

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910151023.1

[51] Int. Cl.

C07C 229/76 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

C07C 227/18 (2006.01)

A61K 31/198 (2006.01)

A61P 3/14 (2006.01)

A23L 1/228 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 12 月 16 日

[11] 公开号 CN 101602685A

[22] 申请日 2009.6.30

[21] 申请号 200910151023.1

[71] 申请人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市宁夏路 308 号

[72] 发明人 魏玉西 王家明

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法

[57] 摘要

本发明涉及以贝壳为钙源合成谷氨酸螯合钙的新方法。主体工艺包括贝壳预处理、合成、纯化、烘干工艺步骤。先将贝壳用 0.05M 盐酸浸泡、烘干、粉碎以及水飞法处理得钙源贝壳粉，按谷氨酸和贝壳粉(碳酸钙钙含量以 95% 计)摩尔比为 2 : 1. 0 ~ 1. 2 配料，并加 30 ~ 35 倍贝壳粉重量的蒸馏水，搅拌并加热至 70 ~ 75 °C，保温螯合 1. 0 ~ 1. 5 小时，冷却，抽滤；将所得清液减压浓缩至浓膏状，加入 85 ~ 90% 乙醇，搅拌，静置过夜；抽滤，不溶物用 95% 乙醇重结晶，抽滤；将上述所得结晶于 130 °C 烘干即得谷氨酸螯合钙产品。本发明工艺简便，可高值化利用多种贝壳，产品可作为补钙剂、代盐剂和调味剂等使用。

1、以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法，包括如下步骤：

贝壳预处理：将贝壳用 0.05M 盐酸浸泡 1 小时后刷洗去除贝壳表面泥沙等吸附物，经过 100℃ 烘干、粉碎过 60 目筛，再经自来水水飞法处理即得合成谷氨酸螯合钙用钙源贝壳粉；

合成：按谷氨酸和贝壳粉（碳酸钙钙含量以 95% 计）摩尔比为 2: 1.0~1.2 配料，并加 30~35 倍贝壳粉重量的蒸馏水，搅拌并加热至 70~75℃，保温螯合 1.0~1.5 小时，使谷氨酸完全反应，冷却，抽滤去除过量贝壳粉；

纯化：将上述抽滤所得清液减压浓缩至浓膏状，加入 85~90% 乙醇，搅拌，静置过夜。抽滤，不溶物用 95% 乙醇重结晶，再抽滤；

烘干：将上述所得结晶在 130℃ 烘箱中烘干，即得谷氨酸螯合钙产品。

2、如权利要求 1 所述的以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法，其特征在于贝壳经稀酸浸泡、粉碎再经水飞法洗涤等预处理过程用于制备谷氨酸螯合钙。

3、如权利要求 1 所述的以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法，其特征在于合成过程采用蒸馏水，钙源贝壳粉过量 10~20%，70~75℃，保温螯合 1.0~1.5 小时；谷氨酸螯合钙第一次结晶采用 85~90% 乙醇，重结晶采用 95% 乙醇。

4、如权利要求 1 所述的以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法，其特征在于贝壳包括牡蛎壳、扇贝壳、蛤蜊壳等贝类加工废弃物。

以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法

技术领域：

本发明涉及一种利用贝类加工废弃物（牡蛎壳、扇贝壳等）为钙源，经过高值化、清洁化工艺步骤，实现贝类加工废弃物综合利用的以贝类加工废弃物为钙源的谷氨酸螯合钙合成方法。

背景技术：

在饮食方面钠盐摄取过高和缺钙导致的高血压、肥胖等疾病的发病率逐年增高并出现低龄化趋势，而且现代医学也已证明缺钙比高钠的危害性更大。因此，食物中钙含量的提高是解决缺钙问题的主要途径之一。

目前，广泛使用的补钙制剂多数为钙盐，如磷酸钙、碳酸钙、葡萄糖酸钙、醋酸钙、乳酸钙等。与这些钙盐比较，氨基酸螯合钙因易于吸收、毒性小而越来越受到广泛重视。氨基酸螯合钙结构特点是每两个氨基酸分子与一个钙离子通过螯合技术螯合在一起，位于五元环螯合物中心的钙元素可以通过小肠绒毛刷状缘，以氨基酸或肽的整体形式直接从肠粘膜吸收，从而免遭一些理化因子，如pH 值、脂类、纤维、草酸、氧化物、植酸、磷酸盐及霉菌毒素等的影响，因而能被有效吸收，其生物学利用率高，从而有效解决了传统钙源溶解性差、吸收率低、副作用大、产生结石等问题。

我国水产品资源丰富，占到了世界水产品总量的 36%。其中，贝类加工产生的大量废弃物（牡蛎壳、扇贝壳等）尚有待开发利用。本发明着眼于贝类加工废弃物的高值化利用，利用其丰富钙源制备高纯度谷氨酸螯合钙，不仅可作为肝胆疾病辅助用药、补钙剂，又可作为代盐剂及调味剂使用，从而使其变废为宝，同时对保护环境也有重

要意义。

发明内容：

本发明的目的在于提供一种以贝壳为钙源合成谷氨酸螯合钙的新方法。

为了实现上述目的，本发明的主体工艺包括贝壳预处理、合成、纯化、烘干工艺步骤，其中

贝壳预处理：将贝壳用 0.05M 盐酸浸泡 1 小时后刷洗去除贝壳表面泥沙等吸附物，经过 100℃ 烘干、粉碎过 60 目筛，再经自来水飞法处理即得合成谷氨酸螯合钙用钙源贝壳粉；

合成：按谷氨酸和贝壳粉（碳酸钙钙含量以 95% 计）摩尔比为 2:1.0~1.2 配料，并加 30~35 倍贝壳粉重量的蒸馏水，搅拌并加热至 70~75℃，保温螯合 1.0~1.5 小时，使谷氨酸完全反应，冷却，抽滤去除过量贝壳粉；

纯化：将上述抽滤所得清液减压浓缩至浓膏状，加入 85~90% 乙醇，搅拌，静置过夜。抽滤，不溶物用 95% 乙醇重结晶，抽滤；

烘干：将上述所得结晶在 130℃ 烘箱中烘干，即得谷氨酸螯合钙产品。

本发明与现有技术相比，其工艺过程简单，贝壳无需煅烧，合成过程无需人为调节反应液 pH，贝壳粉利用率高，所得产品质量好（白色，易溶，螯合率高达 94.5%），可高值化利用多种贝类加工废弃物的贝壳。

具体实施方式：

下面通过实例对本发明作进一步阐述：

实例 1：将牡蛎壳 120 克在 0.05M 盐酸溶液中浸泡 1 小时后刷洗去除贝壳表面泥沙等吸附物，经过 100℃ 烘干、粉碎过 60 目筛，

再经自来水水飞法处理即得合成谷氨酸螯合钙用钙源贝壳粉 100 克。

将 100 克钙源贝壳粉与 265 克谷氨酸、3 升蒸馏水混合、搅拌并加热至 72℃，保温螯合 1.0 小时，冷却，抽滤；将上述抽滤所得清液减压浓缩至浓膏状，加入 90%乙醇，搅拌，静置过夜。抽滤，将所得沉淀物用 95%乙醇重结晶，抽滤；将上述所得结晶在 130℃烘箱中烘干，即得谷氨酸螯合钙 ($C_{10}H_{16}N_2CaO_8 \cdot 2H_2O$) 产品 299 克。

实例 2：步骤与方法同实例 1，原料选取扇贝壳或蛤蜊壳，其制备谷氨酸螯合钙产品的质量与牡蛎壳原料相同。