

# 蛋氨酸螯合铬营养强化剂的合成工艺

张 华 王 静 王 晴 向文胜

(哈尔滨工业大学食品科学与遗传工程学院, 哈尔滨, 150086)

**摘 要** 对蛋氨酸铬螯合物的合成工艺条件进行了研究, 重点研究了配体摩尔比和 pH 值对螯合反应的影响, 确定合适的配合反应条件为配位体摩尔比 3:1、pH=7.0、反应温度 80℃, 蛋氨酸铬螯合物产率为 48.41%。

**关键词** 铬(Ⅲ), 蛋氨酸, 螯合物, 合成

自 1797 年法国化学家 Vauquelin 发现铬元素(chromium, Cr)以来, 铬(Ⅲ)被认为是有毒、有害的元素, 甚至是致癌物质。随着人们对于铬(Ⅲ)基础理论研究的进一步深入, 直到 1960 年代, 一些研究结果表明, 铬是人体必须的微量元素之一。美国国家食品营养委员会于 1980 年宣布, 铬(Ⅲ)是基本营养素。它主要是通过葡萄糖耐量因子(glucose tolerance factor, GTF)协同或增强胰岛素的作用, 进而影响糖、脂类、蛋白质和核酸代谢。

微量元素作为营养强化剂, 先后经历微量元素的无机盐、微量元素的有机弱酸盐、氨基酸微量元素螯合物 3 个发展阶段。微量元素(金属阳离子)需要一种载体分子将其包被起来, 在细胞膜外形成一种有机的脂溶性表面, 才能穿过细胞膜。而螯合物中氨基酸分子恰好对金属离子起到这种保护作用, 位于具有五元环或六元环螯合中心的金属离子可经小肠绒毛刷状缘穿过肠壁而被吸收, 在小肠内通过“胞饮方式”被吸收, 因此微量元素螯合物吸收好, 生物利用率高。本文通过对蛋氨酸与铬(Ⅲ)形成螯合物的研究, 旨在提高人体对铬(Ⅲ)的有效吸收, 从而达到营养保健的目的, 并为开发以铬(Ⅲ)为营养素的产品提供理论上的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与主要仪器

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A R), 蛋氨酸(食品级 99.8%), 乙醇(A R), HCl(A R), 超纯水。

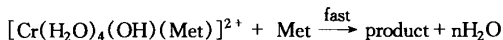
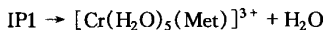
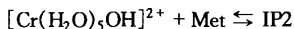
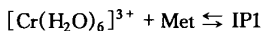
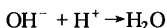
恒温磁力搅拌器(杭州仪表电机厂 78HW-1 型), 电热恒温水浴锅(天津津宏电热器厂 8002 型), 氨基酸分析仪(日立 835-50), 恒温箱(上海市实验仪器厂)。

第一作者: 硕士, 实习研究员。

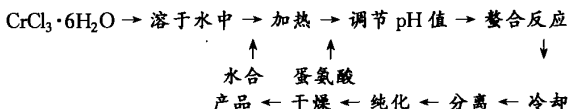
收稿日期: 2004-11-29, 改回日期: 2005-02-25

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 反应机理



#### 1.2.2 蛋氨酸铬的合成流程



将  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于一定体积的超纯水中, 然后置于 40℃ 的水浴中水合 24 h, 使其进一步生成水合铬离子  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , 溶液颜色由深绿色的  $(\text{CrCl}_3)$  转变成深蓝色的  $([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$ 。

#### 1.2.3 反应条件的确定

根据预试验及相关资料, 综合考虑 pH 值、摩尔比、反应温度、底物浓度 4 个影响因素, 采用  $L_9(3^4)$  正交试验, 根据产率来确定最佳合成反应条件。

表 1 正交试验因素水平表

水 平	pH 值	蛋氨酸与铬 摩尔比	反应温度 /℃	蛋氨酸浓度 /%
1	6.0	1:1	60	15
2	7.0	2:1	80	20
3	8.0	3:1	100	25

#### 1.2.4 测定方法

等离子发射光谱法测定铬螯合物中元素铬的含量, 采用日立 835-50 型全自动氨基酸分析仪, 分析测定铬螯合物中蛋氨酸的含量, 用 PE-2400 型元素分析仪测定铬螯合物中 C、H、O 元素含量。

2 结果与讨论

2.1 蛋氨酸铬微观形态

图 1 蛋氨酸铬电镜照片 (×1410)

蛋氨酸铬的组织状态呈松散的层状结构,可以对已经整合上的金属离子起到保护作用,较大的表面积有利于在人体内分解,并且可通过小肠绒毛刷状缘以氨基酸/肽的形式被人体吸收。

2.2 蛋氨酸螯合铬组成

表 2 蛋氨酸螯合铬组成

样品名称	Cr/%		蛋氨酸/%		Cr 和蛋氨酸的摩尔比	
	实测	理论	实测	理论	实测	理论
蛋氨酸-铬(Ⅲ)	11.56	10.47	87.52	89.53	1:2.67	1:3

表 2 数据表明,产品的纯度达不到 100%,含有一些杂质。

2.3 蛋氨酸螯合铬元素分析

对纯化的产物进行定性分析,产物中未发现游离的蛋氨酸、游离  $\text{Cr}^{3+}$ , 因为蛋氨酸和  $\text{Cr}^{3+}$  形成了螯合物。得到的产物中各个元素(C、H、O、Cr)的含量依次为 31.97%、5.684%、13.89%、11.56%, 经过模拟计算大致确定产品化学式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cr}$ 。

2.4 正交试验结果

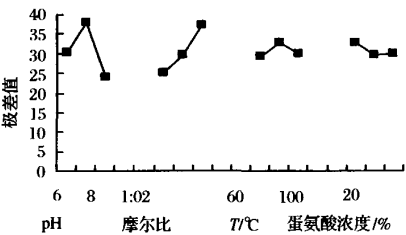


图 2 各因素对产率的影响

表 3 蛋氨酸铬合成反应正交试验结果

序号	pH	配体摩尔比	温度/℃	蛋氨酸浓度/%	产率/%
1	6.0	1:1	60	15	25.38
2	6.0	2:1	80	20	29.60
3	6.0	3:1	100	25	35.43
4	7.0	1:1	100	20	30.35
5	7.0	2:1	60	25	34.46
6	7.0	3:1	80	15	48.41
7	8.0	1:1	80	25	19.87
8	8.0	2:1	100	15	24.35
9	8.0	3:1	60	20	28.27
K1	90.41	75.60	88.11	98.14	
K2	113.22	88.41	97.88	88.22	
K3	72.49	112.11	90.13	89.76	
k1	30.14	25.20	29.37	32.71	
k2	37.74	29.47	32.63	29.41	
k3	24.16	37.37	30.04	29.92	
R	13.58	12.17	3.26	3.3	

从表 3 和图 2 可知,各个反应因素对于产率影响的大小程度为:pH>配体摩尔比>蛋氨酸浓度>反应温度,在 pH 值较低的情况下, $\text{H}^+$  将与三价铬离子竞争供电子基团,不利于蛋氨酸螯合铬的生成,当 pH 值为 6.0 左右时(蛋氨酸的等电点为 5.75,应该偏离其等电点使蛋氨酸有较大溶解度),反应体系中有紫红色沉淀生成,但产率不高;而在 pH 值较高的时候,羟基会与供电子基团争夺铬离子生成羟基化合物 $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$  沉淀,产品颜色不再为均一的紫红色而略带灰绿色。而当 pH 为 7.0 左右时,反应恰好处于上述两种情况的平衡点,既有利于反应的进行,又不生成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀,产率接近 50%,且产品色泽均一。从反应热力学的角度来看,较高的反应物浓度可使反应向生成物方向进行的更加彻底,产率得以提高。因此蛋氨酸的浓度对反应也会有一定的影响,在一定范围内增加蛋氨酸的浓度可使与中心离子接触的配体数量增加,但当反应物浓度增加到一定时,产率不再提高,过高的反应物浓度会造成蛋氨酸的浪费,所以适宜的蛋氨酸浓度为 15%,最佳的反应条件为 pH = 7.0,温度为 80℃,配体摩尔比为 Met:Cr = 3:1,得到蛋氨酸螯合铬产率为 48.41%。

参考文献

1 刘士斌译.络合平衡的分析应用[M].长春:吉林大学出版社,1987  
2 黄志坚.铬的生物学特性及其意义[J].福建畜牧兽医,1999,21(5):45~47  
3 史卫良,陈德余,吴清洲.水杨醛缩 L-天冬氨酸过渡金属配

- 合物的合成及表征[J]. 无机化学学报, 1999, 15(6): 761~765
- 4 黄泽元, 王海滨, 王亚林等. 食品营养强化剂蛋氨酸亚铁螯合物合成工艺研究[J]. 中国粮油学报, 1999, 14(4): 25~27
- 5 谢文磊, 冯光柱, 罗先安. 饲料添加剂谷氨酸铬配合物的合成研究[J]. 郑州粮食学报, 1999, 20(4): 42~44
- 6 钟国清. 甘氨酸锌螯合物的合成与结构表征[J]. 精细化工, 2001, 18(7): 391~393
- 7 张长水, 柴元武. 螯合物稳定性的探讨[J]. 洛阳农专学报, 1998, 18(4): 25~27
- 8 王 静, 向文胜. 现代农业仪器分析应用技术[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000. 46~48
- 9 慈云祥. 分析化学中的配位化合物[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986
- 10 Kensuke Nake, Gen-ichi Konishi, Lazuhiko Kotera. Synthesis of a star-shaped polymer having tris ( $\beta$ -diketonato) Chromium (III) at the center core[J]. Polymer Bulletin, 1998, 41: 263~266
- 11 Nabia M G. Kinetic Study on Complexation of Chromium (III) with some Amino Acids in Aqueous Acidic Medium [J]. Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly, 2000, 131: 857~866
- 12 周克勇, 左福元. 氨基酸微量元素螯合物的应用[J]. 四川畜牧兽医学报, 1999, 13(1): 63~67
- 13 张格丽, 李丽立. 氨基酸金属螯合物在动物营养中的应用效果研究进展[J]. 家畜生态, 1998, 19(4): 41~44

## Study on Synthesis of Methionine Chelated Chromium (III) as Nutritional Intensifying Agent

Zhang Hua Wang Jing Wang Qing Xiang Wengsheng

(Food Science and Genetic Engineering Academy of Harbin Institute Technology, Harbin, 150086, China)

**ABSTRACT** The synthetic conditions of Chromium-Methionine chelate as food additives was studied with an emphasis on the effects of the molar ratio of ligand and pH on the chelating reaction. The optimum technologic conditions for the synthesis were found as follows: the molar ratio of methionine to chromium was 3:1; reaction pH was 7.0; reaction temperature was 80℃. The yield of product was 48.41%.

**Key words** chromium, methionine, chelate, synthesis

信  
息  
窗

### 紫葡萄制品可提高心血管功能

临床研究结果表明,紫色的葡萄汁对人类健康有益,尤其是紫色葡萄汁对提高心血管功能和预防及治疗尿路感染症的效果十分引人注目,从而引发人们对其市场需求。

最近,克里斯塔尔斯国际公司(CrysTals International Inc. CII)开发生产的葡萄汁粉新产品“CrysTals™”是由天然成分深紫色的葡萄果汁粉和 71% 的固形物成分组成,已经被焙烤制品、婴儿食品、冷冻食品、营养辅助食品、饮料、混合药物、混合乳制品、沙司和各种浸渍制品等广为利用。

CII 开发生产的水果和蔬菜汁粉末制品的优点是营养成分、色和香味保持良好以及无需低温贮藏;在 71% 的固形物成分中含有高抗氧化作用的  $V_C$ ;容易添加在其他食品生产过程中,运输也方便。由于采用冷冻干燥法制造,而且是在无氧条件下和用非热处理法连续生产制成,因此产品成分不易破坏。干燥时可除去 97.5% 的水分。在 21℃ 以下的产品可保质 2 年。

市  
场  
动  
态

### 混合蔬菜汁在日本饮料市场畅销

混合蔬菜汁在日本销售非常热,已占蔬菜汁市场的 60%。混合汁不含有蔬菜汁的苦味,但丰富了蔬菜汁的营养。新型风味及包装的混合果蔬汁促进了蔬果业的发展。

日本开发销售的混合果蔬汁有:伊藤忠公司出品的胡萝卜汁,是混合菠菜、芹菜、苹果、柠檬的果蔬汁。该公司还向市场推出儿童用黄绿色水果蔬菜混合汁,产品中含 40% 蔬菜汁(胡萝卜汁、菠菜汁、芹菜汁),60% 果汁(苹果汁、柠檬汁),增加了果汁含量,使不喜欢蔬菜异味的儿童更喜欢饮用。混合型保健果蔬汁产品以柠檬、苦瓜、甜椒、芦荟、荷兰芹为原料,原料比为 1:1:0.6:0.9:2.0。