

利用鸡蛋壳制备 乳酸 - 葡萄糖酸钙 (CLG) 的研究

张继武, 范克铃

(安徽科技学院, 安徽凤阳 233100)

摘要:以鸡蛋壳为钙源制备乳酸-葡萄糖酸钙 (CLG), 并考察了鸡蛋壳的煅烧条件、原料配比、反应时间、反应温度及加水量等因素对乳酸-葡萄糖酸钙产量及溶解度的影响。实验结果表明, 鸡蛋壳的最佳煅烧温度 1000°C、煅烧时间 1h; 蛋壳灰分 4g、0.095mol 乳酸、0.048mol 的葡萄糖酸、加水量 70mL、温度为 50°C、反应时间 1h 为最佳工艺条件, 其产品产率高达 94% 以上、常温下溶解度高达 21% 以上。

关键词:鸡蛋壳, 乳酸-葡萄糖酸钙, 产率, 溶解度

Abstract:The paper reports the result of using egg shells as calcium source to produce calcium lactate gluconate (CLG). The influence on yield and dissolution degree from incineration condition of egg shells, proportion of materials, concentration of reactant, time of reaction and temperature of reaction are discussed. The experimental results show that the incinerating condition for egg shells are optimal at 1000°C for 1h, and calcium lactate gluconate can be prepared at 50°C for 1h with other conditions of egg shells ash of 4g, lactic acid of 0.095mol, gluconic acid of 0.048mol and water of 70mL, and the yield of calcium lactate gluconate is more than 94%, and dissolution degree is more than 21% at room temperature.

Key words:egg shells; calcium lactate gluconate; yield; dissolution degree

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2006)05-0149-03

钙是人体重要的元素之一, 具有重要的生理生化功能。其主要作用是构成骨骼、维持神经及肌肉的正常兴奋、降低毛细血管的通透性、参与凝血过程, 钙不断地被消耗, 必须通过饮食等加以补充。而我国的膳食营养中钙缺乏最为严重, 钙摄入量平均只达到每日供给量的 50%, 孕妇、儿童、老人等人群中缺

乏现象更为明显。因此开发一种溶解度高、吸收率好的钙营养强化剂是目前亟待解决的问题^[1,2]。

我国是一个产蛋大国, 产量连年位居世界首位。鸡蛋在加工过程中, 产生的大量蛋壳往往作为废物被扔掉, 不仅造成环境污染, 而且也是一种资源的浪费, 蛋壳的主要成分是 CaCO_3 (含量高于 90%), 是一种很好的钙源。利用蛋壳制备有机钙盐已有一些报道^[2-4], 以乳酸和葡萄糖酸复配制备复合有机钙盐还未见报道。本研究利用鸡蛋壳制备乳酸-葡萄糖酸钙既可以缓解或消除弃置的鸡蛋壳对环境的污染, 又避免了用 CaCO_3 等物质在纯化过程中加入其它制剂而带来的有毒有害的物质, 可以将对人体的有害物质降至最低限度, 同时可以使蛋壳的经济价值得到充分发挥。乳酸-葡萄糖酸钙的溶解度比单一的钙制剂, 如乳酸钙、葡萄糖钙以及乳酸钙和葡萄糖钙混合的溶解度大, 制剂所需的原料具有价廉易得的特点, 具有很好的发展前景。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

鸡蛋壳 安徽科技学院食堂提供; 葡萄糖酸 (浓度 50%) 安徽省兴亩医药食品有限公司; 乳酸、硝酸为市售化学试剂 分析纯 pH 精密试纸。

箱式电阻炉 沈阳市节能电炉厂 JA31002 型电子分析天平 上海精科天平; XA-1 型高速万能粉碎机 江苏姜堰银河实验仪器厂; 电热恒温干燥箱 重庆四达仪器厂; 磁力加热搅拌器 上海南讯电力器材厂。

1.2 乳酸-葡萄糖酸钙的制备

1.2.1 工艺流程

鸡蛋壳 → 清洗 → 过滤 → 干燥 → 粉碎 → 浸泡 → 壳膜分离 → 过滤 → 干燥 → 蛋壳煅烧 → 中和 → 过滤 → 浓缩 → 结晶 → 离心分离 → 干燥 → 过筛 → 检验 → 包装 → 成品

收稿日期: 2005-08-22

作者简介: 张继武 (1961-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向: 农产品加工与贮藏。

基金项目: 安徽科技学院自然科学基金项目 (ZRC200213)

1.2.2 操作要点

1.2.2.1 鸡蛋壳的预处理 将鸡蛋壳先用自来水冲洗,去泥土及粘附的杂质,过滤,35℃下干燥后粉碎,用清水浸泡1h,分别得到漂浮在水面的蛋壳膜和沉积在水底的蛋壳粉,过滤后将湿蛋壳粉和蛋壳膜在干燥箱中110℃下烘干,得蛋壳膜(用做它用)和实验用蛋壳粉。

1.2.2.2 煅烧分解 取一定量的蛋壳粉置箱式电阻炉中1000℃下煅烧至得到白色含氧化钙的灰分即为煅烧钙。

1.2.2.3 氢氧化钙水合物的生成 取4g煅烧钙(CaO),研细后加入一定量的蒸馏水或去离子水,生成氢氧化钙水合物。

1.2.2.4 中和、过滤 在磁力搅拌下,缓缓将氢氧化钙水合物加入一定浓度的事先混合好的乳酸-葡萄糖酸溶液中,中和至pH=6.5~7.0为止,然后过滤,去除未反应物。

1.2.2.5 成品 将过滤液即乳酸-葡萄糖酸钙溶液浓缩、冷却、结晶、离心分离、干燥粉碎得到白色粉末状的乳酸-葡萄糖酸钙产品。

1.3 分析方法

1.3.1 溶解度的测定 参照GB5009.45-85^[5]。

1.3.2 产率的计算 产率(%)=(实际产量/理论产量)×100%

2 结果与分析

2.1 鸡蛋壳煅烧温度、时间的选择

用洗净、干燥、粉碎后的蛋壳粉与乳酸、葡萄糖酸的混合酸溶液直接反应,结果发现,蛋壳粉很难与乳酸和葡萄糖酸完全反应,加之蛋壳粉中含有少量的有机物,使反应具有一种难闻的气味,所以采用高温煅烧法,以除去少量的有机物,使蛋壳粉煅烧完全转化为白色的氧化钙。为此对蛋壳粉分解的煅烧温度和时间进行了实验。

2.1.1 蛋壳粉煅烧温度的选择 取5g蛋壳粉,在不同温度下煅烧60min,结果如表1。

表1 鸡蛋壳在不同温度下煅烧60min的分解情况

煅烧温度(℃)	灰分外观	灰分加HNO ₃ (mol/L)	分解情况
800	灰褐色	有气泡产生	不完全
900	灰白色	有气泡产生	不完全
1000	白色	无气泡产生	完全
1100	白色	无气泡产生	完全

由表1可看出,鸡蛋壳煅烧分解的适宜温度为1000℃。

2.1.2 蛋壳粉分解时间的选择 取5g蛋壳粉在1000℃下煅烧不同时间,其分解情况见表2。

表2 鸡蛋壳在1000℃下煅烧不同时间的分解情况

煅烧时间(min)	灰分外观	灰分加HNO ₃ (mol/L)	分解情况
30	灰黑色	有气泡产生	不完全
45	灰褐色	有气泡产生	不完全
60	白色	无气泡产生	完全
75	白色	无气泡产生	完全

表3 乳酸-葡萄糖酸钙的正交实验结果

实验号	A (h)	B (mol)	C (mol)	D (℃)	E (mL)	产率 (%)	溶解度 (g/100mL水)
1	1(0.5)	1(0.071)	1(0.071)	1(30)	1(100)	68.15	19.353
2	1	2(0.084)	2(0.058)	2(40)	2(90)	83.90	19.494
3	1	3(0.095)	3(0.048)	3(50)	3(80)	86.85	22.110
4	1	4(0.110)	4(0.033)	4(60)	4(70)	89.23	21.965
5	2(1.0)	1	2	3	4	68.15	21.064
6	2	2	1	4	3	85.15	20.858
7	2	3	4	1	2	92.18	21.819
8	2	4	3	2	1	63.40	20.994
9	3(1.5)	1	3	4	2	84.84	19.616
10	3	2	4	3	1	89.50	19.511
11	3	3	1	2	4	81.50	21.248
12	3	4	2	1	3	83.60	19.243
13	4(2.0)	1	4	2	3	83.40	19.969
14	4	2	3	1	4	88.23	21.053
15	4	3	2	4	1	86.30	19.409
16	4	4	1	3	2	84.12	19.528
k ₁	82.03	76.14	79.73	83.04	76.84		
产率 k ₂	77.22	86.70	80.49	78.05	86.26		
k ₃	84.86	86.71	80.83	82.16	84.75		
k ₄	85.51	80.09	88.58	86.38	81.78		
R	8.29	10.57	8.85	8.33	9.42		
溶解度 k ₁ '	20.731	20.001	20.247	20.367	19.817		
k ₂ '	21.183	20.229	19.803	20.358	20.114		
k ₃ '	19.904	21.147	20.943	20.482	20.544		
k ₄ '	19.990	20.432	20.816	20.462	21.333		
R'	1.280	1.146	1.140	0.124	1.516		

表4 最佳工艺条件下平行试验结果

序号	A (h)	B (mol)	C (mol)	D (°C)	E (mL)	产率 (%)	溶解度 (g/100mL)
1	1	0.095	0.048	50	70	93.2	21.964
2	1	0.095	0.048	50	70	94.6	21.669
3	1	0.095	0.048	50	70	91.8	22.056
平均值						93.3	21.896

由表2可知,鸡蛋壳在1000°C下煅烧60min可完全分解。

2.2 中和反应最佳条件的确定

根据初步实验分析得知,影响乳酸-葡萄糖酸钙产率和溶解度的因素主要有:原料配比、反应的时间、温度、加水量等。本研究取蛋壳灰分4g,以产品的产率、溶解度为考察指标,采用正交实验方法,对反应时间(A)、乳酸用量(B)、葡萄糖酸用量(C)、反应温度(D)、加水量(E)各个因素进行优选实验,实验结果见表3。

由表3的实验结果可以看出,从溶解度的提高及兼顾产率两方面考虑,表中实验号7结果是比较好的,即 $A_2B_3C_4D_1E_2$,而通过极差分析所得结果不是表中的任一组,并发现对产品溶解度影响因素的主次顺序为 $E>A>B>C>D$,推测最佳组合条件为 $A_2B_3C_3D_3E_4$ 。由于推测最佳组合条件与较好实验组的组合条件不一致,所以应在推测最佳组合条件下进行验证实验。根据最佳组合做了三组平行实验,其实验结果如表4所示。

实验结果表明,推测最佳组合条件下的结果要好于正交实验表中试验号7的实验结果。因此,制备乳酸-葡萄糖酸钙的最佳实验条件为蛋壳灰分4g、0.095mol乳酸、0.048mol的葡萄糖酸、加水量70mL、温度为50°C、反应时间1h为最佳组合。

2.3 几种钙剂在不同条件下的溶解度比较

为了研究制备的乳酸-葡萄糖酸钙的溶解度情况,将最佳条件下制备的乳酸-葡萄糖酸钙在不同温度下的溶解度变化情况标绘在图1上,同时为便于对比,将乳酸钙、葡萄糖酸钙和二者的混合物(乳酸钙固定4g+葡萄糖酸钙),在不同温度下的溶解度也标绘在图1上,其结果如图1所示。

由图1可以看出,乳酸-葡萄糖酸钙(CLG)的溶解度比乳酸钙、葡萄糖酸钙、乳酸钙与葡萄糖酸钙的混合物的溶解度都高,研究发现CLG的溶解度并不是象乳酸钙与葡萄糖酸钙混合物那样,仅是其各自的溶解度相累加,而是比混合物溶解度大很多。目前钙的吸收机制尚在不断研究中,但一般认为溶解是吸收的前提条件,钙溶解在水中以离子化存在,人体对它的吸收率相对就高。对于制备不能高温的补钙产品,其高的溶解度更显示出它的优越性。

3 结论

3.1 蛋壳制备乳酸-葡萄糖酸钙的最佳工艺条件

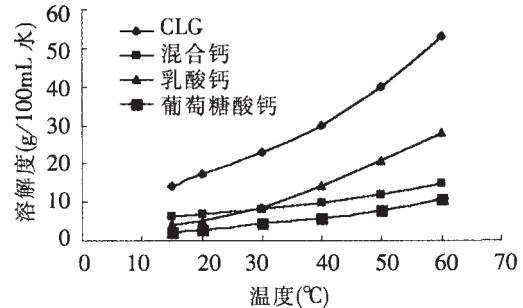


图1 各种钙剂的溶解度

为:蛋壳的煅烧温度为1000°C,煅烧时间为1h;蛋壳灰分4g、0.095mol乳酸、0.048mol的葡萄糖酸、加水量70mL、温度为50°C、反应时间1h为最佳组合。在最佳工艺条件下产品产率达94%以上,在室温下产品溶解度达21%以上。

3.2 本实验制得的乳酸-葡萄糖酸钙,是使用生物组织蛋壳为原料经一定反应制成,其外观为白色、无味的粉末,纯度比较高,可以作为钙强化剂用于食品和医药生产。

3.3 乳酸-葡萄糖酸钙的溶解度比乳酸钙、葡萄糖钙、乳酸钙与葡萄糖钙的混合物溶解度高,其应用具有一定的优越性。

3.4 以产业废弃物-蛋壳生产高溶解性的乳酸-葡萄糖酸钙,对于构建产业中零排放生产系统具有一定的实际意义,该生产工艺也可以为沿海地区产生的大量贝壳类资源化提供借鉴。

参考文献:

- [1] 吴广来,岑泳延,郑建仙.钙的食品强化[J].食品工业科技,2004(1):111~113.
- [2] 段惠敏,李淑芳,郭光美,等.影响柠檬酸-苹果酸钙(CCM)溶解性的生产工艺研究[J].食品工业,2002(3):26~28.
- [3] 李桂英,卢玉妹.鸡蛋壳制备乳酸钙的研究[J].吉林化工学院报,2001(3):25.
- [4] 张继武.鸡蛋壳制备乙酸钙冰雪融化剂的研究[J].再生资源研究,2005(3):32~35.
- [5] 黄伟坤.食品检验与分析[M].北京:中国轻工业出版社,2000.8~455.
- [6] 黄广民,黄必春,肖红,等.双烧法从贝壳中制备葡萄糖酸钙[J].食品工业,2002.