

酶与食品加工

〔英〕 G.G.伯奇等主编

郑寿亭 郑士民 译
高培基 魏述众
王祖农 校

轻工业出版社

内 容 简 介

本书对酶在食品加工中的应用进行了专题性的综合概括, 简明扼要地阐述了酶应用的基本原理, 详细介绍了酶在食品加工各个方面的新进展、重要技术环节和应用技术实例。每章中收集了大量的参考文献。全书分14个专题, 涉及到糖浆生产、果汁加工、蛋白质的回收和利用、肉类的嫩化、牛乳的加工、酶法分析以及酶应用中的安全问题等。

本书可供从事食品加工、食品微生物、基础微生物学、生物化学及酶学的研究和应用的科技人员及有关院校的师生参考。

ENZYMES AND FOOD PROCESSING

G. G. BIRCH, N. BLAKEBROUGH

K. J. PARKER

APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD 1981

酶与食品加工

【英】G. G. 伯奇等主编

郑寿亭 郑士民 译
高培基 魏述众

王祖农 校

*

轻工业出版社出版

(北京安外黄寺大街甲3号)

地质印刷厂印刷

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: 10 字数: 222 千字

1991年3月 第一版第一次印刷

印数: 1—4,000册 定价: 10.90 元

ISBN 7-5019-0889-3/TS·0583

目 录

一、总论：酶与食品加工	(1)
二、淀粉糖浆工艺的新进展	(12)
三、与果糖生产有关的酶	(53)
四、霉菌多糖酶和 β -淀粉酶用于生产麦芽糖	(77)
五、乳糖酶及其应用	(93)
六、果胶酶	(111)
七、酶在果汁工艺中的应用	(140)
八、酶解工艺对蛋白质回收和利用的影响	(161)
九、肉类嫩化酶	(190)
十、粗制凝乳酶和干酪制造	(210)
十一、牛乳中的天然酶	(226)
十二、关于酶的卫生和安全问题	(261)
十三、脱毒酶	(282)
十四、食品分析中的酶	(295)
附录 略语表	(313)

一、总论：酶与食品加工

E. M. C Rook

St. Bartholomew's Hospital, London, UK

提 要

关于此题目的任何的讨论会，主要议题都是涉及用酶改造生物多聚物。由于这些多聚物几乎都是由单体缩合而成，所以，其主要化学反应都是水解作用，这种作用可能是很轻微的，也可能如由淀粉制备结晶葡萄糖一样，完全分解成单体。

加工处理生物多聚物，有多方面的原因，其中主要是为了提高消化性、可口性和吸引消费者，也为改进保藏质量、营养价值，便于加工和提高原料可食部分的得率。由于食品价格上涨，近来也强调利用以前认为是废物或常规食品以外的一些多聚物在经济上的必要性，如废蛋白的回收、纤维素的利用等。同时促使人们寻找一些较便宜的原材料，以提供优质常规食品，例如：随着葡萄糖异构酶的出现，蔗糖转化为葡萄糖就成为果糖的一个来源。鉴于这种经济上的原因，应当记住，酶会占有一定的政治的和技术的地位。由于对食品要求越来越精细，因此，精巧的食品加工增加了控制的要求和精度，也即增加了有关催化剂的品种和纯度。

遗憾的是，酶不总是有益的，例如，面团中的蛋白质分解作用，冷冻蔬菜的自动分解作用，以及含脂食品的酸败

等，都与某种程度的酶活性有关。最后，食品加工需要分析控制，而目前酶法分析是最灵敏、快速以及专一性的分析方法。似乎可以预料未来，由于对催化剂纯度的要求越来越高，以及随之而来的价格上涨，将不可避免地导致循环使用或回收。如何才能做到这一点？预计通过对各种固定化酶、超滤反应器，以及采用聚合材料固定非裂殖微生物细胞的研究，会找到一些线索。

这次讨论会上的论文，主要强调酶在目前的食品加工中的广泛用途，而且，这种用途在广度和精度上，将来都会有所加强。

大家都会同意，在这样的讨论会上，总论的精髓，应是讲演者回顾历史，以哲学的观点通览总题。从这一点出发，人们可以理解，食品加工中酶的应用确实很古老了，甚至可能比烹调更早。当然，这种说法鉴于自动分解和发酵作用是很难避免的，而在有利条件下，风味和质构能产生十分诱人的变化。甚至现在，我们仍然“吊挂”肉和野味，还能发现，主妇们仍会将酸牛乳与面包面团混合。

这些早期的制作方法的发展有个使人感兴趣的迹象：利用某些特殊酶能够影响加工和产品质量。可发酵性碳水化合物发酵成酒精饮料就是一个重要的例子。葡萄是一种不寻常的水果，含有大量的汁液和足够的但并不太多的风味。葡萄本身含有酵母酶，同时，碳水化合物是以易于发酵的葡萄糖的形式存在。因此，在温热地带，这两方面有了理想的结合，只需稍事加工，葡萄汁就变成了美味的含醇饮料。生活在寒冷的北方和热带的人们则没有这种运气。酵母菌虽是遍布世界的酒精供应者，但是，它却不具有能降解分子明显大于双糖的酶类。可是，在寒冷地区，容易获得的碳水化合

物却主要是淀粉多糖，因此北方人的饮料是啤酒。在这些地区，潮湿的秋熟季节，经常会引起谷穗发芽，随之产生 β -淀粉酶。要进行干燥的潮湿谷物堆，常常因氧化作用而发热，引起糖化作用，为酵母提供基质。在北方，这些过程是自然地伴随而生，因此，民间饮料自然就是啤酒了。在以大米为淀粉主要来源的热带国家中，谷穗不会发生发芽，淀粉酶的产生不很明显。但在另一方面，感染米曲霉则很普遍，从而提供了所需要的淀粉酶。加进酵母，人们就会得到清酒（saki）。热带雨林地带的人们，没有谷物，只有木薯或棕榈（palm）作为淀粉来源。真菌也容易合成毒性大的代谢产物。这里的人们只有一个淀粉酶来源可以依靠，就是他们的唾液。除了后者之外，所有其他加工过程早已进入了控制完善的工业化或半工业化生产。原先可以获得的酶类在社会习惯和公众口味的影响下，可以按地区划分。一个地区，某种酶占有优势而排除了其他。尽管现代食品工艺的发展，正在冲击着古老的界限，迅速地减少着这种地区上的差异，但是，我们仍能看到这种早期“酶条件作用”的证据，即在全球的不同地区有着种类繁多的酒类、奶酪、面包及发酵的肉制品。

这类“现成的”酶（“ready wrapped” enzymes）的应用，在食品工业中仍是主要方法。现在，在常用的至少两个数量级的酶之中，用量最大的是麦芽淀粉酶，全世界每年约10,000t。胞内酶活性在食品加工中也有不可忽视的利益。一定程度的蛋白质分解，对“吊挂”肉乃至面包面团是有利的，但是，对于准备冷冻的蔬菜来说，则必须严加控制，防止发生自溶。含脂食品中脂肪的裂解和氧化变质也是有害的。氧化作用还可能引起另外一些麻烦。例如：水果、蔬

菜中的多酚氧化酶引起色泽、风味及质构的变化。这些都是食品加工者力求消除的酶活性，多数情况下是通过小心控制热变性的方法来消除。然而，在这次讨论会中，我们关心的不是酶在细胞内如何，而是从产酶的细胞中把酶分离出来，加以应用。这些酶在很大程度上是用来处理生物多聚物的，之所以要进行这种处理，有多方面的原因。讨论之前，让我们先仔细回顾人类和这些活性物质的进化关系。进化产生一系列生物。适应形形色色的生态环境。已经证明这些生物体是建立在各种生物多聚物的基础上的。于是产生了从一组多聚物向另一组多聚物转变的必然性，通过单体会有效地实现。这还有另外的好处，即小分子最容易穿过细胞的通透性屏障，使它们能再用于产生能量和合成另一些小分子。因此，大部分生物体都能分泌出一组胞外酶，部分或全部分解生物多聚物。我们本身也不例外，虽然我们主要把注意力局限于对蛋白质及淀粉〔以及脂肪——在可以视为“贮备多聚物 (honorary polymers)”的时候〕的分解。所有动物都是这样。能够直接利用最丰富的植物碳水化合物——纤维素、半纤维素及果胶质的能力，仅限于微生物，尽管有很多的从昆虫到大象的高等动物类群与微生物发生了共生现象，使它们也能利用这类生物多聚物。

有趣的是，在现代食品加工中，所用的酶大都是胞外降解酶类，而且使用这些酶的真正意图在于预先分解我们的食物。当然，现代食品加工的目的已远远超出了这一简单的目标，随着食品复杂程度的日益增加，人们对于酶类的需要，对于酶制造商的要求也在逐步提高。在这些要求中，不少是来自对食品的更细微的健康方面的重视。例如，要除掉一些非天然异构体和乳糖等的分子，因为它们会引起人的某些病

症。食品加工过程中，小分子的处理问题日渐突出，作为一个专题，我们在后面再加以讨论。

如上所述，有许多理由希望对生物多聚物进行处理，其中很多都要在这次讨论会上详细研究。不过，要把多聚物分割成明确的几部分并不容易，因为在任何一个特定处理方法中通常都不只一种因素。因此，在肉的嫩化和蛋白质食品的改造中，易消化性和可口性常常是密切结合的。多数食品的硬度一般都是多聚物结构的反映，肉的纤维物质是以胶原为基础的。胶原的水解，无论象“吊挂”肉那样，利用肌肉细胞内的自溶酶类，还是用木瓜蛋白酶一类的蛋白质分解酶类，都是将其结构打开，便于胃和胰脏消化酶类的作用，同时减少了冗长乏味的咀嚼，改善了可口性。而且，蛋白质分解释放的一些小肽和氨基酸，更明显地增加了风味。在第九篇和第十一篇也讨论了这个问题。

食品的综合吸引力也是可口性的一个因素。例如：外观越好的食品似乎味道也好。混浊的啤酒是不受欢迎的，分解蛋白质的酶类早就用作除去啤酒混浊的一种方法了。同样，人们总是喜欢果汁是清澈透明的，尽管这会使味道发生很大变化。在第六篇和第七篇讨论了用果胶酶和纤维素酶水解压榨过程中必然会产生蔬菜碎片。

在食品加工中，酶的一个重要用途是使原料更易于处理，增加产品的得率。这特别适于水果和蔬菜。这里，使用果胶酶、纤维素酶和半纤维素酶可促进细胞分离、细胞壁变软，使原材料更易于制成浆状，压榨时，果汁的得率就大大增加。这样，不仅可以减轻劳动，而且达到节约材料的目的。

通过不同的废物处理均可达到增产的目的，例如：用富含胶原酶的混合酶制剂降解兽皮，就能得到一系列产品。适

度降解的蛋白质，能用作加工肉类食品的添加剂。较完全的酶解，释放出有风味的肽类和氨基酸，可用于制作汤粉、汤粉块 (soup cubes) 及类似的食物佐料。

考虑食物的可口性时，不应仅限于追求增加原有的风味，如在蛋白质水解的肉中也能生产新风味，而且许多新风味深受欢迎的事实，在各种发酵食品中是明显的，如含醇饮料、奶酪、发酵肉制品等。发酵食品通常还有附带的好处：如啤酒中的酒精、奶酪中的游离脂肪酸达到一定酸度时能抑制细菌生长。所以，酶还起到防腐和保健作用。由此看来，在几百年前，比起卫生情况普遍改善了的今天，显得更为重要。让幼儿喝啤酒而不喝水是令人惊讶的。但在17、18世纪，喝啤酒比喝一般的水都要安全得多，因酵母和酒精能杀死（除了非常顽强者以外）全部致病菌。酒精中毒造成的一点危害与饮水引起的肠炎、痢疾或霍乱等疾病的危害相比就微不足道了。

寻求经济效益对于利用胞外酶类处理生物多聚物是个有力的促进。在啤酒酿造中，麦芽淀粉酶改为霉菌淀粉酶的趋势以及尚未成功的寻找一种霉菌和细菌凝乳酶的研究，使我们看到了这一点。Cheeseman已对此作了概述（第十篇）。

由于精制蛋白质价格上涨，对它的需求却不断增加，所以蛋白质回收的重要性也日益突出。在这方面，酶起着重要的作用，正如Petersen所讨论的那样（第八篇）。

甜味剂的制备也不例外。蔗糖一直是花费大的原料，虽然把它水解成葡萄糖与果糖的混合物，可以改进甜度。尽管酵母转化酶可以获得，但通常并不用于这一转化过程，一般都是依靠酸水解法。玉米和马铃薯的淀粉是比较便宜的原料，用酸水解，很容易转化为葡萄糖。不过，结晶葡萄糖的

得率一般不超过60%，而且加工过程中产生大量甜味差的不能发酵的物质。如果首先用混合淀粉酶随机地切断糖链，然后，再用淀粉葡萄糖苷酶把短的糖链水解成葡萄糖，则结晶葡萄糖得率可高达90%。现在，用这一普通类型的酶，也能满足对高麦芽糖浆的更高的要求。在 Narman (第2篇)、Bucke (第3篇) 及 Tatasaki和 Yamanoble (第4篇) 的文章对这方面进行了讨论。

就是这种精细加工的程度也不能满足如今对甜味剂的要求。如上所述，蔗糖价高，因此，转化糖的价格也总是高的；而淀粉价廉，因而葡萄糖也价廉。如果能以葡萄糖制备转化糖，则会便宜得多。近年来，酶工业上的重大成就之一就是由于葡萄糖异构酶的进展，已使这种制备成为可能。这种酶是由霉菌或放线菌产生的，能把葡萄糖异构成葡萄糖与果糖几乎各占一半的混合物，这使酶工程学得到了巨大发展。至此所述及的酶类都是分泌到环境中的，因而容易廉价制备。下面再讨论胞内酶，其制备涉及到破碎细胞壁，而且浓度不会高于中等程度。因此，这类酶的制备费用较高，要用胞外酶通常使用的一步法 (one-off) 是根本不可能的。为经济起见，就必须用一个成功的，而又不降低酶的活性的方法将酶加以固定，或者在带搅拌的反应槽中或者在固定的床式反应器上多次循环使用。

只考虑甜味剂的问题，而不指出酶既是一个与经济有关又与政治有关的领域，是不可能的。制备葡萄糖-果糖糖浆的途径有两条：一是蔗糖经转化酶作用，二是葡萄糖经异构酶作用。而葡萄糖本身现在又是一种酶促反应的产物。蔗糖价高，但其价格各地高低不一，其最低价可与异构化葡萄糖竞争。然而，工艺是不同的。对一个经济的加工过程来说，

价格稳定在一个基本条件。在美国,异构酶的利用每年都有大幅度增长。但在欧洲经济共同体 (EEC), 对异构糖浆实行征税, 用于补贴甜菜糖生产。与此相反, 在美国, 通过政府补贴, 人为地维持玉米淀粉价格低廉。

此外, 利用光合作用开发能源和再生原料的研究, 注意力都集中在糖甘蔗上了。除非政府再次干预, 转化糖可能会有好的竞争力。

食品是对人们生命至关重要的物质, 所以会遇到许多卫生和安全的问题。在食品加工中, 酶在这方面必然起着重要作用。这里, 应辨别什么是广义的积极的方面和消极的方面。前者可以由解毒酶类 (第13篇) 和乳糖酶 (第5篇) 作为缩影。应用酶类的各种好处的一个典型的例子是乳糖酶。对于个别人, 其食物中含有乳糖是适宜的, 因为这些人有乳糖不适症, 但对其水解产物葡萄糖和半乳糖则可以利用。乳糖还有另外一些不良的性质, 它可以使冰淇淋一类的乳制品产生令人不愉快的质构, 再就是其甜味很差。因此, 乳糖的水解对健康和可口性方面均有利。

酶对健康和安全消极的一面, 主要因为它们是蛋白质, 能表现过敏性质, 它们通常都伴有其它蛋白质, 而这些蛋白质大都会产生更严重的过敏反应; 还可能存在有毒物质, 使有些酶不能利用。蓖麻籽的脂酶就是这方面的一个例子, 由于伴有剧毒的蓖麻蛋白, 致使该酶在食品工业中毫无用途。特别是蛋白水解酶类, 有时会直接影响人的健康, 象洗涤剂工业, 最初引进蛋白水解酶时, 有些人患皮肤病就是例证。在菠萝罐头制造工业中, 菠萝蛋白酶所产生的问题也是众所周知的。Farrow (第12篇) 对这类现象作了讨论。

要完善酶在食品加工中的近代应用的叙述, 决不能忘记

它作为分析试剂的潜力。Wisemas博士（第14篇）明确地指出，酶为人们提供了一些最灵敏的、最有专一性的和最方便的，现在已付诸应用的分析方法。不仅能用于分批分析，而且在工艺过程中现在已开始对一些复杂物质进行连续检测，而没有酶，这是完全不可能的。

这里，我们该展望未来，询问，在食品加工的进一步发展中，酶会起什么作用？现在对再生能源、对食品新来源以及对新型食品作物的寻求，都向酶学工作者提出一些新问题。从这种观点出发，有关葡萄糖异构酶新工艺的建立，指明了方向。新工艺要求新的酶。随着食品加工制作方法精细程度的提高，就应不断扩充酶的种类，不断提高酶的纯度。观察一下食品工业中现在使用的大多数酶的情况，高度的经验主义令人吃惊。烹调一直是一种高度经验性技艺，食品加工过程中生化变化的极端复杂性，使这种状况得以延续。然而，由于有了关于酶的发生、形成和作用方式的知识，近年来关于蛋白质和另外几种生物多聚物的结构及性质的认识也有了很大的发展。人们至少对食品加工中应该研究的一些问题，开始略有所知了。但是，如果认为大规模突破对生物多聚物认识的时机现在已经成熟，那是不对的。试问，生物多聚物的结构如何决定它们的性质？酶为何能作用于那些结构？酶动力学和效率又如何依次在每个步骤上为多聚物的结构所调节？

关于大多数生物多聚物的结构，特别是当它们在天然物质中存在的时候，我们了解甚少。例如：作为一种丰富的具有重要经济意义的纤维素，其物理结构一直未完全弄清楚。淀粉的化学结构是众所周知的，至于淀粉是怎样集聚成淀粉粒；植物与植物之间淀粉粒为什么有所不同，显然缺少详

细的认识。总起来说，就其结构与相应的理化性质的关系看，人们对淀粉作为涂布材料和粘合剂，比起淀粉作为食品成分来要更熟悉些。只要我们对淀粉的理化性质和淀粉粒的结构知道的多一些，我们就可断定，酶对谷粒的直接作用会比酶介胀润淀粉产生更好的某些有关性质。根据淀粉酶对面包面粉的作用所得到的结果与用胀润淀粉制备涂布材料时所看到的结果有所不同，也会得出这种结论，即使扣除了存在的谷蛋白质也是如此。碳水化合物生物化学家已经分离了很多高度纯化的非常专一性的酶，对测定淀粉结构很有帮助。可以理解，工业上至今还不能使用这些酶。但是，随着对食物原料的分子结构和食品加工中的物理化学和生物化学知识的增多，会导致对这些酶的部分或全部的需要。这方面的启示来自Novo公司研究所通过控制蛋白质水解，使清淡的黄豆蛋白质产生风味的有意义的工作。这类尝试过去均未成功，因为常出现苦味和咸味。现在由于使用适当的酶，又不进行过度的水解，这些缺点就大部分避免了。所以，必须部分地取决于酶的专一性和部分地取决于一些至今还不清楚的因素。这项工作半经验性的，但它无疑指出了正确的方向，而且对风味和其它有关性质认识越清楚，会有进一步的发展。

这是一个适合于工业与大学协作的领域，很多要解决的工作，对于工业实验室来说，都显得太细、太基础了。另一方面，由于系统是那么复杂，除非大学工作者受工业科学家的经验的启发和继续试验在工业系统中的发现，否则研究工作很可能分散成一些互不相干的枝节。麻省理工学院食品工艺组的工作就用了正确指导的基础研究，阐明了食品工业中的工艺过程。目前，这种研究对酶来说，还未达到有任何意义的程度，不过将来是会证明有效果的。现在，国家科学研究

委员会正从事一项运动，鼓励发展本国生物工程学。促进工业和大学之间进行大工业规模的合作，是努力的一个方面。对食品加工工业来说，研究这些可能性是明智的，特别是在扩大我们有关酶学认识的领域、促进在未来工业发展中应用这些多功能的催化剂。如果这次会议有助于实现这些目标，并增加与会人员的知识和了解，说明它确实是很及时的。

二、淀粉糖浆工艺的新进展

BARRIE E. NORMAN

Novo Research Institute, Bagsvaerd, Denmark

(一) 提 要

70年代, 淀粉质果糖浆的应用是糖浆工业的最重要的进展。固定化葡萄糖异构酶的发展, 使淀粉生产者能有效地将高葡萄糖浆中的40~45%的葡萄糖转化成果糖, 从而生产出甜度能够同蔗糖媲美的糖浆。

本文叙述了酶学工艺的其他方面的重大进展。可在100℃以上温度下使淀粉液化的热稳定 α -淀粉酶已投入工业化生产。

虽然固定化葡萄糖淀粉酶已取得重大进展, 但就终产品的质量而言, 看来还是不能与液体酶相竞争, 然而, 它们具有一些特定的用途。

茁霉多糖酶 (Pu Uulanase) 即脱支酶, 已经可以获得。该酶可和其他支链淀粉脱支酶、葡萄糖淀粉酶或 β -淀粉酶联合使用, 生产葡萄糖浆或超高麦芽糖浆。

80年代尚难预测, 但可预料高麦芽糖浆将起重要作用。富含特殊寡糖, 如: 麦芽四糖或麦芽占糖的糖浆也可能进入工业生产。

(二) 导 言

70年代, 由于多种新的工业用酶, 可供淀粉糖浆生产者利用, 因而改进了糖浆生产工艺, 并扩大了产品范围。

最显著的进展是固定化葡萄糖异构酶的出现。美国已由高葡萄糖浆生产出高达45%的高果糖玉米糖浆 HFCS (High-Fructose Corn Syrups), 在价格方面完全能同转化糖竞争。1970年, 美国生产HFCS只有 9×10^4 t(以干重计); 1975年, 则已增加到 5×10^5 t左右; 估计1979年将达 17×10^5 t^[1]。

淀粉水解酶类也取得了新的进展, 地衣形芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) 的热稳定性 α -淀粉酶和肺炎克雷伯氏菌 (*Klebsiella pneumoniae*) 的支链淀粉脱支酶——茁霉多糖酶, 已商业出售。许多实验室一直从事中间试验规模的固定化糖化酶的试验。在微生物 β -淀粉酶方面, 日本已作了大量研究工作^[2~4]。本文主要介绍在淀粉水解酶类方面已经取得或正在取得的新成就。

(三) 淀粉水解酶

淀粉是人类膳食中碳水化合物的主要来源, 除本身是一种重要的食物之外, 还容易水解生成糖浆或含有葡萄糖、麦芽糖和其他寡糖的固形物。由于淀粉的水解程度能够控制, 因此, 可获得具有所需物理性能的产品。在某些应用中, 粘度是重要的因素, 而在其他一些应用中, 可能是渗透压、甜度或抗结晶度^[5]。

工业规模应用酶法水解淀粉已有多年的历史, 并且正在逐渐取代传统的酸水解法^[6,7]。仅美国, 1978年生产的糖浆和固体葡萄糖达400多万吨, 其中约四分之一是酸水解法生产,

其余四分之三为工业酶生产。

酶水解具有许多优点。由于其专一性强，可以按要求生产特定性能的糖类产品。同时，由于酶水解反应条件温和，因而形成的副产物比较少，从而大大减少了随后净化阶段中去除灰分和脱色操作^[6]。

淀粉水解酶可以分为以下三大类：

内切-淀粉酶 (Endo-amylases)：

热稳定型：

地衣形芽孢杆菌淀粉酶

淀粉液化芽孢杆菌淀粉酶

热不稳定型：

霉菌- α -淀粉酶 (米曲霉)

外切-淀粉酶 (Exo-amylases)

葡萄糖基型：

葡萄糖淀粉酶 (黑曲霉)

麦芽糖基型：

β -淀粉酶 (谷类、微生物)

脱支酶 (Debranching enzymes)：

直接型

异淀粉酶、茁酶多糖酶

间接型

淀粉-1,6-葡萄糖苷酶

1. 内切-淀粉酶

内切-淀粉酶通称 α -淀粉酶，水解直链淀粉、支链淀粉及其有关多糖的 α -1,4-葡萄糖苷键，产物是链长短不一的低聚糖，在还原性葡萄糖单位的第一碳原子上有一个 α -构型^[8]。