

鸡蛋壳赖氨酸螯合钙的制备及其结构表征

许先猛¹, 张增帅¹, 郭俊花¹, 黄健^{1,2}, 董文宾^{1,3}

(1. 运城职业技术大学健康学院, 山西运城 044000) (2. 运城学院应用化学系, 山西运城 044000)

(3. 陕西科技大学化学与工程学院, 陕西西安 710021)

摘要: 为提高废弃鸡蛋壳的利用率, 对鸡蛋壳赖氨酸螯合钙的制备工艺进行研究, 并对其结构进行表征, 以开发一种新型氨基酸生物钙制剂。本文以鸡蛋壳和 L-赖氨酸为原料, 赖氨酸螯合钙螯合率为指标, 优化鸡蛋壳赖氨酸螯合钙的制备工艺。通过单因素试验和响应面试验, 考察螯合反应时间、反应温度、溶液 pH 和 L-赖氨酸与 CaCl₂ 摩尔比等因素对赖氨酸螯合钙螯合率的影响, 优化确定最佳螯合工艺为: 反应时间为 49 min, 反应温度为 70 °C, 溶液 pH 为 8.7, L-赖氨酸与 CaCl₂ 摩尔比为 2:1。在此条件下, 赖氨酸螯合钙螯合率为 82.84%, 较柠檬酸钙和谷氨酸钙螯合率分别高 3.55% 和 1.72%。采用红外光谱、X 衍射分析了鸡蛋壳赖氨酸螯合钙的结构, 结果表明 L-赖氨酸中的 -NH₂ 键和 -COOH 键均参与了螯合反应, L-赖氨酸中氨基上的 N 原子和羧基上的 O 原子均参与了反应, 因此赖氨酸与钙形成了螯合物。

关键词: 鸡蛋壳; 赖氨酸; 赖氨酸螯合钙; 结构

文章编号: 1673-9078(2020)08-80-85

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0110

Preparation and Characterization Calcium-lysine Chelate from Eggshells

XU Xian-meng¹, ZHANG Zeng-shuai¹, GUO Jun-hua¹, HUANG Jian^{1,2}, DONG Wen-bin^{1,3}

(1. Public Health College, Yuncheng Vocational and Technical University, Yuncheng 044000, China)

(2. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

(3. College of Chemistry and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to increase utilization of waste eggshells and develop a new amino acid biocalcium, the preparation technology of calcium-lysine was studied, and the structure was characterized. In this paper, eggshells and L-lysine were taken as raw materials, and the chelate rate was used as the standard. The single factor test and response surface test were applied to screen and optimize 4 factors (reaction time, reaction temperature, pH, the molar ratio of L-lysine and CaCl₂) for the calcium-lysine chelating capacity. The chelating process was determined as follows: the reaction time was 49 min, the reaction temperature was 70 °C, the pH value was 8.7, the molar ratio of L-lysine and CaCl₂ was 2:1. Under the optimum conditions, the chelate rate of calcium-lysine was 82.84%, and it had 3.55% and 1.72% higher chelation rates than calcium citrate and calcium glutamate, respectively. The structure of eggshells' calcium-lysine was characterized by FT-IR and XRD, the results showed that -NH₂ and -COOH chelate reaction occurred with calcium ions, and both the N atom and the O atom participated in the reaction. The research confirmed the chelating reaction between L-lysine and CaCl₂.

Key words: eggshells; L-lysine; calcium-lysine; structure

引文格式:

许先猛, 张增帅, 郭俊花, 等. 鸡蛋壳赖氨酸螯合钙的制备及其结构表征[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 80-85

XU Xian-meng, ZHANG Zeng-shuai, GUO Jun-hua, et al. Preparation and characterization calcium-lysine chelate from eggshells [J].

Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 80-85

我国是鸡蛋生产和消费大国, 年产量超过 2500 万 t^[1]。鸡蛋主要由蛋清、蛋黄和蛋壳等部分组成, 食

收稿日期: 2020-02-08

基金项目: 山西省科技厅青年科研基金项目 (201801D221322); 山西省高等学校科技创新计划科研项目 (2019L1014); 运城职业技术学院高层次人才项目 (YCZYG2019-1)

作者简介: 许先猛 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品新材料开发

用和深加工主要是利用蛋清和蛋黄部分, 大部分鸡蛋壳被废弃, 一部分蛋壳用作饲料添加剂和肥料, 每年丢弃的蛋壳超过 400 万 t, 造成了资源浪费和环境污染^[2]。针对废弃蛋壳的综合利用和资源开发, 提高以蛋壳为原料的深加工产品附加值, 是蛋壳研究的一个重要方向。鸡蛋壳是一种天然的生物材料, 鸡蛋壳占鸡蛋总重的 10%~12%^[3], 鸡蛋壳中碳酸钙含量超过 95%^[4], 是一种优秀的生物活性钙制剂制备原料。

钙是人体内含量最丰富的矿物元素,约占人体体重的1.5%~2.0%,钙在人和动物体的生命活动中起着非常重要的作用,参与人和动物体的心脏搏动、神经物质的传递、肌肉收缩等重要生命活动,钙的缺乏或导致人和动物机体产生一系列的疾病^[5,6]。市场上常见的供人和动物体使用补钙制剂有三代产品^[7,8]:第一代产品为无机钙,第二代产品为有机酸钙盐,第三代补钙产品主要是通过氨基酸或者多肽与钙按照离子键、配位键和吸附作用等进行结合,制备得到的氨基酸螯合钙和多肽螯合钙。氨基酸螯合钙可以在人和动物体小肠内按照氨基酸和小肽的吸收原理进行吸收,与人体具有着较好的相溶性,能够有效促进人体对钙的充分吸收和有效利用,具有吸收率高和副作用小等优点^[9,10]。本实验以废弃鸡蛋壳作为钙源,采用灰化酸解法制备CaCl₂溶液,然后采用水热法与L-赖氨酸进行螯合,优化赖氨酸螯合钙的制备工艺,并对赖氨酸螯合钙结构进行表征分析。为废弃鸡蛋壳资源的再利用提供新的思路和方法,为氨基酸生物螯合钙制剂的制备提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

新鲜鸡蛋,购自运城市农贸市场;L-赖氨酸(分析纯),上海沪试化工有限公司;浓盐酸、氢氧化钠、EDTA-2Na、钙-羧酸指示剂、乙醇、三乙醇胺、氯化铵、浓氨水、氧化锌均为分析纯。

傅立叶变换红外光谱分析仪 VERTEX 70,德国Bruker公司;X光衍射仪D/max2200PC,日本Rigaku公司;原子吸收分光光度计AAS Zeenit700,德国analytikjena公司;QE-100中药材粉碎机,浙江屹立工贸有限公司;754型紫外可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;BS-224型电子天平,德国

SARTORIUS公司;SX2-4-10马弗炉,北京科伟永兴仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 CaCl₂溶液制备

以鸡蛋壳为原料制备CaCl₂溶液,参照李云姣等^[11]方法,并略作调整。新鲜鸡蛋,取壳、清洗、碱法去膜。将蛋壳烘干、粉碎,在马弗炉中900℃灰化4h,冷却。灰化后鸡蛋壳灰分用浓度为4%的HCl溶液处理,得到CaCl₂溶液。

1.2.2 赖氨酸螯合钙制备

L-赖氨酸→蒸馏水溶解→调节pH→加入适量鸡蛋壳CaCl₂溶液→水浴(恒温恒速搅拌)→浓缩→95%乙醇沉淀(10倍体积)→4℃静置6h→过滤→真空冷冻干燥→赖氨酸螯合钙^[12]

1.2.3 赖氨酸钙螯合率的测定

赖氨酸螯合钙产品中钙元素含量的测定,采用原子吸收分光光度法。可由公式(1)得赖氨酸螯合钙钙螯合率:

$$\text{赖氨酸钙螯合率}/\% = \frac{m_0}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 :赖氨酸螯合钙中钙含量; m_1 :鸡蛋壳灰分中钙含量。

1.2.4 赖氨酸螯合钙螯合工艺优化

1.2.4.1 赖氨酸螯合钙单因素试验考察

选取螯合反应时间、反应温度、溶液pH和L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比等4个单因素进行试验,考察各因素对赖氨酸螯合钙的影响。

1.2.4.2 赖氨酸螯合钙响应面法试验设计

以赖氨酸螯合钙螯合率为指标,应用Design-Expert软件,采用Central Composite Design (CCD)方法,对螯合反应时间、反应温度、溶液pH和L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比等4个因素进行响应面设计,研究鸡蛋壳赖氨酸螯合钙螯合工艺。试验因素水平表见表1。

表1 中心组和设计各因素水平

Table 1 Range of different factors investigated with CCD design

水平	因素			
	A 反应时间/min	B 反应温度/℃	C 溶液 pH	D 摩尔比
-1	30	50	7	3:2
0	40	60	8	2:1
1	50	70	9	5:2

1.2.5 红外光谱(IR)分析

取适量L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙样品粉末,采用KBr压片法进行压片,测定它们在400~4000 cm⁻¹的红外图谱。

1.2.6 X衍射分析

采用D/max 2200PC X-光衍射仪,分析条件为Cu靶, Ka, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 连续扫描, 扫描速度为8 deg/min, 步长0.02 deg/step, 扫描角度范围2θ为10°~80°。

1.2.7 钙含量分析

原子吸收分光光度法测定，取3次平行测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 鸡蛋壳赖氨酸螯合钙单因素试验结果

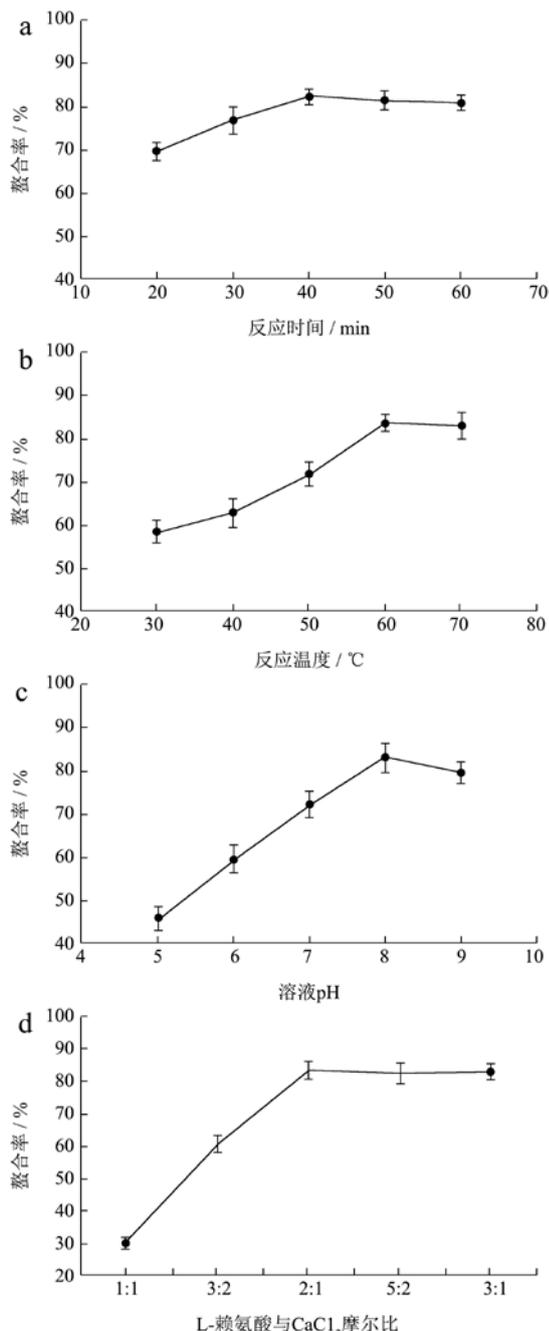


图1 单因素对赖氨酸螯合钙螯合率影响

Fig.1 Effects of factors on the chelated rate of calcium-lysine

注：a：反应时间对赖氨酸螯合钙螯合率影响；b：反应温度对赖氨酸螯合钙螯合率影响；c：溶液pH对赖氨酸螯合钙螯合率影响；d：摩尔比对赖氨酸螯合钙螯合率影响

单因素试验主要考察了反应时间、反应温度、溶

液pH和L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比等因素对赖氨酸螯合钙螯合率影响，结果如图1。

由图1a可以得出，在赖氨酸螯合钙螯合反应温度为60 °C溶液pH为8，L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1的条件下，反应时间在20~60 min范围内，随着赖氨酸螯合钙螯合反应时间的延长，赖氨酸螯合钙螯合率呈现先升高后趋于平缓的趋势，在反应时间为30 min时螯合率最高。

由图1b可以得出，在赖氨酸螯合钙螯合反应时间为30 min，溶液pH为8，L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1的条件下，反应温度在30~70 °C范围内，随着赖氨酸螯合钙螯合反应温度的升高，赖氨酸螯合钙螯合率呈现先升高后趋于平缓的趋势，在反应温度为60 °C时螯合率最高。这是因为温度低于60 °C随着温度的升高Ca离子和赖氨酸分子碰撞频率不断增加^[13]，从而促使反应速度加快，螯合率增高；温度高于60 °C随着温度的升高Ca离子和赖氨酸螯合结合位点趋于饱和，螯合率变化不大，由于过高的温度会阻止反应进行^[14]，因此温度过高时螯合率将会下降。因此，反应温度为60 °C为适宜。

由图1c可以得出，在赖氨酸螯合钙螯合反应时间为30 min，反应温度为60 °C，L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1的条件下，溶液pH在5~9范围内，随着赖氨酸螯合钙螯合反应溶液pH值的升高，赖氨酸螯合钙螯合率呈现先升高后降低的趋势，在溶液pH为8时螯合率最高。这是因为在酸性环境下游离H⁺较多，阻碍Ca离子与赖氨酸螯合位点的结合，螯合率降低；在弱碱性环境下一部分游离H⁺被OH⁻结合，螯合率升高；pH超过8，pH继续增大，过量的OH⁻和Ca离子结合生成氢氧化钙沉淀，Ca离子浓度减小，螯合率降低。因此，溶液pH为8较为适宜。

由图1d可以得出，在赖氨酸螯合钙螯合反应时间为30 min，反应温度为60 °C溶液pH为8的条件下，L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比分别在1:1、3:2、2:1、5:2、3:1条件下，随着摩尔比的不断增加，赖氨酸螯合钙螯合率呈现先升高后趋于平缓的趋势，在L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1时螯合率最高。这是因为赖氨酸与钙螯合，Ca²⁺作为阳离子可以与两个或两个以上配体赖氨酸结合，当与两个配体赖氨酸结合是，可以形成两个杂环，且此结构赖氨酸螯合钙分子量小于500，此结构最为稳定^[15,16]。L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比若过小，则CaCl₂添加过量，L-赖氨酸结合位点饱和，造成螯合率偏低和钙资源浪费；L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比过大，则CaCl₂添加不足，螯合反应不完全，造成螯合率偏低。因此，L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1时较为适宜。

2.2 鸡蛋壳赖氨酸螯合钙制备工艺的响应面

优化

2.2.1 响应面试验结果

在单因素试验的基础上,采用响应面设计,以赖氨酸螯合钙螯合率为指标,选取螯合反应时间(A)、反应温度(B)、溶液 pH(C)和 L-赖氨酸与 CaCl₂ 摩尔比(D)为影响因素,进行 4 因素 3 水平的响应面分析。试验结果如表 2 所示。

表 2 响应面设计试验设计及结果

Table 2 Design and results of response surface experiments

序号	因素				R ₁ 螯合率/%
	A 反应时间/min	B 反应温度/ °C	C 溶液 pH	D 摩尔比	
1	-1	-1	0	0	68.93
2	1	-1	0	0	76.19
3	-1	1	0	0	74.42
4	1	1	0	0	82.33
5	0	0	-1	-1	56.08
6	0	0	1	-1	65.68
7	0	0	-1	1	70.62
8	0	0	1	1	77.13
9	-1	0	0	-1	58.27
10	1	0	0	-1	68.19
11	-1	0	0	1	72.88
12	1	0	0	1	77.21
13	0	-1	-1	0	68.32
14	0	1	-1	0	73.18
15	0	-1	1	0	75.89
16	0	1	1	0	83.19
17	-1	0	-1	0	67.22
18	1	0	-1	0	74.12
19	-1	0	1	0	74.53
20	1	0	1	0	83.11
21	0	-1	0	-1	64.24
22	0	1	0	-1	67.32
23	0	-1	0	1	74.38
24	0	1	0	1	75.49
25	0	0	0	0	79.90
26	0	0	0	0	78.52
27	0	0	0	0	80.64
28	0	0	0	0	79.41
29	0	0	0	0	81.83

2.2.2 响应面设计回归模型及方差分析

应用 Design-Expert V8.0.6 软件,对表 2 的数据进行处理、分析,预测模型为:

$$R_1 = +80.04 + 3.67A + 2.26B + 4.17C + 5.66D + 0.37AB + 0.43AC - 1.40AD + 0.60BC - 0.50BD - 0.78CD - 2.32A^2 - 1.50B^2 - 3.47C^2 - 8.65D^2$$

对试验结果进行拟合的二次模型方差分析,结果见表 3。F 值为 48.89,回归方程模型达到极显著水平

($p < 0.0001$),说明响应面模型极度显著;多元相关系数为 $R^2 = 0.9800$,表明所建立的回归模型的拟合度为 98.00%;失拟 p 为 0.4100 ($p > 0.05$),不显著,说明该模型预测值与实际试验值拟合较好,可以利用该回归方程对鸡蛋壳赖氨酸螯合钙制备工艺结果进行分析,对响应值进行预测。

表3 响应面试验结果方差分析

类型	自由度	平方和	均方	F值	Prob(p)>F
模型	14	1339.89	95.71	48.89	<0.0001
残差	14	27.40	1.96		
失拟性	10	21.19	2.12	1.36	0.4100
纯误差	4	6.21	1.55		
总和	28	1367.29			

2.2.3 响应面分析讨论

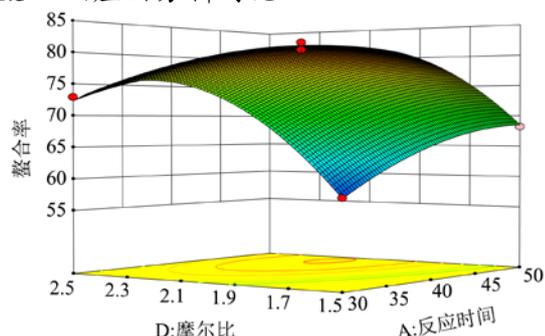


图2 反应时间和L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比交互作用影响

Fig.1 The interaction between reaction time and the molar ratio of L-lysine and CaCl₂

通过响应面优化的方法得到各个因子交互作用的响应面图,经分析可知,在试验设定的各因素范围内,对鸡蛋壳赖氨酸螯合钙螯合率影响最大的交互作用是因素A和因素D,即反应时间和摩尔比,其响应面图见图2。当反应时间为35~45 min, L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为1.7~2.3时,响应值接近最高点,说明在这个范围内,鸡蛋壳赖氨酸螯合钙螯合率较高。

2.3 验证试验

利用Design-expert 8.0软件在设定的因素水平内对回归方程进行数学规划,得到鸡蛋壳赖氨酸螯合钙制备各因素最优值为:反应时间为48.76 min,反应温度为69.71 °C,溶液pH为8.72, L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2.1:1,鸡蛋壳赖氨酸螯合钙螯合率预测值为84.79%。

在反应时间为49 min,反应温度为70 °C,溶液pH为8.7, L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1的最佳条件下,进行鸡蛋壳赖氨酸螯合钙的制备验证试验,实际螯合率为82.84%,与预测值84.79%较接近,说明经响应面优化所得的鸡蛋壳赖氨酸螯合钙制备工艺科学可信,具有指导实际生产的应用价值。

2.4 红外光谱(IR)分析

采用KBr压片法对L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙样品进行压片,并测定L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙在

400~4000 cm⁻¹的红外图谱,见图3。

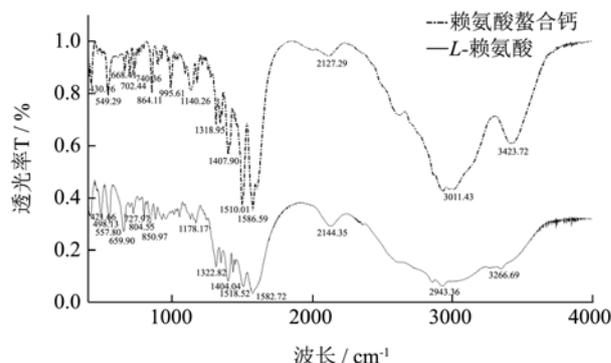


图3 L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectral analysis of L-lysine and calcium-lysine

L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙红外光谱图如图3, L-赖氨酸红外光谱图的特征区中, -NH₂ 的吸收峰在3266.69 cm⁻¹; 指纹区, C=O 的吸收峰在1582.72 cm⁻¹, -COO-的吸收峰在1518.52 cm⁻¹。而赖氨酸螯合钙红外光谱图的特征区中, -NH₂ 的伸缩振动吸收峰有一定的位移,移动到了3423.72 cm⁻¹; 指纹区, C=O 的吸收峰移动到了1586.59 cm⁻¹, -COO-的吸收峰移动到了1510.01 cm⁻¹。比较L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙的红外光谱图发现两者之间较大的差异, L-赖氨酸中的-NH₂ 键和-COOH 键均参与了螯合反应, L-赖氨酸中氨基上的N原子和羧基上的O原子均参与了反应。样品特征峰的改变表明样品的分子结构发生了变化^[17],因此L-赖氨酸与钙离子发生了螯合反应。

2.5 X衍射分析

L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙的X衍射结果如图4。

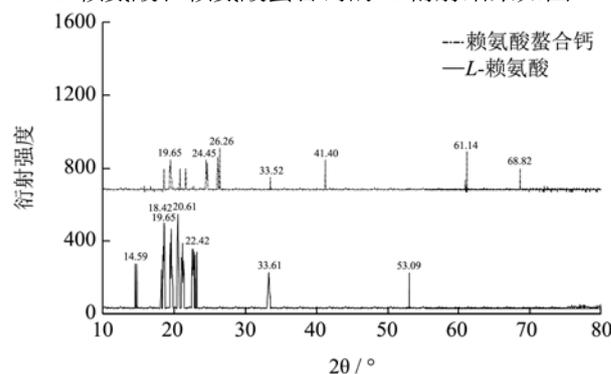


图4 L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙X衍射图谱

Fig.4 X-Diffraction of L-lysine and calcium-lysine

图4是L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙的X衍射图谱, L-赖氨酸在2θ为20.50°, 18.59°, 19.62°附近出现衍射峰,在形成螯合物后消失。赖氨酸螯合钙的主强峰、次强峰分别移动至2θ为26.50°, 61.11°, 41.23°。X衍射图谱如果宽且杂,则说明样品呈弱结晶状态或者无结晶状态^[18],图4中赖氨酸螯合钙的X衍射图谱本

底小,衍射峰高且尖锐,晶型较好。说明L-赖氨酸与钙发生了反应,生成了新的结晶物质。

3 结论

3.1 本文以鸡蛋壳为原料,制备CaCl₂溶液,并与L-赖氨酸螯合制备赖氨酸螯合钙。通过通过单因素和响应面分析,分析优化确定最佳螯合工艺为,反应时间为49 min,反应温度为70 ℃,溶液pH为8.7,L-赖氨酸与CaCl₂摩尔比为2:1,此条件下赖氨酸螯合钙螯合率达82.84%。最佳工艺下赖氨酸螯合钙螯合率略高于分别以柠檬酸和谷氨酸为原料制备柠檬酸钙螯合率79.29%^[1]和谷氨酸钙螯合率81.12%^[19]。

3.2 本文采用红外光谱、X衍射对L-赖氨酸和赖氨酸螯合钙进行结构表征,结果表明,L-赖氨酸和钙离子进行了结合,形成了晶型较为规则的结晶,生成了赖氨酸螯合钙。Sciavolino、Ashmead等研究表明^[15,16],氨基酸和金属离子螯合反应后,每个被螯合Ca²⁺将包含两个配体,形成两个杂环,分子式可推测为Ca(C₆H₁₃N₂O₂)₂,这与本文研究结果基本一致。因此,利用灰化和酸反应鸡蛋壳制备赖氨酸螯合钙,是一种新型氨基酸钙制备工艺,能为鸡蛋壳废物再利用提供技术支持。

参考文献

- [1] 全沁果,杨明,林菲,等.响应面法优化鸡蛋壳柠檬酸钙的制备工艺[J].核农学报,2016,31(7):79-85
QUAN Qin-guo, YANG Ming, LIN Fei, et al. Optimization on the preparation of calcium citrate from eggshells with response surface methodology [J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica. 2016, 31(7): 79-85
- [2] Lee S S, Lim J E, El-Azeem S A M A, et al. Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(3): 1719-1726
- [3] 王泽奇,李静,胡廷,等.微波辅助制备鸡蛋壳膜多肽螯合钙的研究[J].食品科技,2019,44(4):99-103
WANG Ze-qi, LI Jing, HU Ting, et al. Microwave assisted preparation of egg shell membrane peptide chelated calcium [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(4): 99-103
- [4] 唐海林.三种不同方法测定鸡蛋壳中钙含量的比较[A].中国职协 2015 年度优秀科研成果获奖论文集,2015
TANG Hai-lin. Comparison of three determination methods of the eggshell calcium content [A]. Selected papers on outstanding scientific research achievements of the Chinese Professional Association, 2015
- [5] 蒋金来,王令充,吴昊,等.钙制剂研究进展[J].食品工业科技,2012,33(11):379-387
JIANG Jin-lai, WANG Ling-chong, WU Hao, et al. Research progress in calcium preparation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(11): 379-387
- [6] 上海市食品研究所.一种胶原多肽螯合钙的制备方法:中国,201010220253.1[P].2012-01-11
Shanghai Food Research Institute. The Invention relates to a preparation method of collagen polypeptide chelated calcium: China, 201010220253.1 [P]. 2012-01-11
- [7] Kobayashi M, Hara K, Akiyama Y, et al. Effect of menatetrenone (V. K2) on bone mineral density and bone strength in Ca/Mg deficient rats [J]. Nippon Yakufigaku Zasshi, 2002, 12(3): 195-204
- [8] Glimcher M J. Mechanism of calcification: role of collagen fibrils and collagen phosphoprotein complexes *in vitro* and *in vivo* [J]. Anat Rec, 1989, 224: 139-153
- [9] Mar C M, Dewayne A H, Tossania N, et al. Comparison of the rates of vitamin in degradation when mixed with metal sulphate or metal amino acid chelating [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2000, 13(6): 875-884
- [10] Li Y, Qing H Y, Xiao Q M, et al. Foreground on development and applying of eggshell renewable resources [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009, 10: 136-138
- [11] 李云姣,陈杨扬,侯宝岩,等.响应面法优化海湾扇贝壳赖氨酸螯合钙的制备工艺[J].食品工业科技,2017,38(12):248-253
LI Yun-jiao, CHEN Yang-yang, HOU Bao-yan, et al. Optimization of preparation of calcium-lysine chelate from bay scallop shell by response surface method [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(12): 248-253
- [12] 许先猛,董文宾.猪皮胶原多肽螯合钙增加大鼠骨密度[J].食品科学,2017,38(23):191-195
XU Xian-meng, DONG Wen-bin. Calcium-binding collagen polypeptide from pigskin gelatin improves bone mineral density in rats [J]. Food Science, 2017, 38(23): 191-195
- [13] 葛淑华,刁岫,栾俊,等.利用废革屑制备肽Ca螯合物的工艺探究[J].土壤通报,2019,50(3):704-712
GE Shu-hua, DIAO Shen, LUAN Jun, et al. The technique of preparing peptide calcium chelate from leather waste [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2019, 50(3): 704-712

(下转第 109 页)