

鸡蛋壳制备乳酸钙工艺条件的研究

连喜军 王昌禄 (天津轻工业学院, 天津300222)

摘要 本试验对鸡蛋壳制备乳酸钙的工艺进行了研究。结果表明最佳条件为: 鸡蛋壳在900℃下灰化110min, 4g灰分加水50ml制成石灰乳, 石灰乳中加入13mol/L乳酸14ml发生中和反应, 经过滤、结晶、过滤后干燥制得白色粉末产品。产率为75.6%, 乳酸钙含量为88.1%。

关键词 鸡蛋壳 乳酸钙

前言

随着人民生活水平的提高和食品工业的发展, 鸡蛋的消耗量大幅度增加。但是人们仅利用了可食部分(即蛋清、蛋黄), 大量鸡蛋壳被扔弃, 对环境造成了极大的污染。目前, 国内对鸡蛋壳资源的利用率还很低^[1]。如果能充分利用, 不仅可变废为宝, 为社会增加财富, 还可以减少环境的污染。

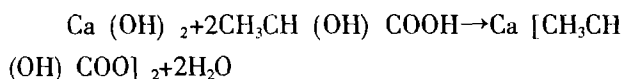
鸡蛋壳的组成成分为: CaCO_3 93%, MgCO_3 1%, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 2.8%, 有机物3.2%^[2]。由此可见, 鸡蛋壳是一种良好的钙源。钙是人体内含量最丰富的元素, 它主要分布于骨骼和牙齿中, 钙在人体中具有十分重要的生理功能, 钙摄入量不足会导致骨质疏松。进一步研究证明, 缺钙对骨溶、结肠癌和高血压的发生也有影响。有关资料表明, 我国人体缺钙现象普遍存在。因此, 补钙是很受关注的问题^[3]。

乳酸钙由于水溶性好, 比其它有机钙便宜, 被广泛应用于食品中。乳酸钙除了作为营养强化剂以外, 由于其与果胶和海藻酸等聚糖醛酸反应生成桥梁胶体结构, 因此, 还可以作为凝胶剂提高产品的稳定性, 用于蔬菜加工中改善口感^[4]。

用蛋壳制备乳酸钙, 使不溶性碳酸钙转变为可溶性乳酸钙, 不仅提高了钙的吸收率, 而且为鸡蛋壳的综合利用提供了一条有效的途径。

本试验的原理为: 蛋壳洗净后除去杂质, 晾干后高温煅烧, 蛋壳灰化除去有机质得到CaO含量达98%的蛋壳灰分。将蛋壳灰分加入一定量的水制成石灰乳, 石灰乳与乳酸发生中和反应, 分离纯化即得食品用乳酸钙($\text{Ca}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)。该法生产的乳酸钙因为是用生物组织——无毒的鸡蛋壳经热分解, 酸中和制得的, 所以无

毒, 纯度高, 可作为食品钙强化剂, 直接加入食品中制成富含钙质的保健营养食品, 又可作为医药生产中的钙添加剂使用。其反应式如下:



本试验的工艺流程如下:

蛋壳→预处理→煅烧灰化→水溶→中和→过滤→结晶→过滤→洗涤→干燥→粉碎→成品乳酸钙

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料: 鸡蛋壳(自己收集获得)

1.1.2 试剂: 乳酸(分析纯)、无水乙醇、盐酸、EDTA二钠、钙红指示剂、酚酞、氢氧化钠、甲醇、吡啶、碘、二氧化硫

1.1.3 设备: 马福炉; 恒温干燥箱; 水浴锅

1.2 方法

1.2.1 鸡蛋壳预处理

鸡蛋壳用自来水清洗除去泥土及粘附的杂质。粉碎后, 用清水浸泡一段时间, 去除表面飘浮的蛋壳膜, 用纱布过滤得到洁净的蛋壳粉。晾干后在恒温干燥箱中110℃下烘干, 得到干燥的鸡蛋壳粉备用。

1.2.2 煅烧与灰化条件的选择

(1) 鸡蛋壳灰化温度的确定

将10g鸡蛋壳先在电炉上煅烧至无烟产生, 然后放入马福炉中分别在700℃、800℃、900℃、1000℃下灰化120min。取灰分1g加入3mol/L HCl 5ml, 观察有无气泡产生, 确定灰化是否完全, 得出最佳反应温度。

(2) 鸡蛋壳灰化时间的确定

将10g鸡蛋壳先在电炉上锻烧至无烟产生, 然后放入马福炉中在所确定最佳温度下分别灰化90min、100min、110min、120min。取灰分1g加入3mol/L HCl 5ml, 观察有无气泡产生, 确定灰化是否完全, 得出最佳反应时间。

1.2.3 中和反应条件的选择

(1) 乳酸用量的确定

称取4g蛋壳灰分, 加入一定量的水然后在不断搅拌下, 缓慢加入13mol/L的乳酸, 乳酸用量分别是11ml、12ml、13ml、14ml、15ml。以后的条件均相同, 制成乳酸钙粉末, 称出其重量, 并测出产品中乳酸钙含量, 从而确定乳酸最佳用量。

(2) 加水量的确定

称取4g蛋壳灰分, 分别加入30ml、40ml、50ml、60ml水, 然后在不断搅拌下缓慢加入13mol/L的乳酸最佳用量。以后条件均相同, 制成乳酸钙粉末, 称出其重量, 并测出产品中乳酸钙含量, 从而确定最佳加水量。

(3) 反应温度的确定

称取4g蛋壳灰分, 用最佳加水量制成石灰乳, 然后在不断搅拌下缓慢加入13mol/L的乳酸最佳用量, 反应温度分别为60℃、70℃、80℃、90℃。以后条件均相同制成乳酸钙粉末, 称出其重量, 并测出产品中乳酸钙含量, 从而确定最佳反应温度。

1.2.4 结晶时间的确定

称取4g蛋壳灰分在最佳中和反应条件下反应后, 趁热用滤纸过滤, 除去未反应的Ca(OH)₂以及其它杂质。将滤液放在室温下静置, 使乳酸钙结晶, 时间分别为10min、20min、30min、40min、50min。以后条件均相同, 得出乳酸钙产品, 并称出其重量, 测出产品中乳酸钙含量, 由此确定最佳结晶时间。

1.2.5 干燥时间的确定

称取4g蛋壳灰分, 在最佳条件下中和、过滤、结晶后再过滤除去水分及乳酸。由于乳酸溶于乙醇, 而乳酸钙不溶于乙醇^[6], 因此用无水乙醇洗涤数次后除去剩余乳酸得到纯度较高的白色乳酸钙水合物。由于乳酸钙水合物在120℃下干燥会变成无水乳酸钙^[7], 因此把乳酸钙在120℃分别干燥60min、120min、180min、240min、360min, 得到乳酸钙粉末, 测出其含水量, 从而得出120℃下最佳干燥时间。

1.2.6 乳酸钙含量测定方法

称取干燥后的样品0.3g (准至0.002g), 先滴加

25ml 0.05M EDTA二钠后再加入5ml 10%的NaOH溶液及0.1g钙红混合指示剂, 继续用0.05M的EDTA二钠滴定至蓝色即为终点。

乳酸钙含量 (%) = $v \times c \times 0.218 \times 100 / m$ (样品重), V: EDTA二钠用量ml; C: EDTA二钠摩尔浓度。

1.2.7 游离乳酸测定方法

取1g样品 (准至0.01g), 溶于20ml水中加2滴1%酚酞指示剂, 不应有红色产生, 加0.5ml 0.1M NaOH溶液应呈红色。

1.2.8 产品乳酸钙溶解度的测定

取一定量样品 (准至0.01g) 缓慢加入20ml水中, 室温下不断搅拌, 直至加入乳酸钙不再溶解为止, 由两次样品重量差Xg, 得出乳酸钙在室温下的溶解度。

1.2.9 产品中含水量测定 卡尔·费休法。

2 结果与分析

表1 不同灰化温度对CaO生成的影响

组	温度 (°C)	时间 (min)	灰分外观	加入 HCl	分解情况
1	700	120	灰褐色	有大量气泡	不完全
2	800	120	灰白色	有少量气泡	不完全
3	900	120	白色	无气泡产生	完全
4	1000	120	白色	无气泡产生	完全

由表1可以看出, 当温度由700℃上升至800℃时, 气泡的产生量大大减少, 说明未灰化的CaCO₃量在减少, 当温度上升至900℃时, 已无气泡产生, 说明将蛋壳中的CaCO₃已全部转化为CaO, 温度再升高对灰化效果已无太大影响, 但耗电量却增加。因此, 选择灰化120min时灰化温度为900℃为宜。

表2 不同灰化时间对CaO生成的影响

组	温度 (°C)	时间 (min)	灰分外观	加入 HCl	分解情况
1	900	90	灰黑色	有大量气泡	不完全
2	900	100	灰白色	有少量气泡	不完全
3	900	110	白色	无气泡产生	完全
4	900	120	白色	无气泡产生	完全

由表2可以看出, 在900℃下灰化90min时有大量气泡产生, 继续灰化至100min时, 气泡产生量大大减少, 说明未灰化的CaCO₃量在减少, 继续灰化至110min, 已无气泡产生, 说明鸡蛋壳中CaCO₃已全部转化为CaO, 继续干燥已无影响, 但耗电量增加。因此选择900℃下灰化时间为110min为宜。

由表3可知, 随着乳酸用量的增加, 产品重量以及产品中乳酸钙的含量逐渐增加, 但当用量增加

表3 不同乳酸用量对乳酸钙生成的影响

组	CaO (g)	乳酸浓度 mol/L	乳酸用量 (ml)	产品重量 (g)	乳酸钙含量 (%)	产品外观
1	4	13	11	15.84	85.7	白粉, 无味
2	4	13	12	15.98	86.2	白粉, 无味
3	4	13	13	16.26	86.7	白粉, 无味
4	4	13	14	16.48	87.5	白粉, 无味
5	4	13	15	16.32	86.9	白粉, 略酸

表4 不同加水量对乳酸钙生成的影响

组	CaO (g)	重量 加水	乳酸浓度 mol/L	乳酸用量 (ml)	产品重量 (g)	乳酸钙含量 (%)
1	4	30	13	14	16.26	86.9
2	4	40	13	14	16.38	87.4
3	4	50	13	14	16.48	88.1
4	4	60	13	14	16.37	88.1

到14ml时, 乳酸钙的含量及产品重量达到最大, 再加入乳酸, 产品量以及乳酸钙含量反而降低。分析其原因可能乳酸过量太多, 会发生复杂的反应, 反而使反应体系中的乳酸钙变少, 也可能有其它原因。因此, 4gCaO最佳乳酸用量应为13mol/L的乳酸14ml为宜。

由表4知, 随着加水量的增加, 产品量逐渐增加, 产品中乳酸钙含量也逐渐增加, 当水量加到50ml时, 产品重量及产品乳酸钙含量达到最大值, 继续增加水量则产品重量会减少, 但乳酸钙含量变化不大。这是因为当反应体系中水较少时, 乳酸钙浓度过高, 不易于过滤, 会影响乳酸钙的产量; 当反应体系中含水量较多时, 结晶后过滤对乳酸钙的损失也较大, 会降低乳酸钙的产率。因此, 综合考虑乳酸钙产品量及百分含量, 4gCaO加水量控制在50ml左右为宜。

表5 不同中和反应温度对乳酸钙生成的影响

组	CaO (g)	加水量 (ml)	乳酸浓度 (mol/L)	乳酸用量 (ml)	反应温度 ℃	产品量 (g)	乳酸钙含量 (%)
1	4	50	13	14	60	16.38	86.8
2	4	50	13	14	70	16.44	87.4
3	4	50	13	14	80	16.52	88.3
4	4	50	13	14	90	16.56	88.0

表6 不同结晶时间对乳酸钙生成的影响

组	CaO (g)	乳酸浓度 (mol/L)	乳酸用量 (ml)	加水量 (ml)	反应温度 (℃)	结晶时间 (min)	产品量 (g)	乳钙含量 (%)
1	4	13	14	50	80	10	16.08	87.1
2	4	13	14	50	80	20	16.24	87.6
3	4	13	14	50	80	30	16.49	88.2
4	4	13	14	50	80	40	16.53	88.4
5	4	13	14	50	80	50	16.53	88.4

由表5可以看出随着中和反应温度的升高, 干燥后产品重量及产品乳酸钙的含量也逐渐升高, 当温度达到80℃时, 乳酸钙含量达到最大值, 当温度继续升高, 虽然产品重量增加, 但是乳酸钙百分含量却下降。分析其原因: 随着温度升高, 反应向乳酸钙方向进行, 乳酸钙的溶解度也增加, 故反应后产量及乳酸钙含量相应增加, 但达到80℃以后继续升温, 虽然对中和反应影响不大, 但是乳酸在高温下会发生酯化反应, 生成乳醛乳酸^[7], 不利于乳酸的去除, 使乳酸钙的含量降低。综合考虑产品量及乳酸钙含量, 选择中和反应温度在80℃为佳。

由表6可以看出随着结晶时间的延长, 产品量以及乳酸钙含量也逐渐增加, 但继续延长到40min以后, 产品量以及乳酸钙含量并无多大影响。分析其原因: 当结晶时间延长时, 乳酸钙不断结晶, 从而产品量及乳酸钙含量增加。当结晶时间达40min时, 结晶与溶解处于平衡, 故继续延长结晶时间并无多大影响。综合考虑产品量、产品中乳酸钙含量以及缩短生长周期, 4gCaO结晶时间取40min为宜。

表7 不同干燥时间对产品中含水量的影响

组	CaO (g)	干燥时间 (min)	产品量 (g)	含水量 (%)
1	4	60	18.93	12
2	4	120	17.62	6.8
3	4	180	16.83	3.2
4	4	240	16.57	0.7
5	4	300	16.54	0.5

由表7可知, 随着干燥时间的延长, 产品含水量逐渐减少, 但是减少的程度也逐渐降低, 证明乳酸钙中的水越来越不易排除。到干燥时间为240min时, 产品含水量已达到要求 (<1%)^[8], 继续干燥, 含水量下降极少, 但耗电量却增加。综合考虑含水量及耗电量、生产周期, 4g CaO干燥时间控制在240min为佳。

表8 平行试验

组	蛋壳 (g)	灰分量 (g)	产品量 (g)	乳酸钙含量 (%)	含水量 (%)	乳酸含量	溶解度 (%)
1	10	5.1	16.14	88.4	0.7	合格	5.4
2	10	5.3	16.63	88.1	0.9	合格	5.5
3	10	5.2	16.48	87.9	0.8	合格	5.7
4	10	5.4	16.72	88.2	0.9	合格	5.5
5	10	5.2	16.44	88.1	0.6	合格	5.6

由表8可以得出, 10g鸡蛋壳生成CaO平均产量为5.24g, 而10g鸡蛋壳对CaO理论产量为5.6g, 故CaO产率为93.6%; 10g鸡蛋壳生成乳酸钙的平均产量为16.48g, 而10g鸡蛋壳对乳酸钙的理论产量为21.

82g, 故乳酸钙的产率为75.6%; 产品乳酸钙溶解度为5.4%; 产品中乳酸钙平均含量为88.1%; 产品平均含水量为0.78%。

3 结论

以鸡蛋壳为原料, 采用中和法制备乳酸钙的最佳工艺条件为: 鸡蛋壳在900℃下灰化110min, 4gCaO中加水量为50ml, 加入13mol/L的乳酸14ml, 中和反应温度控制在80℃, 过滤后在室温下结晶40min, 再过滤、洗涤后在120℃下干燥240min, 得到白色乳酸钙粉末。最终产品得率为75.6%, 产品中乳酸钙含量为88.1%, 含水量为0.8%, 产品的溶解度为5.4%。

参考文献

- 1 孙学军. 用鸡蛋壳制备食品强化剂—柠檬酸钙[J]. 食品工业科技, 1996, (3): 53~57
- 2 李桂英, 张尚恒. 化学世界[J], 1992, (11): 552
- 3 连喜军. 柠檬酸钙与补钙[J]. 中国食品用化学品, 1999, (4): 25~26
- 4 吕绍杰. 乳酸钙的功能和应用[J]. 中国食品用化学品, 1999 (2): 19~22
- 5 秦秀娟. 用蛋壳制备醋酸钙[J]. 食品工业科技, 1996, (3): 57~59
- 6 何长志主编. 食品工业手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1996年. 216~218
- 7 北京化学试剂公司编. 化学试剂. 精细化学产品目录[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 1208
- 8 中国食品工业标准汇编食品添加剂卷下[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997, 886~997

Study of the Technological Conditions of Calcium Lactate from Egg Shells

Lian Xijun

ABSTRACT The technological processing of calcium lactate from egg shells is studied. The optimal conditions are shown as following: the egg shell was reduced to ashes at 900℃ for 110 minutes, then put water (50ml) into ash contents (4g) so as to form limewash, finally, the 14ml 13mol/L lactic acid was added into the limewash and kept at 80℃, after filtration, crystallization and filtration again, the product was dried to white powder. The yield was 75.6% and the content of calcium lactate was 88.1%.

KEY WORD egg shells; calcium lactate

(上接第 41 页)

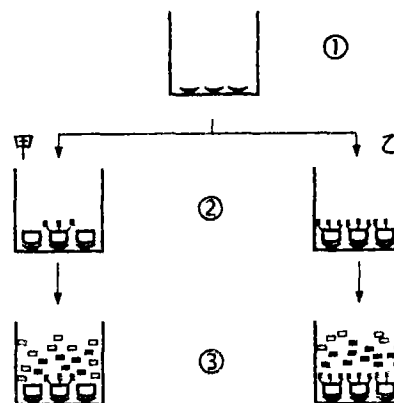
第二种抗体, 形成抗体-抗原-抗体复合物; 加酶标抗体, 加入底物呈色, 底物的降解量等于抗体量。

3 测定抗原的竞争法

其原理是, 将含有特异抗体的免疫球蛋白吸附在两份相同的载体甲和乙中, 然后在甲中加入酶标抗原和待测抗原, 乙中只加酶标抗原, 其浓度相同于甲中加入的酶标抗原的浓度, 保温洗涤后加底物呈色。待测液中未知抗原量愈多, 则酶标抗原被结合的量就愈少, 有色产物就愈少, 以此便可测定出未知抗原的量, 即等于甲与乙底物降解量的差值。

竞争法的特点是反应重复性与完成性好, 它是目前使用较广泛的测定方法。

现在国内外能提供ELISA酶联免疫吸附测定试剂盒的公司很多, 可测定的项目也在迅速扩大(仅美国一家公司用于测定违禁药物残留的试剂盒



- ① 抗体吸附在反应板上
- ② (甲) 加入酶标抗原和待测抗原
(乙) 加酶标抗原
- ③ 加底物呈色

就已多达185种)。ELISA酶联免疫吸附测定法, 作为快速筛选手段, 在我国的检测工作中将被越来越广泛地采用。