



(21)申請案號：098131110

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl. : A23L1/317 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/25 日本

2008-246480

(71)申請人：味之素股份有限公司 (日本) AJINOMOTO CO., INC. (JP)

日本

(72)發明人：小川哲平 OGAWA, TEPPEI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200801198

CN 1684593A

審查人員：賴幸芳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

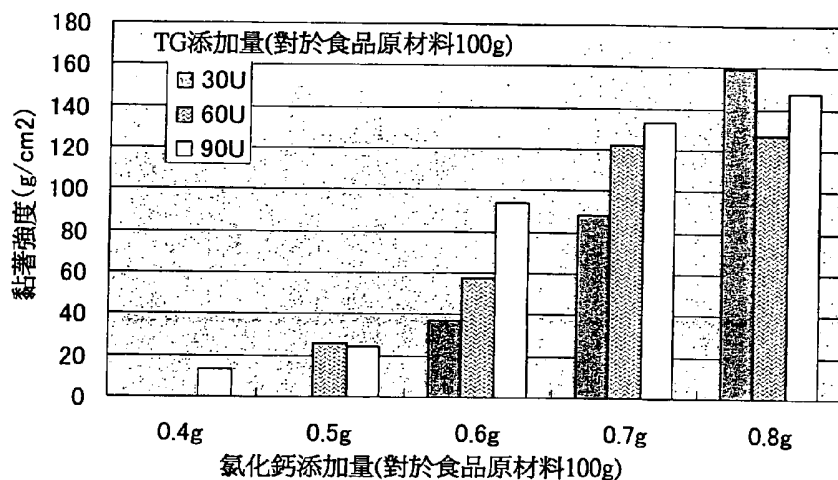
黏著成型食品用酵素製劑及黏著成型食品之製造方法

ENZYME PREPARATIONS FOR BOUND AND FORMED FOODS AND METHODS FOR PRODUCING BOUND AND FORMED FOODS

(57)摘要

本發明係藉由使用轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂作為有效成分，在不使用蛋白質材料之情形下，可將肉片等之食品原材料充分地予以黏著成型者。

圖 1



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種黏著成型食品用酵素製劑及黏著成型食品之製造方法。

【先前技術】

關於使用轉麩胺醯胺酶之食品原材料之黏著成型技術，至目前為止已有多數報告在案。專利第 1927253 號公報中，揭示了僅以轉麩胺醯胺酶製造黏著成型食品之技術。該發明雖係開拓出轉麩胺醯胺酶之新穎用途之劃時代發明，惟因無法得到充分之黏著力之故，目前尚待研究藉由併用各種成分以達到實用化之目的。

此外，在專利第 3353383 號公報及專利第 3353503 號公報中，揭示了將轉麩胺醯胺酶及其基質之酪蛋白類加以組合之黏著成型食品之發明。此種方法，不僅在畜肉，即使在魚肉、烏賊、螃蟹等之魚貝類、鮭魚卵、乾青魚子、鱈魚子等魚卵類之食品原材料上，亦廣泛適用。再者，此方法可以生鮮的狀態進行黏著，係不影響其口感風味之使用性廣泛之黏著成型方法。

另一方面，近年來由於食品過敏之問題，由乳類衍生之蛋白質常有不能使用於加工食品之情形。因此，開始有研究將轉麩胺醯胺酶及酪蛋白以外之蛋白質加以組合所進行之黏著方法。專利第 3407599 號公報中，揭示了不併用酪蛋白而以膠原蛋白及轉麩胺醯胺酶作為有效成分所進行

之黏著成型方法。然而，由於此種膠原蛋白溶解於水時，會具有高度黏性之性質，其必須在 10℃ 以下之冷水中將膠原蛋白加以溶解，而且在溶解後還必須迅速地轉移到黏著操作之步驟上，因此在作業性上仍殘留著些許的課題。此外，其黏著力在不併用鹽時會有轉弱之情形，因此在此種狀況下仍無法期待實用效果。

據此，在國際公開 WO 02/080700 中，揭示了膠原蛋白中之羥基脯胺酸、脯胺酸之合計殘基數係未達膠原蛋白中之全胺基酸殘基數（以下，亦稱為「亞胺酸」）中之 20 % 之特定膠原蛋白，以及轉麩胺醯胺酶作為有效成分之食品原材料之黏著用酵素製劑及使用其之黏著成型食品之製造方法。此外，在專利文獻 6 中，係記載了在由轉麩胺醯胺酶、膠原蛋白、鹽類所成之黏著成型食品用之黏著劑中，添加配合食鹽、氯化鉀、氯化鈣等時，可抑制膠原蛋白在低溫時之凝膠化，從而更為理想之意旨，惟特開 2006-246716 號公報中，氯化鈣之使用目的係作為膠原蛋白在低溫時之凝膠化抑制之用，與後面詳述之本發明案之氯化鈣之使用目的完全不同，因此特開 2006-246716 號公報所記載之發明並未提及本發明。

另一方面，可作為上述特定之膠原蛋白使用者，係實質上由魚皮衍生之膠原蛋白者，如欲利用於使用豬肉或牛肉、雞肉之畜肉加工品時，若含有異種來源之蛋白質之魚類膠原蛋白之製劑就可能無法使用。其中，尤其是在歐洲市場對於使用魚衍生之原料的加工食品，有責任必須為過

敏相關之標示義務之故，相較於其他地區，就可能對於畜肉加工品之使用限制更為嚴格。

在目前為止之黏著技術中，由於全部係配合特定之蛋白質材料之故，無法以一種技術而滿足多數的異種蛋白質去除之需要。因此，雖有期望要發展出不使用蛋白質材料之黏著技術，惟到目前為止不使用蛋白質材料而能表現出實用的黏著強度之技術，尚未被開發出來。

【發明內容】

發明之揭示

發明所欲解決之課題

基於上述背景，本發明之目的，係提供一種不使用蛋白質材料而能將肉片等食品原材料充分地予以黏著成型，其優良之黏著成型用酵素製劑及黏著成型食品之製造方法。

解決課題之手段

本發明者們，為解決上述之課題而進行努力檢討之結果，發現了藉由使用轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂，可將畜肉等之食品原材料進行黏著，從而完成了本發明。亦即，本發明係如以下所示者。

(1)一種黏著成型食品用之酵素製劑，其係以轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂作為有效成分，其特徵為該酵素製劑中之每 1U 轉麩胺醯胺酶之氯化鈣量為 0.007～0.03 g，

或者該酵素製劑中之每 1U 轉麩胺醯胺酶之氯化鎂量為 0.022 ~ 0.025 g。

(2)一種黏著成型食品之製造方法，其特徵為每 100 g 食品原材料，添加 0.6 g 之氯化鈣及 75 ~ 100 單位之轉麩胺醯胺酶。

(3)一種黏著成型食品之製造方法，其特徵為每 100 g 食品原材料，添加 0.7 ~ 0.9 g 之氯化鈣及 25 ~ 100 單位之轉麩胺醯胺酶。

(4)一種黏著成型食品之製造方法，其特徵為每 100 g 食品原材料，添加 1.4 ~ 1.6 g 之氯化鎂及 60 ~ 100 單位之轉麩胺醯胺酶。

(5)如(2)~(4)之方法，其中該食品原材料係食用肉，且黏著成型食品係黏著成型肉。

本發明所使用之轉麩胺醯胺酶，係可將蛋白質或胜肽鏈中之麩胺酸殘基之 γ -羧基醯胺基中之醯基轉移反應，進行觸媒反應之酵素。此轉麩胺醯胺酶如對於作為醯基受體之蛋白質中之離胺酸殘基之 ϵ -胺基作用時，就可在蛋白質分子中及分子間形成 ϵ -(γ -Glu)-Lys 鍵結。本發明所使用之酵素之轉麩胺醯胺酶，只要係具有轉麩胺醯胺酶活性者即可，並不問其來源，皆可加以使用。舉例而言，可為放線菌衍生（專利第 2572716 號公報參照）、枯草菌衍生（專利第 3873408 號公報參照）等之微生物所衍生者。此外，土撥鼠肝臟所衍生者（專利第 1689614 號公報參照）、微生物衍生者（WO96/06931 參照）、牛血液、豬血

肉、山羊肉、家兔肉、雞肉、鴨肉、家鴨肉等食用肉，亦可利用各種魚肉、貝類、蝦子、螃蟹等甲殼類、烏賊、章魚等軟體動物、鮭魚卵、鹹鮭魚子等魚卵類等之食品原材料。進而，勿庸贅言者，並不限定於上述之食品原材料。

食品片或小食品材料之黏著，其以雷歐計（不動工業（股）製）所進行之拉伸強度係以 80 g/cm^2 以上者為必要。如未達 80 g/cm^2 時，在黏著成型食品之製造時或調理加工時，各種材料會有剝離之情形而不實用。

本發明，如上所述，係可適用於全部之蛋白質性之食品原材料，惟並無須添加酪蛋白、膠原蛋白等之蛋白質材料（純化蛋白質或萃取蛋白質），即可進行黏著成型加工品之製造，從而可能將企求異種蛋白質之去除、過敏顯示之去除的食品加工業界之課題，加以解決。

如使食品原材料黏著並製造黏著成型食品時，可考慮以下之方法。亦即，使用以轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂作為有效成分之酵素製劑之方法；以及，將轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂個別地購得並使用之方法。其不論使用何種方法皆可。

不論使用何種方法，氯化鈣之使用量，如以 2 水合物結晶之重量換算，其係每 100 g 食品原材料， $0.6 \sim 0.9 \text{ g}$ （ 0.6 以上 0.9 g 以下）為較佳，並以 $0.6 \sim 0.8 \text{ g}$ 為最佳。如超過 0.9 g 時，氯化鈣所呈現之口感過強，將無法得到呈味良好之黏著成型食品。如未達 0.6 g 時，即使併用轉麩胺醯胺酶，亦無法得到充分之黏著力，從而無法得到黏

著充分之黏著成型食品。

轉麩胺醯胺酶之使用量，其氯化鈣之使用量在每 100 g 食品原材料為 0.6 g 時，係以每 100 g 食品原材料為 75 ~ 100 單位為較佳，並以 90 ~ 100 單位為最佳。其氯化鉀之使用量在每 100 g 食品原材料為 0.7 ~ 0.9 g 時，係以每 100 g 食品原材料為 20 ~ 100 單位為較佳，並以 30 ~ 90 單位為最佳。轉麩胺醯胺酶之使用量如較上述為少時，無法發揮充分之黏著力，如使用過多時，將造成轉麩胺醯胺酶之成本上重大之影響。

氯化鎂之使用量，如以 6 水合物結晶之重量換算，其係每 100 g 食品原材料，1.4 ~ 1.6 g 為較佳。如超過 1.6 g 時，氯化鎂所呈現之口感過強，將無法得到呈味良好之黏著成型食品。如未達 1.4 g 時，即使併用轉麩胺醯胺酶，亦無法得到充分之黏著力，從而無法得到黏著充分之黏著成型食品。轉麩胺醯胺酶之使用量，其氯化鈣之使用量在每 100 g 食品原材料為 1.4 ~ 1.6 g 時，係以每 100 g 食品原材料為 60 ~ 100 單位為較佳。轉麩胺醯胺酶之使用量如較上述為少時，無法發揮充分之黏著力，如使用過多時，將造成轉麩胺醯胺酶之成本上重大之影響。

此外，所謂充分之黏著，係指以雷歐計所測定之拉伸強度為 80 g/cm^2 以上之狀態。

在使食品原材料黏著並製造黏著成型食品時，有將本發明之黏著用酵素製劑溶解於溶劑中使用之方法，以及在粉體之情形下直接與食品原材料混合之方法。更詳細言之

，係將轉麩胺醯胺酶、氯化鈣、氯化鎂之各必須成分，各自地溶解，或保持在粉體之狀態下，個別地或同時地與食品原材料進行混合。當使用其各自之方法，皆包含於本發明之黏著成型食品之製造方法之範疇中。

【實施方式】

實施發明之最佳型態

以下，茲舉出實施例、比較例進一步地詳細說明本發明。惟本發明之技術範圍並不受這些實施例之任何限制。

實施例 1

轉麩胺醯胺酶係使用茂原鏈霉菌(streptomyces mobaraensis)衍生之市售之轉麩胺醯胺酶(味之素(股))「亞克提巴」TG，比活性 1000 單位/g 品)。此外，茂原鏈霉菌在 1990 年以前，係被稱為 Streptoverticillium mobaraense。又氯化鎂係使用 6 水合物(富田製藥(股))，氯化鈣則使用 2 水合物(富田製藥(股))。

如表 1 所示者，量測轉麩胺醯胺酶、氯化鈣及氯化鎂，各溶解於 12 ml 之水中。所得之混合溶液係本發明中之酵素製劑。

表 1 各酵素製劑配合

試驗區	1	2	3	4	5	6	7	8
轉麩醯胺酶(U)	90	90	90	90	90	180	180	180
氯化鈣(g)	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	1.2	1.5	1.8
試驗區	9	10	11	12	13	14	15	
轉麩醯胺酶(U)	180	180	270	270	270	270	270	
氯化鈣(g)	2.1	2.4	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	
試驗區	16	17	18	19	20	21		
轉麩醯胺酶(U)	180	180	180	180	180	180		
氯化鎂(g)	2.7	3.0	3.3	3.6	3.9	4.2		

將如此所調製之各酵素製劑與豬大腿肉之小片（約 2 cm 見方，計 300 g）充分地深入混合，裝入折寬為 75 mm 之套管，於 5℃ 下放置 18 小時，使其進行轉麩胺醯胺酶反應。放置後，置入 -40℃ 之冷凍庫內，冷凍保存至評價時為止。其後，再將冷凍之黏著豬肉切成厚 9 mm、寬 25 mm 之薄片。

解凍後，在生鮮之狀態下，以雷歐計（不動工業社）拉伸之強度進行測定，其結果如圖 1、圖 2 所示。傳統上，在本評價方法中，80 g/cm² 之拉伸強度係判斷為有實用上之黏著力者，相對於此，在試驗區 1～5、6～10 之添加有 90U、180U（每 100 g 食品原材料為 30U、60U）轉麩胺醯胺酶之試驗區中，添加了氯化鈣 2.1 g（每 100 g 食品原材料為 0.7 g）以上之試驗區中，可得到超過其基準值（80 g/cm²）之黏著力。此外，在添加有 270U（每 100 g 食品原材料為 90U）之試驗區 11～15 中，添加了氯化鈣

1.8 g (每 100 g 食品原材料爲 0.6 g) 以上之試驗區中，可得到超過其基準值之黏著力。再者，在添加有氯化鎂之試驗區 16~21 中，添加了氯化鎂 4.2 g (每 100 g 食品原材料爲 1.4 g) 以上之試驗區中，可得到超過其基準值之黏著力。如此地，藉由在適當的範圍內使用氯化鈣、氯化鎂及轉麩胺醯胺酶，即可得到實際耐用之黏著強度。

比較例 1

氧化鈣 (燒成鈣)，係與氯化鈣爲相同之鈣之無機鹽，藉由適量地添加，已知可進行食品材料之黏著，因此茲使用氧化鈣來檢討其是否能得到與氯化鈣爲相同之效果。此外，並就其他各種鹽類亦進行比較。將表 2 所示之各種鹽類及轉麩胺醯胺酶 180 單位溶解於 12 ml 之水中，與豬大腿肉之小片 (約 2 cm 見方，計 300 g) 充分地深入混合，裝入折寬爲 75 mm 之套管，於 5℃ 下放置 17 小時，使其進行轉麩胺醯胺酶反應。放置後，置入 -40℃ 之冷凍庫內，冷凍保存至評價時爲止。其後，以與實施例 1 相同之方法，測定其拉伸強度，並加以比較。其結果示於表 2 中。

如表 2 所示者，在添加各鹽 2.1 g (每 100 g 食品原量爲 0.7 g) 時，雖然在氯化鈣添加區可得到充分之黏著力，惟氯化鈣以外之鹽類卻無法得到充分之黏著力。此外，氧化鈣雖然得到接近於充分之黏著力之值，惟其肉色卻在外觀上變成白色，從而爲不理想之結果。此被認爲係因氧

化鈣受鹼性影響而變色所致。因此，使用同樣的鈣鹽之氧化鈣之黏著技術，係與由氯化鈣及轉麩胺醯胺酶所進行之黏著技術完全相異者，顯示其無法以氧化鈣添加來替代。

表 2

鹽類	添加量 (對肉 300g)	黏著強度	評價
氯化鈣	2.1g	104.9g/cm ²	外觀良好
氧化鈣	2.1g	75.7 g/cm ²	顏色變成白色，而較不理想
乳酸鈣	2.1g	-(未黏著)	-
葡萄糖酸鈣	2.1g	-(未黏著)	-
硫酸鎂	2.1g	-(未黏著)	-
氯化鉀	2.1g	-(未黏著)	-
氯化鈉	2.1g	-(未黏著)	-

產業上可利用性

根據本發明之酵素製劑及黏著成型食品之製造方法，即使不使用酪蛋白、膠原蛋白等之蛋白質材料作為副劑，亦可使肉片等食品原材料充分地發生黏著成型，因此在食品領域上係極為有用者。

【圖式簡單說明】

圖 1：係表示氯化鈣及轉麩胺醯胺酶之添加量與黏著力之關係圖（實施例 1）。

圖 2：係表示氯化鎂及轉麩胺醯胺酶之添加量與黏著力之關係圖（實施例 1）。

775356

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98131110

※申請日：98 年 09 月 15 日

※IPC 分類：A23L¹/317 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

黏著成型食品用酵素製劑及黏著成型食品之製造方法

Enzyme preparations for bound and formed foods and methods for producing bound and formed foods

二、中文發明摘要：

本發明係藉由使用轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂作為有效成分，在不使用蛋白質材料之情形下，可將肉片等之食品原材料充分地予以黏著成型者。

三、英文發明摘要：

圖 1

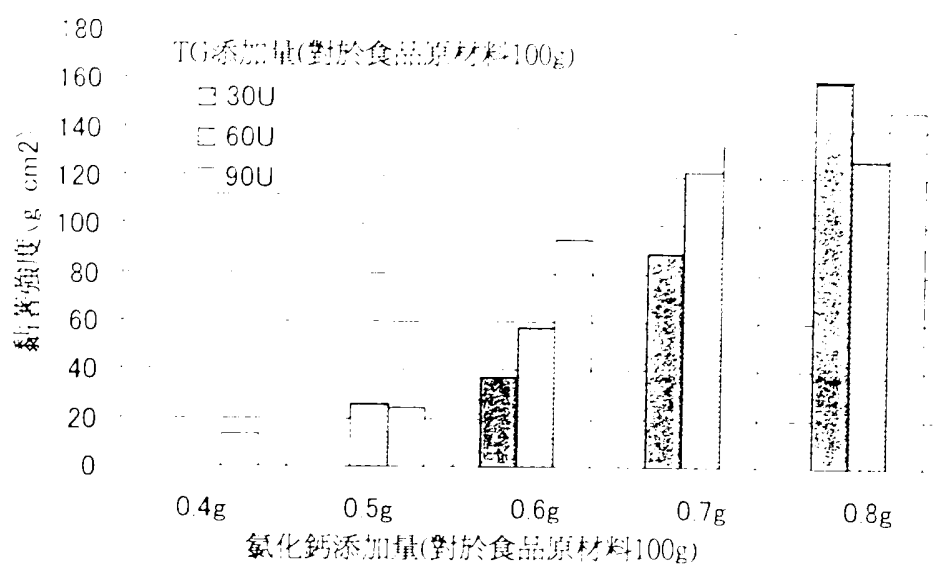
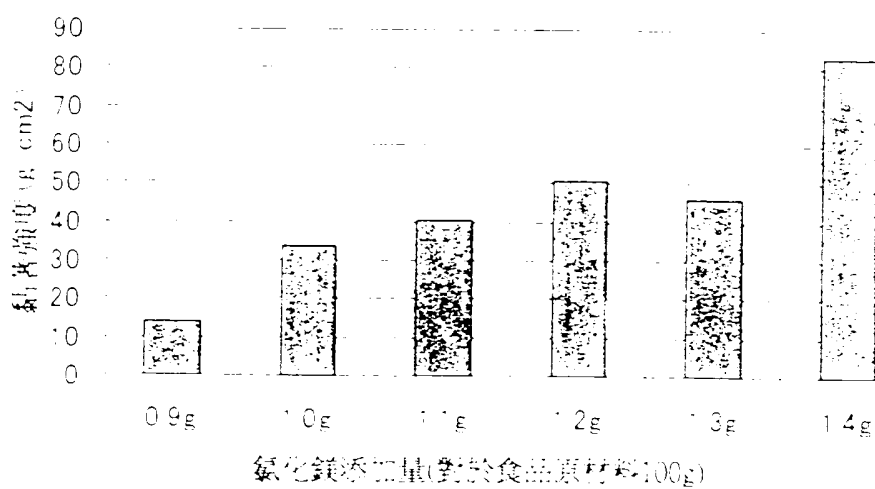


圖 2



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

液等動物衍生者、鮭魚加納魚等魚衍生者（關等人，日本水產學會誌，1990，56，125-132）、牡蠣衍生者（美國專利第 5736356 號公報參照）等。再者，以基因重組所製造者（例如專利第 3010589 號公報、特開平 11-75876 號公報、WO01/23591 號公報、WO02/081694 號公報、WO2004/078973 號公報參照）等。如此地，在本發明中可使用任一種轉麩胺醯胺酶，其來源及製法並無限制。然而，基於食品用途之功能性、使用容易性，並且在商業上可大量生產又能便宜獲得者等觀點，係以上述微生物衍生之轉麩胺醯胺酶為較佳（登錄 2572716 號公報等）。

在本發明所使用之轉麩胺醯胺酶之活性單位，係如以下所測定且定義者。亦即，將苄基羰基-L-麩胺酸基甘胺酸及羥基胺作為基質進行反應，再將所生成之氧肟酸在三氯醋酸之存在下使之變換為鐵錯合物後，於 525 nm 之吸光度下，測定其量。以 1 分鐘所生成之 1 微莫爾之氧肟酸的酵素量，定義為 1 單位之轉麩胺醯胺酶之活性單位。所謂氫奇沙馬特法之本測定法，其詳細內容已報告公知（例如，登錄 2572716 號公報參照）。

本發明之必須成分之氯化鈣、氯化鎂，其只要係可在食品上使用之等級者即可。可將氯化鈣單獨使用，或可將氯化鎂單獨使用，亦可將氯化鈣及氯化鎂加以併用。氯化鈣及/或氯化鎂之使用，其黏著效果可獲得顯著之提升。

在本發明之酵素製劑之情形，作為構成成分之轉麩胺醯胺酶、氯化鈣或氯化鎂之配合率，係該製劑中之每 1U

轉麩胺醯胺酶之氯化鈣量為 0.007~0.03 g，或該酵素製劑中之每 1U 轉麩胺醯胺酶之氯化鎂量為 0.022~0.025 g 者為較佳。關於轉麩胺醯胺酶，只要每 1 g 之酵素製劑配合 1~200 單位者即可。

本發明之黏著用酵素製劑，係以轉麩胺醯胺酶及氯化鈣及/或氯化鎂作為有效成分，惟在此以外，亦可配合下述之各種任意成分。舉例而言，可使其含有已知作為食品用賦型劑之乳糖、蔗糖、甘露糖醇、山梨糖醇、糊精、分枝糊精、環狀糊精、二氧化矽、纖維素、澱粉類、多糖類、樹膠類、果膠等。此外，碳酸氫鈉、檸檬酸鈉、燒成鈣、磷酸鈣、碳酸鈣、碳酸鎂、氯化鈉、氯化鉀、或焦磷酸鈉、三聚磷酸鈉、偏磷酸鈉等各種聚合磷酸鹽，亦可配合於本酵素製劑中。進一步，又例如調味料、砂糖、香辛料、著色料、發色材料、抗壞血酸及其鹽類、乳化劑、油脂等，亦可適當地配合於其中無妨。

本發明之黏著成型酵素製劑，未必轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂須於同一容器中進行攪拌，其亦可加入於各自之容器中，故亦包含所謂的「套組」之型態者。酵素製劑之型態可為粉體，亦可為液狀者。

所謂本發明之黏著成型食品，係指將最小片為 3 mm 以上，較佳為 1 cm 以上大小之食品原材料片加以黏著成型所得到之食品，並以肉末狀、糊狀之原料而製造，惟不含香腸、魚板等之煉製品。食品原材料，只要係蛋白質性食品者皆可使用。舉例而言，不僅牛肉、豬肉、馬肉、羊

七、申請專利範圍：

1.一種黏著成型食品(惟不含香腸、魚板之煉製品)用之酵素製劑，其係以轉麩胺醯胺酶及氯化鈣或氯化鎂作為有效成分，其特徵為該酵素製劑中之每 1U 轉麩胺醯胺酶之氯化鈣量為 0.007~0.03 g，或者該酵素製劑中之每 1U 轉麩胺醯胺酶之氯化鎂量為 0.022~0.025 g。

2.一種黏著成型食品(惟不含香腸、魚板之煉製品)之製造方法，其特徵為每 100 g 最小片為 3mm 以上之大小的食品原材料，添加 0.6 g 之氯化鈣及 75~100 單位之轉麩胺醯胺酶。

3.一種黏著成型食品(惟不含香腸、魚板之煉製品)之製造方法，其特徵為每 100 g 最小片為 3mm 以上之大小的食品原材料，添加 0.7~0.9 g 之氯化鈣及 25~100 單位之轉麩胺醯胺酶。

4.一種黏著成型食品(惟不含香腸、魚板之煉製品)之製造方法，其特徵為每 100 g 最小片為 3mm 以上之大小的食品原材料，添加 1.4~1.6 g 之氯化鎂及 60~100 單位之轉麩胺醯胺酶。

5.如申請專利範圍第 2~4 項之方法，其中該食品原材料係食用肉，且黏著成型食品係黏著成型肉。