

牛皮水解蛋白质氨基酸评分及其危害分析

王 竹¹ 杨月欣¹ 周瑞华¹ 边立华¹ 唐华澄² 杨大进¹

(1. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100050; 2. 北京市营养源研究所,北京 100054)

摘 要:为评价婴儿配方乳粉掺假成分——牛皮水解蛋白质对婴儿健康的潜在危险性,对牛皮水解蛋白质的氨基酸进行评分并分析了污染物指标。采用半定量方法对在阜阳抽检的 60 份婴儿配方乳粉中牛皮水解蛋白质的情况进行了检测与评估。结果发现,与乳粉相比,牛皮水解蛋白质甘氨酸含量高,含硫氨基酸等必需氨基酸含量普遍低。以 FAO/WHO 推荐的婴儿氨基酸模式为 100,牛皮水解蛋白质氨基酸评分仅为 19。污染物指标未见超标。在 60 份抽检乳粉中,70 % 的样品蛋白质总量不合格,约 40 % 的样品不同程度地掺有牛皮水解蛋白质,提示劣质乳粉蛋白质“质”、“量”均存在问题。建议加强食品营养学指标的监测和掺假成分的快速鉴别方法的研究。

关键词:乳制品;婴儿食品;食品污染;危险性评估

Evaluation of Amino Acid Pattern of Hydrolytic Cattle Hide Protein and its Potential Risk on Infants

WANG Zhu , YANG Yue-xin , ZHOU Rui-hua , BIAN Li-hua , TANG Hua-cheng , YANG Da-jin

(National Institute for Nutrition and Food Safety , Chinese CDC , Beijing 100050 , China)

Abstract: To evaluate the potential risk of cattle hide protein on infants health , its amino acid pattern and contamination indexes were analyzed. Sixty brands of infant milk powder , from markets and households in Fuyang were collected and analuzed by semi-quantitative method. It was found that : 1) In comparison with milk protein , glycine was characteristically increased in cattle hide protein , while essential amino acids were rather low. Its amino acid score was only nineteen based on FAO/WHO recommended infants amino acid pattern (1985) . 2) Contamination indexes of toxic metals (Pb , As , Hg , Cd) in hydrolytic cattle hide protein fell in normal range. 3) For the 60 infant milk powder samples , 70 % had low protein content , about 40 % was adulterated with cattle hide protein , which suggested inferior quality products. The present study showed it was important to strengthen the inspection of food nutrition indexes and set up rapid assay method for detecting adulterated components.

Key word: Dairy Products ; Infant Food ; Food Contamination ; Risk Assessment

[21] Miyamoto Y , Kato T , Obara Y , et al. In vitro hemolytic characteristic of *Vibrio parahaemolyticus*: its close correlation with human pathogenicity. J Bacteriol , 1969; 100 :1147-1149.

[22] DePaola A , Hopkins L H , Peeler J T , et al. Incidence of *Vibrio parahaemolyticus* in U. S. coastal waters and oysters. Appl Environ Microbiol , 1990;56(8) :2299-2302.

[23] Wong H C , Chen M C , Liu S H , et al. Incidence of highly genetically diversified *Vibrio parahaemolyticus* in seafood imported from Asian countries. Int J Food Microbiol , 1999; 52(3) :181-188.

[24] Chiou A , Chen L H , Chen S K. Foodborne illness in Taiwan , 1981-1989. Food Australia , 1991 ; 43 : 70-71.

[25] Daniels N A , MacKinnon L , Bishop R , et al. *Vibrio parahaemolyticus* infections in the United States , 1973-1998. J Infect Dis , 2000 ; 181(5) : 1661-1666.

[26] Mead P S , Slutsker L , Dietz V , et al. Food-related illness and death in the United States. Emerging Infectious Diseases , 1999 ; 5:607-625.

[27] Vose D. Risk analysis: a quantitative guide , 2nd edition. England: John Wiley and Sons , Chichester , England. 2000.

[28] Forsythe S.J. The Microbiological Risk Assessment of Food. Blackwell Science Ltd. 2002. Oxford , UK.

[收稿日期:2006 - 01 - 12]

中图分类号:R15;R378.3 文献标识码:A 文章编号:1004 - 8456(2006)02 - 0103 - 06

项目来源:卫生部《对突发事件中关键食品营养价值的调查与监测》
作者简介:王竹 女 副研究员

蛋白质是构成人体成分的基本物质,对食物蛋白质营养价值进行评价是食物营养学最基本的内容。除了蛋白质氮含量高低以外,食物蛋白质的营养价值主要取决于其必需氨基酸的组成和比例,如果必需氨基酸组成接近于人体必需氨基酸模式,可有效提高蛋白质的吸收利用率及应用价值。婴幼儿由于生长发育的需要,对食物氨基酸模式更为依赖。

自2004年4月发生“阜阳劣质乳粉事件”以来,婴幼儿食品的质量安全问题引起了国务院及相关部门的高度重视,在全面清查市场劣质乳粉波及范围的同时,又发现一些不法分子利用牛皮下脚料粗加工后制成水解蛋白质用于乳粉配制的问题。牛皮水解蛋白质的营养价值和卫生学指标如何,其潜在危险性如何,是否有利于婴儿生长发育,以及如何鉴别乳粉中的掺假成分是当前关注的重要内容。本研究在卫生部监督司的支持下对牛皮水解蛋白质的氨基酸模式进行了评价,并对阜阳地区抽检的60份婴儿配方乳粉进行了牛皮水解蛋白质鉴别检验。

1 材料和方法

1.1 材料 牛皮水解蛋白质 自某企业现场采集。

乳粉 从阜阳市市场及人工喂养婴儿家庭采集的婴儿配方乳粉,根据包装标示抽取了来自全国11个省、60个食品企业的60个品牌产品。

凯氏定氮仪(Foss公司);氨基酸自动分析仪(日立83550);722分光光度计(上海光学仪器厂)。

1.2 方法

1.2.1 牛皮水解蛋白质氨基酸组成及评分 氨基酸测定 分别采用氨基酸自动分析仪法(GB/T 14965—1994)和HPLC法(GB/T 5009.124—2003)测定丙氨酸、精氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、酪氨酸、苏氨酸、缬氨酸16种氨基酸,结果以两法测定数据平均值表示;色氨酸测定采用氨基酸自动分析仪法,即试样用4.2 mol/L NaOH水解处理后,上机测定;胱氨酸的测定是将试样先进行甲酸氧化处理,转为半胱磺酸经茚三酮染色后,上氨基酸自动分析仪分析。为了比较牛皮水解蛋白质与乳品中蛋白质的差别,另选择明胶(动物源蛋白质)、乳清粉、干酪素、脱脂乳粉、××牌乳粉(已知混有牛皮水解蛋白质)为对照,同时进行氨基酸测定。测定结果以mg(氨基酸)/g(试样)表示。

氨基酸评分(AAS) 为比较各样品的氨基酸组成,评价各样品氨基酸质量,将各样品氨基酸含量转化为每克蛋白质中含氨基酸毫克数,再根据FAO/

WHO 1985年推荐的婴儿必需氨基酸模式对各样品进行氨基酸评分,评估第一限制氨基酸^[1]。

1.2.2 乳粉中牛皮蛋白质鉴别定性实验 乳粉中蛋白质测定采用凯氏定氮法(GB 5009.5—2003)测定蛋白质总量。

牛皮水解蛋白质鉴别实验 按照《食品质量优劣及掺假的快速鉴别》^[2]一书中介绍的方法略做修改:固体样品按1:7加水溶解后,加入5%硝酸汞混匀,静置过滤,如有牛皮水解蛋白质掺入则滤液呈乳白色。取适量滤液加入等体积苦味酸饱和溶液,如有牛皮水解蛋白质存在,则生成黄色沉淀。如牛皮水解蛋白质含量<1%,由于沉淀生成较慢,溶液呈悬浮状态,于450 nm测定光密度值(A值),A值与牛皮水解蛋白质浓度成线性关系;如牛皮水解蛋白质含量>1%,迅速产生沉淀。可以根据沉淀生成的速度进行半定量测定。

1.2.3 污染物指标测定 按照国标方法GB/T 5009—2003测定牛皮水解蛋白质和乳粉蛋白质中的铅、砷、汞、镉含量。

2 结果

2.1 牛皮水解蛋白质氨基酸组成及评分 牛皮水解蛋白质的氨基酸组成基本和明胶一致,与乳清粉、干酪素和脱脂乳粉相比,牛皮水解蛋白质中甘氨酸高,××乳粉因掺有牛皮水解蛋白质,甘氨酸含量高出其它乳粉1倍;丙氨酸、精氨酸、脯氨酸等非必需氨基酸含量亦明显较高,而硫氨酸、苏氨酸、谷氨酸、缬氨酸、亮氨酸等必需氨基酸含量则普遍低。

按照1985年FAO/WHO推荐的婴儿氨基酸模式,对牛皮水解蛋白质进行氨基酸评分,发现每克牛皮水解蛋白质中必需氨基酸总量明显低于干酪素、乳清粉、脱脂乳粉,第一限制性氨基酸为含硫氨基酸,氨基酸评分仅为19(以FAO/WHO推荐的婴儿氨基酸模式为100计),远低于干酪素(55)、乳清粉(56)和脱脂乳粉(66)。提示水解蛋白质的营养质量较低,不利于吸收利用。××乳粉的氨基酸评分也低(25),色氨酸为第一限制性氨基酸(表1、表2)。

2.2 阜阳抽检婴儿乳粉中水解蛋白质的半定量试验 为了解阜阳抽检乳粉中蛋白质质量情况以及可能的掺假情况,对60份乳粉样品进行了蛋白质检测以及对牛皮水解蛋白质进行了半定量分析,并根据相应的国家标准对样品蛋白质含量合格与否进行判定。如果样品包装的标签上明确标注为I段或II、III段婴儿配方乳粉则使用《婴儿配方乳粉I》(GB 10765—1997)和《婴儿配方乳粉II、III》(GB 10766—1997)中规定的蛋白质含量作为判定标准;如果样品

包装没有明确标注,则统一按照《婴幼儿配方粉及婴幼儿补充谷物通用技术条件》(GB 10767 —1997)中规定的蛋白质含量作为判定标准。样品蛋白质检测含量低于相应国标值下限的视为不合格。

表 1 6 种样品的氨基酸含量比较 (mg/g)						
氨基酸	牛皮水解蛋白质	明胶	干酪素	乳清粉	脱脂乳粉	××乳粉
ALA	87.5	80.4	21.6	5.7	5.4	6.6
ARG	73.0	63.6	22.0	2.9	4.3	6.0
ASP	58.3	57.0	53.5	12.3	11.9	12.6
CYS	0.0	0.9	2.9	2.3	7.4	8.5
GLU	102.0	98.0	168.4	20.1	27.0	31.9
GLY	228.4	224.6	13.4	2.5	2.7	7.0
HIS	8.6	6.2	14.9	1.9	2.8	3.6
ILE	12.8	10.9	36.4	6.7	7.4	7.9
LEU	27.1	25.9	68.2	11.8	12.8	14.3
LYS	33.5	31.7	45.4	8.7	10.1	10.7
MET	7.2	7.7	20.9	2.1	3.3	3.8
PHE	20.6	18.2	40.7	2.0	5.9	7.4
PRO	136.2	124.8	75.9	7.0	10.8	15.7
SER	31.8	33.3	42.0	6.1	7.4	8.5
THR	17.7	16.3	31.8	8.1	7.4	7.2
TRP	10.0	8.3	7.3	1.8	1.4	0.7
TYR	11.5	12.0	43.9	2.8	5.1	6.3
VAL	26.6	23.3	53.0	6.7	8.4	10.0

注:ALA 丙氨酸; ARG 精氨酸; ASP 天门冬氨酸; CYS 胱氨酸; GLU 谷氨酸; GLY 甘氨酸; HIS 组氨酸; ILE 异亮氨酸; LEU 亮氨酸; LYS 赖氨酸; MET 蛋氨酸; PHE 苯丙氨酸; PRO 脯氨酸; SER 丝氨酸; TYR 酪氨酸; THR 苏氨酸; TRP 色氨酸; VAL 缬氨酸

表 2 6 种样品的氨基酸评分													
氨基酸	氨基酸模式 ^a	牛皮水解蛋白质		明胶		干酪素		乳清粉		脱脂乳粉		××乳粉	
		含量 ^b	AAS ^c	含量	AAS	含量	AAS	含量	AAS	含量	AAS	含量	AAS
HIS	26	9.4	36.1	7.4	28.3	19.1	73.6	16.0	61.6	19.7	75.9	21.7	83.5
ILE	46	14.0	30.5	12.9	28.1	47.8	101.6	59.2	128.6	53.0	115.2	47.7	103.7
LEU	93	29.7	31.9	30.7	33.0	87.6	94.2	103.3	111.1	92.0	99.0	86.0	92.5
LYS	66	36.6	55.5	37.6	57.0	58.3	88.3	75.9	115.0	71.9	108.9	64.2	97.3
MET + CYS	42	7.9	18.8	10.2	24.3	30.6	72.8	39.1	93.1	37.1	88.4	32.4	77.1
PHE + TYR	72	35.0	48.6	35.8	49.8	108.6	150.9	40.6	56.4	79.4	110.3	82.1	114.1
THR	43	19.3	44.9	19.3	45.0	40.8	95.0	70.4	163.7	52.8	122.8	43.5	101.1
TRP	17	10.8	63.8	9.8	57.9	9.4	55.1	16.5	97.1	11.2	66.0	4.3	25.0
VAL	55	29.1	52.9	27.6	50.2	68.1	123.7	59.3	107.8	60.7	110.3	60.4	109.8
总和	460	191.8		191.4		469.2		480.2		477.8		442.3	

注:a. FAO/WHO 推荐婴儿氨基酸模式(1985 年),为人乳蛋白质氨基酸模式。B. 表示每克蛋白质中氨基酸 mg 数,即 mg(氨基酸)/g 蛋白质。C. amino acid score,氨基酸评分。

检验结果发现,抽检样品中蛋白质含量不符合国家标准的占 70 %左右(41/60),且同时并存有掺牛皮水解蛋白质的现象。笔者按照牛皮水解蛋白/蛋白质总量的比率将掺牛皮水解蛋白质的情况分为 4 级,即 < 10 %、10 %~40 %、40 %~70 %和 > 70 %。在所有抽检样品中约 40 %(23/60)不同程度地掺有牛皮水解蛋白质。其中蛋白质含量不合格样品中有约 30 %的样品(12/41)掺加牛皮水解蛋白质的量达蛋白质总量的 40 %以上,提示劣质乳粉蛋白质“质”、“量”均存在问题。值得关注的是,即便在蛋白质含量合格的产品中(19 份)仍有 7 份掺有牛皮水解蛋白质,其中 2 份样品牛皮水解蛋白质占总蛋白质总量 40 %以上,说明这些婴儿产品尽管蛋白质总量合格,但是蛋白质来源和质量不高。

表 3 阜阳抽检乳粉中牛皮水解蛋白质占蛋白质总量的比率 %					
蛋白质含量 ^a	蛋白质总量的比率				合计
	< 10 %	10 %~40 %	40 %~70 %	> 70 %	
合格	12	5	1	1	19
不合格	25	4	1	11	41
合计	37	9	2	12	60

注:a. 根据样品标签,符合相应国家标准——《婴儿配方乳粉 I》(GB 10765 —1997)、《婴儿配方乳粉 II、III》(GB 10766 —1997)、《婴幼儿配方粉及婴幼儿补充谷物通用技术条件》(GB 10767 —1997)中规定的蛋白质含量标准为合格,低于标准值下限的为不合格。

2.3 污染物指标 没有发现水解蛋白质有明显的铅、砷、汞、镉等指标超标。

3 讨论

婴幼儿由于可食食物少,所以氨基酸的数量和平衡模式显得非常重要,不仅会影响婴幼儿的生长发育,还会影响其智力水平,如果在这一阶段缺少充足优质的蛋白质供给,会对婴儿造成不可逆的终身健康问题,对社会是潜在的负担。

来自动物皮革的蛋白质主要为胶原蛋白质,因氨基酸的组成欠佳,且不易消化,所以价值低下。经过加工提纯的皮革制品虽可获得 70 %~75 %的粗蛋白质,但因其氨基酸质量低,所以在国外也只是作为补充蛋白质用于反刍类家畜的饲养,而且只能在确保能满足家畜氨基酸需要的前提下少量添加于正常饲料^[3]。尽管我国对牛皮蛋白质的应用(食物/饲料)无明确的限制规定,但婴儿配方乳粉国家标准(GB 10765—1989)对原料的规定中并未包括皮革蛋白质^[4]。调查发现阜阳抽检乳粉中不仅有 70 %的样品蛋白质含量不足,还有约 40 %的样品掺有劣质成分。“质”、“量”低劣,这是造成长期食用这种劣质乳粉的婴儿水肿、发育不良的重要原因。特别值得关注的是,有些婴儿乳品尽管蛋白质总量合格,但是蛋白质来源和质量不高,因此即便提供了充足的蛋白质供给,但由于氨基酸组成不合理也会导致吸收利用率降低,严重的可影响到婴儿的生长发育。相对于蛋白质监测来说,对婴儿乳粉氨基酸的监测更为困难,费时费力,而且技术难度相对较大。因为蛋白质含量总量合格但来源较差的产品的危害性更为

隐性而不易发现,所以在婴儿乳粉监督检验中,加强对原料的管理,以及对蛋白质“质”、“量”的双重监测是必要的。

从调查结果看,所有抽检乳粉包括牛皮水解蛋白质的铅、砷、汞、镉等污染物指标均为合格,这可能是由于监管部门对这些指标监测力度相对较大,而对营养指标特别是氨基酸、脂肪酸和维生素的监测力度相对较小(抽检乳粉也存在严重的维生素指标不合格)的原因,后者的监测往往需要较高的技术要求和设备。另外,由于国家对掺假成分缺少限量标准(如乳粉中淀粉、糊精的限量),结果造成了个别厂家钻法律空子造假卖假。在安徽阜阳、浙江温州、湖南等地发现的劣质乳粉事件提示:加强食品营养指标的监测是保障食品安全的重要内容;加快建立营养成分快速检测方法和掺假成分的鉴别方法十分必要。

参考文献

[1] 葛可佑,主编.中国营养全书[M].北京:人民卫生出版社,2004.
[2] 高海生,主编.食品质量优劣及掺假的快速鉴别[M].北京:中国轻工出版社,2000.
[3] Leather meal, hydrolyzed leather meal, tannery by-product meal[EB/OL]. <http://www.fao.org/livestock/agap/frg/afris/data/324.htm>.
[4] GB 10765—1989. 食品配方乳粉[S].

[收稿日期:2005-08-08]

中图分类号:R15;TS252.51;TS216 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2006)02-0108-04

卫生部文件

卫监督发[2005]440号

卫生部关于禁止使用废旧金属易拉罐重新灌装食品饮料的批复

天津市卫生局:

你局《关于可否生产经营使用回收废旧金属易拉罐重新灌装的食品饮料的请示》(津卫执函[2005]419号)收悉。经研究,现批复如下:

饮料包装材料应符合相应的卫生标准,采购时应索证。任何单位和个人不得利用回收的废旧金属易拉罐重新灌装食品饮料进行销售。

此复。

中华人民共和国卫生部
二〇〇五年十一月十五日

