

【农产品加工】

血红素色素制取及在肉品加工中的应用

罗章¹, 郑立红^{2*}

(1. 西藏大学农牧学院, 西藏 林芝 860000; 2. 河北科技师范学院食品工程系, 河北 昌黎 066600)

摘要:对血红素的化学结构、理化性质、以及血红素色素制取方法及其在肉制品中的应用进展进行了综述, 并探讨了血红素重要的营养与应用价值。

关键词:血红素; 肉制品; 应用

中图分类号: S872 文献标识码: A 文章编号: 1008-0864(2006)01-0040-03

Extracting Method of Hemochrome and Its Application in Meat Products

LUO Zhang¹, ZHENG Li-hong²

(1. Agriculture and Animal Husbandry School, Tibet University, Linzhi 860000, China

2. Dept. of Food Engineering, HeBei Normal University of Science & Technology, Changli 066600, China)

Abstract: In this paper, chemical structure, physical and chemical property, extracting method and application of hemochrome in meat products were summarized, and nutritional value of hemochrome was also discussed.

Key words: hemochrome; meat product; application

血红素是血红蛋白重要的组成成分, 血红蛋白中含有 6% 血红素, 血红素中含 9% 的铁。畜血是牲畜屠宰加工过程中的主要副产品, 合理利用这一巨大的动物蛋白资源, 对减少资源损失, 保护环境, 增强人类健康都具有重要意义。

1 血红素的化学结构与理化性质

血红素是由原卟啉与一个二价铁原子构成的铁卟啉化合物。卟啉环上的 4 个氮原子位于同一平面上, 其中 2 个氮原子与铁原子以共价键结合, 另外 2 个氮原子则以配位键结合。铁原子以配位键与球蛋白分子的组氨酸残基上的咪唑环的氮原子相结合, 以复合蛋白质的形式存在。铁原子的配位数是 6, 因此还有一个配位键能与其他原子连接。血红素的分子式为 $C_{34}H_{33}FeN_4O_4$, 分子量为 633.49。血红素为片状或针状的紫色结晶, 不溶于水、稀酸、醚、氯仿及丙酮, 溶于氢氧化钠水溶液、热

醇或氨水中。其 10% 的 NaOH 水溶液在 580 nm 处有最大吸收值。

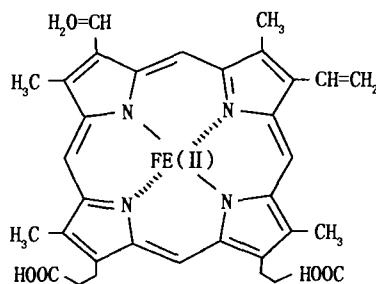


图 1 血红素的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of hemochrome

2 血红素的制取方法^[1-3]

2.1 酸性丙酮法

新鲜猪血加 0.8% 柠檬酸三钠, 搅拌均匀, 3 000 r/min 离心, 取沉淀血球加等量蒸馏水, 搅拌

收稿日期: 2005-06-09; 修回日期: 2005-12-14。

作者简介: 罗章(1965—), 男, 讲师; 研究方向: 肉制品加工研究。

* 通讯作者: 郑立红

基金项目: 科技“十五”攻关项目“传统肉制品加工关键技术产业化”(项目编号: 2001BA501A24)。

30 min, 血球溶血, 加 5 倍量氯仿, 取滤液, 在上述滤液中加 4~5 倍体积的含 3% HCl 丙酮溶液, 用 1 mol/L HCl 调正 pH 值至 2~3, 搅拌抽提 10 min, 然后过滤, 收集滤液。然后采用如下 3 种方法制取血红素。

①醋酸钠法: 加 1 mol/L NaOH 调节 pH 值至 4~6, 再加 1% NaAC 滤液搅拌均匀, 静止后血红素呈无定形沉淀, 抽滤, 干燥即得血红素成品。②蒸馏法: 水浴回收丙酮, 滤液浓缩后即产生沉淀, 抽滤, 干燥得血红素成品。③鞣酸法: 加 5% 单宁酸, 搅拌, 静止过夜, 血红素呈结晶状析出, 抽滤水洗结晶, 干燥得成品。

2.2 羧甲基纤维素 (CMC) 法

按 2.1 方法首先制取红血球, 将红血球加 3 倍量蒸馏水, 搅拌 30 min, 加 1 mol/L HCl 调 pH 值至 2~3, 按血球液体积 1/10 加入 10% CMC 悬浮液, 搅匀后静止 3~4 h, 离心分离, 上清液用 2 mol/L NaOH 调 pH 值至 5.5, 静止后产生沉淀, 离心分离, 取沉淀。干燥后研磨过筛即得 CMC 血红素粉。

2.3 酶法制取血红素

新鲜动物血液中加入抗凝剂, 离心分离得到的沉淀, 加入约 3 倍量水稀释, 调 pH 值至 8.5, 用酶进行水解, 得上清液为球蛋白, 固体残渣为血红素。

2.4 选择溶剂法

常用溶剂有甲酸、乙酸、马来酸、富马酸等 C_{1-5} 烷基酯, 使血红素在溶剂中高温受热溶解度增大, 降低温度后结晶析出。

2.5 血粉法

按 2.1 方法制得的血球, 低温干燥成血粉, 加 3~4 倍体积的醋酸丙酮溶液 (该溶液的 pH 值为 3 以下), 充分搅拌提取后, 过滤去沉淀, 该沉淀用上述溶液重复提取一次, 合并滤液, 真空浓缩, 即析出血红素, 离心分离, 取沉淀。该沉淀用 2.8% 氨水溶液溶解后, 再用 HCl 调 pH 值至中性, 析出的沉淀物用水洗 3 次, 干燥后即得血红素。

3 血红素的应用

血红素具有较高的实用价值, 在制药行业中, 血红素是半合成法制备胆红素的前体, 而胆红素既是配制人工牛黄的重要原料, 又是制备抗癌药的重要原料之一, 有较大的市场需求。临床上血红素作为补铁剂治疗因缺铁引起的贫血病, 无毒无害, 吸收率高。在食品工业中, 血红素主要应用于肉制品加工。

3.1 作为肉制品着色剂

色泽是反映食品质量的一个重要因素, 具有良好色泽的食品, 能刺激人们的食欲和购买欲, 提高商品的经济价值。传统肉制品加工工艺中, 加入亚硝酸钠作为发色剂, 然而, 由于亚硝酸盐与肉中胺类物质反应可生成亚硝胺, 如 N-亚硝基二甲胺 (N-nitrosodimethylamine)、N-亚硝基吡咯烷 (N-nitrosopyrrolidine) 等^[4-5], 动物实验表明, 一些亚硝胺具有致癌、致畸和诱变性。煎腊肉中已经检测出亚硝胺 (小于 100 mg/kg)^[6]。据报道, 13 个国家的生态学相关分析发现 NO_2^- 摄入量与胃癌死亡率呈正相关。世界上许多国家呼吁严格控制亚硝酸盐或硝酸盐的使用量。血红素代替亚硝酸钠的发色作用及人工合成色素, 作为肉制品的着色剂具有很好的效果, 例如, 在火腿和红肠制品中添加血红素, 其制品切面色泽均匀, 鲜艳美观, 能保持肌肉固有的天然色彩, 且口感韧性强, 味道纯正。

利用动物血液中的血红素制取肉品着色剂一直是人们研究的热点。研究者利用血红蛋白与一氧化碳有较强的亲合力、且反应不易逆转的原理, 使原来暗红色的红细胞变成鲜红色, 制成碳氧血红蛋白^[7]。其反应机理可用下式表示: $CO + Hb \rightarrow COHb + O_2$, 即用 CO 代替血红蛋白中的氧的位置, 使铁免受氧化而保持它的鲜红色; 也有用新鲜猪血, 加适量柠檬酸钠溶液作抗凝处理后, 置于高速离心机中沉析红细胞。在一定条件下加入烟酸、烟酰胺、TEA、抗坏血酸及葡萄糖等, 制取红色烟酰胺血红蛋白^[8]; 加拿大学者则系统研究了以动物血液和亚硝酸钠及一氧化氮为原料的亚硝基血红蛋白腌肉色素^[9-11]。制取亚硝基血红蛋白, 早期报道可直接使用血红蛋白与一氧化氮反应, 后来又提出了使用亚硝酸钠的新合成方法^[12-15], 这种新方法克服以往方法中需使用大量有机溶剂、原材料成本高、设备投资高、费时费力、剧毒的 NO 操作危险性大且不易控制的缺点, 并且使产物稳定性有较大提高, 即使做成肉制品加热后颜色也无变化, 呈色效果好, 成本低。国内外研究者将亚硝基血红蛋白应用于香肠、火腿中, 效果较为理想, 色泽、风味、稳定性、保存性与对照组无差别, 同时大大降低了肉制品中 NO_2^- 的残留量, 真正实现低硝肉制品, 保证了肉制品的安全性^[16-19]。

3.2 作为肉制品营养强化剂

血红素铁是血液除蛋白质外的另一种重要营养素, 血红素由卟啉环和二价铁构成, 每 100 g 血

液中铁的含量高达 40 mg 以上,而瘦牛肉、瘦羊肉和瘦猪肉则只有 2.6 mg、2.0 mg 和 1.6 mg。人体对这种铁的吸收率是无机铁的 3 倍,无毒无副作用,是目前我国市场上的主要补铁剂,因此,血液中的卟啉铁对于改善由于食物中缺铁或吸收障碍性缺铁所造成的缺铁性贫血效果明显^[20]。

研究人员用血红素铁强化饼干,对患缺铁性贫血的儿童、孕妇及女大学生进行观察试验,结果证明,血红素铁强化食品是作为食品而不是药物,容易被患者接受,从而可达到较好地纠正缺铁性贫血的作用^[21-22]。研究人员也曾对血红素铁对贫血儿童的铁营养状况的影响进行过研究,在芝麻薄片中加入从新鲜猪血中提取的血红素粉,以血红蛋白(Hb)浓度和红细胞数(RBC)来评价铁营养状况的变化。实验结果发现,治疗前后患儿的 Hb 和 RBC 有较大变化,说明血红素铁对改善贫血儿童的铁营养状况有明显疗效。

总之,血红素添加于肉制品中,可以增加其营养价值,也可以实现肉制品的低硝或无硝化。欧洲一些国家如德国、保加利亚、英国、法国等把猪血浆加入香肠、布丁等食品中,作为保健补品,然而,从世界范围来看,以食用为目的的动物血液占畜血总量的比例微乎其微,尤其是我国是生猪养殖与屠宰大国,同时也是资源相对匮乏的国家,广泛开展猪血的综合利用研究,大力推广猪血利用具有广阔的发展前景。

参 考 文 献

[1] 吴宝庆,果学军,吴茫. 血红素的制备与应用[J]. 精细与专用化学品,1999,(9):20~21
 [2] 周淡宜,徐水祥,周敏子. 血红素制备工艺的实验研究[J]. 药物生物技术,2002,9(2):103~104
 [3] 张超,刘德泽,刘宗柱,等. 从猪血中提取血红素及制备食用蛋白[J]. 农牧产品开发,1996,(7):18~19

[4] Gray, J. I., Randall, C. J. The nitrite/N-nitrosamine problem in meats: An update[J]. J. Food prot, 1979,42, 168
 [5] Sen, N. P., Miles, W. F., Donaldson, B., Panalaks, T., Iyengar, J. R.. Formation of nitrosamines in a meat curing mixture[J]. Nat., 1973, 245, 104.
 [6] Gray, J. I. N-nitrosamines and their precursors in bacon: A review[J]. J. Milk Food Technol, 1976. 39, 686
 [7] 钱瑞生,檀亦兵. 新颖食品天然色素的研制[J]. 江苏食品与发酵,1995,(2):25~27
 [8] 王远明. 无硝血红蛋白着色剂的研制[J]. 华东理工大学学报,1998,(6):655~658
 [9] Shahidi. F, Rubin. L. Preparation of dinitrosyl ferrohemochrome from hemin and sodium nitrite, Can. Inst[J]. Food Sci. Technol. J. 1984. 17; 33~37
 [10] Shahidi. F, Rubin. L. Preparation of the Cooked Cured Meat Pigment, Dinitrosyl Ferrohemochrome from Hemin and Nitric oxide[J]. Journal of food science, 1985, 50: 272~273
 [11] Shahidi. F, Pegg. R. B. Novel synthesis of cooked cured-meat pigment[J]. Journal of food science, 1991, 56: 1205~1208
 [12] 张坤生,任云霞. 亚硝基血红蛋白合成条件的优化及其特性[J]. 食品科学,1998,19(6):3~5.
 [13] 张坤生. 亚硝酸钠与血红蛋白合成亚硝基亚铁血色原的研究[J]. 粮油食品科技,1995(3):34~35
 [14] 张坤生. 氧化一氮与血红蛋白合成亚硝基亚铁血色原色素的研究[J]. 食品与发酵工业,1995,(4):29~32
 [15] 张坤生. 亚硝基血红蛋白色素的合成及其性质研究[A]. 天津轻工业学院硕士论文集[C],2001,22
 [16] R. O'Boyle, et al. A Nitrite-Free Cruing System and its Application to the Production of Wieners[J]. Food Tech. 1990, AA (5), 88
 [17] R. O'Boyle, et al. Encapsulated cured-meat pigment and its application in nitrite-free ham[J]. Journal of food science, 1992, 57 (4): 807~812
 [18] 马美湖,谭敬军,丁武华. 香肠无硝新方法的研究[J]. 中国畜产与食品,1997,4(2):55~56
 [19] 马美湖. 亚硝基血红蛋白的合成制取及其应用于香肠中降低 NO₂-残留量的研究[J]. 食品科学,2001,22(8):67~70
 [20] 钟耀广,南庆贤. 国内外畜血研究动态[J]. 中国农业科技导报,2003,5(3):26~29
 [21] 陈苏陵,唐明龙. 从猪血中制备血红素铁及血红素铁强化食品纠正缺铁性贫血疗效分析[J]. 桂林医学院学报,1994,(1):8~10
 [22] 刘绣云,严乐义,余晓鸣,等. 猪血饼干防治缺铁性贫血的效果观察.[J]营养学报,1987,(9):122

(责任编辑 王燕华)