

高等学校专业教材

食 品 酶 学

主 编 刘 欣(华南农业大学)

副主编 庞 杰(福建农林大学)

赵新淮(东北农业大学)

马爱民(华中农业大学)

参 编 于国萍(东北农业大学)

谢建华(漳州职业技术学院)

赵力超(华南农业大学)

段 杉(华南农业大学)

主 审 徐凤彩(华南农业大学)

图书在版编目(CIP)数据

食品酶学 / 刘欣主编. —北京: 中国轻工业出版社,

2006.3

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-5198-5

I. 食... II. 刘... III. 酶学—应用—食品工业—
高等学校—教材 IV. TS201.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 144295 号

责任编辑: 白 洁 责任终审: 滕炎福 封面设计: 刘 鹏
版式设计: 马金路 责任校对: 李 靖 责任监印: 胡 兵

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2006 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 13.25

字 数: 290 千字

书 号: ISBN 7-5019-5198-5/TS·3015 定价: 24.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119817 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

41257J4X101ZBW

序 言

食品酶学是食品科学与工程一级学科的重要专业课程。本书编者根据多年的教学经验,搜集了国内外大量文献资料,结合我国国情和现代生物技术发展,编著而成《食品酶学》。它可供高等学校食品科学与工程专业教学使用,也可供相关专业师生和有关科技人员参考。

全书共分 10 章,内容包括了食品酶的基本理论、酶在食品加工和保藏中的应用、酶工程基础、酶在食品分析中的应用、酶的安全性管理。本书还对酶的发展前景进行了展望。其中第一、四、八、十章由华南农业大学刘欣和赵力超编写,第二、五、九章由福建农林大学庞杰和漳州职业技术学院谢建华编写,第三、六章由东北农业大学赵新准和于国萍编写,第七章由华中农业大学马爱民编写。

本书承蒙华南农业大学生命科学学院徐凤彩教授主审,也得到了食品学院的段杉副教授的审验和校正,在此表示衷心感谢。

由于食品酶学发展非常迅速,编者水平有限,书中必定有不当之处,诚请读者指正。

编 者

目 录

1 绪论	(1)
1.1 食品酶学的定义、研究内容及酶制剂的来源	(1)
1.2 食品酶学的发展史	(2)
1.3 酶的命名和分类	(3)
1.4 酶的特性	(4)
1.5 酶的组成和结构	(4)
1.6 酶的作用机制	(5)
1.7 影响酶促反应的因素	(6)
1.8 酶活力	(7)
1.9 食品酶学对食品科学的重要性	(7)
2 糖酶	(11)
2.1 淀粉酶	(11)
2.2 乳糖酶	(25)
2.3 果胶酶	(28)
2.4 纤维素酶	(36)
2.5 蔗糖酶	(40)
2.6 葡萄糖异构酶	(40)
2.7 环状糊精生成酶	(44)
2.8 木聚糖酶	(45)
2.9 β -葡聚糖酶	(48)
3 蛋白酶	(51)
3.1 概述	(51)
3.2 常见的蛋白酶	(53)
3.3 蛋白酶在食品加工中的应用	(64)
3.4 蛋白酶活性的评价	(74)
4 酯酶	(76)
4.1 酯酶的定义、来源及分类	(76)
4.2 酯酶的催化特性	(78)
4.3 酯酶活力的测定	(80)
4.4 酯酶的应用现状及前景	(81)

5	溶菌酶	(87)
5.1	溶菌酶的来源	(87)
5.2	溶菌酶的性质	(89)
5.3	溶菌酶的作用机制	(90)
5.4	溶菌酶的活力测定	(91)
5.5	溶菌酶在食品上的应用	(93)
6	氧化还原酶	(97)
6.1	多酚氧化酶	(97)
6.2	葡萄糖氧化酶	(109)
6.3	过氧化物酶	(115)
6.4	脂肪氧合酶	(124)
7	酶工程概论	(132)
7.1	酶的发酵生产	(132)
7.2	酶的分离纯化	(136)
7.3	酶的固定化	(143)
7.4	酶分子的化学修饰	(149)
7.5	酶的非水相催化	(151)
7.6	杂合酶	(158)
7.7	抗体酶和分子印迹	(161)
8	酶在食品分析中的应用	(165)
8.1	酶法测定的基本原理	(165)
8.2	酶法分析技术	(168)
8.3	酶指示剂分析食品热烫和灭菌效果	(172)
8.4	酶法分析测定仪器和方法	(173)
9	酶与食品卫生和安全的关系	(176)
9.1	酶与食品卫生的一般关系	(176)
9.2	酶的过敏性反应	(177)
9.3	酶作用的解毒反应	(177)
9.4	酶与食品的安全	(179)
9.5	酶与食品的营养	(180)
9.6	酶的安全性管理	(182)
9.7	国内外酶制剂的安全管理现状	(182)

10 食品酶学研究进展及前景	(186)
10.1 食品工业新的酶源不断开发	(186)
10.2 酶在食品中的应用领域不断扩展	(197)
10.3 食品生物工程技术(包括酶工程技术)具有广阔的发展前景	(201)

1 绪 论

1.1 食品酶学的定义、研究内容及酶制剂的来源

酶(enzyme)是一类具有专一性生物催化功能的生物大分子。根据酶分子的化学组成,酶可以分为蛋白质类酶和核酸类酶两大类。酶学研究内容包括酶在细胞内的生物合成机理、酶的生产及调节控制、酶的分离提纯、酶的作用特性和反应动力学、酶的催化作用机制、酶的固定化技术和酶的应用等内容。本书主要介绍蛋白质类酶的有关内容。

食品酶学(enzymology of food)是以酶学为基础,研究食品中的酶对食品的影响,研究酶在食品中的应用的学科。其研究内容包括可应用在食品中的新酶源,研究酶在食品加工及保藏中的应用,研究酶法制造新型食品及食品添加剂,研究酶在食品分析检测中的应用以及酶与食品质量的监控及安全卫生的关系等内容。

酶普遍存在于生物体中,参与各种生物反应。但作为食品工业用酶则必须考虑几个原则,这些原则包括安全性、法规容许、成本、来源稳定性、纯度、专一性、催化某反应的能力以及在加工过程中保持稳定等。酶是活细胞产生的具有催化功能的生物催化剂,它参与生物体内一切生物化学反应过程。食品工业中应用的酶制剂主要为水解酶。食品工业用酶的来源包括动物、植物和微生物。在酶制剂发展的早期,大多数的酶是从动物或植物原料中提取的,例如从动物的胰脏、胃等组织,从植物中的木瓜、菠萝等中提取各种酶。至今仍有某些酶,如蛋白酶、淀粉酶、溶菌酶等从动植物中提取制备。但动物和植物生长周期长,成本高,又受地理、气候、季节等因素的影响而不适宜于大规模生产酶制剂。

来源于动物的酶主要从动物的脏器如胃黏膜、胰脏和肝脏中提取得到。例如从动物的胃中可以提取胃蛋白酶和凝乳酶,从胰脏中可以提取胰蛋白酶和胰凝乳蛋白酶等。

能够提供食品工业用酶的植物的品种较多,包括大麦芽、菠萝、木瓜、无花果和大豆粉等。例如从大麦芽中提取的 α -淀粉酶和 β -淀粉酶,可以用在淀粉工业中;从菠萝的果皮和茎、木瓜汁和无花果汁中提取的菠萝蛋白酶、木瓜蛋白酶及无花果蛋白酶可以用来生产蛋白水解物,用于防止啤酒冷浑浊和肉类嫩化等。

目前工业上应用的酶大多采用微生物发酵法生产。用微生物生产酶有很多的优点:微生物种类繁多,产酶的微生物多;一种微生物可产生多种酶;微生物繁殖快、生产周期短、产量高、便于大规模生产;微生物方法便于选育菌株和改良发酵条件,易于提高产率等。据统计目前从微生物中至少已发现 2500 多种不同的酶类,其中绝大部分用于食品工业。例如用于酱油和面包制造中的曲霉蛋白酶,用于酿造和焙烤业的中性蛋白酶等。

1.2 食品酶学的发展史

我国在 4000 多年前的夏禹时代,就盛行酿酒。酒是酵母菌发酵的产物,是其中酶作用的结果。在 3000 年前的周朝就已经掌握了制饴、制酱等技术,饴糖主要含麦芽糖,是麦芽中的淀粉酶水解淀粉的产物。当时人们对酶的应用是不自觉的。1752 年有人将肉片装在金属丝笼内,给老鹰吞下,经过一段时间取出小笼,肉片不见了。于是动摇了在此之前的肠胃蠕动消化的说法。认识到胃液中有某种可以消化肉类的物质存在;1842 年,人们从麦芽汁中首次发现了“糖化酶”,如今已经证实这种“糖化酶”是多种淀粉水解酶的混合物,主要成分为 β -淀粉酶。1859 年第一位提出酶是一种蛋白质的人是 Liebig,但“enzyme”一词是 1876 年由德国学者 Kuhne 首先引用。1896 年,德国 Buchner 兄弟从酵母的无细胞抽提液中发现了能将葡萄糖转变成乙醇和二氧化碳的酶,这一重大发现,促进了酶的分离提纯、理化性质、酶促反应动力学等研究。19 世纪后半叶相继从动物胃液中发现了与蛋白水解有关的胃蛋白酶、与蘑菇颜色变化有关的多酚氧化酶以及酵母中能改变蔗糖消旋的蔗糖酶。

从 20 世纪 30 年代开始,酶学理论的研究发展很快。1930—1936 年,制取了胃蛋白酶、胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶等的结晶,发现了糖酶解途径和三羧酸循环及脂肪氧化降解途径,并指出这些复杂的新陈代谢途径是由一系列酶催化而实现的。关于酶的催化反应机制早在 1890 年由 Fischer 和 1964 年由 Koshland 分别提出锁钥学说(lock and key theory)和诱导契合学说(induced-fit hypothesis)。1902 年 Henri 又提出中间复合物理论以及微环境概念,1913 年首次推导酶促反应动力学方程,酶作为生物催化剂其催化效率高、专一性强,同时又能在温和条件下起作用,这些理论问题在近代生命科学史上已得到阐明。

近 50 年来,随着生物技术的迅猛发展,酶科学也得到了飞速发展。随着酶学研究的深入发展,特别是酶应用的推广,使酶学基本原理与化学工程相结合,从而形成了酶工程。酶工程是酶制剂的大批量生产和应用的技术。从 20 世纪 60 年代起,酶固定化研究渐成气候。Crubhofer 和 Schleith 从 1953 年开始研究酶的固定化。他们将胃蛋白酶、淀粉酶、羧肽酶和核糖核酸酶等结合在重氮化的树脂上,实现了酶的固定化。从 20 世纪 70 年代初起,为了减少从微生物细胞中分离提纯酶的麻烦,或者有目的地利用微生物细胞内的复合酶系统,人们开始直接对微生物细胞进行固定化研究,并用于工业生产。例如,固定化产氨短杆菌细胞生产 L-苹果酸,固定化假单胞菌细胞生产 L-丙氨酸等。20 世纪 80 年代起,为了能完整地利用生物细胞内的酶系统,开始研究固定化动物细胞和植物细胞,其特点是它们能产生微生物难以产生的贵重药物,如乙肝病毒表面抗原、单克隆抗体、人参皂苷等。酶的修饰技术近几年也发展迅速,有一些酶用大分子修饰剂修饰之后,其热稳定性提高,抗失活因子能力加强。随着固定化酶或细胞及酶修饰技术研究的进展,人们研究、设计、制造了各种各样的反应器应用于工业生产。1967 年酶电极问世引起了人们的极大兴趣,它可用于测定混合物溶液中某种物质的浓度。酶标免疫分析是 20 世纪 60 年代发展起来的新的免疫测定技术,它以待测抗原(或抗体)与酶标抗体(或抗原)的专一性

反应为基础,通过酶活力测定来确定抗原(或抗体)含量,有很高的灵敏度和准确度,目前已开始运用于多种微量物质的快速测定。

酶科学的发展,与现代生物科学的迅猛发展密切相关,如基因工程就离不开“工具酶”(enzyme of tools)的应用,到目前为止,在基因工程中应用的工具酶已有 500 多种。主要的工具酶有限制性内切酶、DNA 连接酶、DNA 聚合酶等。再如,克隆酶新技术不断出现,特别是在微生物中高效表达,可通过发酵进行大量生产,目前已有 100 多种酶基因克隆成功。制造干酪的凝乳酶,过去是从小牛皱胃中提取的,为了满足世界干酪的生产,每年需要宰杀 4000 多万头小牛,而现在,采用基因工程技术,把小牛皱胃中凝乳酶的基因转移至大肠杆菌或酵母菌中,便可通过微生物发酵广泛生产凝乳酶了。酶技术的发展使酶的产业快速发展。

到目前为止,从世界范围而言,在酶制剂的总产量中,55%是糖酶,主要用于焙烤、食品、酿酒、淀粉加工、酒精等工业。35%是蛋白酶,主要用于食品洗涤剂、动植物蛋白水解产物制备、制革、乳品行业。1998 年全世界工业酶制剂销售额高达 16 亿美元,预计到 2008 年,销售额将达到 30 亿美元,其中,生产技术过程用酶占 27%,食品用酶占 31%,个人保健品用酶占 1%,洗涤剂用酶占 34%,饮料用酶占 7%。酶制剂应用范围已遍及工业、医药、农业、化学分析、环境保护、能源开发和生命科学理论研究等各个方面。

1.3 酶的命名和分类

1.3.1 酶的命名

酶的命名可分为习惯命名法和国际系统命名法。

习惯命名法:① 根据酶的作用底物命名,如蛋白酶、淀粉酶等;② 根据酶催化的反应性质命名,如氧化还原酶类、转移酶类、水解酶类、裂合酶类、异构酶类、合成酶类;③ 结合酶作用底物和酶催化的反应性质命名,如乳酸脱氢酶;④ 在以上命名原则基础上加上酶的来源或某些特性,如木瓜蛋白酶。

国际系统命名法:1961 年国际生物化学学会酶学委员会提出一套系统命名方案,以酶所催化的整体反应为基础,明确标明酶作用的底物(或作用物)及催化反应的性质。当酶作用的底物有两个时,要同时列出,并用“:”分开。若其中一种底物为水,则底物“水”应略去。

例如:乳酸脱氢酶(习惯名称)

L-乳酸:NAD⁺ 氧化还原酶(国际系统名称)

L-乳酸+NAD⁺→丙酮酸+NADH+H⁺(催化反应式)

1.3.2 国际系统分类法及编号

由于国际系统命名比较冗长,使用不方便,1978 年国际生物化学协会酶委员会又将自然界发现的超过 3000 种以上的酶重新进行了分类。主要根据酶催化反应的性质,将酶分为六大类,分别用阿拉伯数字 1、2、3、4、5、6 表示;再根据底物中被作用的或化学键等特

点,将每一大类分为亚类、亚亚类;最后,再排列各个具体的酶,前面冠以“EC”标志(为酶委员会“Enzyme Commission”的缩写)。酶的系统分类原则见表 1-1。

例如,醇脱氢酶的编号为 EC1.1.1.1,其中大类位置的“1”表示氧化还原酶类,亚类位置的“1”表示底物供体是 CH-OH ,次亚类位置的“1”表示受体底物是 NAD^+ 或 NADP^+ ,最后位置的“1”表示次亚类中的第一个酶。

表 1-1 酶的国际系统分类原则

第一位数字(大类)	反应的本质	第二位数字(亚类)	第三位数字(亚亚类)	占有比例
1. 氧化还原酶类	电子、氢转移	供体中被氧化的基团	被还原的受体	27%
2. 转移酶类	基团转移	被转移的基团	被转移的基团的描述	24%
3. 水解酶类	水解	被水解的键: 酯键、肽键 等	底物类型: 糖苷、肽等	26%
4. 裂合酶类	键裂开 *	被裂开的键: C-S 、 C-N 等	被消去的基团	12%
5. 异构酶类	异构化	反应的类型	底物的类别、反应的类型和手性的位置	5%
6. 连接酶类	键形成并使 ATP 裂解	被合成的键: C-C 、 C-O 等	底物类型	

* 键裂开,此处指的是非水解地转移底物上的一个基团而形成双键及其逆反应。

1.4 酶的特性

酶的化学本质是蛋白质。酶也和蛋白质一样会受到某些物理、化学因素作用而发生变性,失去活力。酶的相对分子质量很大,具有胶体性质,不能透析。酶也能被蛋白酶水解。

酶催化反应具有高效性,它可以在常温常压和温和的酸碱度下高效地进行。1 个酶分子在 1min 内能引起数百万个底物分子转化为产物,酶的催化能力比一般催化剂的催化能力大 1000 万倍到 10 万亿倍。酶催化反应的另一个特点,就是酶对底物高度的专一性。一种酶只能催化一种或一类物质反应,即酶是一种仅能促进特定化合物、特定化学键、特定化学变化的催化剂。酶还具有:其作用受到调节控制、有的酶的作用还需要辅因子(包括辅酶、辅基和金属离子)的参与等特点。

1.5 酶的组成和结构

1.5.1 酶的成分组成

酶与其他蛋白一样,由氨基酸构成,具有一、二、三、四级结构。

有些酶完全由蛋白质构成,属于简单蛋白,称为单成分酶;有些酶除蛋白质外,还含有非蛋白成分,属于结合蛋白,称为双成分酶。其中的非蛋白成分称为辅因子(cofactor),蛋白部分称为酶蛋白(apoenzyme),此复合物叫全酶。

辅因子一般起携带及转移电子、氢或功能基团的作用,其中与酶蛋白紧密结合的称为辅基,松散结合的称为辅酶。辅因子包括一些维生素、金属离子等。在催化过程中,辅基不与酶蛋白分离,只作为酶内载体起作用。

辅酶则常作为酶间载体,将两个酶促反应连接起来,如 NAD^+ (烟酰胺腺嘌呤二核苷酸)在一个反应中被还原成 NADH ,在另一个反应中又被氧化回 NAD^+ 。它在反应中像底物一样,有时也称为辅底物。

由一条肽链构成的酶称为单体酶,由多条肽链以非共价键结合而成的酶称为寡聚酶,属于寡聚蛋白。

有时在生物体内一些功能相关的酶被组织起来,构成多酶体系,依次催化有关的反应。构成多酶体系是代谢的需要,可以降低底物和产物的扩散限制,提高总反应的速度和效率。

1.5.2 酶的活性中心的本质

酶是大分子,直接与底物接触并起催化作用的只是酶分子中的一小部分。因此,人们认为,酶分子中有一个活性中心(active site),它是酶分子的一小部分,是酶分子中与底物结合并起催化作用的场所。活性中心是由酶分子中少数几个氨基酸残基构成的,它们在一级结构上可能相距很远,甚至位于不同的肽链上,由于肽链的盘曲折叠而互相接近,构成一个特定的活性结构。因此活性中心不是一个点或面,而是一个小的空间区域。

活性中心的氨基酸残基按功能可分为底物结合部位(binding site)和催化部位(catalytic site)。前者负责识别特定的底物并与之结合。后者起催化作用,底物的敏感键在此被切断或形成新键,并生成产物。结合部位决定酶的专一性,催化部位决定酶所催化反应的性质。二者的分别并不是绝对的,有些基团既有底物结合功能又有催化功能。辅因子也参与酶的活性中心。

活性中心以外的酶蛋白部分并不是无用的,它们能够维持酶的空间结构,使活性中心保持完整。在酶与底物结合后,整个酶分子的构象发生变化,这种扭动的张力使底物化学键容易断裂。这种变化也要依靠非活性中心的协同作用。

1.6 酶的作用机制

酶促反应之所以具有高效性和专一性,是因为酶与底物专一地形成了中间产物,使反应的活化能降低,从而,活化分子数增加,反应速度加快,底物结合在酶的活性中心上。诱导契合学说认为:当酶蛋白与底物结合时,酶蛋白活性部位即发生一定的构象变化,使酶蛋白中进行反应所需要的催化基团和结合基团得以正确地排列和定向,以与底物契合;同时,由于酶蛋白分子中原有电子分布发生了改变,因而诱导底物原子间某些化学键发生极化现象而趋向不稳定状态,故可以加速反应进行。

1.7 影响酶促反应的因素

1.7.1 温度的影响

温度对酶的影响有两方面:①随着温度的增加,反应速度也增加,直至达到最大反应速度为止。一般而言,温度每升高 10°C ,反应速度相应地增加 $1\sim 2$ 倍。②随着温度升高,酶蛋白变性,减少了有效的酶量,导致降低酶促反应速度。酶促反应速度达到最大值时的温度称为最适温度(Optimum Temperature)。最适温度是上述两个相反温度效应综合影响的结果。最适温度是条件常数:作用时间长,最适温度较低;底物浓度高,最适温度提高。

1.7.2 pH 的影响

环境 pH 影响酶活性中心各种基团的解离。在某一 pH 下,酶反应速度达到最大,此 pH 称为最适 pH。高于或低于最适 pH 时,酶与底物结合受阻,导致酶活性下降,甚至酶完全变性。一些酶有很宽的最适 pH 范围,而另一些则很窄。

1.7.3 酶浓度的影响

在底物大量存在时,酶反应速度达到最大,此时,酶促反应的速度随酶浓度增加而加快。

1.7.4 激活剂及抑制剂的影响

激活剂是一种促使酶成为活性催化剂的物质,又是一种提高酶催化效率的物质。抑制剂是能引起催化反应速度降低但不引起酶蛋白变性的物质。酶的抑制剂有可逆和不可逆的。在可逆抑制时,当移除抑制剂后,酶能恢复其活力;在不可逆抑制的情况下,则不能恢复活力。

1.7.5 底物浓度的影响

在反应一开始时,也就是初速度 v 时,符合一级反应动力学规律,米氏方程可以简化为:

$$v = \frac{v_{\max}}{K_m}[S]$$

即初速度与底物浓度 $[S]$ 成正比。当反应速度加快达到最大反应速度 (v_{\max}) 时符合零级反应动力学规律,米氏方程可以简化为下列形式:

$$v = v_{\max}$$

此时,速度不再随底物浓度而变化。食品工业中,为了节省成本,缩短时间,一般以过量的底物在短时间内达到最大的反应速度。

1.8 酶 活 力

酶活力(enzyme activity):酶催化某一化学反应的能力。用酶催化反应的速度来表示。

酶活力单位:酶活力高低用酶活力单位(enzyme activity unit, u)来表示。国际酶学委员会在 1961 年规定:在特定条件下(最适 pH, 25℃, 最适底物浓度, 最适缓冲液的离子强度), 1min 内能转化 $1\mu\text{mol}$ 底物或催化 $1\mu\text{mol}$ 产物形成所需要的酶量为 1 个国际单位(international unit, IU), 单位是 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。

比活力(specific activity):每毫克酶蛋白所具有的酶活力单位数(u/mg 蛋白质)。比活力越高, 酶制剂越纯。

1.9 食品酶学对食品科学的重要性

酶学不仅是生物科学的基础, 而且是食品科学的基础, 懂得酶学才能理解酶在动植物原材料及其加工过程中的变化和作用, 才能理解食物在体内的生理作用和营养功能。

1.9.1 内源酶对食品质量的影响

食品质量因素包括颜色、质地、风味和营养等多方面, 食物的生长和成熟过程都离不开酶的作用, 食物的采收、保藏和加工条件都会显著影响食品变化的速率, 从而影响食品的品质。食物内源酶对食品质量(包括食品的感官指标、理化指标及卫生要求等)的影响是很大的, 有可能产生好的效果, 也有可能产生坏的作用。如何在生产中利用酶的特性, 以达到我们所期待的结果, 具有重要的意义。

1.9.1.1 内源酶对食品颜色的影响

脂肪氧合酶(lipoxygenase, LOX)催化不饱和脂肪酸的氧化作用, 形成的自由基中间产物和氢过氧化物会引起叶绿素和胡萝卜素等色素的降解而导致退色; 叶绿素酶(chlorophyllase)催化叶绿素水解生成植醇和脱植基叶绿素; 多酚氧化酶(polyphenol oxidase)催化两类完全不同的反应, 一类是羟基化反应, 另一类是氧化反应。前者可以在多酚氧化酶的作用下氧化形成不稳定的邻-苯醌类化合物, 然后再进一步通过非酶催化的氧化反应, 聚合成为黑色素(melanin), 并导致香蕉、苹果、桃、马铃薯、蘑菇等发生不希望的褐变, 然而, 对茶叶、咖啡和梅干等产生希望的褐变。

1.9.1.2 内源酶对食品质地的影响

质地对于食品的质量是一项至关重要的指标, 水果和蔬菜的质地主要与复杂的糖类有关, 如与果胶物质、纤维素、半纤维素、淀粉和木素有关。果胶甲酯酶(pectin methyl-esterase)水解果胶物质生成果胶酸, Ca^{2+} 与果胶酸的羧基发生交联, 会提高食品的质地强度; 聚半乳糖醛酸酶(polygalacturonase)水解果胶物质分子中的 $\alpha-1, 4$ -糖苷键, 将引起某些食品原料物质(如番茄)的质地变软; 淀粉酶(amylase)对食品的品质影响主要体现在为食品提供黏度和质地; 动物屠宰后, 肌肉将变得僵硬(肌球蛋白和肌动蛋白相互作用

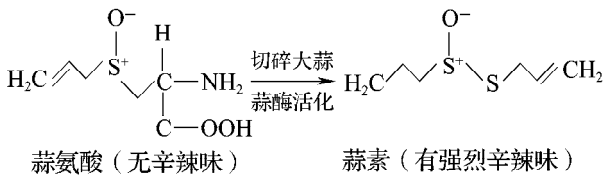
引起的结果),在储存时,通过内源酶(Ca^{2+} -激活蛋白酶或组织蛋白酶)作用于肌球蛋白-肌动蛋白复合体,肌肉将变得多汁。组织蛋白酶存在于动物组织细胞的溶酶体内,在酸性 pH 下具有活性,当动物屠宰后其 pH 下降,这些酶可能导致肌肉细胞中的胞外结缔组织分解。

1.9.1.3 内源酶对食品风味的影响

食品中许多风味物质的形成和失去都与多种酶的作用有关。食品在加工和储藏过程中,由于酶的作用可能使原有的风味减弱或失去,甚至产生异味。例如,不恰当的热烫处理或冷冻干燥,由于过氧化物酶、脂肪氧合酶等的作用,会导致青刀豆、玉米、莲藕和花椰菜等产生不良风味。即使经热处理后的过氧化物酶,当在常温下保存,酶活力仍能恢复。过氧化物酶是一种非常耐热的酶,存在于所有高等植物中,通常将过氧化物酶作为一种控制食品热处理程度的指示剂。同样也可以根据酶作用产生的异味物质作为衡量酶活力的灵敏方法。当不饱和脂肪酸不存在时,过氧化物酶能催化胡萝卜素和花色苷失去颜色。过氧化物酶还能促进不饱和脂肪酸的降解,产生挥发性的氧化风味化合物。此外,过氧化物酶在催化过氧化物分解的过程中,同时产生了自由基,能引起食品的变质。关于酶催化氧化风味的形成和其他异味的产生,过氧化物酶与脂肪氧合酶的影响机制仍不十分清楚。但有一点可以肯定,二者对氧化风味均有贡献,有时往往是共同作用的结果。除此之外,未经热烫的冷藏蔬菜所产生的异味,不仅与过氧化物酶和脂肪氧合酶有关,而且还与过氧化氢酶、 α -氧化酶和十六烷酰-辅酶 A 脱氢酶有关。

有研究认为,青刀豆和玉米产生不良风味和异味主要是脂肪氧合酶催化的氧化作用导致,而冬季花椰菜却主要是在半胱氨酸裂解酶的作用下形成不良风味。

大蒜在切碎或挤压时会产生强烈的辛辣味,其原理就是在大蒜组织受损伤后,蒜酶从细胞中释放出来,将没有气味的蒜素母体分子转化为蒜素产生气味。如下式:



1.9.1.4 内源酶对食品营养质量的影响

酶对食品营养影响的研究相对报道较少。已知脂肪氧合酶氧化不饱和脂肪酸会引起亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸这些必需脂肪酸含量降低,同时产生过氧自由基和氧自由基,这些自由基将使食品中的类胡萝卜素、维生素 E、维生素 C 和叶酸含量减少,破坏蛋白质中的半胱氨酸、酪氨酸、色氨酸和组氨酸残基,或者引起蛋白质交联。一些蔬菜(如西葫芦)中的抗坏血酸能够被抗坏血酸酶破坏。硫胺素酶会破坏氨基酸代谢中必需的辅助因子硫胺素。此外,存在于一些微生物中的核黄素水解酶能降解核黄素。多酚氧化酶不仅引起褐变,使食品产生不良的颜色和风味,而且还会降低蛋白质中的赖氨酸含量,造成营养价值损失。

1.9.2 外源酶制剂在食品工业中的应用

添加外源酶制剂(enzyme preparations)在食品加工或储藏过程中已得到越来越广泛的使用,其主要的特点在于可以高效率地提高食品品质和产量。

目前酶制剂的应用领域在味精、酒精、葡萄糖、山梨醇、异维生素 C 钠、饴糖、果葡糖浆、麦芽糊精、啤酒、白酒、黄酒、柠檬酸、乳酸、低聚糖等几十个行业,取得了显著的经济效益和社会效益。酶制剂在食品中的应用举例见表 1-2。

表 1-2 食品工业中应用的部分酶制剂

酶	主要用途
α -淀粉酶	淀粉液化,生产葡萄糖、醇等
β -淀粉酶	生产麦芽糖、啤酒、焙烤食品
糖化酶	糊精降解为葡萄糖
纤维素酶	果蔬加工、发酵
果胶酶	果汁、果酒的澄清
葡萄糖异构酶	高果糖浆生产
葡萄糖氧化酶	保持食品的风味和颜色
环状糊精葡萄糖基转移酶	生成环状糊精
蔗糖酶	作为生产糖果及湿润剂的转化糖,制啤酒、制人造蜂蜜
乳糖酶	水解乳清中的乳糖
橘苷酶	水果加工,去除橘汁苦味
花色素酶	红葡萄酒脱色
橙皮苷酶	防止柑橘罐头和橘汁浑浊
黑芥子硫苷酸酶	脱水蔬菜再现原有新鲜香气
蛋白酶	肉软化,生产奶酪,啤酒去浊,茶汤澄清,香肠和蛋白胨及鱼腓加工,活性肽的制备
溶菌酶	食品中的抗菌物质
凝乳酶	干酪制作中凝乳
天冬氨酸酶	生产天冬氨酸
天冬氨酸脱酸酶	生产丙氨酸
氨基酰化酶	氨基酸生产
核糖核酸酶	生成用作调味剂的核苷酸
脂肪氧合酶	增加芝麻、花生焙烤后的香气
脂肪酶	乳酪的后熟、改良牛奶风味、香肠熟化、油脂改良
胆固醇氧化酶	去除食品胆固醇
过氧化氢酶	在牛乳、干酪和蛋品加工中去除过氧化氢,亦用于灭菌、氧化
延胡索酸酶	生产苹果酸
青霉素酶	去除牛乳中的抗生素
巯基氧化酶	减少牛乳的煮熟味道

在以粮食为原料的食品工业中,就我国目前的情况来看,每多提高 1% 的产率,即相应地节约 2% 的消耗,那么全国就可节粮 40 万吨。酶的应用使葡萄糖、饴糖、啤酒、酒精、白酒等的生产获得了显著的效益。

1.9.3 酶在食品分析中的应用

由于酶具有特异性,因此,它适合于测定某些用一般化学方法难于检测的食品成分的含量或测定食品中某些特殊酶的活性或含量,相对化学分析法来说具有快速、专一、高灵敏度和高精度等优点,因此可在许多快速测定方法中得到应用。如测定食品中残留有机农药的含量、微生物污染或了解食品的制备、保存情况等。

目前在自然界中发现的酶超过 3000 种,申请专利的酶制剂有 100 多种,其中有经济价值的只有 60 多种。工业化生产的酶制剂仅 20 多种,在已知酶中占 0.8% 左右。因此,酶的应用大有潜力可挖。加上固定化酶技术和酶分子修饰等酶工程技术的发展,可使更多酶的应用变得容易实现,酶的各种特性变得更加符合人们的愿望,使酶的广泛应用更显示出其优越性。酶在人类生产和生活的各个领域的广泛应用方兴未艾,展望未来,酶的应用有着十分广阔而诱人的前景。

参 考 文 献

1. 郭勇. 酶工程. 北京:科学出版社,2004
2. 袁勤生. 现代酶学. 上海:华东理工大学出版社,2001
3. 徐凤彩. 酶工程. 北京:中国农业出版社,2001
4. 王璋编. 食品酶学. 北京:中国轻工业出版社,1991
5. 彭志英. 食品酶学导论. 北京:中国轻工业出版社,2002
6. 衣婷婷,刘均洪. 食品中酶技术的应用. 食品科技,2003(6)
7. 蒲海燕等. 酶制剂在食品中的应用研究. 肉类工业,2004(7)
8. 郑晓冬等. 酶技术及其在食品工业中的应用. 粮油加工与食品机械,2002(6)
9. Whitaker J R. Enzymatic modification of proteins applicable to foods. Washington D C: American Chemical Society,1977
10. G. D. Haki and S. K. Rakshit. Developments in Industrially important thermostable enzymes;a review. Bioresour Technol, Aug 2003, 89(1)

2 糖 酶

糖酶是食品工业中最重要的一类酶,在淀粉食品和果蔬加工中都大量地使用。它的作用是将多糖中的化学键进行裂解,使多糖降解成较小的分子;还能催化糖单位结构上的重排,形成新的糖类化合物,这类反应被称为转糖苷作用。除了上述两类反应外,一些酯酶能作用于酯化的糖类,这类反应在改变果胶物质的功能性质上起到非常重要的作用。

2.1 淀 粉 酶

淀粉酶属于水解酶类,是催化淀粉、糖原和糊精中糖苷键水解的一类酶的统称。它广泛地分布于自然界,几乎所有植物、动物和微生物都含有淀粉酶。它是研究较多、生产最早、应用最广和产量最大的一种酶。按其来源可分为细菌淀粉酶、霉菌淀粉酶、麦芽淀粉酶。根据对淀粉作用方式的不同,可以将淀粉酶分成四类: α -淀粉酶,它从底物分子内部将糖苷键裂开; β -淀粉酶,它从底物的非还原性末端将麦芽糖单位水解下来;葡萄糖淀粉酶,它从底物的非还原性末端将葡萄糖单位水解下来;脱支酶,只对支链淀粉、糖原等分支点的 α -1,6-糖苷键有专一性。

2.1.1 α -淀粉酶

α -淀粉酶广泛存在于植物、动物和微生物中,它的生产及应用有悠久历史。自19世纪末 Bitter 等发现细菌有分解淀粉的能力以来,细菌淀粉酶的研究逐渐增多,1915年,法国人 Boidin 利用枯草杆菌生产淀粉酶用于棉布脱浆。1937年日本相本也报告了细菌淀粉酶的生产,并应用于制饴糖的液化剂和棉布脱浆,取得显著效果。我国在淀粉酶的生产、应用、研究中也做了很多工作,并取得了长足的进步。如 α -淀粉酶的菌种选育、工艺革新,糖化酶菌种采用补糖与pH的调节新工艺,使酶活力较大幅度增高及近年来的高温 α -淀粉酶的研究等。目前,淀粉酶的应用越来越广泛,现已扩大到食品加工,水果加工,酒精制造,酒类酿造,味精、酱油等调味品生产及淀粉加工,造纸和石油开采工业等方面。

2.1.1.1 α -淀粉酶的性质

α -淀粉酶(α -amylase)又称为液化型淀粉酶,是一种催化淀粉水解生成糊精的淀粉酶,系统命名为1,4- α -D-葡聚糖葡萄糖水解酶(1,4- α -D-glucan glucano-hydrolase, EC. 3.2.1.1)。该酶作用于淀粉与糖原时,从底物分子内部随机地切开 α -1,4-糖苷键,而生成麦芽糖、少量葡萄糖与一系列相对分子质量不等的低聚糖和糊精。由于它不水解支链淀粉的 α -1,6-糖苷键,也不水解紧靠分枝点 α -1,6-糖苷键附近的 α -1,4-糖苷键,因此它的水解终产物中除麦芽糖、麦芽寡糖外,还含有大量带有 α -1,6-糖苷键的葡