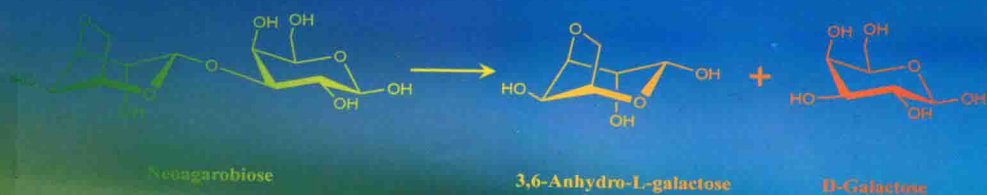


HAIYANGSHIPIN MEIGONGCHENG

海洋食品酶工程

毛相朝 主编



化学工业出版社

中国海洋大学教材建设基金资助

HAIYANGSHIPIN MEIGONGCHENG

海洋食品酶工程

毛相朝 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书除了涵盖酶的生产、酶的分子修饰技术、酶的固定化技术等酶的基本应用理论知识之外，重点归纳了现阶段酶工程在水产品保鲜、海藻加工、 ω -3型多不饱和脂肪酸制备、水产调味料加工、甲壳素加工、水产蛋白加工和水产食品分析检测等领域的应用情况，全面系统地介绍了海洋食品的酶工程加工技术，并对海洋水产加工专用酶的研究进展和应用前景进行了展望，力求保证本书的专业性、科学性和实用性，使之更适宜于教学和科研的需要。

本书适用于高等院校食品科学与工程、水产品加工与贮藏工程、生物工程等专业的学生使用，也可作为从事海洋食品加工的科技人员及相关研究人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

海洋食品酶工程/毛相朝主编. —北京: 化学工业出版社, 2019. 8

ISBN 978-7-122-34441-0

I. ①海… II. ①毛… III. ①水产食品-酶工程-研究 IV. ①TS254

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 085569 号

责任编辑: 赵玉清

责任校对: 边涛

装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 18½ 字数 427 千字 2019 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

前 言

海洋面积辽阔、生物资源丰富，为人类提供了大量的鱼、虾、贝、藻等食物，海洋食品已逐渐成为人们赖以生存的重要食物来源，国内外都将开发利用海洋资源作为经济发展的重要内容。我国海洋经济近年来蓬勃发展，2017年我国海洋水产品产量已达3300余万吨，占全国渔业总产量的51.5%。2017年全国海洋经济生产总值7.76万亿元，占国内生产总值的9.4%，已成为国民经济中的一个崭新亮点。

近年来，我国海洋食品加工技术水平有了长足的发展，但海洋食品加工业的发展空间依然较大。酶工程技术因其高效可控、反应温和、绿色节能等优点，在食品、医药、化工和能源等产业发挥着越来越重要的作用，加速了传统产业向绿色生物制造产业的变革。然而，海洋生物资源中的多糖、脂质和蛋白质等营养成分的结构特殊、组分复杂，现有酶工程技术应用到海洋生物资源的加工过程仍然面临着较多的困难和挑战。因此，针对海洋食品资源的结构和组分特点，开发适用于海洋食品加工的酶工程技术，是解决这些问题的关键。

为此，我们编写了《海洋食品酶工程》一书，以满足科研、教学和生产的需要。本书除了涵盖酶的生产、酶的分子修饰技术、酶的固定化技术等酶的基本应用理论知识之外，重点归纳了现阶段酶工程在水产品保鲜、海藻加工、 ω -3型多不饱和脂肪酸制备、水产调味料加工、甲壳素加工、水产蛋白加工和水产食品分析检测等领域的应用情况。全面系统地介绍了海洋食品的酶工程加工技术，并对海洋水产加工专用酶的研究进展和应用前景进行了展望，力求保证本书的专业性、科学性和实用性，使之更适宜于教学和科研的需要。

本书编写分工如下：第一~三章由毛相朝和孙建安编写；第四章与第八章由解万翠、李银平和刘振编写；第五章由董平编写；第六章与第十一章由倪辉、朱艳冰和黄文灿编写；第七章由马磊编

写；第九章由刘炳杰编写；第十章由侯虎编写；第十二章由孙慧慧编写。全书由毛相朝负责统稿。

本书在编写过程中得到了中国海洋大学教材建设基金和重点教材建设项目的资助，作者在此表示衷心的感谢。

本书适用于高等院校食品科学与工程、水产品加工与贮藏工程、生物工程等专业的学生使用，也可作为从事海洋食品加工的科技人员及相关研究人员的参考书。

本书涉及内容较广，加之编者水平与能力有限，书中难免存在不足和疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

毛相朝

中国海洋大学

2019年4月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 酶的分类与命名	1
一、酶的分类	1
二、酶的命名	2
第二节 酶的结构与性质	5
第三节 酶催化反应动力学	6
一、Michaelis-Menten 方程	6
二、Briggs-Haldane 修饰 Michaelis-Menten 方程	7
三、米氏方程中 K_m 、 v_{max} 的测定	8
第四节 酶活力及其测定	10
一、分光光度法	11
二、荧光法	12
三、同位素法	12
四、电化学方法	12
五、其他方法	12
参考文献	13
第二章 酶的生产	14
一、提取分离法	14
二、生物合成法	14
三、化学合成法	15
第一节 酶的发现	15
一、传统的自然分离筛分	15
二、分子筛选	15
三、环境基因组筛选技术	16
四、基因组筛选技术	16
第二节 酶的分离纯化	16
一、细胞破碎	16

二、酶的提取	17
三、酶的纯化	17
四、酶的浓缩、干燥与结晶	29
第三节 酶的表达	30
一、RNA的生物合成——转录	30
二、蛋白质的生物合成——翻译	32
第四节 酶的发酵	35
一、产酶微生物	35
二、发酵方法	37
三、发酵条件	37
四、提高产酶的措施	40
参考文献	41

第三章 酶的分子修饰技术 42

第一节 酶的化学修饰	42
一、被修饰酶的性质	43
二、修饰反应的条件	45
三、酶蛋白修饰反应的主要类型	46
第二节 酶的有限水解修饰	48
一、肽链有限水解修饰的定义	48
二、肽链有限水解修饰的原理	48
三、肽链有限水解修饰的作用	49
第三节 酶的氨基酸置换修饰技术	49
第四节 酶的亲和标识修饰技术	50
一、亲和标记	51
二、酶的不可逆抑制剂	51
三、亲和试剂与光亲和标记	52
第五节 酶的大分子结合修饰技术	52
一、通过修饰提高酶活力	53
二、通过修饰可以增强酶的稳定性	53
三、通过修饰降低或消除酶蛋白的抗原性	53
第六节 金属离子置换修饰	55
一、金属离子置换修饰的方法	55
二、金属离子置换修饰的作用	55

第七节 酶分子定向进化理论与应用	56
第八节 应用蛋白质工程技术修饰酶	57
参考文献	59

第四章 酶的固定化技术

60

第一节 酶的吸附法固定化技术	61
一、物理吸附法	61
二、离子吸附法	62
第二节 酶的共价结合法固定化技术	62
一、重氮法	63
二、叠氮法	63
三、溴化氰法	63
四、烷化法和芳基化法	64
第三节 酶的离子结合法固定化技术	65
第四节 酶的包埋法固定化技术	66
一、凝胶包埋法	66
二、微胶囊包埋法	66
第五节 酶的双交联法固定化技术	68
第六节 酶的固定化新技术	70
一、酶的新型固定化载体	70
二、酶的新型固定化形式	73
三、酶的定向固定化技术	74
四、酶的其他新型固定化技术	76
第七节 酶的固定化反应影响因素	76
一、磁场的影响	76
二、介孔材料的孔径及孔道结构的影响	77
三、介孔材料的表面特性和形态结构的影响	77
四、溶液 pH 值的影响	77
第八节 酶的固定化评价指标	77
一、固定化酶的活力	78
二、固定化酶的结合效率和酶活力回收率	78
三、固定化酶的半衰期	79
参考文献	81

第一节 溶菌酶在水产品保鲜中的应用	84
一、溶菌酶的来源及分类	84
二、溶菌酶的理化性质、结构及作用机理	85
三、溶菌酶在水产品保鲜中的应用研究	86
第二节 葡萄糖氧化酶在水产品保鲜中的应用	88
一、葡萄糖氧化酶的来源及生产	89
二、葡萄糖氧化酶的理化性质、结构及作用机理	89
三、葡萄糖氧化酶在水产品保鲜中的应用研究	90
第三节 谷氨酰胺转氨酶在水产品保鲜中的应用	91
一、谷氨酰胺转氨酶的来源及分类	91
二、谷氨酰胺转氨酶的理化性质、结构及作用机理	92
三、谷氨酰胺转氨酶在水产品保鲜中的应用研究	93
第四节 脂肪酶在水产品保鲜中的应用	94
一、脂肪酶的来源及分类	94
二、脂肪酶的理化性质、结构及作用机理	94
三、脂肪酶在水产品保鲜中的应用研究	96
参考文献	97

第一节 褐藻胶裂解酶在海藻加工中的应用	100
一、褐藻胶	100
二、褐藻胶裂解酶	101
三、褐藻胶裂解酶在海藻加工中的应用研究	103
第二节 琼胶酶在海藻加工中的应用	104
一、琼胶与琼胶寡糖	104
二、琼胶酶	105
三、琼胶酶在海藻加工中的应用研究	107
第三节 卡拉胶酶在海藻加工中的应用	109
一、卡拉胶	109
二、卡拉胶酶	110
三、卡拉胶酶在海藻加工中的应用研究	113
第四节 岩藻多糖降解酶在海藻加工中的应用	114
一、岩藻多糖	114

二、岩藻多糖降解酶	114
三、岩藻多糖降解酶在海藻加工中的应用研究	115
第五节 纤维素酶在海藻加工中的应用	116
一、纤维素	116
二、纤维素酶	117
三、纤维素酶在海藻加工中的应用研究	120
第六节 蛋白酶在海藻加工中的应用	121
一、蛋白酶	121
二、海洋蛋白资源酶解产物的开发利用	124
第七节 芳香基硫酸酯酶在海藻加工中的应用	125
一、芳香基硫酸酯酶	125
二、芳香基硫酸酯酶在海藻加工中的应用研究	127
第八节 昆布多糖酶在海藻加工中的应用	128
一、昆布多糖	128
二、昆布多糖酶	129
三、昆布多糖酶在海藻加工中的应用研究	132
参考文献	133

第七章 酶在 ω -3 型多不饱和脂肪酸制备中的应用 135

第一节 ω -3 型多不饱和脂肪酸概述	135
一、 ω -3 型多不饱和脂肪酸的结构	135
二、 ω -3 型多不饱和脂肪酸的功效	136
三、 ω -3 型多不饱和脂肪酸的来源	138
第二节 酶在 ω -3 型多不饱和脂肪酸提取中的应用	141
一、物理化学法	141
二、酶解法	142
第三节 酶在 ω -3 型多不饱和脂肪酸精制中的应用	144
一、物理化学法	144
二、酶在 ω -3 PUFA 甘油酯制备中的应用	146
三、酶在 ω -3 PUFA 型磷脂制备中的应用	157
参考文献	159

第八章 酶在水产调味料加工中的应用

166

- 第一节 酶的赋味特性 167
- 第二节 酶在鱼类调味料加工中的应用 168
 - 一、酶在传统发酵鱼露中的应用 169
 - 二、酶在现代速酿鱼露中的应用 170
 - 三、生物酶解技术在鱼调味料中的应用 171
 - 四、酶对鱼类调味料风味的影响 175
- 第三节 酶在虾调味料加工中的应用 177
 - 一、酶在虾发酵调味品中的应用 177
 - 二、酶对虾类调味料风味的影响 179
- 第四节 酶在贝类调味料加工中的应用 181
 - 一、酶在不同贝类调味品加工中的应用 181
 - 二、酶对贝类调味料营养物质生成的影响 183
 - 三、酶对贝类调味品风味的影响 184
- 第五节 酶在藻类调味料加工中的应用 185
 - 一、酶在不同藻类调味品中的应用 185
 - 二、酶对藻类调味品风味的影响 186
- 第六节 酶在其他调味料加工中的应用 187
- 参考文献 188

第九章 酶在甲壳素加工中的应用

191

- 第一节 甲壳素的简介及应用 191
 - 一、甲壳素 191
 - 二、甲壳素的应用 192
 - 三、甲壳素的提取 193
 - 四、甲壳素的生物合成与水解 194
- 第二节 酶在甲壳素脱乙酰中的应用 195
 - 一、壳聚糖的简介及应用 195
 - 二、甲壳素脱乙酰的研究现状 199
 - 三、酶法制备壳聚糖 199
- 第三节 酶在甲壳寡糖及壳寡糖制备中的应用 204
 - 一、甲壳寡糖及壳寡糖的简介及应用 204
 - 二、甲壳寡糖及壳寡糖制备的研究现状 207
 - 三、酶法制备壳寡糖 209

四、酶法制备甲壳寡糖	212
参考文献	215

第十章 酶在水产蛋白加工中的应用 **219**

第一节 酶法制备水产源多肽的方法	219
一、常见的蛋白酶	219
二、水产蛋白源	221
三、单酶水解	221
四、复合酶水解	222
第二节 多肽的分离纯化与结构鉴定	223
一、多肽的分离纯化	223
二、多肽结构的鉴定方法	226
第三节 水产源呈味肽	227
一、鲜味肽	228
二、咸味肽	228
三、甜味肽	229
四、苦味肽	229
第四节 水产源生物活性肽	231
一、抗氧化肽	231
二、ACE抑制肽	233
三、免疫调节肽	234
四、抗疲劳肽	236
五、抗菌肽	237
六、金属离子螯合肽	238
参考文献	240

第十一章 酶在水产食品分析检测中的应用 **245**

第一节 酶在水产品鲜度检测中的应用	245
一、比色法检测水产品鲜度	246
二、生物传感器检测水产品鲜度	246
三、酶联免疫吸附检测水产品鲜度	247
第二节 酶在水产品重金属检测中的应用	248
一、酶抑制法检测重金属	248
二、免疫学检测法检测重金属	254

第三节 酶在水产品药物残留检测中的应用	257
一、水产品中磺胺类药物检测	257
二、水产品中硝基呋喃类药物的检测	259
三、水产品中孔雀石绿残留的检测	259
四、水产品中氯霉素的检测	260
五、水产品中泰乐霉素的检测	261
六、水产品中喹诺酮类药物的检测	262
七、水产品中喹乙醇的检测	263
参考文献	264

第十二章 水产加工专用酶的研究进展和应用前景 266

第一节 酶在水产品加工中的研究进展	267
一、海洋活性物质组成	267
二、水产加工专用酶的研究进展	269
第二节 应用前景及展望	275
一、挖掘和开发新型酶库资源	276
二、蛋白质工程技术改造现有酶资源	276
参考文献	276

绪 论

酶 (enzyme) 是活细胞产生的一类具有专一性生物催化作用的生物大分子。本书主要从酶的基本性质开始入手, 包括分类与命名、结构与性质、催化反应动力学、酶活测定、分离纯化、表达与发酵等, 并综合了分子修饰技术和固定化技术, 介绍了酶在水产品加工中的应用。

第一节 酶的分类与命名

国际酶学委员会 (International Enzyme Commission, IEC) 经历多次修改、补充, 规定按照酶促反应的性质, 将酶分为六大类。每个酶的命名用四个圆点隔开的数字编号, 编号前冠以酶学委员会的缩写符号 (EC)。

一、酶的分类

根据编号的第一个数字代表, 酶的六大类分别如下。

1. 氧化还原酶

氧化还原酶 (oxido-reductases) 是催化底物进行氧化还原反应的一类酶。如乳酸脱氢酶、琥珀酸脱氢酶、细胞色素氧化酶、过氧化氢酶、过氧化物酶等。

2. 转移酶

转移酶 (transferases) 是催化底物之间某些基团的转移或交换的一类酶。如甲基转移酶、氨基转移酶、磷酸化酶等, 基团包括乙酰基、甲基、氨基等。

3. 水解酶

水解酶 (hydrolases) 是催化底物发生水解反应的一类酶。如淀粉酶、蛋白酶、核酸酶、脂肪酶等。

4. 裂解酶

裂解酶 (lyases) 是催化底物 (非水解) 裂解或移去基团 (形成双键的反应或其逆反应) 的一类酶。如碳酸酐酶、醛缩酶、柠檬酸合成酶等。

5. 异构酶

异构酶 (isomerases) 是催化各种同分异构体之间相互转化的一类酶。如磷酸丙糖异构酶、消旋酶、表构酶等。

6. 合成酶

合成酶 (ligases) 是催化两分子底物合成一分子化合物的一类酶, 同时偶联有 ATP 的断裂释能的一类酶。如谷氨酰胺合成酶、氨基酸-tRNA 连接酶等。

二、酶的命名

系统编号中的第一位数字代表酶的六大类型。第二位数字代表亚类 (作用的基团或键的特点), 对于氧化还原酶, 第二位数字表示氧化反应供体基团的类型; 对于转移酶, 表示被转移基团的性质; 对于水解酶, 表示被水解键的类型; 对于裂解酶, 表示被裂解键的类型; 对于异构酶, 表示异构作用的类型; 对于合成酶, 表示生成键的类型。第三位数字代表亚亚类 (精确表示底物/产物的性质)。第四位数字表示在亚亚类中的序号。

1. 氧化还原酶

第二位数字	供体基团
1	醇
2	醛或酮
3	
4	伯胺
5	仲胺
6	NADH 或 NADPH
第三位数字	氢或电子受体
1	NAD^+ 或 NADP^+
2	Fe^{3+} (例如细胞色素)
3	O_2
99	其他未分类的受体

2. 转移酶

第二位数字	转移的基团
1	含一个碳原子的基团
2	醛基或酮基
3	酰基
4	糖基
7	含磷基团

第三位数字则对转移基团和相应受体进行进一步分类，如：

第二位数字	第三位数字	转移基团或受体
1	1	转移甲基
	2	转移羟甲基
	3	转移羟基或氨甲酰基
4	1	转移己糖基
	4	转移戊糖基
7	1	以醇基为受体
	2	以羟基为受体
	3	以含氮基团为受体

3. 水解酶

第二位数字	水解的键
1	酯键
2	(糖基化合物)糖苷键
3	酰基
4	肽键
5	肽键以外的 C-N 键

第三位数字将水解键进一步细分，例如当第二位数字为 1 时：

第三位数字	水解键
1	水解羧酸酯
2	水解硫代酯
3	水解磷酸单酯
4	水解磷酸二酯

4. 裂解酶

第二位数字	裂解的键
1	C-C
2	C-O
3	C-N
4	C-S

第三位数字表示移去基团的类型，以裂解 C-C 键的裂解酶为例：

第三位数字	移去基团
1	羧基
2	醛基
3	酮酸基

5. 异构酶

第二位数字	反应类型
1	消旋和差向异构
2	顺式-反式异构
3	分子内氧化还原酶类
4	分子内的转移反应

第三位数字	底物
1	氨基酸
2	羟基羧酸
3	糖类

6. 合成酶

第二位数字	合成的键
1	C-O
2	C-S
3	C-N
4	C-C