

胶原多肽螯合钙的研究进展

张志胜*, 韩 晴, 齐文聪, 陈 晨, 戎 平

(河北农业大学食品科技学院, 保定 071000)

摘 要: 目前我国居民钙摄入量不足, 普遍存在缺钙现象, 传统的补钙制剂存在缺陷, 将逐步被新型钙制剂所取代。胶原多肽螯合钙作为新型生物钙制剂, 具有吸收效率高、无副作用、服用方便等特点, 是一种良好的补钙产品。近些年来, 许多学者研究胶原多肽螯合钙, 为补钙产品提供了新思路。胶原多肽作为其原料的一部分, 与钙螯合后可以帮助钙的转运和吸收, 被一起摄入后兼补了两种营养素。从一些动物加工的副产物中可以提取胶原多肽和钙, 利用他们为原料制备胶原多肽螯合钙有利于副产物的高值化, 也为副产物的利用提供了新途径。本文主要对胶原多肽螯合钙的原料制备、螯合工艺、螯合效果的影响因素、发展前景进行了概述。

关键词: 胶原多肽; 螯合钙; 原料; 制备工艺

Research progress of collagen polypeptide chelated calcium

ZHANG Zhi-Sheng*, HAN Qing, QI Wen-Cong, CHEN Chen, RONG Ping

(College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China)

ABSTRACT: The calcium intake of Chinese residents is insufficient at present, and the calcium deficiency phenomenon is widespread. The deficiency of traditional calcium preparation will gradually be replaced by the new type of calcium preparations. As a new biological calcium preparation, collagen polypeptide chelated calcium has the characteristics of high absorption efficiency, no side effects, taking convenience and so on, which is a good calcium product. In recent years, many scholars studied collagen polypeptide chelated calcium, which provided new ideas for calcium products. As part of its raw materials, collagen polypeptide can help calcium transport and absorption after chelation with calcium, thus will supply two kinds of nutrients after intake together. The collagen polypeptide and calcium extracted from some animal by-products are always used as the raw materials to prepare the collagen polypeptide chelated calcium which is beneficial to improve high value of the by-products and provides a new way for the utilization of by-products. This review summarized the preparation of collagen polypeptide chelated calcium, process of chelate, influencing factors of chelate effect and development prospects.

KEY WORDS: collagen polypeptide; chelated calcium; raw materials; preparation technology

1 引 言

根据《中国居民营养与健康现状》调查报告显示, 全国城乡居民平均营养素中钙的摄入量标准为 390.6 mg/标

准入日, 《中国居民膳食营养素参考摄入量》中钙的每日推荐摄入量为 800 mg, 仅能够达到 49% 左右, 钙摄入量严重不足的人群约为 90%^[1]。钙作为人体的必需元素, 对人体的生命活动起到很多重要的作用, 如肌肉收缩、血液凝

基金项目: 河北省科技计划项目(14227114D)

Fund: Supported by Science and Technology Project of Hebei Province Project (14227114D)

*通讯作者: 张志胜, 博士, 教授, 研究方向为畜产品加工. E-mail: 13833035679@139.com

*Corresponding author: ZHANG Zhi-Sheng, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China. E-mail: 13833035679@139.com

固、神经调节等^[2]。钙缺乏会引起一系列的疾病, 如儿童缺钙会得佝偻病; 成人缺钙使骨钙减少、血钙增加, 导致早衰; 孕妇缺钙会得妊高症; 老年人缺钙引起骨质疏松、骨质增生等^[3]。因此, 钙在人体内必不可少, 缺钙对人体健康影响严重^[4,5]。近些年来科研人员对于开发具有钙含量高、吸收效率高、无副作用、服用方便、口感好等特点的钙制剂的关注度比较高^[6-8]。

胶原多肽可由胶原蛋白降解而得。虽然从上世纪末起, 胶原蛋白行业呈现快速发展的趋势, 受到越来越多的关注, 在生物、医学、食品、化工等领域应用广泛^[9]。但是随着研究的不断深入, 发现从动物组织中提取的胶原蛋白虽然营养十分丰富, 但因其完整的四级结构, 没有改变的三股螺旋结构使之性质十分稳定, 不能被一般的加工工艺彻底破坏, 不易溶解, 导致其消化吸收困难, 无法被人体充分利用^[10-12]。因此将胶原蛋白降解为胶原多肽, 将原有的三股螺旋结构彻底打开, 得到分子量介于 3000~20000 Da^[13]的短肽链多肽化合物(胶原多肽)。同时胶原蛋白可直接在肠道被吸收, 无需消化, 无需消耗人体能量, 不增加消化道和胃肠功能的负担^[14-16], 具有显著改善消化吸收、促进皮肤胶原代谢和矿物质吸收等作用, 而且在对抗氧化、衰老、高血压等方面也有功效^[17]。

近些年来, 许多学者将胶原多肽与钙二者螯合制备成胶原多肽螯合钙, 其作为一种新型钙制剂, 兼具了二者的功效, 可以达到同时补充两种营养素的目的^[18], 具有良好的经济价值和广阔的发展前景。

2 胶原多肽螯合钙的原料制备

胶原多肽螯合钙是以胶原多肽和钙为原料, 通过螯合技术而制备的一种新型钙制剂。目前, 大多数研究显示胶原多肽从动物体和鱼体中提取的较多, 常见的来源有猪、牛、鸡、鱼的皮及其骨骼^[19-21]; 其提取方式分为酸法、碱法、高温热解法、发酵法和酶法。钙的来源一般从两方面, 一方面是直接添加无机钙, 另一方面是添加通过煅烧、酶解、酸提等方法从贝类的壳中、鱼骨中、禽畜骨中提取出来的钙。

2.1 胶原多肽的制备

对于酸法提取胶原多肽大多利用盐酸、硫酸等强酸, 如郑巧东等^[22]通过利用酸从鹅掌胶原蛋白中提取胶原多肽, 产物分子质量分布不均, 多为氨基酸混合物, 目前一般不使用。碱法制备胶原多肽, 如曹健等^[23]利用 CaO 水解脱铬革屑获得 16100 Da 左右的胶原水解产物, 但反应较为剧烈, 对设备耗损较大, 生物利用价值低^[13]。高温热解法虽然成本低, 但是水解时间长, 不能在常压下操作, 不易控制产物的均一稳定^[24]。发酵法一般是利用微生物的作用, 通过调控微生物的代谢途径, 从而生产不同长度的短肽, 如刘芳^[25]利用混合菌种发酵鳕鱼皮胶制备胶原多肽, 但发

酵菌种筛选困难、发酵后产物分离纯化较难, 不适于工业化生产。而酶法提取胶原多肽相对来说反应较为温和、反应时间短、无污染、产品的营养价值高, 易被人体消化吸收。

丁琳等^[26]研究了从胃蛋白酶、木瓜蛋白酶、碱性蛋白酶、胰蛋白酶、风味蛋白酶这几种酶中筛选复合蛋白酶在鹅皮中提取胶原多肽, 得到最佳水解条件为木瓜蛋白酶: 风味蛋白酶的比例为 1:1、酶解温度为 50 °C、加酶量为 4000 U/g、pH 值为 6.0、水解时间为 5 h, 所得胶原蛋白肽的水解度为 28.3%。敖冉等^[27]研究了不同的双酶组合对酶解猪皮制备胶原多肽效果的影响, 以酶解产生的氨基态氮为指标。以中性蛋白酶与碱性蛋白酶二者组合, 在酶解温度为 50 °C、加酶量为 3500 U/g、pH 值为 6、酶解时间为 5 h 的条件下制备胶原多肽, 此时氨基态氮含量很高。贾韶千等^[28]以黄鳝鱼骨为原料, 从碱性蛋白酶、胰蛋白酶、胃蛋白酶、木瓜蛋白酶和风味蛋白酶中筛选出木瓜蛋白酶进行酶解, 在酶解温度为 59.2 °C、酶添加量为 8000 U/g、pH 值为 5.8、酶解时间为 4.1 h、底物浓度为 40 mg/mL 的条件下得到的黄鳝鱼骨多肽, 以 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH) 自由基清除率为指标, 得到 DPPH 自由基清除率为 90.85%。

在适宜种类的酶、酶解温度、加酶量等条件下提取胶原多肽均能获得较高的产率, 且温和的反应条件对氨基酸的破坏较小, 设备损耗相对较低。因而目前以酶法提取胶原多肽较为常见。

2.2 钙的制备

无机钙多以添加氯化钙为主, 如韩克光等^[29]制备钙螯合羊骨胶原多肽时以加入 CaCl₂ 作为钙源; 敖冉等^[30]制备猪皮胶原多肽螯合钙时也是以 CaCl₂ 作为钙源。使用无机钙价格低廉、方便快捷、易于控制。

从动物体中提取钙制备胶原多肽螯合钙, 如桑亚新等^[31]以扇贝壳为钙源制备胶原多肽螯合钙, 先将粉碎后的扇贝壳灰化成扇贝壳粉, 其中主要成分为 CaO, 再与 HCl 反应制成 CaCl₂ 后与胶原多肽螯合; 洪惠等^[32]通过酶法制备鱼骨胶原多肽螯合钙, 采用的原料是鳕鱼骨, 将鳕鱼骨胶原多肽液和鳕鱼骨酸解液按比例混合, 在一定条件下进行螯合制备骨胶原多肽螯合钙; 刘丽莉^[33]利用牛骨中含有的钙, 对骨粉用稀盐酸脱矿物质工艺制备骨素, 脱出物主要为磷酸三钙和碳酸钙, 并收集了脱酸液中的骨钙, 经冷冻干燥得到骨钙粉, 以此为钙源制备。这些从生物体中提取钙的研究均是以产品加工后的下脚料为原料制取, 有利于原料的高值化, 提高自然资源的利用率, 符合可持续发展战略。

3 胶原多肽螯合钙的工艺研究

3.1 螯合机制

“螯”意为螃蟹钳子的意思, 像钳子一样夹住金属原子

或离子。螯合是由中心离子和配位原子键合而成的具有环状结构的配合物的过程。当金属离子与含有两个或者更多的给电子团的物质结合,从而形成一个或更多的环,生成物被称为螯合物^[34]。胶原多肽螯合钙是通过配位离子键或者吸附作用将胶原多肽与钙离子结合而形成的络合物^[35]。二者的结合与胶原多肽的肽链两端含有未缩合的末端羧基和氨基密不可分,经过螯合作用后的钙离子被“钝化”,便可一同进行转运,同时在一定条件下又可以将钙离子释放出来。

3.2 螯合工艺

胶原多肽螯合钙是将肽与钙螯合,其螯合的工艺流程一般为肽钙按比例混合、调节pH值、水浴螯合^[36]、浓缩、沉淀、抽滤、干燥。

陆剑锋等^[37]在研究制备斑点叉尾鲴鱼骨胶原多肽螯合钙中用骨胶原多肽和氯化钙混合,调节溶液pH值搅拌,水浴浓缩,加入6倍体积无水乙醇洗涤2次,抽滤,真空冷冻干燥后得到产品。吴蕾^[38]制备胶原多肽螯合钙的工艺流程为将胶原蛋白肽和合适的钙源混合溶解,调节pH值,在50℃维持30min,经有机溶剂溶解过滤后取沉淀进行干燥。彭巧云等^[39]将自制的胶原多肽制成一定浓度的胶原多肽溶液,调节pH值和温度,按肽钙比为100:9加入氯化钙,恒温搅拌30min,冷却后用无水乙醇^[31]沉淀,最后经真空冷冻干燥。整体来看这些研究均可达到螯合的目的,但进一步优化螯合方法或研究“全自动螯合仪”之类的仪器,将会使试验更方便、更智能、更安全,将获得更好的发展空间。

3.3 螯合效果的评价指标

评定螯合效果采用的指标为螯合率。敖冉等^[30]用螯合物沉淀中钙含量与螯合液中总钙含量的比值计算螯合率。刘闪等^[40]测定螯合率用钙离子的总量与游离钙质量的差值,再与钙离子总量的比值求得。随着反应的进行游离态的 Ca^{2+} 越来越少,结合态的 Ca^{2+} 越来越多,菅景颖^[41]以参与络合反应的 Ca^{2+} 占 Ca^{2+} 总含量的百分比计算螯合率。通过计算螯合率,可以有效地判断螯合反应进行的程度,以及为考察各试验因素对螯合效果的影响提供判定依据,从而得到最佳的试验条件,使螯合得以充分。

3.4 螯合效果的影响因素

胶原多肽与钙的配比、螯合时间、螯合温度、pH值等因素对螯合效果均会产生影响^[42,43]。

3.4.1 肽钙比对螯合效果的影响

肽钙的比例会对效果产生重要的影响,整体来看呈现先升高后缓慢降低的趋势。如敖冉等^[30]将肽钙比例从1:1上升到2:1时螯合率显著升高,调整为3:1时,螯合率缓慢上升,超过3:1后螯合率缓慢下降。洪慧等^[32]选取不同多肽液与骨粉酸解液体积比制备螯合钙,结果发现体积

比为33:1时螯合率最高。这是因为随着胶原多肽浓度的升高,结合位点增多,螯合率提高,但当浓度过高时螯合率反而降低。

3.4.2 螯合时间对螯合效果的影响

对于螯合时间而言,随着时间的延长呈上升趋势。彭巧云等^[39]、范鸿冰等^[44]均通过正交试验得到最佳的螯合时间为30min,此时螯合基本完成。也有研究表明,螯合时间过长会使螯合物分解^[45,46]。因此,筛选合适的螯合时间有利于提高螯合效果。

3.4.3 温度对螯合效果的影响

因温度升高使反应体系中离子运动加速,故提高温度可使整个反应的进程加快。刘丽莉^[33]研究表明,螯合温度选取55℃时能同时使螯合率和螯合物得率达到最大值;而王珊珊^[18]分析了60~120℃温度范围内提取温度对钙提取率的影响,发现随温度的增高提取率提高,综合其他因素将提取温度确定为100℃。试验证明虽然温度的提高有利于反应的进行,但具体试验时还应综合各因子后确定最终的提取温度。

3.4.4 pH对螯合效果的影响

研究表明,随着pH值的升高,螯合率先上升后下降。在低酸情况下,溶液中的 H^+ 与钙离子呈现竞争的关系;当pH过高时,羟基与供电子基团竞争和钙离子结合。付文雯等^[47]研究在pH值7.5左右以及陆剑锋等^[37]研究在pH值为5.4左右得到的螯合物生成率高,且当pH过高或者过低时螯合率会下降。

4 胶原多肽螯合钙的发展前景

钙制剂的发展先后经历了无机钙、有机钙、生物活性钙3个阶段^[48,49]。相对于前两种钙制剂来说,作为生物活性钙的胶原多肽螯合钙具有利用率高、溶解性高、吸收率高、不会产生结石等特点^[50],将受到越来越多消费者的青睐。其原料多从动物体加工后的下脚料中提取,降低了成本,充分利用了资源,提高了生物利用率;同时二者螯合,使其能够直接被人体吸收,无需再进行分解,吸收不消耗体能,吸收效率可将近百分之百,进一步提高了资源利用率,具有很高的经济效益。胶原多肽螯合钙包含了胶原多肽和钙,达到了一食二补的效果,是一种综合性的补充剂。在当今社会,人们快节奏的生活对于这种综合性的营养补充品需求空间很大。综合来看,胶原多肽螯合钙的市场应用前景十分广阔。

5 结论

随着我国居民对健康的重视程度越来越高,人们对于增强体质的营养健康保健品需求量将会不断提高。面对我国居民钙摄入量不足这一现状,对于开发新型钙制剂的意义重大。同时伴随着我国老龄化社会的到来,胶原多肽

市场将有巨大的发展潜力。胶原多肽螯合钙这种钙制剂将是未来市售补钙产品的一种发展趋势, 有利于减弱我国居民钙缺乏的现状, 也避免了因缺钙而诱发的一些疾病。研究廉价易得的提取来源, 优化胶原多肽和钙的提取方式, 开发高活性的多肽及广泛的应用领域都具有很好的开发和生产前景。

参考文献

- [1] 周小翠, 靳国锋, 金永国, 等. 畜禽骨蛋白水解及多肽螯合钙研究进展[J]. 肉类研究, 2015, (8): 31-36.
Zhou XC, Jin GF, Jin YG, *et al.* Current status and progress of studies on protein hydrolysis of livestock and poultry bones and peptide chelated calcium [J]. Meat Res, 2015, (8): 31-36.
- [2] 贾维宝, 刘良忠, 黄婷, 等. 短肽螯合钙的制备工艺优化及其理化性质分析[J]. 食品科技, 2016, 41(03): 275-280.
Jia WB, Liu LZ, Huang T, *et al.* Optimization of preparation process of short peptide chelate calcium and analysis of its physical and chemical properties [J]. Food Sci Technol, 2016, 41(03): 275-280.
- [3] 丛琳, 路国红. 钙制剂正确选择及合理应用[J]. 中国现代药物应用, 2010, 4(2): 128.
Cong L, Lu GH. The correct choice and rational use of calcium preparations [J]. Chin J Mod Drug Appl, 2010, 4(2): 128.
- [4] 段惠敏, 李淑芳, 郭光美, 等. 补钙与钙营养强化剂 CCM[J]. 食品科技, 2002, (1): 64-65.
Duan HM, Li SF, Guo GM, *et al.* Calcium supplement and CCM as calcium fortifier [J]. Food Sci Technol, 2002, (1): 64-65.
- [5] 曾敏莉, 周远大. 钙制剂的现状与发展趋势[J]. 儿科学杂志, 2004, 10(3): 16-18.
Zeng ML, Zhou YD. The current situation and development in calcium preparations [J]. J Pediatr Pharm, 2004, 10(3): 16-18.
- [6] 张妹, 过世东. 氨基酸多肽螯合钙的制备及其工艺优化[J]. 食品与生物技术学报, 2014, 33(4): 422-425.
Zhang M, Guo SD. Study on preparation and optimization of amino acid chelated calcium [J]. J Food Sci Biotechnol, 2014, 33(4): 422-425.
- [7] Wang C, Li B, Ao J. Separation and identification of zinc-chelating peptides from sesame protein hydrolysate using IMAC-Zn²⁺ and LC-MS/MS [J]. Food Chem, 2012, 13(4): 1231-1238.
- [8] Chen D, Liu ZY, Huang WQ, *et al.* Purification and characterisation of a zinc-binding peptide from oyster protein hydrolysate [J]. J Funct Foods, 2013, 5: 689-697.
- [9] 王丽娜, 黄素珍. 胶原蛋白的研究进展[J]. 肉类研究, 2010, (1): 16-22.
Wang LN, Huang SZ. Research progress about collagen [J]. Meat Res, 2010, (1): 16-22.
- [10] 成晓瑜, 张顺亮, 戚彪, 等. 胶原与胶原多肽的结构、功能及其应用研究现状[J]. 肉类研究, 2011, (12): 33-39.
Cheng XY, Zhang SL, Qi B, *et al.* Current situation of research into the structures functions, and applications of collagen and collagen peptides [J]. Meat Res, 2011, (12): 33-39.
- [11] 胡建平. 鲢鱼鳞胶原蛋白及其多肽的制备和性质研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2009.
Hu JP. Study on extraction and properties of collagen and its polypeptide from silver carp scale [D]. Yaan: Sichuan Agricultural University, 2009.
- [12] 吴琦, 胡建平, 刘书亮, 等. 鲢鱼鳞胶原蛋白的酶法制备及性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(02): 119-122.
Wu Q, Hu JP, Liu SL, *et al.* Study on scale collagen polypeptide preparation from silver carp fish and its properties [J]. Food Ferment Ind, 2010, 36(02): 119-122.
- [13] 谢静, 王传花, 李珂, 等. 骨胶原多肽的制备及功能特性研究进展[J]. 生物技术通报, 2008, (3): 13-16.
Xie J, Wang CH, Li K, *et al.* Preparation of collagen polypeptide from bone and study evolution of its functional property [J]. Biotechnol Bull, 2008, (3): 13-16.
- [14] 张经坤, 张泽民, 于傲. 人体钙吸收理论探讨[J]. 科学通报, 2000, 45(10): 1114-1120.
Zhang JK, Zhang ZM, Yu A. Discussion on the theory of human calcium absorption [J]. Chin Sci Bull, 2000, 45(10): 1114-1120.
- [15] Harvey H. US Patent, 45999152 [P]. 1986.
- [16] 王竹清, 李八方. 生物活性肽及其研究进展[J]. 中国海洋药物, 2010, (02): 60-68.
Wang ZQ, Li BF. Bioactive peptides and their research progress [J]. Chin J Marine Drugs, 2010, (02): 60-68.
- [17] 安广杰, 胡加松, 王章存, 等. 猪骨蛋白酶解制取多肽钙的研究综述[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(6): 27-31.
An GJ, Hu JS, Wang ZC, *et al.* Review of preparation polypeptide calcium from pig bones protease solution [J]. J Zhengzhou Univ Light Ind(Nat Sci), 2013, 28(6): 27-31.
- [18] 王珊珊. 鲑鱼骨胶原肽与活性钙的制备及其抗骨质疏松活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
Wang SS. The preparation of collagen peptides and active calcium from cod bone and its preventive effects on osteoporosis [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [19] Zhu CF, Li GZ, Peng HB, *et al.* Effect of marine collagen peptides on markers of metabolic nuclear receptors in type2 diabetic patients with / without Hypertension [J]. Biomed Environ Sci, 2010, (23): 113-120.
- [20] Yu HZ, Olsen K, Albertogrossi, *et al.* Effect of pretreatment on enzymatic hydrolysis of bovine collagen and formation of ACE-inhibitory peptides [J]. Food Chem, 2013, (141): 2343-2354.
- [21] GÓMEZ-GUILLÉN M C, GIMÉNEZ B, LÓPEZ-CABALLEROM E, *et al.* Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review [J]. Food Hydrocoll, 2011, (25): 1813-1827.
- [22] 郑巧东, 贡军贤, 林东强, 等. 胶原蛋白酸解为胶原多肽的动力学研究[J]. 中国皮革, 2005, 34(11): 21-23, 27.
Zheng QD, Yuan JX, Lin DQ, *et al.* Acid hydrolysis dynamics of collagen in the preparation of collagen polypeptides [J]. China Leather, 2005, 34(11): 21-23, 27.
- [23] 曹健, 陈秀金, 曾实, 等. 碱法水解脱铬革屑制备胶原蛋白水解物的研究[J]. 中国皮革, 2003, 32(21): 13-15, 40.
Cao J, Chen XJ, Zeng S, *et al.* Hydrolysis of dechromed shavings with alkali [J]. China Leather, 2003, 32(21): 13-15, 40.
- [24] 付刚. 猪骨胶原多肽的制备及其抗氧化性研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2006.
Fu G. Study on preparation and antioxidant activity of pig bone collagen peptide [D]. Yaan: Sichuan Agricultural University, 2006.
- [25] 刘芳. 混合菌种发酵法制备鲢鱼皮小分子胶原多肽及体外抗氧化性能研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2014.

- Liu F. Preparation of collagen peptides from cod skin fermentation by multi-microbes and its antioxidant properties in vitro [D]. Yantai: Yantai University, 2014.
- [26] 丁琳, 任晓芬, 朱浩嘉, 等. 优化提取鹅皮胶原蛋白肽及其层析分离产物的特性研究[J]. 中国食品学报, 2014, 14(10): 134-140.
Ding L, Ren XF, Zhu HJ, *et al.* Optimization of extraction of collagen peptides from goose skin and study on chromatography separations' Properties [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2014, 14(10): 134-140.
- [27] 敖冉, 梁春辉, 淑英, 等. 双酶协同水解猪皮制备胶原多肽工艺研究[J]. 食品科技, 2015, (12): 95-99.
Ao R, Liang CH, Shu Y, *et al.* The preparation of pigskin collagen polypeptide by double-enzyme cooperation hydrolysis [J]. Food Sci Technol, 2015, (12): 95-99.
- [28] 贾韶千, 李艳霞. 黄鳝鱼骨多肽制备及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 133-138.
Jia SQ, Li YX. Preparation and antioxidant activity of monopterus albus bone peptides [J]. Food Sci, 2016, 37(1): 133-138.
- [29] 韩克光, 甄守艳, 范华, 等. 钙螯合羊骨胶原多肽的制备及表征分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(21): 301-307.
Han KG, Zhen SY, Fan H, *et al.* Preparation and characteristic analysis of calcium-chelated ossein peptide [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2015, 31(21): 301-307.
- [30] 敖冉, 梁春辉, 王伟, 等. 胶原多肽螯合钙螯合工艺研究[J]. 食品工业, 2016, 37(03): 27-30.
Ao R, Liang CH, Wang W, *et al.* Study on the chelating process of collagen polypeptide chelated calcium [J]. Food Ind, 2016, 37(03): 27-30.
- [31] 桑亚新, 王昌禄, 王苏, 等. 利用扇贝壳制备胶原螯合钙的研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(5): 49-55.
Sang YX, Wang CL, Wang S, *et al.* Study on the preparation of collagen chelating calcium using shellfish [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2012, 12(5): 49-55.
- [32] 洪惠, 罗永康, 吕元萌, 等. 酶法制备鱼骨胶原多肽螯合钙的研究[J]. 中国农业大学学报, 2012, 17(1): 149-155.
Hong H, Luo YK, Lv YM, *et al.* Preparation of collagen polypeptide chelated calcium by enzymatic method [J]. J China Agric Univ, 2012, 17(1): 149-155.
- [33] 刘丽莉. 牛骨降解菌的筛选及其发酵制备胶原多肽螯合钙的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
Liu LL. Research on screening the bovine bone-degraded bacteria and preparation of collagen-derived polypeptides chelated calcium by fermentation [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.
- [34] 张西慧. 螯合剂在微电子工艺中减少硅表面重金属污染的应用研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2007.
Zhang XH. Application study of some chelating agents for reducing copper contamination on silicon wafer surface in microelectronics solution process [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2007.
- [35] 付文雯, 马美湖, 蔡朝霞. 牛骨蛋白酶解制取肽钙的研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2009, 45(1): 1-5.
Fu WW, Ma MH, Cai ZX. Preparation of polypeptide calcium from bovine bone through enzyme hydrolysis [J]. Food Ferment Technol, 2009, 45(1): 1-5.
- [36] 高菲, 王维有, 鲁军, 等. 海洋鱼骨胶原肽螯合物的制备及红外光谱表征[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2015, 45(01): 47-54.
Gao F, Wang WY, Lu J, *et al.* Preparation and infrared spectrum identification for marine fish ossein peptide chelated calcium [J]. Period Ocean Univ China, 2015, 45(01): 47-54.
- [37] 陆剑锋, 孟昌伟, 李进, 等. 斑点叉尾鲟鱼骨胶原多肽螯合钙的制备及其特征[J]. 水产学报, 2012, 36(2): 314-320.
Lu JF, Meng CW, Li J, *et al.* Preparation and characterization of collagen polypeptide chelated calcium from fish bone powder of channel catfish (*Ictalurus punctatus*) [J]. J Fish China, 2012, 36(2): 314-320.
- [38] 吴蕾. 胶原蛋白肽螯合钙的制备研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012.
Wu L. Study on preparation of collagen peptide chelate calcium [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2012.
- [39] 彭巧云, 沈菊泉, 魏东芝, 等. 正交试验优化胶原多肽螯合钙的制备工艺[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 94-99.
Peng QY, Shen JQ, Wei DZ, *et al.* Optimization of preparation of collagen polypeptide chelated calcium by orthogonal array design [J]. Food Sci, 2013, 34(8): 94-99.
- [40] 刘闪, 刘良忠, 李小娜, 等. 白鲢鱼骨胶原多肽螯合钙的工艺优化[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 76-81.
Liu S, Liu SL, Li XN, *et al.* Optimization of the preparation of calcium-chelating polypeptides from silver carp bone collagen [J]. Food Sci, 2014, 35(10): 76-81.
- [41] 菅景颖. 胶原多肽螯合钙的制备及其壮骨、骨质疏松防治作用研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2007.
Jian JY. Preparation of collagen polypeptide calcium and its application research on osteoporosis and bone growing [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2007.
- [42] Kim YK, Gu L, Bryan TE, *et al.* Mineralisation of reconstituted collagen using polyvinylphosphonic acid/polyacrylic acid templating matrix protein analogues in the presence of calcium, phosphate and hydroxy ions [J]. Biomater, 2010, 15(31): 6618-6627.
- [43] Bastos I, Motta FN, Charneau S, *et al.* Prolyl oligopeptidase of trypanosome brucei hydrolyzes native collagen, peptide hormones and is active in the plasma of infected mice [J]. Microbes Infect, 2010, 12(6): 457-466.
- [44] 范鸿冰, 汪之颖, 刘鹏, 等. 鲢鱼骨胶原多肽螯合钙的制备研究[J]. 南方水产科学, 2014, 10(02): 72-79.
Fan HB, Wang ZY, Liu P, *et al.* Preparation and research of collagen polypeptide chelated calcium from fishbone of silver carp [J]. South China Fish Sci, 2014, 10(02): 72-79.
- [45] 张晓霞, 刘盛取, 李国英. 碱法水解黑鱼鱼鳞及制备多肽螯合钙工艺的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(12): 130-134.
Zhang XX, Liu SQ, Li GY. Study on the hydrolyzation of snakehead scales with alkali method and the preparation of polypeptide-Ca²⁺ [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(12): 130-134.
- [46] 吴玥霖, 王俊. 鱼骨粉制备复合氨基酸螯合钙工艺研究[J]. 食品与发酵科技, 2009, 45(1): 51-54.
Wu YL, Wang J. Research on preparation technology of compound amino acid chelated calcium from fishbone powder [J]. Food Ferment Technol, 2009, 45(1): 51-54.
- [47] 付文雯, 马美湖, 蔡朝霞, 等. 牛骨蛋白分步酶解制取胶原多肽螯合钙的研究[J]. 食品工业, 2010, (01): 1-4.
Fu WW, Ma MH, Cai ZX, *et al.* Study on synthesis of collagen peptides calcium through step hydrolysis of protein in bovine bone [J]. Food Ind,

- 2010, (01): 1-4.
- [48] 陈睿妍, 黄雨菘. 氨基酸螯合钙的研制[J]. 中国药业, 2004, 13(10): 51.
Chen RY, Huang YS. Development of amino acid chelated calcium [J].
China Pharm, 2004, 13(10): 51.
- [49] 蒋金来, 王令充, 吴皓, 等. 钙制剂研究进展[J]. 食品工业科技, 2012,
33(11): 379-382.
Jiang JL, Wang LC, Wu H, *et al.* Research progress in calcium preparation
[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(11): 379-382.
- [50] Guo LD, Hamedy PA, Li BF, *et al.* Food protein derived chelating
peptides: biofunctional ingredients for dietary mineral bioavailability

enhancement [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2014, 37: 92-105.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



张志胜, 教授, 主要研究方向为畜产
品加工。

E-mail: 13833035679@139.com