

动物骨骼复合氨基酸螯合钙的开发与研究

黄素珍, 杨国胜, 朱迎春, 白 健
(山西农业大学, 山西 太谷 030801)

摘 要: 本文针对动物骨骼进行了开发与研究, 利用骨钙与豆粕水解液螯合反应生成——复合氨基酸螯合钙。它不仅有助于机体的消化吸收, 增强食欲, 而且供给机体所必需的氨基酸和多种营养成分。实验证明: 复合氨基酸螯合钙的生产工艺的最佳参数为: 复合氨基酸与钙的质量比为 5 : 1, pH 值为 7.9, 作用温度为 45℃ 时, 络合率最高, 为 72.86%。
关键词: 骨骼; 豆粕; 螯合钙

Research on Aminofusin Chelated Calcium of Animal Skeleton

HUANG Suzhen, YANG Guosheng, ZHU Yingchun, BAI Jian
(Veterinary Medicine and Animal Science, Shanxi Agriculture University, Taigu Shanxi 030801, China)

Abstract: Aminofusin Chelated Calcium was produced by reaction chelating with calcium of animal skeleton and digest of bean cake. It is good for organism to digest and absorb. At the same time, it can prompt appetite and provide organism some kinds of amino acids those are necessary and nutritional ingredient. The result shows that the best parameter of Aminofusin Chelated Calcium produce craft is: aminofusin : calcium = 5 : 1, pH=7.9, temperature = 45℃. At this condition, the complexation rate is highest (72.86%).

Key words: skeleton; bean cake; chelated calcium

中图分类号: TS 251.9 文献标识码: B 文章编号: 1001-8123(2009)03-00078-05

0 前言

畜禽屠宰和肉类生产加工过程中产生大量骨骼, 骨骼中含有丰富的蛋白质、脂肪、矿物质、骨胶原和软骨素等营养物质, 目前我国对骨骼开发的产品有骨粉、骨胶、骨泥等。与国外相比骨骼利用的研究还有很大的差距, 国外目前已有骨味素、骨味汁、骨味蛋白等系列, 被称为“长寿之物”。我国有些地方对畜禽骨骼主要是生产骨胶, 除此之外剩下的废弃骨渣无法被利用。有时被废弃或加

工成骨粉作饲料利用, 但其经济价值远不能得到充分的利用。为了使其成为一种良好的钙源提高其附加值, 充分发挥骨骼的经济价值, 我们作了以下研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

畜禽生骨骼取自太谷制胶厂, 豆粕水解液自制

收稿日期: 2008-11-13

失拟检验 $F_1=3.524607$ 拟和检验 $F_2=18.237014^{**}$

$F_{0.01}(9, 10)=4.94$

从表中数据可以得到回归方程:

$$Y=4.99+2.79X_1^2-5.50X_2^2-1.36X_3^2+5.00X_1+9.10X_2+1.64X_3+0.62X_1X_2$$

对此方程进行二次 F 检验,

拟和检验 $F_2=18.237014>F_{0.01}(9, 10)=4.94$ 差异显著。

拟和检验显著, 说明此回归方程在此试验中有意义。失拟检验不显著, 说明此回归模型中三因子(氨基酸与钙的质量比、pH 值、温度)的设置水平是合理的。由于数据进行了中心标准化, 消除了量纲上的差异, 可以直接从回归系数绝对值的大小来分析各个因子对可溶性钙提取的影响。由回归方程可知, 三个一次项的回归系数绝对值的大小依次为 $B_2>B_1>B_3$ 。说明 pH 值对氨基酸螯合钙的影响最大, 氨基酸与钙的质量比次之, 温度最小。

对各偏回归系数进行 F 检验可知, 氨基酸与钙的质量比、pH 值与温度三者之间不存在显著交互作用。交互作用分析揭示了各因子之间的相互联系。不存在显著交互效应, 说明三因子对氨基酸钙的螯合反应的影响是相对独立的。

2.4 单因子效应分析

在单因子效应分析中, 采用降维分析方法, 将其它二因子固定在零水平, 分别描述单个因子变动时对复合氨基酸钙的螯合反应的影响。氨基酸与钙的质量比 pH 值温度的单因子效应方程如下:

$$Y_1=71.48517+(4.999109)X_1+(2.787865)X_1^2$$

$$Y_2=71.48517+(9.10064)X_2+(-5.504723)X_2^2$$

$$Y_3=71.48517+(1.63596)X_3+(-1.357544)X_3^2$$

根据以上方程作图, 可以得到单因子效应曲线图 1。从图 1 可以看出, 氨基酸与钙的质量比 (X_1) 在 $-1.682 \leq X \leq 0$ 编码值范围内, 氨基酸钙的螯合率随着编码值的增加并没有显著的增加, 在 $0 \leq X \leq 1.682$ 编码值范围内, 氨基酸钙的螯合率随着编码值的增加而增加, 二者呈现显著的正相关。pH 值 (X_2) 在 $-1.682 \leq X \leq 0$ 编码值范围内, 随着编码值的增加, 氨基酸钙的螯合率增加并不显著。温度 (X_3) 在 $-1.682 \leq X \leq 1.682$ 的编码范围内, 随着编码值的增加, 氨基酸钙的螯合率缓慢增加, X_2 X_3 在编码值为 1 时有最大值。

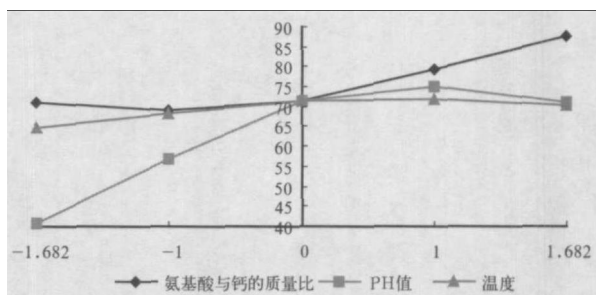


图 1 单因子效应图

Fig1 Single factor effect of three hydrolysis factors

2.5 边际效应分析

将单因子效应方程本身求一阶偏导数, 得到单因子的边际效应方程。

$$dy/dX_1=4.999109+(5.57573)X_1$$

$$dy/dX_2=9.10064+(-11.00945)X_2$$

$$dy/dX_3=1.63596+(-2.715088)X_3$$

单因子边际效应方程反映了 Y 值随各因子投入水平的变化而变化的速率。将边际方程作曲线可以得到边际效应曲线图 1。由图 1 单因子边际效应曲线可以看出, 随着编码值氨基酸与钙的质量比 (X_1) 的增加, Y 值变化的速率很明显, 且呈上升趋势, 说明氨基酸与钙的质量比的变化对 Y 值的影响较大。pH 值 (X_2) 和温度 (X_3) 在 $-1.682 \leq X \leq 1.682$ 的范围内, 随着编码值的增加, Y 值速率的变化均呈负值, 且 dY/dx_2 变化较为明显, 纵观全图可以看出 pH 值 (X_2) 的变化对 Y 值速率的影响最大。

2.6 最佳工艺参数的确定:

对三因子二次通用旋转设计的实验结果进行分析, 可以得到三因子极值点编码值为: $X_1=1.91$ $X_2=0.77$ $X_3=0.49$, 将编码值换算成实际值, 可以得到三因子的最佳水平为: $X_1=5:1$ $X_2=7.9$ $X_3=45^\circ\text{C}$, 在此条件下作用, 络合率为 72.86%

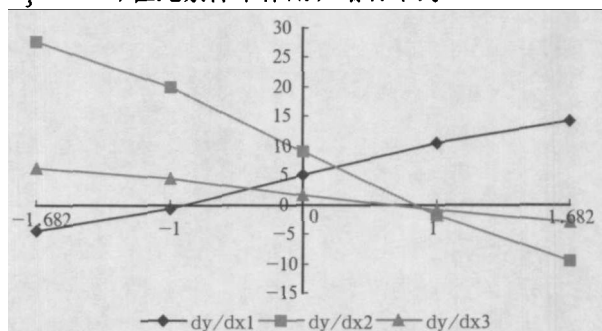


图 2 三因子边际效应图

Fig2 The bounder effect of three factors

2.7 产品结构分析

红外光谱分析产品经提纯后,除去样品的游离水或结晶水,将固体样品2mg放入玛瑙研钵中,放入干燥的光谱纯KBr200mg,混合研磨均匀(在红外灯下),使其粒度在 $2.5\mu\text{m}$ 以下,装入压片模具,抽气加压,压力约为 $600\text{kg}/\text{cm}^2$,维持3~5min,卸掉压力则可得一透明的KBr样品片,利用岛津IR-435红外分光光度计进行定性分析,得到光谱图,如图3所示

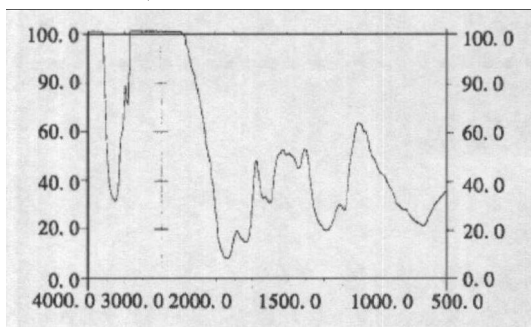


图3 复合氨基酸螯合钙红外光谱分析

Fig3 IR determine compound amino acid chelated calcium

从图3可以看出,1600(RC=O) 1100(ptNH₂) 630 (prNH₂)的特征吸收峰非常明显,没有杂吸收峰出现,而且在2100cm⁻¹处的一个较强的吸收峰消失了。这与日本特许公报中介绍的α-氨基酸在2100cm⁻¹处有一特征峰,络合之后该峰就消失的报道一致,所以可断定该产品是复合氨基酸钙的络合物。

3 分析与讨论

3.1 关于提取钙的研究

本试验中提取骨骼中的钙主要使用酸解法,而碱法由于会严重破坏骨中营养成分,使骨的营养价值降低。采用酶法水解作用温和,只能水解掉羟磷灰石表面的蛋白层,对羟磷灰石无作用,无法使Ca²⁺溶解出来。特别是在脱胶后骨渣中,由于在生产过程中经过了纯苯萃取、二氧化硫漂白酥松、蒸汽脱胶等一系列工艺,骨渣蛋白质特别是胶原蛋白的含量比相应的鲜骨要低得多,就使得酶的作用微乎其微,因此酶解反应效果不佳。

3.2 豆粕的水解

本试验可以看出,水解温度和pH值对酶解反应的影响都是很大的,要大于酶的用量。底物浓度的变化对水解度也会产生较大的影响,底物浓度越大,水解度就越小,这一点从本试验也得到了验证。值得注意的是,以胰蛋白酶水解变性豆粕,虽然底物浓度是四因素中影响较大的,底物浓度低,蛋白

质溶出率增加很快,但实验发现,底物浓度太小,产品的得率及生产效率不高,故在工业化生产中,可适当增加底物浓度来提高产品的得率。

豆粕水解物作为优质的氮源,在营养保健方面具有非常强的吸引力。由于豆粕水解物经过酶的消化为小肽和氨基酸,故与蛋白质相比,更易消化吸收。

3.3 关于螯合率的研究

络合率是衡量络合程度大小的重要指标。本实验的络合率指的是参与络合反应的Ca²⁺占Ca²⁺总含量的百分比。随着络合反应的不断进行,游离态的Ca²⁺不断的与氨基酸生成五元环或六元环的螯合物结构,即被结合的Ca²⁺越来越多,占Ca²⁺总量的比值不断变化,而游离态的Ca²⁺越来越少,通过测定游离的Ca²⁺含量,可以知道络合反应的进行程度的。因此用络合率衡量螯合程度是可行的。

影响螯合反应有很多因素,如氨基酸与Ca²⁺的比例,反应温度,酶解时间及pH值等。

配体质量比是指配位体与金属离子的质量之比,它是影响金属离子与氨基酸络合反应的一个重要因素。如果配位比太小,络合反应就显著,生成的络合物也不稳定;反之,若配位比太高,便会造成氨基酸利用率的下降。从试验结果来看,选取配位比5:1是最为合适的,既不浪费原材料,又能保证反应的充分进行。

pH值是影响氨基酸螯合钙形成的重要因素。在pH值较低的酸性条件下,羧基将与金属离子相竞争,争夺供电子基团,不利于氨基酸螯合钙络合物的生成;在pH值较高的碱性条件下,羟基与供电子基团争夺金属离子而形成氢氧化物沉淀。试验表明,pH值在5.8~8.0的范围内,随pH值的升高,络合率提高,这是由于随着pH值升高,-NH₂和-COOH的配位能力增强。当pH值大于8.5时络合率降低,说明溶液中有氢氧化物沉淀生成,不利于得到纯的复合氨基酸钙络合物沉淀,故络合物的pH不应大于8.5。

有关复合氨基酸螯合钙在体内吸收利用的研究国内报道的并不多见,有待进一步的动物实验来验证。

参考文献

- [1] 黄素珍,吴建功,宇文廷清等.超微鲜骨泥食品的研究与开发[J].中国食品与营养科学2003(4) 149~151.
- [2] 徐立和.复合氨基酸螯合物的研究[J].化工科

- 技市场.2002,(12):32~3325.
- [3] 孔薇,李怀州,朱卫民.大豆饼粕制备复合氨基酸铜螯合物[J].郑州大学学报2002,(5):652~653.
- [4] 王佩云,周使臣,李凤瑞,等.氨基酸、微量元素螯合反应及检测方法研究[J].中国饲料1994,(3):14~16.
- [5] Onodenalore,A.C;Shahidi,F.Protein dispersions and hydrolysates from shark(Isurus oxyrinchus).[J].Aquat.Food Prod Technol 1996,5(4):43~59

- [6] Haque,Z.U.and Mozaffar,Z.1992.Casein hydrolysate [J]:Funtiona; properties of peptides,food Hydrocol 5: 559~573.
- [7] H.Slattey and R.J.Fitzgerald. Functional Properties and Bitterness of Sodium Aaseinate Hydorlysates.[J].of Food Science.Vol63.no3,1998,418~422.
- [8] 张红漫,陈国松,陆小华等.复合氨基酸铜螯合物的研究[J].氨基酸与生物资源2002,(24): 37~40.

转危为机 持续发展

——访中国调味品协会副会长兼秘书长白燕

从华尔街席卷而来的金融危机正在影响着全球的实体经济,且有日益严峻的趋势。她来得悄无声息,让美国为代表的发达国家几乎在一夜之间打破了这个神话般的经济体大转盘。权威的金融机构,上百年的国际品牌,数百亿美元身价的富豪在这场无声的战场上,损兵折将甚至轰然倒下。有着良好发展势头的中国,面对这场金融危机也不能独善其身。面对这次金融危机,政府迅速的做出了一系列的政策性调整,扩大内需,大力扶持中小型企业,调低贷款利率等措施,努力扭转或减少这场金融危机对实体经济进一步的影响。

面对频频颁布的利好政策,国内各行各业摩拳擦掌,寻求逆境中的商机。记者注意到,国内调味品行业正在发生一系列微妙的变化。在很多行业的销售业绩下降的同时,调味品行业的销售市场却依然繁荣。在一些其它行业的大品牌正经历着金融危机带来的经济危机时,调味品行业的众多品牌却在寻求更大的市场扩张。金融危机下的调味品企业面临的是威胁还是机会?为此记者采访了中国调味品协会副会长兼秘书长、中国调味品经销商协会会长白燕女士:

记者:这次百年一遇的经济危机来的非常迅猛,而且有专家预测金融危机更严重的影响还没有完全到来,请您简单谈一下金融危机下的调味品业?

白燕:在具体谈话前,我想借用CFE2009的主题来概括接下来所要表达的内容,那就是“转危为机 持续发展”。对于每一届的展会主题相信大家都不陌生,从07年的“与渠道共发展、与餐饮业共繁荣”到08年的“南北共进 和谐发展”,每届主题都是结合当下国际、国内调味品行业情况所提出的具有前瞻性的指导思想。面对当今金融危机冲击下的调味品业,也希望这一主题的提出能为行业、企业提供一些借鉴与指导,以顺利度过危机。

记者:行业的良性发展确实需要经过不断的优胜劣汰,此次危机恐怕就是一个过滤器。那么对于纷繁复杂的企业个体又会受到哪些影响呢?

白燕:上面谈到是调味品行业的整体情况。对于你提到的企业个体在此次危机中受到什么影响,我想用一句话来概

括,那就是“优胜劣汰,强者更强,弱者更弱”,只有善于把握机会,积极应对挑战的企业才能在这场危机的洗礼中转危为机,快速发展。具体分析如下:

首先是生产企业。由于目前高端餐饮市场受经济危机的影响比较大,走这部分渠道的调味品生产企业也受到一定冲击。但是走中低餐饮市场渠道的生产企业,受到的影响不大,对于一些产品质量过硬,市场渠道能力强的生产,企业甚至还有一定程度的销售增长。调味品是人民生活必需品,餐饮消费量的下降必然会带来家庭消费的上升,基本平衡还是能够保持的。因此一批面向终端产品市场、综合实力强、品牌知名度高的企业将会在危急中找到机遇。但毋庸置疑那些不注重自身品牌发展、缺乏长远发展眼光、资金管理和市场管理存在严重问题的生产企业将不能适应危机所带给其自身的冲击而纷纷退出调味品市场。这同时也给更有实力的企业腾出市场空间和份额。这也是一种机遇。

其次是调味品经销企业。经销企业同产品市场密切关联,侧重于走高端餐饮渠道的经销商的市场份额会有一定程度的减少,而侧重于商超及零售渠道推广的经销商则会在本次危急中找到机遇,更好的发展。但同样对于那些资金链不畅、企业管理水平低、且缺乏长远规划的经销商将面临被淘汰的可能,其腾出的市场空间,为有实力的经销商提供了更大的舞台和机遇。在金融危机下,更需要厂商之间密切配合,互通有无,真正达到资源共享与互补,共同为调味品行业快速度过危机和长远发展做出自己的努力和贡献。加之09年《调味品经销商经营管理规范》的出台,必将为其健康发展起到积极地促进作用。

最后是出口型企业。这一部分企业是受金融危机影响最大,很多企业因此倒闭,而一些有实力的企业开始积极应对,转战国内销售市场,但是这部分企业由于之前国内市场经验少,因而对其是一种严峻挑战。如何“转危为机、持续发展”,需要用心修炼内功,密切关注国内市场,建立可持续发展战略,找准定位才行。

记者:谢谢!