微生物谷氨酰胺转胺酶的应用进展

常中义 江波 王璋 无锡轻工大学食品学院 214036

摘 要 谷氨酰胺转胺酶是一种催化酰基转移反应的转移酶，它可使酪蛋白、肌球蛋白、谷蛋白和乳球蛋白等分子之间产生交联，改变蛋白质的功能性质。简述了谷氨酰胺转胺酶在食品应用的一些最新进展。

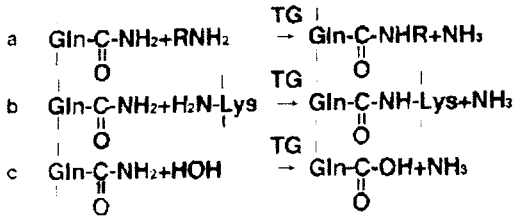
关键词 谷氨酰胺转胺酶 作用机理 应用进展

Abstract Transglutaminase catalyzes an acyl-transfer reaction in which the γ-carboxamide groups of peptide-bound glutaminyl residues are the acyl donors.The enzyme catalyzed cross-linking in casein,myosin and β-lactoglobulin.The article summarized the advancement of microbial transglutaminase application in food processing.

Key words Microbial transglutaminase Mechanism Advancement

1 谷氨酰胺转胺酶的作用机理及功能

谷氨酰胺转胺酶（Transglutaminase）一词是Waelsch及其合作者在1959年首次提出的，Waelsch[1]等用它来描述豚鼠肝及别的组织中需Ca^{2+}激活的一种转胺基作用，其活性是通过将伯胺羟胺基引入到合成基质苯甲基氧化碳酰-L-谷氨酰胺甘氨酸中，然后测量生成氧肟酸的量来测定[2]。谷氨酰胺转胺酶是一种催化酰基转移反应的转移酶：（1）它可催化在蛋白质以及肽链中谷氨酰胺残基的γ-羧酰胺基和伯胺之间的酰胺基转移反应（图1a），利用该反应可以将赖氨酸引入蛋白质来改善蛋白质的营养特性。（2）当蛋白质中的赖氨酸残基的γ-氨基作为酰基受体时，蛋白质在分子内或分子间形成ε-（γ-glutamyl）lys共价键（图1b），通过该反应蛋白质分子发生交联，使得食品以及其它制品产生质构变化，从而赋予产品特有的质构特性和粘合性能。（3）当不存在伯胺时，水会成为酰基的受体，谷氨酰胺残基脱去氨基（图1c），该反应可以用于改变蛋白质的等电点及溶解度，其催化反应见图1所示[3]。



a 酰基转移反应
b 蛋白质的Gln残其和Lys残基之间的交联反应
c 脱氨基化反应

图1 TGase催化的反应

谷氨酰胺转胺酶能改变食品蛋白质的功能性质主要由于：（1）它可改变酪蛋白、肌球蛋白和β-乳球蛋白等蛋白质的物理特性；（2）利用谷氨酰胺转胺酶催化作用可将各种必需氨基酸以共价健形式与各食品蛋白质结合，以弥补加工过程中所流失或破坏之必需氨基酸而提高食品蛋白质的营养价值；（3）不同蛋白质也可通过谷氨酰胺转胺酶作用结合成一大分子，其物理特性与同种蛋白质分子结合体类似，可作为开发新蛋白食品的方法，如：各种人造肉、仿蟹肉等的开发；（4）在低蛋白质浓度下，谷氨酰胺转胺酶作用所产生的聚合体可溶于水，但在高浓度下，谷氨酰胺转胺酶作用有助于胶体的形成。利用此原理，可用于各种食品蛋白薄膜的制造，所制得的薄膜具有高拉力强度、且不溶于水及其它溶剂[3]。

微生物来源的谷氨酰胺转胺酶同动物来源的酶一样可以催化乳清蛋白、大豆7S、11S蛋白、小麦蛋白、肌球蛋白、酪蛋白等蛋白质之间的交联反应，且不需要Ca^{2+}激活[3, 10, 12, 14, 16, 18]，其性质见表1。

表1 谷氨酰胺转胺酶的性质

性质	微生物来源的谷氨酰胺转氨酶
最适pH值	6～7
pH稳定范围	5～10
最适温度	50℃
37℃处理10min后残余活力	74%
分子量	38000
等电点	9.0
Ca^{2+}对活性的影响（残余活性）	
0mmol	100%
1mmol	100%
5mmol	99%

2 谷氨酰胺转胺酶酶制剂

1989年日本味之素公司的Ando[2]从土壤中筛选到一株命名为Streptoverticillum S-8112的菌株，它可产生胞外谷氨酰胺转胺酶。1993年4月该公司开发了以谷氨酰胺转胺酶为主体的食品酶制剂TG-K、TG-S和TG-B三个品种，并投放市场。TG-K酶制剂1g约含100单位酶活力，在鱼糕和鱼丸等水产品中用量为0.05%～0.2%，就可提高火腿的弹性，TG-S酶制剂1g约含60单位酶活力，在猪肉和鱼肉中添加1%能使碎肉粘成大块肉[9, 11, 13, 15, 20, 21, 24~31]。

3 微生物谷氨酰胺转胺酶在食品开发中的应用

3.1 畜肉的加工

在肉制品加工中，Sakamoto和Soeda[5]应用谷氨酰胺转胺酶处理碎肉，将碎肉、淀粉、调味料和谷氨酰胺转胺酶混和、成型，从而做成肉丸、烧卖等，可大大地提高肉的利用率，且外观、质构、风味、口感都得到了极大的改善。Samamoto提出新法生产新鲜重组肉制品，该法不须加热，只需加入食盐和磷酸盐，在谷氨酰胺转胺酶作用下将肉粘在一起。因此使用谷氨

酰胺转胺酶，充分利用肉制品加工中的副产品，在低温条件下发生交联反应，进行重组；还可以将各种非肉蛋白交联到肉蛋白质上，从而提高肉制品口感、风味、组织结构和营养性。

3.2 水产品的加工

鱼肉蛋白质在低温下能形成凝胶，是由于鱼肉本身谷氨酰胺转胺酶作用的结果。不同的鱼类，酶含量不一样，因此可通过加谷氨酰胺转胺酶提高一些产品凝胶强度，从而提高产品品质；还可以用谷氨酰胺转胺酶加工虾肉薄片：将冷冻虾解冻、去壳、水洗后，在3mm孔径的绞肉机中绞出，加入食盐与谷氨酰胺转胺酶后混合，用压辊压制出2mm厚的均匀虾肉薄片。不加谷氨酰胺转胺酶，则压制出来的虾肉厚薄不一，或断裂不成型[28，29]。

3.3 乳品的加工

酪蛋白是谷氨酰胺转胺酶的良好底物，在奶酪生产中，经谷氨酰胺转胺酶处理后，使乳清蛋白与酪蛋白交联在一起，可以提高奶酪的产量。在酸奶生产中，使用谷氨酰胺转胺酶可以生产高品质的酸奶[3]。

3.4 植物蛋白制品的加工

使用谷氨酰胺转胺酶将赖氨酸交联到面筋蛋白、酪蛋白、大豆蛋白上，其中与面筋蛋白交联最有效。研究表明谷氨酰胺转胺酶可改进低质小麦面团性质、改善面包组织结构。在生产蛋糕时，每克面粉加3单位谷氨酰胺转胺酶，蛋糕的外观、口感都得到了提高。

大豆蛋白经谷氨酰胺转胺酶改性后，其溶解性、对酶稳定性、乳化性、乳化稳定性、凝胶性都得到提高[10，13，19，22，25~27]。

在大豆制品加工中，Kato[9]，将豆浆与葡萄糖酸内酯、谷氨酰胺转胺酶混合，于50℃下保温1h，后经110℃下杀菌处理制成耐保存的麻婆豆腐。这种豆腐在25℃保存六个月后仍有良好的口感、质构与风味。

3.5 仿真食品的加工

日本一家公司利用谷氨酰胺转胺酶来修饰明胶，制成人造鱼翅。首先配制25%的明胶，加谷氨酰胺转胺酶，减压脱气，当溶液粘度开始增加时，将溶液从1.2mm孔径的喷嘴喷出，经10℃冷却的转筒侧面压出，再经过干燥、加热切断、压平、加热干燥等工序制得，经20min蒸煮也不会变形或断裂，具有很高的耐热性[21]。

3.6 低盐低脂肪食品的加工

3.6.1 生产低盐肉制品

肉制品加工中常用磷酸盐作为品质改良剂，如增加肉质的粘着力，但磷酸盐对人体的健康有一定的危害。如果添加谷氨酰胺转胺酶，由于该酶可使蛋白质之间发生交联，提高肉质的弹性，起到减少磷酸盐的作用。

将冻猪肉解冻后绞碎，加入食盐、调味料、香辛料及TG-S（0.15%~0.3%），混匀后填入肠衣，放入烟熏屋干燥，蒸煮。例如在60℃干燥30min，60℃烟熏30min，80℃蒸煮30min，冷却后即为火腿。将实验分为三组：A组含0.3%磷酸盐，B组不含磷酸盐，C组含TG-S0.25%，用流变仪测其凝胶强度：A组为158g，B组为100g，C组为195g，从这实验结果可以看出TG-S能代替磷酸盐[15]。

3.6.2 生产低脂肪肉制品

利用谷氨酰胺转胺酶对明胶修饰，使其具有固体脂肪的性质，可以取代部分猪油，降低汉堡包的脂肪含量与热量。

取3份明胶，加入16份水溶解膨胀，将80份溶解的猪油，逐渐加入明胶中，边添加边混合，再按18μ/g蛋白加入谷氨酰胺转胺酶，并在50℃保持1h调制成固体脂肪。用其制作汉堡包，与100%猪油制品相比，在风味、口感等方面毫不逊色，而脂肪的含量降低了20%。

4 结论

谷氨酰胺转胺酶作为一种新型酶制剂，应用前景十分广阔。由于谷氨酰胺转胺酶独特的功能特性，受到了国内外学者的广泛关注，尤其日本、丹麦、荷兰等国家投入了大量的人力、财力研究与开发。日本已推出了商品化的食品级谷氨酰胺转胺酶制剂。而我国的研究报道还很少。无锡轻工大学食品科学研究室率先在国内进行了研究，现发酵液酶活力达7μ/ml，是目前世界上所报道的最高酶活。预期不久，我国自行研制的食品级谷氨酰胺转胺酶制剂将会问世，这将会极大地推动我国食品工业的发展。

参考文献

1 Laszlo L. Transglutaminase Molecular and Celluar Biochemistry，1984,58:9~35.

2 Ando H,Adachi M,UMEDA K,Matsuura A,Nonaka M,Uchio R,Tanaka H,Motodi M.Purification and characteristics of a novel transglutaminase derived from microorganisms.Agric Biol Chem,1989,53:2613~2617.

3 Y Zhu.Microbial transglutaminase-a review of its production and application in food processing.Appl Microbiol Biotechol,1995,44:277~282.

4 编辑部.酵素食品开发.最近的话题.食品的开发，1996，33(2)：26~17.

5 Sakamoto H,Soeda T.Minced meat products containing transglutaminase.Jpn Kokai Kokkyo JP03175929.

6 Kato T,Tominmatsu K,Toba S. Manufacture of storage-stable retort mapuo-doufu.Jpn Kokai Tokkyo Koho JP03168059.

7 张红城，彭志英，赵谋明，邱慧霞.谷氨酰胺转胺酶在食品中的应用.食品与发酵工业,1998,24(3):73~76.

8 Takagaki Y,Narukawa K,Yamazaki T,Motodi M 1990 Solid fats containing transglutaminase for food and their manufacture. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP02128648.

9 Wakameda A,Ichihara Y,Toiguchi S,Motodi M Manufactue of fish meat paste with transglutaminase as phosphate substitute. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP02100653.

10 Ashikawa N,Fukui H,Toiguchi S,Motoki 17 Transglutaminase-containing wheat and premix for cake using them.Jpn Kokai Tokkyo Koho. 1990aJP02286

11 Ichihara Y, Wakameda A,Motoki M. Fish meat paste products containing transglutaminase and their manufacture. Jpn kokai Tokkyo koho, 1990.Jp02186961.

12 Kim SH,Carpenter JA,Lanier TC,Wicker .Polymerization of

beef actomyosin induced by transgluaminasse.J Food Sci.1993,58:473~491.
13 Kobata H,Soeda T,Nonaka M,Toiguchi S,Motodi M Transglutaminase-containing seasonings and food materials.Jpn Kokai Tokkyo Koho 1990,JP0286748.
14 Larre C,Kedzior ZM,Chenu MG,Viroben G,Gueguen J Action of transglutaminase on an 11S seed protein (pea legumin):influence of the substrate conformation.J Agric Food Chem, 1992,40:1121~1126.
15 Mastui K,Murai K,Murai T,Motoki M,Toguchi S Manufacture of molded meat using transglutaminase.Jap Kokai Kokkyo Koho , 1990,JP0279956.
16 Muguruma M,Sakamoto K,Numata M,Yamada H,Nakamura T. Studies on application of transglutaminase on gelatin of myosin B,myosin and actin.Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi,1990,37:446~453.
17 Noguchi T,Tanimoto H,Motoki M,Mori M. A promoting material for absorption of minerals and compositions containing it .Jpn Koho Jpn Kokkyo Koho, 1992,JP04349869.
18 Noguchi T,Tanimoto H,Okiyama A,Motoki M,AndoH,Umeda K,Matsura A Polymerization of several proteins by Ca, independent transglutaminase derived from microorganism.Agric Biol Chem ,1989,53:2619~2623.
19 Nonaka M,Soeda T,Yamagiwa K,Kobata H,Motoki M,Toiguchi S.Totu for long-trm storage and its manufacture using a novel enzyme..Jpn Kokai Tokkyo Koho, 1990, JP0269155.
20 Seguro K,Motoki M. Manufacture of canned meats containing transglutaminase.Jpn Kokai Tokkyo Koho, 1991,JP0310144.
21 Takagaki Y,Narukawa K.Manufacture of frozen meat paste containing transglutaminase.Jpn Kokai Tokkyo Koho,1990, JP02100651.
22 Takagki Y,Narakawa K,Uchio R .Coating of vegetables and fruit with transglutaminase and proteins for peservation.Jpn Kokai Tokkyo Koho,1991, JP03272639.
23 Tani T,Iwamoto K,Motoki M,Toiguchi S . Manufacture of shark fin imitation food.Jpn Kokai Tokkyo Koho,1990, JP02171160.
24 Wakameda A,Ichihara Y,Motkai M .Transglutaminase containing krill meat paste and its manufacture.Jpn Kokai Tokkyo Koho. 1990b,JP02100654.
25 Yamanaka F,Sakai K,Low calorie sweet foods containing transglutaminase treated proteins.Jpn Kokai Tokkyo Koho, 1992, JP04144643.
26 Yamauchi K,Uenikawa S,Enomoto A,Tanimoto H,Oohata K,Motoki M.Transglutaminase for reducing allergenicity of food proteins and or peptids and method of reducing their allergenicity .Jpn Kokai Tokkyo Koho ,1991,JP0327253.
27 Takagaki Y,Narukawa K,Yamazaki ,T,Motoki M.Solid fats containing transglutaminase for food and their manufacture Jpn Kokai Tokkyo Koho , 1990,JP02128648.
28 Takahiko SOEDA,Seiichiro TOIGUCHI,Toshiya MUMAZAWA,Shouji SAKAGUCHI AND Chiho KUHARA. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 1996,43(7):780~786.
29 Takahiko SOEDA,Seiichiro TOIGUCHI,and Tomoko SAKAI. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi ,1996,43(7):789~795.
30 Takahiko SOEDA,Thiho ISHII,Katsutosi YAMAZAKI and Kazuyosi MURASE. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 1995,42(4):254~261.
31 Takahiko SOEDA. New Food Industry. 1997,39(2).

乳制品微波介电性能的测量

鲁勇军 朱彤 郭亚峰 中国医学科学院基础医学研究所 北京 100005

摘 要 采用同轴传输线反射法介电特性测量系统，在25±0.5℃下对几种市售黄油、奶酪、酸奶和牛乳的微波频率（2，2.45，3GHz）介电常数和电导率进行了测定，测量结果为相关研究和应用提供数据。

关键词 乳制品 介电常数 电导率 微波

Abstract The coaxial line transmission and reflection method was applied to set up the dielectric measuring system.The permittivity and conductivity of commercial dairy products including butter,cheese,yogurt and milk had been measured at 25±0.5℃ at microwave frequencies of 2,2.45,3GHz.The results might provide the available bank of dielectric data on dairy products.

Key words Dairy products Permittivity Conductivity Microwave

物质对外部电磁场的电响应称为介电特性，包括介电常数和电导率，它们常随外电场的频率而变化。电性测量可以反映出乳制品的品质。例如可用低频电导率定量分析牛乳中乳糖转化为乳酸的过程，牛乳的低频电导率主要取决于溶液中的离子含量，乳糖和脂肪具有不导电性，牛乳酸化时离子平衡发生改变，酪蛋白上的结合钙溶解为钙离子，使溶液的电导率急剧增加，据此监控乳酸菌的生长[1]。作者近年曾对蛋白

国家教育部回国人员科研资助课题(1999)