

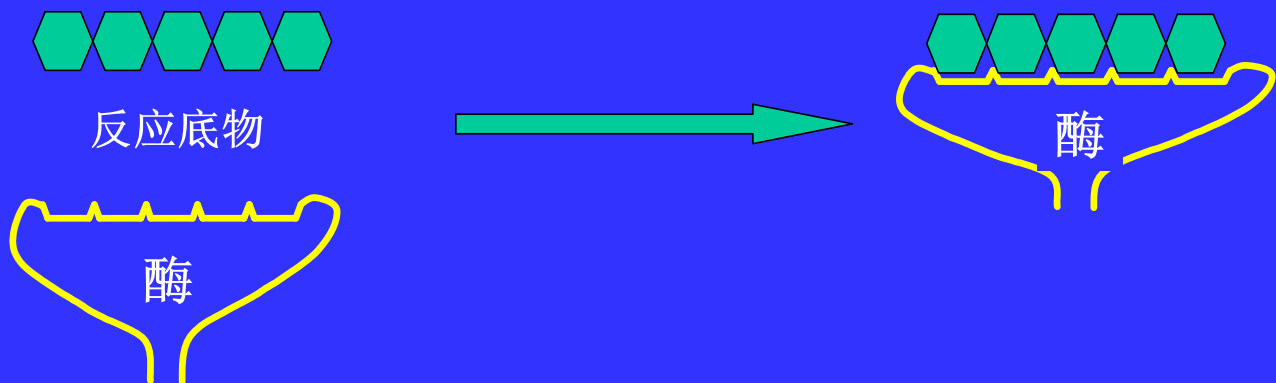
## 第五章 酶

## 酶反应的特点

- 酶是具有催化作用的蛋白质
- 酶的参与可以降低反应的活化能: 温和条件下反应
- 酶具有高度的专一性或特异性: 酶表面的活性中心在结构上与底物能精确互补。
  - (1) 键专一性: 作用于特定的化学键
  - (2) 基团专一性: 要求特定的化学键和键两端的基团
  - (3) 绝对专一性: 只对一种底物起催化作用
  - (4) 立体化学专一性: 只对特殊的立体异构物起作用

# 酶作用机制

## 1. 锁与钥匙学说



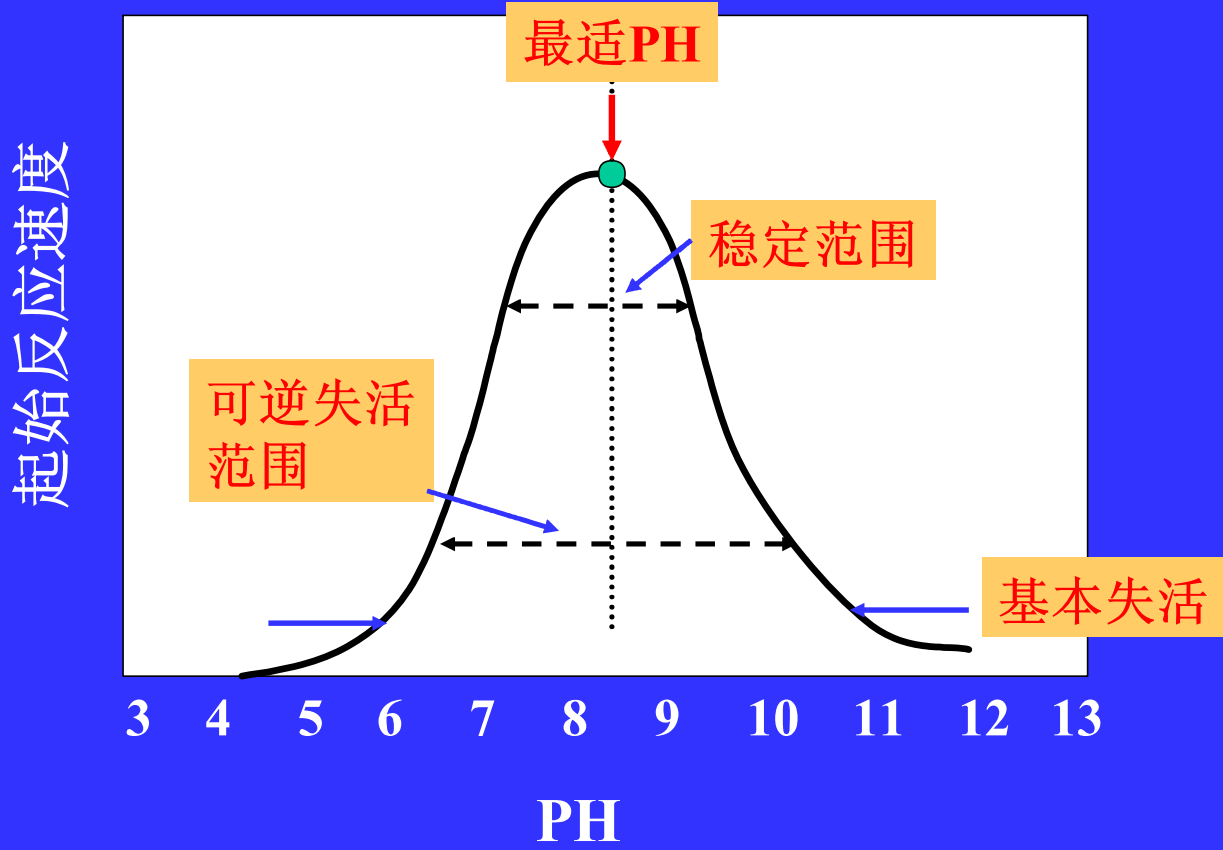
## 2. 诱导契合学说

- 当底物与酶底活性部位靠近时, 酶的几何形状发生很大改变
- 底物诱导酶蛋白发生形状改变使得催化基团精确定向, 使底物结合到酶底活性部位上.

## 影响酶活性的因素

- (1) PH值对酶活性的影响
- (2) 温度的影响
- (3) 水分活度的影响
- (4) 电解质和离子强度的影响
- (5) 辐射的影响

# PH对酶活性的影响



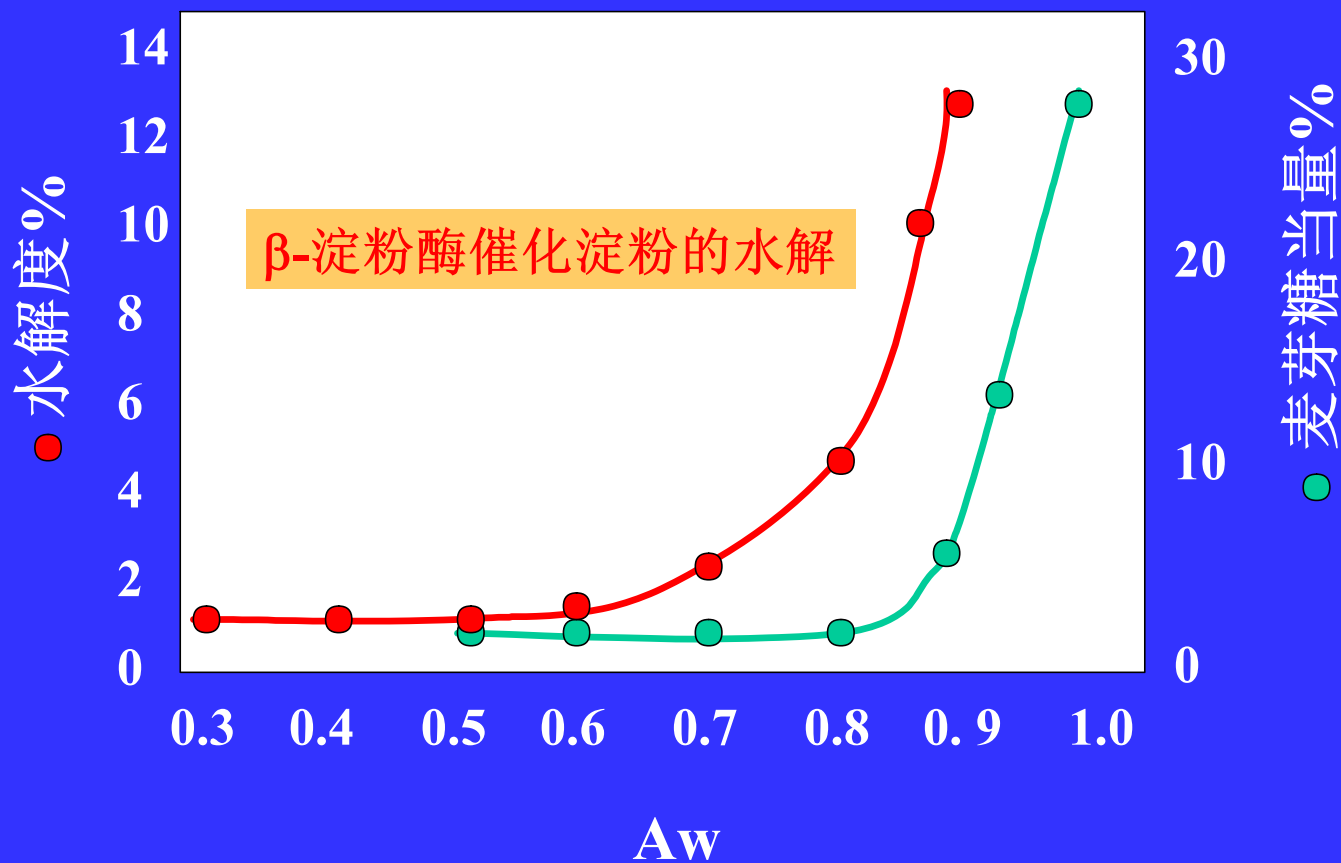
## 温度对酶活性的影响

1. 酶的催化随温度的升高而增加
2. 当超过一定温度时酶受热会发生变性.
3. 酶在冻结温度下活性很低.

应用之一: 检查蔬菜烫漂是否符合要求(多酚氧化酶)

蔬菜切片 + 愈创木酚 + 氧气

# 水分活度对酶活性的影响



## 酶的分类: 六大酶类

1. 氧化还原酶(Oxidoreductases)
2. 转移酶(Transferases)
3. 水解酶(Hydrolases)
4. 裂解酶(Lyases)
5. 异构酶(Isomerases)
6. 连接酶(Ligases)



# 食品加工中酶的作用

在食品加工中应用酶的优点

- (1) 酶是一种天然的,无毒的物质
- (2) 专一性强,没有副反应
- (3) 在温和的温度和PH条件下反应
- (4) 催化效率高,低浓度下同样能进行
- (5) 调节温度,PH和加酶量就能控制反应速度

# 食品加工中常用的酶: 1. 水解酶类

## (1) 淀粉酶(Amylases):

$\alpha$ -淀粉酶: 内切酶, 可以在任意位置切断 $\alpha$ -1,4糖苷键, 不能切断 $\alpha$ -1,6键. 产物: 糊精, 麦芽糖, 葡萄糖

$\beta$ -淀粉酶: 从还原末端开始, 切断 $\alpha$ -1,4糖苷键, 一次得到一个麦芽糖. 碰到 $\alpha$ -1,3键或 $\alpha$ -1,6键时停止.  
产物: 界限糊精, 麦芽糖.

支链淀粉酶(Pullulanase): 切断 $\alpha$ -1,6键, 水解支链淀粉

异淀粉酶(Isoamylase): 又称葡聚糖酶. 切断 $\alpha$ -1,6键

# 食品加工中常用的酶

## 1. 水解酶类

(2) 葡萄糖苷酶(Glucosidases): 一种外切酶.

从还原末端开始,切断 $\alpha$ -1,4糖苷键,一次得到一个葡萄糖. 还能攻击支链淀粉中的 $\alpha$ -1,6键.

产物: 葡萄糖.

存在: 细菌和霉菌

(3)  $\beta$ -D-半乳糖苷酶( $\beta$ -D-galactosidase)

催化乳糖水解; 使香气物质的前驱体产生香气.

## 食品加工中常用的酶

### (4) $\alpha$ -L-鼠李糖苷酶(Rhamnosidases):

柑桔汁, 李子汁, 葡萄柚汁中的苦味物质: 桔皮苷 在  $\alpha$ -L-鼠李糖苷酶和 $\beta$ -D-半乳糖苷酶的共同作用下, 可以生成一种无苦味的物质: 柚苷配基(Naringnin)—4,5,7三羟黄酮.

# 食品加工中常用的酶

## (5) 果胶酶(Pectic enzymes)

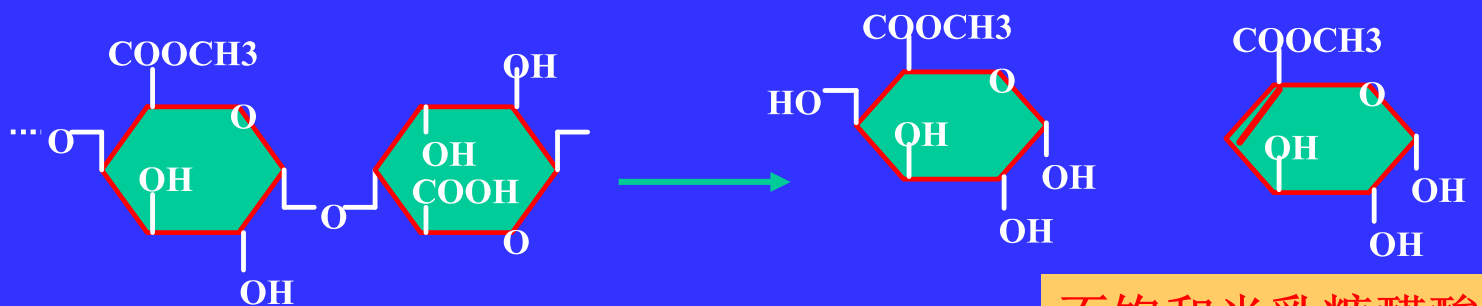
### ● 聚半乳糖醛酸酶(Polygalacturonase)

外切酶: 从非还原末端逐个切断切断 $\alpha$ -1,4糖苷键.

内切酶: 可以在任意位置切断 $\alpha$ -1,4糖苷键.

### ● 果胶酯酶(Pectin esterase): 水解除去甲氧基基团

### ● 果胶裂解酶(Pectin lyase):



不饱和半乳糖醛酸

## 食品加工中常用的酶

(6) 纤维素酶(Cellulase):  $\beta$ -1,4糖苷键

(7) 蛋白酶(Protease)

- 丝氨酸蛋白酶: 胰蛋白酶, 胰凝乳蛋白酶
- 酸性蛋白酶: 胃蛋白酶, 凝乳酶, 微生物, 真菌蛋白酶
- 巯基蛋白酶: 木瓜蛋白酶, 菠萝蛋白酶
- 含金属蛋白酶: 钙离子激活中性蛋白酶

## 2. 氧化还原酶类

### (1) 脂肪氧合酶(Lipoxygenase)

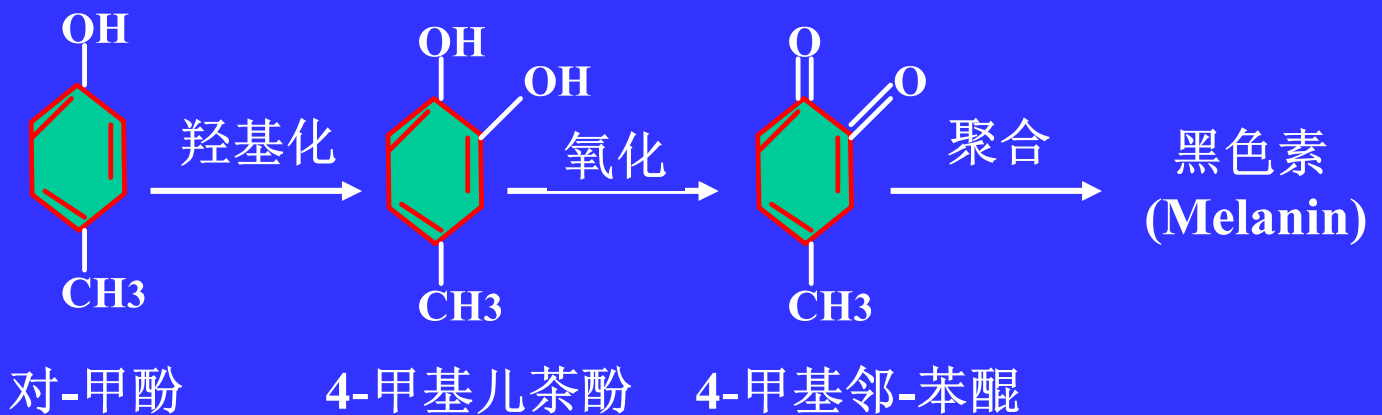
面粉和大豆粉的漂白; 面团制作过程中形成二硫键

- 破坏叶绿素和胡萝卜素; 产生不良风味(青草味);
- 破坏蛋白质和维生素; 氧化不饱和脂肪酸

### (2) 叶绿素酶(Chlorophyllase)

水解叶绿素生成植醇和脱植基叶绿素.

### (3) 多酚氧化酶 (Polyphenoloxidase)



# 酶促褐变(Enzyme browning)机理

酶促褐变是酚酶催化酚类物质形成醌及其聚合物的反应过程。植物组织中含有酚类物质,在完整的细胞中作为呼吸传递物质,在酚-醌之间保持着动态平衡.当细胞受到破坏后,氧气就大量侵入,造成醌的形成和还原之间不平衡,于是就发生了醌的积累,醌再进一步氧化聚合形成褐色色素。

## ● 酚酶:

(1) 酚羟化酶 (Phenolhydroxylase) 或甲酚酶(Cresolase)

(2) 多元酚氧化酶(Polyphenoloxidase)或儿茶酚酶(Catecholase)

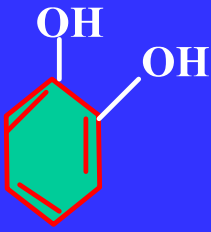
## ● 底物: (1) 一元酚型 : 酪氨酸

(2) 邻二酚型: 儿茶酚 (Catechol), 咖啡酸 (Caffeic acid )

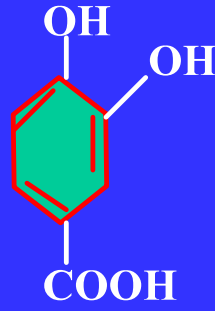
(3) 酚类衍生物: 花青素, 黄酮类, 鞣质. 含氮的酚类衍  
3,4- 二羟基苯乙胺: 3,4-dihydroxyl ethylamine(香蕉)



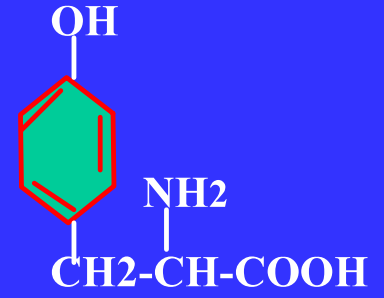
# 酶促褐变的底物



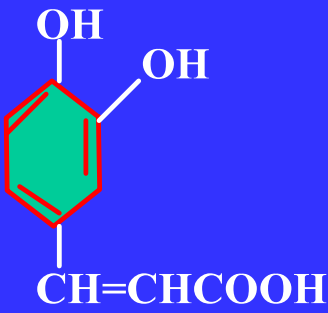
儿茶酚



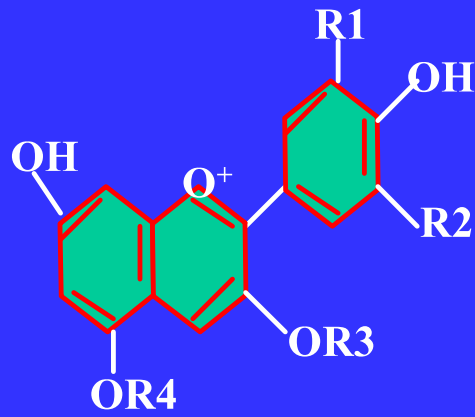
原儿茶酚



酪氨酸

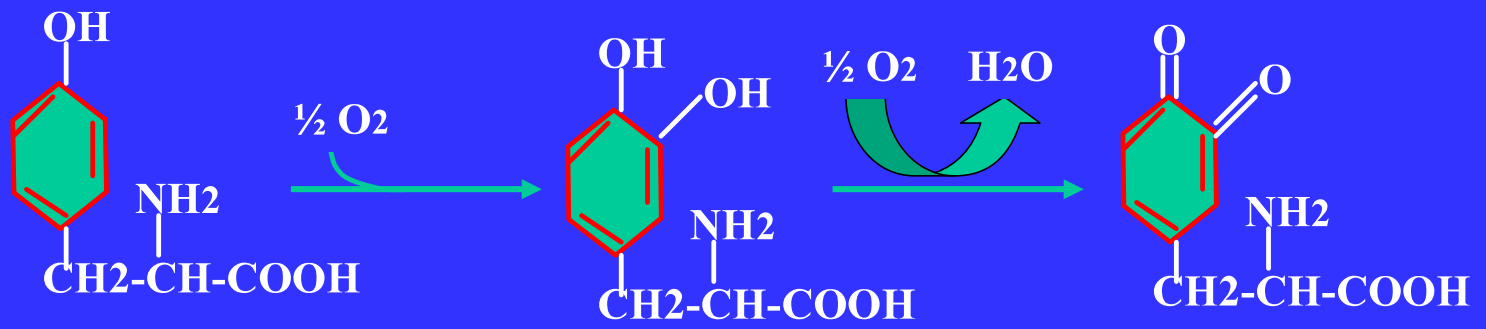


咖啡酸



花青素

# 马铃薯的酶促褐变



酪氨酸

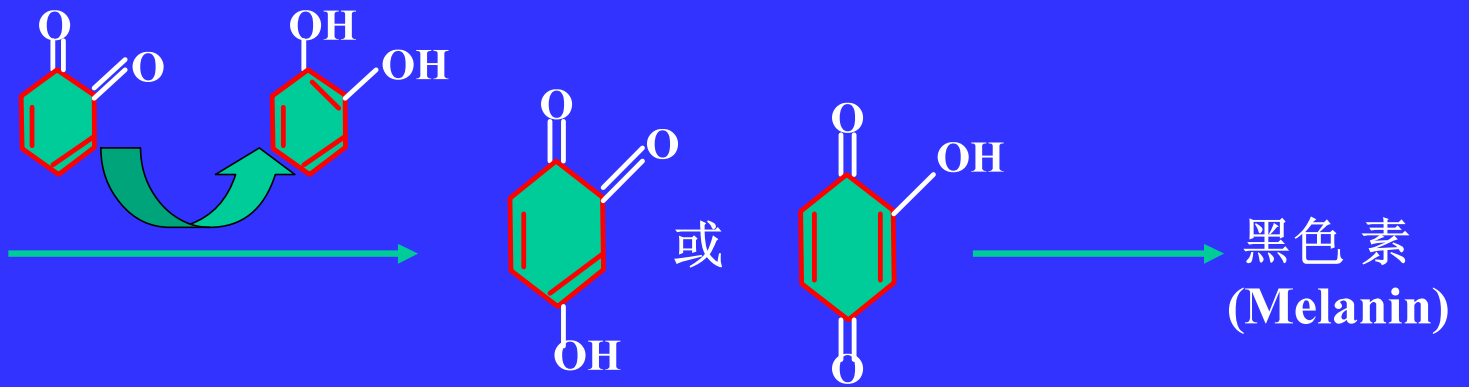
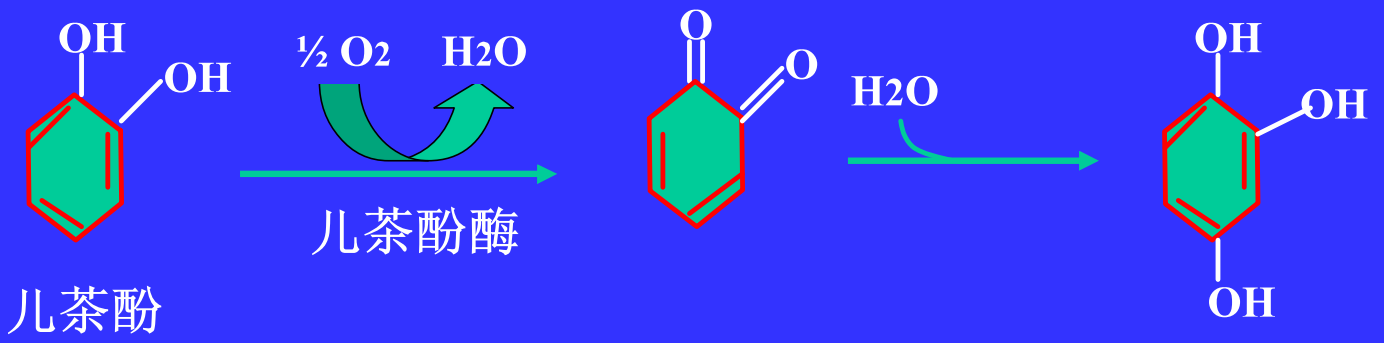
3,4-二醌基苯丙氨酸



多巴色素(Dopachrome)  
(5,6-二醌基吲哚-2-羧酸)

黑色 (Melanin)

# 儿茶酚的氧化



## 酶促褐变的防止

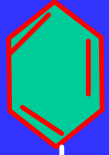
- (1) 钝化酶的活性
- (2) 改变酶的作用条件(PH, 水分活度)
- (3) 隔绝氧气。
- (4) 抗氧化剂。

# 酶促褐变的防止

## (1) 钝化酶的活性

热处理: 水煮, 蒸汽烫漂, 微波加热

酶抑制剂: 酚酸类: 肉桂酸, 阿魏酸



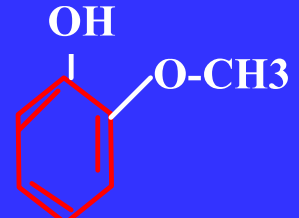
肉桂酸

(Cinnamic acid)



对位香豆酸

(p-cumaric acid)



阿魏酸

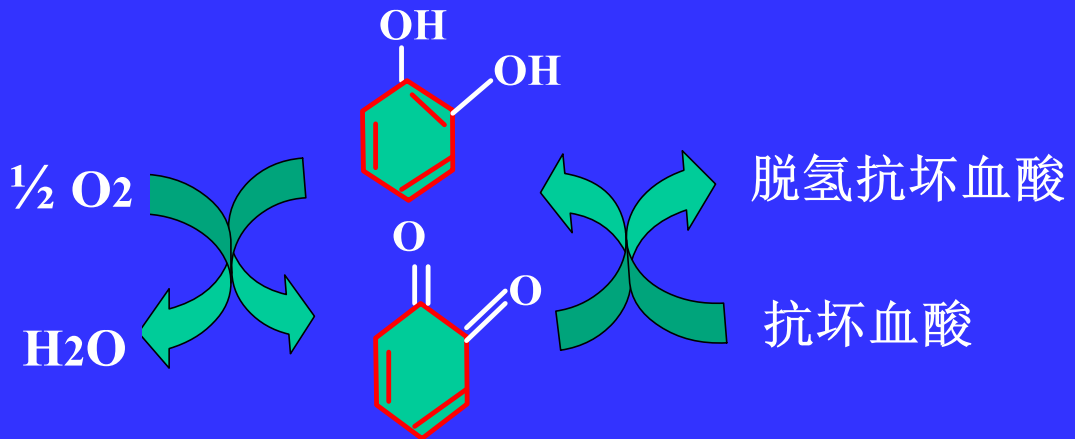
(Ferulic acid)

# 酶促褐变的防止

## (2) 改变酶的作用条件

酚酶的最适PH: 6-7, <3时无活性

措施: 添加有机酸 例如Vc, 柠檬酸, 苹果酸等



## 酶促褐变的防止

### (3) 隔绝氧气

措施: A 将去皮和切开后的原料浸在盐水,糖水,清水中

B 浸在Vc中,形成一层氧化态的Vc膜

C 抽真空后,使盐水,糖水渗入组织内部,驱除氧.

$1.028 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 5-15分钟,突然打破真空后渗入盐水,糖水.

### (4) 抗氧化剂: Vc, SO<sub>2</sub>

措施: 亚硫酸钠,亚硫酸氢钠,

焦亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )

连二亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )

## 3. 风味酶类

### 风味形成机理

1. 生物合成: 风味成分直接由生物合成.以香精油和酯类化合物为基础的风味化合物: 芳香族酯(Aromatic esters). 醇, 酸等. 例如薄荷, 柑桔, 香瓜, 胡椒, 香蕉等.
2. 酶对风味前驱体的直接作用: 硫代葡萄糖苷酶,  $\beta$ -半乳糖苷酶
3. 酶的间接作用: 某种化合物通过酶的作用生成氧化剂, 再氧化风味前驱体产生风味化合物. 例如: 儿茶酚酶先氧化黄酮醇, 氧化态的黄酮醇再氧化茶中的氨基酸, 胡萝卜素和不饱和脂肪酸产生红茶特有的香气成分.
4. 热分解作用: 经过加热和焙烤处理产生的风味物质.



## 酶的应用：酶工程

酶工程：酶的生产和应用的技术过程。

主要任务：经过预先的设计，通过人工控制而获得大量所需的酶，并通过各种方法使酶发挥其最大的催化功能。

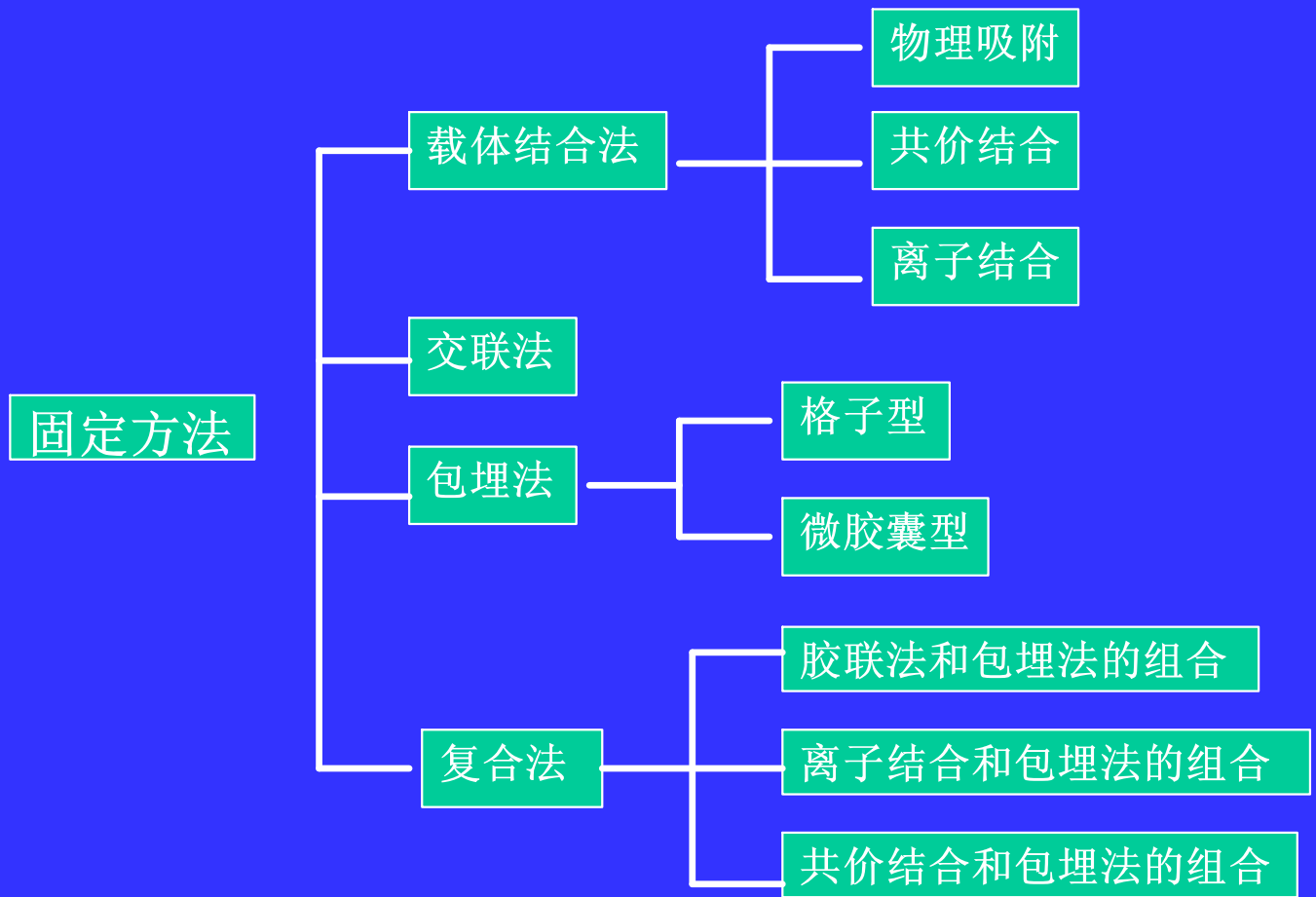
酶工程包括：

- (1) 酶的生产
- (2) 酶的提取与分离
- (3) 酶的分子修饰
- (4) 酶和细胞固定化
- (5) 酶的应用

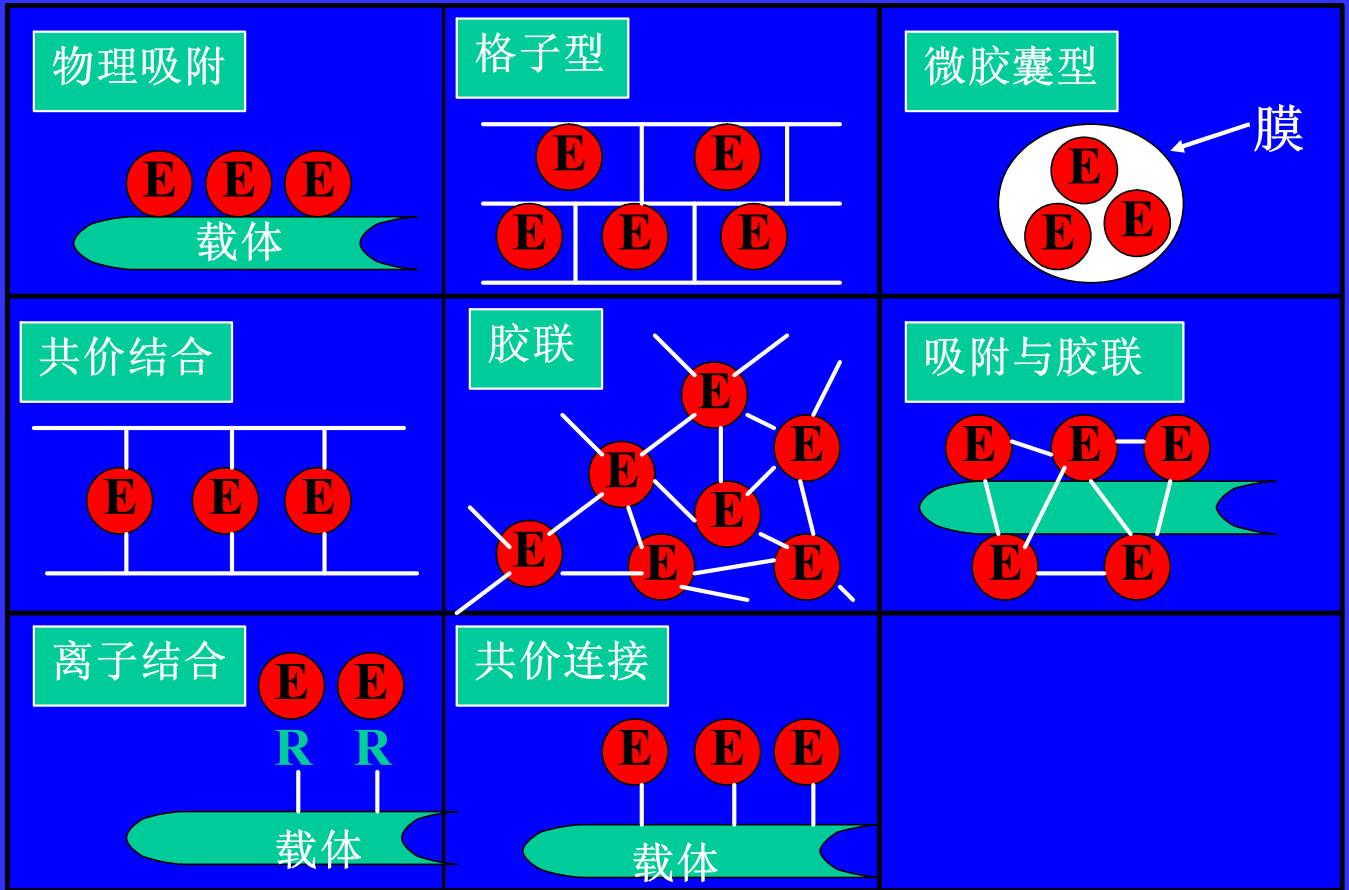
## 固定化酶的特点

- (1) 同一批固定化酶可在工艺流程中重复多次使用。
- (2) 酶经过固定化后能与反应物分离，易控制生产过程。
- (3) 酶被固定后，它的三级结构稳定，如有抗干扰素存在，它的稳定性会更高。
- (4) 由于产品中不含酶，不需要加热处理使酶失活，  
有利于保证食品质量。
- (5) 酶能长期使用，并能预测其衰变速度。

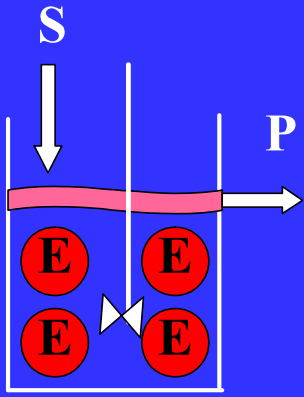
# 酶固定化的方法分类



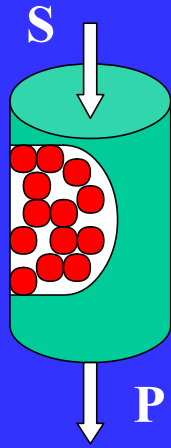
# 酶固定化的方法



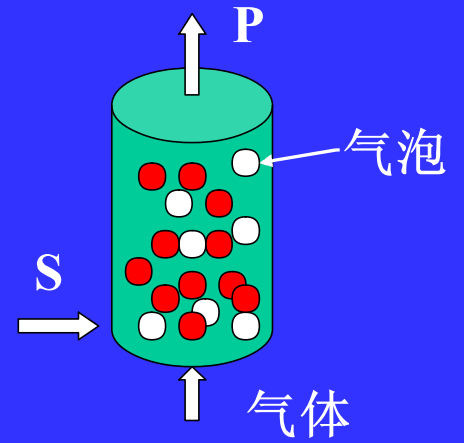
# 生物反应器类型 (一)



搅拌槽型  
(恒温摇床)



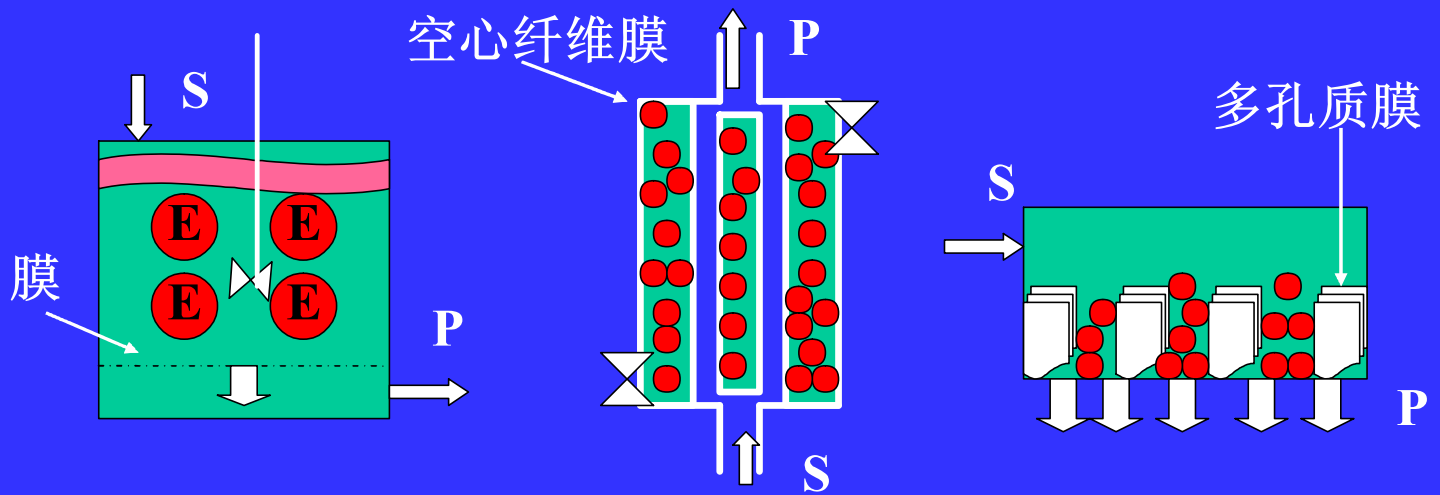
充填型



流动层型

S: 基质      P: 生成物

# 生物反应器类型 (二)



膜型 (游离型)

膜型 (扩散型)

膜型 (强制透过)

S: 基质      P: 生成物

## 常用的生物反应器

项 目	固定化方法	反应器类型
异构化糖的生产	固定化微生物	多段充填型
	固定化酶	多段充填型
乳糖的加水分解	固定化酶	充填型
棉籽糖的分解	固定化微生物	搅拌型
环状糊精的生产	游离型	膜型
L-氨基酸的生产	固定化微生物	充填型

# 固定化葡萄糖异构酶生产高果糖糖浆

## 一 酶的固定化（海藻酸钙凝胶包埋法）

1. 将葡萄糖异构酶与海藻酸钠溶液混合均匀。
2. 用注射器吸取溶液逐滴滴入 $\text{CaCl}_2$ 中，浸泡30-120分钟。
3. 过滤出凝胶珠并用无菌水洗净，干燥，装反应柱。

## 二 固定化酶生产高果糖糖浆

1. 将含葡萄糖95%，固形物50%的葡萄糖浆泵入反应柱。
2. 保持温度 $60^\circ\text{C}$ , PH 7.0-7.5.
3. 精制，浓缩。