一种由于其特异的活性能力而具有催化特性的蛋白质”。综合 20 世纪 80 年代之前的研究结果, 这可能是最好、最科学的定义, 它不但明确了酶的蛋白质属性及其具有的特殊生物催化功能, 而且也是一个有实用价值的定义, 通过此定义可以用来研究酶的活性原理和应用, 特别是与现在和将来食品工业中酶的应用有关的一些基本问题。但在 20 世纪 80 年代初, Cech 和 Altman 等分别发现了具有催化功能的 RNA-核酶 (ribozyme), 不但打破了酶是蛋白质的传统观念, 开辟了酶学研究的新领域, 同时基于这一研究结果, 酶的定义也须做一定的修改。因此有理由重新对酶下一个更加科学的定义: 酶是由生物活细胞所产生的、具有高效和专一催化功能的生物大分子。需要指出的是“酶”的传统术语还将在一般情况下使用, 特别是以蛋白质的特性来描述生物催化作用时, 尤其在食品工业中现在和可预见的将来所使用的所有酶都是蛋白质。

根据此定义, 酶的核心本质主要体现在两个方面: ①酶是催化剂 (catalyst); ②酶是生物催化剂 (bio-catalyst)。

作为催化剂, 酶具有一般催化剂的共有特性: ①只改变反应的速率而不改变反应性质、反应方向和反应平衡点; ②在反应过程中不消耗; ③可降低反应的活化能。而作为生物催化剂, 酶具有一般催化剂所不具有的特殊性能: ①高效性。研究表明, 酶参与的反应比非酶促反应速率高  $10^8 \sim 10^{20}$  倍, 比其他催化反应高  $10^7 \sim 10^{13}$  倍。例如, 在人的消化道内如果没有酶的催化作用, 在正常体温下要消化一顿简单的午餐, 可能要需要 50 年。②高度专一性。酶对催化反应的反应性质和反应底物都有严格的选择性, 只能催化一种或一类的反应, 作用于一种或一类的底物。如过氧化氢酶 (catalase) 只能催化过氧化氢的分解 (绝对专一性); 淀粉酶 (amylase) 只能催化淀粉糖苷键的水解; 蛋白酶 (protease) 只能催化蛋白质肽键的水解 (相对专一性); L-氨基酸氧化酶 (L-amino acid oxidase) 只能作用于 L-氨基酸 (立体异构专一性)。③高度受控性。无论在体内或体外, 酶的催化活力都受到多种因素的调节和控制, 如基因表达、辅助因子、存在状态、反馈抑制、底物水平、激素水平、激活剂、抑制剂、温度、pH、酶原激活等。④易变性。由于酶是生物大分子, 其活力与其结构状态密切相关, 任何使其结构发生变化的因素都会引起其催化功能的变化甚至完全丧失。因此酶促反应必须在温和的条件下进行。⑤代谢相关性。生物体的最主要特征之一就是具有新陈代谢功能, 而几乎所有的新陈代谢反应都需要酶的参与, 对酶的任何改变都会影响甚至改变该酶参

与的生物代谢过程。

酶学 (Enzymology) 是研究酶的性质、酶的作用规律、酶的结构和作用原理、酶的生物学功能及酶的应用的一门科学。学习酶学是为了更好地了解酶、掌握酶的作用规律,使酶更好地为人类利用。在生物体内,酶控制着所有重要生物大分子(蛋白质、碳水化合物、脂类、核酸)和小分子(氨基酸、糖和维生素)的合成和分解。食品加工的主要原料来源于生物材料,这些原料中含有种类繁多的内源酶,其中某些酶在原料的加工过程中甚至产品保藏期间仍然具有活性。这些酶有的对食品加工有益,如牛乳中的蛋白酶,在奶酪成熟过程中能催化酪蛋白水解而给予奶酪特殊风味;而有的则有害,例如番茄中的果胶酶,在番茄酱加工中能催化果胶物质降解而使番茄酱产品的黏度下降。除原料中存在内源酶外,在食品加工和保藏过程中还使用不同种类的外源酶来提高产品的产量和质量。例如在玉米淀粉生产高果糖浆中使用的淀粉酶和葡萄糖异构酶,又如在牛乳中加入的乳糖酶,可将乳糖转化成葡萄糖和半乳糖,生产的牛乳适于有乳糖缺乏症的人群饮用。酶对食品工业的重要性是显而易见的。

食品酶学 (food enzymology) 是酶学的基本理论在食品科学与技术领域中应用的科学,是酶学的重要分支学科,主要研究食品原料、食品产品中酶的性质、结构、作用规律以及对食品储藏、加工和食用品质的影响,食品级酶的生产及其在食品储藏、加工等环节的应用理论与技术。

## 1.2 食品酶学发展简史

人类对酶的无意识应用可以追溯到远古时代。中国早在 4000 多年前的夏禹时代,酿酒就已经盛行;3000 多年前的周朝,中国人民就会利用麦曲将淀粉降解为麦芽糖制造饴糖;2500 多年前的春秋战国时期,中国人的祖先用酒曲来治疗肠胃病,用鸡内金治疗消化不良等。凡此种种,说明虽然古人并不知道酶是何物,也不了解其性质,但根据生产和生活的经验积累,已经把酶利用到相当广泛的程度。

人们真正认识酶的存在和作用,是从 19 世纪开始的,并在随后的近 100 多年内取得了奠定酶学研究的许多重要结果。

1810 年 Jaseph Gaylussac 发现酵母 (*Saccharomyces* sp.) 可将糖转化为酒精;同年药物学家 Planche 在植物的根中分离出一种能使创木脂氧化变蓝的物质;1833 年,Payen 和 Persoz 从麦芽的水提物中用酒精沉淀法得到一种可使淀粉水解生成可溶性糖的物质,他们把这种物质称为淀粉酶 (diastase)。当时他们采用最简单的抽提、沉淀等提纯方法,得到了一种无细胞制剂,并指出了它的催化特性和不稳定性,已经开始触及到酶的一些本质问题,因此一般认为他们是最早的酶的发现者。

1857 年,微生物学家 Louis Pasteur 等人提出酒精发酵是酵母细胞活动的结果,他认为只有活的酵母细胞才能进行发酵,使酶学的研究走了弯路。但 Liebig 反对这种观点,他认为发酵现象是由溶解于酵母细胞液中的酶引起的。

1878 年, Kuhne 才给酶一个统一的名词,叫 Enzyme,这个词来自希腊文,其意思“在酵母中”,中文译为“酶”或“酵素”。

1835~1837 年, Berzelius 提出了催化作用的概念,该概念对酶学和化学的发展都十分重要。可见对于酶的认识一开始就与它具有催化作用的能力联系在一起。1894 年 Fisher 提出了酶与底物作用的“锁与钥匙”学说,用以解释酶作用的专一性。

1896 年,德国学者 Buchner 兄弟发现,用石英砂磨碎的酵母细胞或酵母的无细胞抽提液也能使糖发酵产生酒精,他把这种能发酵的成分称为酒化酶 (zymase)。此项发现促



进了酶的分离和对其理化性质的研究,也促进了对有关各种代谢过程中酶的系统研究。为此 Buchner 获得了 1911 年诺贝尔化学奖。一般认为酶学研究始于 1896 年 Buchner 的发现。

1903 年, Henri 提出了酶与底物作用的中间复合物学说。1913 年, Michaelis 和 Menten 总结了前人的工作,推导出了酶催化反应的动力学方程——米氏方程。这一学说的提出,对酶反应机理的研究是一个重大的突破。1925 年 Briggs 和 Handane 对米氏方程作了一项重要的修正,提出了稳态学说。但至此人们还没有搞清楚这种具有催化功能的物质究竟属于哪一类物质。

1926 年,美国化学家 Sumner 从刀豆提取出了脲酶(urease)并获得结晶(这是第一个酶结晶),证明脲酶具有蛋白质性质。1930~1936 年, Northrop 和 Kunitz 得到了胃蛋白酶(pepsin)、胰蛋白酶(trypsin)和胰凝乳蛋白酶(chymotrypsin)结晶,并用相应方法证实酶是一种蛋白质后,酶的蛋白质的属性才普遍被人们所接受。为此 Sumner 和 Northrop 于 1949 年共同获得诺贝尔化学奖。

20 世纪 50~60 年代, Koshland 提出了“诱导契合”理论。同时也搞清了某些酶的催化活性与生理条件的变化有关。

1960 年, Jacob 和 Monod 提出操纵子学说,阐明了酶生物合成的基本调节机制。

1965 年, Phillips 首次用 X 射线晶体衍射技术阐明了鸡蛋清溶菌酶的三维结构,为以后酶结构、功能以及催化机制的研究奠定了良好的基础。

Cech (1982 年) 和 Altman (1983 年) 分别发现了具有催化功能的 RNA-核酶,这一发现打破了酶是蛋白质的传统观念,开辟了酶学研究的新领域,为此 Cech 和 Altman 于 1989 年获得诺贝尔化学奖。

远古时代人类对酶的应用是无意识的。高峰让吉在 1894 年用米曲霉(*Aspergillus oryzae*) 固体培养法生产出世界上第一个商品酶制剂产品——“他卡”淀粉酶。但真正影响食品酶学发展的事件是从 20 世纪 50 年代初开始的酶及产酶细胞的固定化技术,该技术使酶学从理论到生产实践得到了迅速的发展。

1953 年 Crubhofer 和 Schleith 开始进行酶的固定化研究。他们将胃蛋白酶、淀粉酶等结合在重氮化的树脂上,实现了酶的固定化。1969 年日本的千畑一郎第一个把酶的固定化应用于工业生产,利用固定化氨基酰化酶大规模生产 L-氨基酸。随后酶固定化技术被成功用于高果糖浆的生产。美国从 20 世纪 70 年代初开始采用这一新技术,使玉米淀粉液化、糖化和异构化,并已成功地工业化生产第一代、第二代和第三代高果糖浆(high fructose glucose syrup, 简称 HFCS)。高果糖浆可以代替蔗糖作为食品的甜味剂,仅美国的可口可乐和百事可乐两家饮料公司,每年就可消耗高果糖浆五六百万吨,既提高了饮料质量,又有利于人的健康,是一个非常成功的技术革新。尔后日本、法国、中国等国家先后投入高果糖浆的生产,并且随着生产技术和工艺的不断改进,高果糖浆的成本也不断下降。近年来,虽然蔗糖的价格不断下跌,但高果糖浆工业已发展壮大,其价格仍比蔗糖低 10%~15%。

1959 年葡萄糖淀粉酶催化淀粉生产葡萄糖新工艺研究成功,使淀粉得糖率从 80% 上升为 100%,日本在 1960 年葡萄糖产量猛增了 10 倍,新工艺改革的成功也极大地促进了酶在工业上应用。

自 20 世纪 80 年代基因工程技术诞生以来,对酶学的研究与应用技术也产生了深刻的影响。基因工程技术不但促进了基础酶学的研究,如酶基因的克隆、酶催化机理的研究等,同时也促进了酶在食品工业中的应用,奠定了现代食品酶学的重要发展方向。

Hamilton 等于 1990 年首次构建了氨基环丙烷羧酸(ACC)氧化酶反义 RNA 转基因番