



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103951553 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410206283. 5

C07C 59/245 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 16

(71) 申请人 福州大学

地址 350301 福建省福州市福清市西环北路
36 号国家级融侨经济技术开发区福州
大学福清研究院

(72) 发明人 陈剑锋 林筱颖 陈浩 陈永协

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限
公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C07C 51/41 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种以鲍鱼壳为原料制备的苹果酸钙及其方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以鲍鱼壳为原料制备的苹果酸钙及其方法,以鲍鱼壳为原料,采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除杂质,滤液经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子后干燥成苹果酸钙。产品具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点,苹果酸钙纯度 $\geq 95.1\%$,其中钙离子含量 $\geq 16.2\%$ 、苹果酸根含量 $\geq 60.1\%$,色素色价 $E_{496}^{1\%} \leq 2.18$ 。本发明在室温、低酸浓度和短时间条件下,能高效溶出钙离子和藻类色素,经固液分离、络合沉淀等简单步骤,就能高效去除蛋白、多糖、藻类色素等杂质,可显著提高苹果酸钙的纯度、得率和品质,构思新颖、原料丰富、效率高、成本低,工艺简单、绿色环保、便于实施,有较大推广性,可为鲍壳和苹果酸资源的高值化利用找到新途径。

1. 一种以鲍鱼壳为原料制备的苹果酸钙,其特征在于:以鲍鱼壳为原料,采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除杂质,滤液经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子后加工而成。

2. 根据权利要求1所述的以鲍鱼壳为原料制备的苹果酸钙,其特征在于:苹果酸钙纯度 $\geq 95.1\%$,其中钙离子含量 $\geq 16.2\%$ 、苹果酸根含量 $\geq 60.1\%$,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}} \leq 2.18$ 。

3. 一种制备如权利要求1所述的苹果酸钙的方法,其特征在于:以鲍鱼壳为原料,采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除蛋白、多糖、酸不溶性颗粒等杂质,在非酸性条件下,滤液用含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子,沉淀物经干燥后,即得苹果酸钙产品,该产品具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述的酸是苹果酸、盐酸、硝酸、醋酸、丙酸、乳酸、氢溴酸、氢碘酸中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述的鲍鱼壳为杂色鲍、皱纹盘鲍、澳洲鲍、耳鲍、羊鲍、白鲍、美德鲍、褶鲍的鲍鱼壳中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述的鲍鱼壳为原壳、碎片、粉末中的一种或几种。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述的含苹果酸根的物质为苹果酸和苹果酸盐产品,苹果酸和苹果酸盐提取物,含苹果酸根的提取液、废水和结晶母液中的一种或几种。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述的含苹果酸根的物质中苹果酸根浓度不低于 15.0 g/L 。

9. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:溶出温度和络合温度不低于室温。

10. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述的干燥为烘干、晒干、微波干燥、气流干燥、喷雾干燥、冷冻干燥中的一种或几种。

一种以鲍鱼壳为原料制备的苹果酸钙及其方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从鲍鱼壳中制备苹果酸钙及其方法,属于贝壳资源的高值化利用及绿色化学制备领域。也涉及一种从含苹果酸根物质中回收苹果酸制备苹果酸钙的方法,属于有机酸的高值化利用及资源循环使用领域。

背景技术

[0002] 鲍鱼壳,俗称石决明,为杂色鲍、皱纹盘鲍、澳洲鲍、耳鲍、羊鲍和白鲍等鲍科动物的贝壳,是中医常用药材之一(《中国药典》2010年版)。

[0003] 鲍鱼壳的结构组成由珍珠层、棱柱层、角质层、无定型碳酸钙、藻类色素和苔藓虫、石灰虫等形成的疣状突构成,是一种重要的天然钙源。鲍鱼壳的化学组成是碳酸钙、藻类色素、有机质和微量元素,其中,碳酸钙含量约 95%,有机质含量 $\leq 3\%$,藻类色素含量 $\leq 1\%$,镁含量 $\leq 0.12\%$,锶含量 $\leq 0.15\%$ 。

[0004] 钙元素是机体新陈代谢的源泉,对人体的正常生理功能具有重要作用。据“中国居民营养与健康”调查报告显示,中国人缺钙状况仍很严重,中国居民的钙日摄入量尚不到国家推荐摄入量的 50%。

[0005] 钙营养补充剂作为一种营养强化剂,可用于多种食品的强化,包括婴幼儿配方食品、果汁、乳制品、固体饮料、运动饮料、牛乳、豆乳、保健品和谷物制品等。一般认为,一个好的钙营养补充剂应具备如下特点:不低于 10% 的钙含量,钙的吸收率好,生物利用率高,安全无毒副作用。

[0006] 钙营养补充剂的发展已经历了无机钙、有机钙、果酸络合钙和氨基酸螯合钙等四代产品。苹果酸钙作为食品钙强化剂,吸收效果比无机钙好,具有较高的生物利用率、稳定的化学性能、无毒副作用、适口性好等优点,同时还具有无机钙所没有的补充有机酸及钙元素的双重效能,可减少生物体内各元素之间的拮抗作用,是一种较好的人和动物的钙营养补充剂,可广泛用于食品、药品和动物饲料的营养强化。

[0007] 作为生物体三羧酸循环中间体的苹果酸,与柠檬酸相比,具有酸度大、热值低、味道柔和、滞留时间长等特点,已成为继柠檬酸、乳酸之后用量最大的食品酸味剂之一,并有逐渐替代柠檬酸的势头。苹果酸在自然界广泛分布于不成熟的果实浆汁中,可通过萃取制得。也可由含糖物质经发酵而制得,或马来酸经化学催化制得。

[0008] 苹果酸钙纯品为白色结晶状粉末,能溶于酸,微溶于水,不溶于乙醇,常温常压下稳定。传统的苹果酸钙制备方法是:将未成熟的苹果、葡萄、桃等的果汁煮沸,加入石灰水生成钙盐沉淀;或用石灰乳中和苹果酸溶液生成钙盐沉淀;或以蛋壳等壳类为原料,先经清洗、粉碎、煅烧制成石灰乳,然后用苹果酸溶液中和生成钙盐沉淀。但是,这些方法均需要先把钙源先煅烧制成石灰乳,生产效率低、制备成本高,过程繁琐、工艺条件和产品品质难控制、环境污染严重、能耗大,不便于实施。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种以鲍鱼壳为原料制备的苹果酸钙及其方法,以鲍鱼壳为原料,采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除杂质,滤液经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子后加工成苹果酸钙,可为鲍鱼壳等海洋贝壳资源的高值化利用和苹果酸等有机酸资源的循环使用找到一条新途径。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种苹果酸钙,是以鲍鱼壳为原料,采用一定浓度的酸溶液,在一定温度条件下溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除蛋白、多糖、酸不溶性颗粒等杂质,滤液在一定温度和非酸性条件下经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子,沉淀物经干燥后加工而成,产品具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点,苹果酸钙纯度 $\geq 95.1\%$,其中钙离子含量 $\geq 16.2\%$ 、苹果酸根含量 $\geq 60.1\%$,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}} \leq 2.18$ 。

[0011] 所述的酸是苹果酸、盐酸、硝酸、醋酸、丙酸、乳酸、氢溴酸、氢碘酸中的一种或几种。

[0012] 所述的鲍鱼壳为杂色鲍、皱纹盘鲍、澳洲鲍、耳鲍、羊鲍、白鲍、美德鲍、褶鲍的鲍鱼壳中的一种或几种,可以是原壳、碎片、粉末中的一种或几种。

[0013] 所述的含苹果酸根的物质为苹果酸和苹果酸盐产品,苹果酸和苹果酸盐提取物,含苹果酸根的提取液、废水和结晶母液中的一种或几种。

[0014] 所述的苹果酸根浓度不低于 15.0 g/L 。

[0015] 所述的溶出温度和络合温度不低于室温。

[0016] 所述的干燥为烘干、晒干、微波干燥、气流干燥、喷雾干燥、冷冻干燥中的一种或几种。

[0017] 本发明的显著优点在于:

(1) 本发明以资源丰富的鲍鱼壳废弃物为原料,采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除杂质,滤液经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子后加工而成,可为海洋贝壳资源的高值化利用和有机酸资源的循环使用找到一条新途径。

[0018] (2) 本发明在室温、低酸浓度和短时间条件下,能高效溶出钙离子和藻类色素,经固液分离、络合沉淀等简单步骤,就能高效去除蛋白、多糖、藻类色素等杂质,所得苹果酸钙具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点,纯度 $\geq 95.1\%$,其中钙离子含量 $\geq 16.2\%$ 、苹果酸根含量 $\geq 60.1\%$,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}} \leq 2.18$ 。构思新颖、原料丰富、生产效率高、制备成本低,工艺简单、绿色环保、便于实施,有较大推广意义,可为鲍鱼壳等海洋贝壳资源的高值化利用找到一种新办法。

[0019] (3) 本发明充分利用了鲍鱼壳及其化学组成的酸溶性特点,直接采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,较之已有的加工方法而言,所采用的酸对碳酸钙和藻类色素的溶解度很大,采用较低的酸浓度和温度条件,就能在较短的时间内高效提取藻类色素和钙元素,但对蛋白、多糖、酸不溶性颗粒等杂质的溶出率很低,有助于后续钙离子的络合沉淀富集与纯化,工艺简单、生产效率高,而且所采用的酸为常规大宗产品,便宜易得,有助于降低制备成本。

[0020] (4) 本发明充分利用了苹果酸钙的酸溶性、碱不溶性和水微溶性的特点,以及藻类色素和苹果酸钙在不同pH值和温度条件下的溶解性差异,控制pH值和温度,采用含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子,可显著提高苹果酸钙的纯度、得率和品质,可实现苹果酸钙与杂

质的高效分离。

具体实施方式

[0021] 一种苹果酸钙,是以鲍鱼壳为原料,采用酸溶液溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除杂质,滤液经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子后加工而成,产品具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点,苹果酸钙纯度 $\geq 95.1\%$,其中钙离子含量 $\geq 16.2\%$ 、苹果酸根含量 $\geq 60.1\%$,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}} \leq 2.18$ 。

[0022] 以鲍鱼壳为原料,采用一定浓度的酸溶液,在一定温度条件下溶出钙离子和藻类色素,固液分离去除蛋白、多糖、酸不溶性颗粒等杂质,滤液在一定温度和非酸性条件下经含苹果酸根的物质络合沉淀钙离子,沉淀物经干燥后,即得所述的苹果酸钙。

[0023] 所述的酸是苹果酸、盐酸、硝酸、醋酸、丙酸、乳酸、氢溴酸、氢碘酸中的一种或几种。

[0024] 所述的鲍鱼壳为杂色鲍、皱纹盘鲍、澳洲鲍、耳鲍、羊鲍、白鲍、美德鲍、褶鲍的鲍鱼壳中的一种或几种,可以是原壳、碎片、粉末中的一种或几种。

[0025] 所述的含苹果酸根的物质为苹果酸和苹果酸盐产品,苹果酸和苹果酸盐提取物,含苹果酸根的提取液、废水和结晶母液中的一种或几种。

[0026] 所述的苹果酸根浓度不低于 15.0 g/L 。

[0027] 所述的溶出温度和络合温度不低于室温。

[0028] 所述的干燥为烘干、晒干、微波干燥、气流干燥、喷雾干燥、冷冻干燥中的一种或几种。

[0029] 苹果酸钙和钙含量采用 EDTA 法测定(GB 1898-2007),色素色价采用分光光度法测定。

[0030] 实施例 1

市面采购的杂色鲍和皱纹盘鲍贝壳混合物不经过分拣,取 3.62 kg 于提取罐中,加入 4.0 kg 苹果酸固体,加入 60.1 升自来水,在室温条件下溶解钙离子和藻类色素,当不再有二氧化碳气泡生成时,固液分离,滤液调 pH 值为 7.8 ,络合沉淀钙离子,过滤,沉淀物经烘干后获得苹果酸钙。

[0031] 经检测,所得的苹果酸钙具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点;苹果酸钙纯度为 95.1% ,其中钙离子含量 24.2% 、苹果酸根含量 70.9% ,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}} 1.21$;该工艺苹果酸钙总得率 96.6% 、钙离子总得率 95.3% 、苹果酸根总回收率 97.9% 。所得的苹果酸钙还可进一步在非酸性条件下经水洗、 95% 乙醇洗涤纯化,烘干后可获得纯度 98.3% 的苹果酸钙白色晶体。

[0032] 实施例 2

7.46 kg 皱纹盘鲍的原壳于提取罐中,加入苹果酸浓度为 16.93% 的提取液 54.8 升,在 37°C 条件下溶解钙离子和藻类色素,当不再有二氧化碳气泡生成时,滤液调 pH 值为 7.0 ,在室温条件下络合沉淀钙离子,过滤,沉淀物经喷雾干燥后获得苹果酸钙。

[0033] 经检测,所得的苹果酸钙具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点;苹果酸钙纯度 98.1% ,其中钙离子含量 23.3% 、苹果酸根含量 74.8% ,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}} 2.18$;该工艺钙离子总得率 96.8% 、苹果酸根总回收率 97.6% 。

[0034] 实施例 3

0.41 kg 杂色鲍的碎壳于提取罐中,加入 53.2 升苹果酸浓度为 1.51% 的苹果汁加工废水,在沸水浴条件下溶解钙离子和藻类色素,当不再有二氧化碳气泡生成时,固液分离,滤液调 pH 值为 10.2,在沸水浴条件下络合沉淀钙离子,沉淀物经气流干燥后获得苹果酸钙。

[0035] 经检测,所得的苹果酸钙具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点;苹果酸钙纯度 96.5%,其中钙离子含量 16.2%、苹果酸根含量 80.3%;该工艺钙离子总得率 98.5%、苹果酸根总回收率 82.3%。

[0036] 实施例 4

2.34 kg 澳洲鲍的壳粉于提取罐中,加入 58.2 升苹果酸浓度为 2.53% 的果汁废水和结晶母液,在 85℃ 条件下,溶解钙离子和藻类色素,当不再有二氧化碳气泡生成时,固液分离,滤液调 pH 值为 7.6,在 75℃ 条件下络合沉淀钙离子,沉淀物经微波干燥后获得苹果酸钙。

[0037] 经检测,所得的苹果酸钙具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点;苹果酸钙纯度 96.1%,其中钙离子含量 36.0%、苹果酸根含量 60.1%;该工艺钙离子总得率 89.6%、苹果酸根总回收率 99.6%。

[0038] 实施例 5

市面采购的杂色鲍和皱纹盘鲍贝壳混合物不经过分拣,取 3.89 kg 于提取罐中,加入 58.1 升混合酸溶液(0.50 mol/L 苹果酸溶液和 0.6 mol/L 盐酸溶液按体积比为 1:1 混合而成),在室温条件下溶解钙离子和藻类色素,当不再有二氧化碳气泡生成时,固液分离,滤液调 pH 值为 8.2,络合沉淀钙离子,沉淀物经晒干后获得苹果酸钙。

[0039] 经检测,所得的苹果酸钙具有酸溶、醇不溶、碱微溶和水微溶的特点;苹果酸钙纯度 95.3%,其中钙离子含量 21.6%、苹果酸根含量 73.7%,色素色价 $E_{496}^{1\%}{}_{1\text{cm}}$ 1.96;该工艺钙离子总得率 94.9%、苹果酸根总回收率 98.2%。

[0040] 以上实施例旨在进一步举例描述本发明,而不是以任何方式限制本发明。凡依本发明专利申请范围所做的均等变化与修饰,或直接或间接运用在其它相关技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。