

谷氨酰胺转氨酶特性及其在肉制品中的应用

翁航萍

(西南大学食品学院,重庆 400716)

摘要: 谷氨酰胺转氨酶可以催化蛋白质分子内或分子间的酰基转移反应, 通过形成的交联键改善蛋白质的功能性质。本文介绍了谷氨酰胺转氨酶的特性、作用机理及其在肉制品中的应用。

关键词: 谷氨酰胺转氨酶; 功能特性; 机理; 应用

Characteristics of Transglutaminase and Application in Meat Products

Weng Hang-ping

(College of Food Science, Southwest University, Beibei, Chongqing 400715)

Abstract: Transglutaminase is a kind of transferring enzyme that catalyzes the acyl transfer reaction. Covalent cross-linkings are formed among various protein molecules or inside protein molecules by transglutaminase. The structure and function of protein were improved by forming crossed band. The article discusses characteristics of transglutaminase and the mechanisms of reaction, and also summarizes its application in meat products industry.

Key words: Transglutaminase; Characteristics; Mechanism; Application

中图分类号: TS201.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-8123 (2007)12-0015-03

谷氨酰胺转氨酶(Transglutaminase, 蛋白质-谷氨酸- γ -谷氨酰胺转移酶 EC2.3.2.13, 简称 TG) 是一种催化蛋白质或多肽链中的谷氨酰胺残基中, γ -酰胺基和一级氨基之间进行酰胺基转移反应的酶, 其在蛋白质之间架桥形成 ϵ -(γ -谷氨酰基)-赖氨酸异肽键, 使蛋白质具有聚合或交叉链接的特性。

目前市场上使用的酶制剂 60% 以上为辅酶类, 特别是用于食品中蛋白质组分改性的酶制剂, 以往通常只有蛋白酶。但是采用各种蛋白水解酶来改善蛋白质的功能性质和营养价值, 具有很大的局限性。因为它们的根本作用是使蛋白质的大分

子水解, 变成小分子, 这对于与蛋白质大分子特性相关的一些性质(如蛋白质的凝胶性等)则很难起到改善作用。谷氨酰胺转氨酶(TG)可以催化蛋白质分子内或分子间发生交联。蛋白质和氨基酸之间的连接以及蛋白质分子内谷氨酰胺基的水解的一种新型食品酶制剂。经 TG 改性后, 蛋白质的胶凝性、持水性、水溶性、塑性、稳定性等均会得到改善。另外, TG 还具有一些独特的性质, 它可以通过赖氨酸分子交联到蛋白质大分子上, 保护食品中的赖氨酸免受各种加工过程的破坏; TG 可用于包埋脂类和脂溶性物质, 使蛋白质形成耐热性、耐水性的膜; 采用 TG 处理后, 在蛋白质形成凝胶过程中

不需要热处理。TG 作为一种新型的食品添加剂,在食品加工中的作用日益显著,广泛应用于乳制品、肉制品、面制品、大豆蛋白制品等。本文主要介绍了 TG 的特性及其在肉类食品工业中的应用。

1 TG 的来源及作用机理

谷氨酰胺转胺酶 (EC2.3.2.13) 广泛存在于人体、高级动植物和微生物中。目前谷氨酰胺转胺酶的生产方法主要有三种:动植物组织提取法、微生物发酵生产法和基因克隆法。

1.1 TG 来源

1.1.1 动植物组织提取法

长期以来,人们获得谷氨酰胺转胺酶的方法主要是从动物组织中提取,如豚鼠、几内亚猪、兔子的肝脏、鱼组织等。以豚鼠肝脏为原料,经过分离萃取而得。其一般工艺流程为:

豚鼠肝脏→均浆→离心→第二次离心→过滤→季铵乙基→交联葡糖离子交换→羟基磷灰石亲和力层析→谷氨酰胺转胺酶。

由于来源稀少、分离提纯工艺复杂,导致该酶的价格十分昂贵,不可能应用于食品工业。

1.1.2 微生物发酵生产法

直到 80 年代末,国外开展了微生物发酵生产谷氨酰胺转胺酶的研究。20 世纪 80 年代末,日本味之素公司的 Ando 等人^[1]研究出利用微生物发酵法生产 TG,并经过分离提取,得到纯化了 174 倍的酶。其基本工艺流程为:

发酵液→离心→取上清液→超滤→取浓缩液 CG→50 离子交换树脂→收集活性部分→再次通过 CG→50 离子交换树脂→收集活性部分→稀释(降低导热性)→通过蓝琼脂糖柱→谷氨酰胺转胺酶(被活性了 174 倍)。

用微生物发酵法生产 TG,是一种大量获得廉价 TG 的方法,这使得 TG 可以应用在食品加工中^[2]。

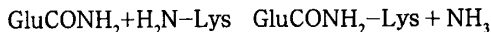
1.1.3 基因克隆法

基因克隆法也可用于生产谷氨酰胺转胺酶。利用基因克隆方法生产的谷氨酰胺转胺酶,分子量和免疫原性与微生物谷氨酰胺转胺酶基本相同,但酶活力较低。

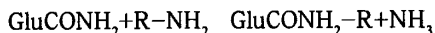
1.2 TG 的作用机理^[3]

TG 的催化反应可以分为三类,即

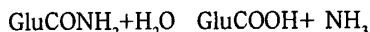
①蛋白质的 Gln 残基和 Lys 残基交联反应:



②酰基转移反应



③脱氨基化反应



TG 是一种催化酰基转移的酶,以肽链中谷氨酰胺残基的 γ -羧酰胺基作为酰基供体。酰基受体为多肽链中赖氨酸残基的 ϵ -氨基时,形成蛋白质分子内和分子间的 ϵ -(γ -谷氨酰基)赖氨酸异肽键,使蛋白质分子发生交联,从而改变食物的质地和结构,改善蛋白质的溶解性、起泡性、乳化性、流变性等许多性质。当酰基受体为伯胺基时,形成蛋白质分子和小分子伯胺之间的连接,使得肉类以及其它蛋白质类制品产生物理变化而粘连,该反应可将一些限制性氨基酸引入蛋白质以提高其营养价值。水成为酰基受体时,谷氨酰胺残基脱去氨基生成谷氨酸残基,该反应可用于改变蛋白质的等电点及溶解度。此外,该酶可分解谷氨酰胺生成谷氨酸和氨,而谷氨酸在食品鲜味上起着重要作用,因此通过添加该酶可增强食品的风味。

通过这些反应,可改善各种蛋白质的功能性质,如营养价值、质地结构、口感、贮存期等。

2 TG 在肉制品加工过程中的应用

肉硬度的两个最主要的因素是胶原纤维和结缔组织。而肉的总嫩度基本上是由结缔组织中胶原蛋白含量所决定的。通过添加蛋白酶,使肉类胶原蛋白中的 T 肽键和交联发生断裂,破坏蛋白质严密的空间结构,使肉嫩化,以改善肉制品的口感^[4]。

TG 可以对肌肉中的肌球蛋白和肌动蛋白起反应,在肉制品的烹饪过程中,彼此形成二硫键,维持产品的保水性和黏弹性。若在肉制品中加入 TG,可以形成比二硫键更强的共价键,使蛋白质分子更加紧密地连接在一起,从而提高肉制品的品质^[5]。

TG (主要功能因子是谷氨酰胺转胺酶)作为一种新型的食品添加剂,它的用途是改善食品质构。如用该酶生产重组肉时,它不仅可将碎肉粘在一起,还可以将各种非肉蛋白交联到肉蛋白上,明显改善肉制品的口感、风味、组织结构及营养,提高蛋白质的营养价值;它可以将某些人体必需氨基酸(如赖氨酸)共价交联到蛋白质上,以防止美拉德反应对氨基酸的破坏,从而提高蛋白质的

营养价值。TG 的特点是粘性极强,用该酶催化形成的共价键在一般的非酶催化条件下很难断裂,所以用该酶处理鲜肉成形后,经冷冻、切片、烹饪处理均不会散开;pH 稳定性好,最适 pH 为 6.0,但在 pH5.0~8.0 该酶都具有较高活性;热稳定性高,最适温度为 50℃ 左右,在 45~55℃ 都有较高活性;使用安全,由于 TG 广泛存在于动物组织,人们一直都在食用含有 TG 催化形成的 ϵ -(γ -谷氨酰)赖氨酸异肽键的食物。

2.1 重组畜肉的开发

PSE 肉是一种异常肉,常见于猪肉、火鸡肉,在牛、羊肉中处理不当也会发生;此种肉颜色苍白,组织脆弱,肌肉持水性差,大大限制了在生产中的应用。在肉屠宰加工过程中,还常产生大量的肉类副产品。如剔骨碎肉、肉渣、脂肪等,给企业带来极大的浪费,因此如何提高这些副产品的附加值成为急待解决的问题。目前对于这些肉类副产品最常用的利用方法是使之成为重组肉。重组肉是指借助于机械和添加辅料(食盐、磷酸盐、大豆蛋白、淀粉、卡拉胶等)以提取肌肉纤维中基质蛋白和利用添加剂的粘合作用,使肉颗粒或肉块重新组合,经冷冻后直接出售或者经热处理保留和完善其组织结构的肉制品。

碎肉片在谷氨酰胺转胺酶的作用下 10℃ 过夜处理可以重新结合在一起^[6]。Kuraishi 等^[7]发现酪蛋白经过谷氨酰胺转胺酶处理变得有粘性,像胶水一样可以把不同的肉片粘着在一起,而不需要氯化钠和磷酸盐的存在,得到健康食品。

2.2 开发低盐低脂肪制品

欧美各国饮食结构长期以动物性食品为主,肉和肉制品更是西方发达国家饮食的重要成分之一。东京都老人综合研究所的柴田博士说:“第二次世界大战后,日本人的寿命出现了飞跃的增长,这主要是日本人大量食用肉类、牛奶等动物蛋白的结果^[8]。在我国,随着经济的快速发展,人们生活水平的不断提高,对肉和肉制品的需求也逐年增加。但随着生活条件的提高,人们体内营养过剩,冠心病、高血压、糖尿病、癌症等病呈上升趋势。

因此,“低脂肪、低盐、低糖、高蛋白”的肉制品越来越受到人们的亲睐。目前对此类产品的开发已纳入国家食品营养发展纲要,因此充分利用现有资源,开发保健肉制品既是肉类产业面临的新

课题,又具有广阔的市场前景。食盐、磷酸盐在肉制品加工中起着关键性的作用,直接影响着产品的风味、质地,但食盐过多也会对人体健康产生负面影响,诱发疾病。吃盐过多,可引起高血压,加重心脏负担,促发心力衰竭,出现全身浮肿及腹水。患有肾炎、肝硬化的人,也会因过度咸食而加重水肿。如何既能保持产品的良好品质,又能降低其用量,谷氨酰胺转胺酶为该产品的开发提供了一个新思路。

在火腿和香肠的烘烤过程中加入 TG,可以提高其弹性,避免成品干裂的发生,并且提高其切片性。以低盐维也纳香肠的生产为例:原料为猪肉,分别加入不同剂量的食盐和谷氨酰胺转胺酶制剂。结果表明,即使食盐用量降低到普通香肠的 1/4,产品仍能获得同样的弹性,说明谷氨酰胺转胺酶能大大增强凝胶效果,弥补低盐造成的凝胶减弱,使产品具有与高盐同样的质构特征。

利用谷氨酰胺转胺酶取代磷酸盐,同样以维也纳香肠为例:猪肉经过绞制、斩拌、充填、加热、冷却,获得成品,通过添加不同剂量的谷氨酰胺转胺酶来检测对磷酸盐的取代作用。由试验结果分析发现,谷氨酰胺转胺酶的添加量不同对磷酸盐的取代作用不同。因此在实际生产中可通过控制谷氨酰胺酶的用量,调整产品的弹性。

对低脂食品的需求,推动了对脂肪取代物的研究,试验发现谷氨酰胺转胺酶交联蛋白质可作为脂肪的取代物。Novo 公司以肉制品常用的乳化剂酪蛋白钠为原料,经谷氨酰胺转胺酶作用,生产的脂肪取代物应用于色拉米香肠中可取代 50% 的脂肪,而产品原有质构、风味不变。

2.3 重组低值鱼

在我国鱼的总产量中,约 70% 为经济鱼,30% 为低值鱼和小杂鱼。长期以来,国内水产品加工以经济鱼类为主,较少对低值小杂鱼进行精深加工和综合利用。这些低值小杂鱼中,除一部分作为养殖饵料或加工成调味干制品外,大部分被加工成饲料鱼粉,产品附加值低,造成优质鱼肉蛋白及其它营养素的浪费。

TG 作为一种新型的蛋白质改良剂,可以用于重组低值鱼。鱼肉中内源性 TG 含量的多少,可以影响鱼肉的凝胶强度。因为新鲜的鱼肉中富含较多的 TG,可以生产出优质的鱼肉凝胶制品。但是由

(下转第 36 页)

(2) 通过测定乳酸菌发酵牛骨粉产生的主要营养物质游离钙和氨基酸态氮, 获得了开发牛骨发酵补钙产品的科学依据。骨粉通过乳酸菌发酵后, 经过浓缩、干燥、成型、加入充填剂等不同工序, 可以制成各种高营养价值、风味独特、鲜美、携带方便的食品和流行饮品, 亦可制成新型的补钙胶囊、片剂等保健食品。

参考文献

- [1] 多所高校联合主编.《动物性食品加工》(畜禽骨骼利用部分).中国轻工业出版社, 2003年1月
- [2] 何志谦.钙[M].人类营养学.北京:人民卫生出版社, 1999,(3):262~263.
- [3] 张柏林.乳酸菌及其产品2促进人体健康的功能性成分[A].21世纪中国食品与农业科学技术讨论会论文集[C], 1999,(4):45~48.
- [4] 杨桂平.论述骨味食品的开发[J].中国畜产与食品, 1997,(3):137~138.
- [5] AL 伦宁格(美).吸收光谱[M].见:生物化学.北

(上接第17页)

于水产品的产地较固定, 有些鱼要经过冷冻运输, 这会使其中的TG含量下降。如果加入TG以提高一些产品的凝胶强度, 即可加工出高品质的水产品。另外, 市场上的一些鱼糜产品, 就是在原料中加入TG来提高鱼糜的凝胶强度的, 这样不仅可以避免原料的浪费, 还可延长产品的贮藏期和使用期, 也可提高产品的口味和新鲜程度。相关的TG生产应用有: 鱼丸、虾丸、蟹棒、鱼糕和鱼卷等。经TG改性后蛋白质的胶凝性、塑性、持水性、稳定性均得到改善, 可提高产品的外观、风味、质地。该技术对于开发利用低值小杂鱼, 减少环境污染, 具有重要意义。

3 总结

TG作为一种新型酶制剂, 应用前景十分广阔。随着国内科研人员对谷氨酰胺转氨酶的发酵生产和应用方面研究的进一步深入, 以及国内食品级谷氨酰胺转氨酶制剂的推出, 利用该酶研究开发出更多的新型食品、提高产品的附加价值、增加经济效益, 将对我国食品工业的发展起着巨大的推动作用。

京: 科学出版社, 1981, 72(2): 唐勇等: 乳酸菌发酵对超微猪骨粉营养及理化特性的影响, 1981,(2):45~48.

- [6] 肖秀芝. 畜骨的综合利用开发[J]. 农产品加工, 2003,(4):35~36.
- [7] 叶明泉, 李春俊, 刘东生等. 鲜骨加工技术研究进展[J]. 食品工业科技, 1999,(1):34~36.
- [8] 贺雅非, 李洪军等. 骨泥营养食品中钙生物利用的研究[J]. 食品科学, 1994,(6):53~56.
- [9] 管国锋, 朱辉, 姚虎卿. 食用级磷酸氢钙生产新技术[J]. 食品工业科技, 1998,(4):61~62.
- [10][11] [12] 李少英, 敖敦格日乐等. 乳酸菌发酵骨泥的研究[J]. 内蒙古农牧学院学报, 1989 (19) 28~30.
- [13] 大连轻工业学院等. 食品分析[M]. 中国轻工业出版社, 2006,(1): 105~108.
- [14] 大连轻工业学院等. 食品分析[M]. 中国轻工业出版社, 2006,(1): 232~234.
- [15] 刘文年. 开发加工利用骨头的可行性研究[J]. 食品科学.

参考文献

- [1] 赵征. 谷氨酰胺转氨酶在鱼糜加工中的应用[J]. 食品开发与研究, 2003, 24(1): 45~48.
- [2] 郑美英, 陈坚, 伦世仪. 谷氨酰胺转氨酶—理化性质、生产方法及其在食品工业中的应用[J]. 生物工程进展, 2004, 21(1): 33~37.
- [3] Motoki M, Seguro K. Transglutaminase and its use for food processing [J]. Trends in Food Science & Technology, 1998, (9): 204~210.
- [4] 吕心, 安丰欣. 谷氨酰胺转氨酶在肉制品中的应用研究[J]. 食品工业科技, 2002(4): 86~8.
- [5] 梁海燕, 马丽珍. 谷氨酰胺转氨酶在肉制品加工中的应用[J]. 肉类研究, 2004(1): 50~52.
- [6] Motoki M, Seguro K. Transglutaminase and its use in food processing [J]. Trends in Food Science & Technology, 1998, 9: 204~210.
- [7] Kuraishi C. The usefulness of transglutaminase for food processing in biotechnology for improved foods and flavors [C]. Washington: American Chemical Society, 1996: 29~38.
- [8] 王仲礼. 日本人的长寿与肉类. 肉类研究, 1995, (3): 52.