

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A23L 1/38

A61K 35/78

A61P 43/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98101160.8

[45]授权公告日 2002 年 2 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1079015C

[22]申请日 1998.4.6 [24]颁证日 2002.2.13

[21]申请号 98101160.8

[30]优先权

[32]1997.10.27 [33]JP [31]294252/97

[73]专利权人 株式会社大阪富士甚

地址 日本国大阪市

[72]发明人 山本晃三 矢之师正义

[56]参考文献

CN1057392A 1992. 1. 1 A61K35/02

CN1071578A 1993. 5. 5 A61K35/02

JP5262655 1993.10.12 A61K35/78

审查员 王晓浒

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 钙制剂及它所使用的原料及其制造方法

[57]摘要

本发明通过以烧成芝麻种皮得到的草酸含量及植酸含量少的灰作为原料,用酸性水溶液萃取,回收钙成分(钙制剂),提供钙在体内吸收率高的钙制剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 钙制剂用原料，其是通过烧成芝麻种皮而得到的。
- 5 2. 权利要求 1 所述的钙制剂用原料，其中草酸含量是 1700mg/100g 以下。
3. 权利要求 2 所述的钙制剂用原料，其是实质上不含草酸。
- 10 4. 权利要求 1～3 所述的钙制剂用原料，其中植酸含量是 170mg/100g 以下。
5. 权利要求 4 所述的钙制剂用原料，其是实质上不含植酸。
- 15 6. 钙制剂用原料的制造方法，其特征是烧成芝麻种皮。
7. 钙制剂用原料的制造方法，其特征是在温度 300℃ 以上，烧成芝麻种皮 30 分钟以上。
- 20 8. 钙制剂用原料的制造方法，其特征是在温度 900℃ 以上，烧成芝麻种皮 30 分钟以上。
9. 钙制剂，其是含有从权利要求 1～5 中任何一项所述的钙制剂用原料回收的钙成分。
- 25 10. 权利要求 9 所述的钙制剂，其中钙含量是 5-20g/100g。
11. 钙制剂的制造方法，其特征是从权利要求 1～5 中任何一项所述的钙制剂用原料，使用酸性水溶液萃取钙成分，进行回收。
- 30 12. 从芝麻种皮提取钙的方法，其特征是从权利要求 1～5 中任何一项所述的钙制剂用原料提取钙的方法，作为萃取用液，使用酸性水溶液。
- 35 13. 权利要求 1 所述的原料，其基本上不含草酸和植酸，其中，在

900-1000℃，烧成芝麻种皮 30-60 分钟。

14. 如权利要求 6 所述的制造方法，其中，在 900-1000℃，烧成芝麻种皮 30-60 分钟。

5

15. 权利要求 9 所述钙制剂，其中钙含量为 5-20g/100g，钾含量为 20g/100g 以下；镁含量为 15g/100g 以下；磷含量为 10g/100g 以下；钠含量、硫含量、铁含量及氯含量分别为 5g/100g 以下；锰含量和锌含量分别为 20mg/100g 以下；以及铜含量为 1mg/100g 以下。

10

16. 权利要求 9 所述的钙制剂，其中钙含量为 10-20g/100g，钾含量为 3-15g/100g；镁含量为 1-10g/100g；磷含量为 0.5-5g/100g；钠含量、硫含量、铁含量及氯含量分别为 0.1-1g/100g；锰含量和锌含量分别为 1-15mg/100g；以及铜含量为 0.05-0.5mg/100g。

15

说明书

钙制剂及它所使用的原料及其制造方法

本发明涉及钙制剂及其制法以及钙制剂用原料、其制造方法及从芝麻种皮提取钙的方法。本发明的钙制剂作为食品,具体地说,作为矿物食品是有用的。

在芝麻中含有接近 2% 的草酸(草酸碱,例如也包括以金属盐存在的草酸。以下相同)存在于种皮中。食品中存在的草酸与钙结合,使钙的利用(吸收率)变差。关于草酸钙的利用,对于菠菜,已有一些研究。与草酸含量少的洋白菜的钙相比较,菠菜的钙利用率为 $1/5 \sim 1/10$ 左右。

芝麻是植酸(植碱,例如也包括以金属盐存在的植酸。以下相同)含量极高的食品。一般在谷类、豆类、果实类中,植酸含量多。一般讲,植酸与钙、镁、铁、锌等结合得比较强,使谷类、豆类、果实类的矿物利用(吸收率)变差。若最大摄取植酸时,则同时将提取的钙在吸收状态下,排泄于体外,所以造成矿物质不平衡。

近年,尽管钙的利用很流行,但未注意到芝麻种皮所含的钙,这可能是由于上述理由造成的。因此,本发明者对于从芝麻种皮中回收自由钙(不与草酸或植酸结合的钙)进行了各种尝试,可是分解草酸钙,同时进行作成活性钙的第 1 阶段和除去与矿物质结合的植酸的第 2 阶段是非常困难的。

本发明的目的在于提供钙在体内的吸收率高的钙制剂。本发明的目的在于从芝麻种皮,制造钙制剂的方法以及所用的原料。本发明的目的还在于从芝麻皮简单地回收钙的方法。

本发明者发现,若将从芝麻种皮直接回收的钙成分,作成钙制剂使用,钙在体内的吸收率低,这是由于来自芝麻种皮的草酸及植酸阻碍了钙在体内的吸收,但通过烧成芝麻种皮,可除去草酸和植酸,使用酸性水溶液进行提取,从烧成芝麻种皮得到的灰中可容易回收钙,而且,这样回收的钙容易被体内吸收,从而完成了本发明。

本发明在于提供通过烧成芝麻种皮(例如温度为 300°C (优选的是 900°C) 以上、30 分钟以上)得到的钙制剂用原料,特别是草酸含量为 $1700\text{mg}/100\text{g}$ 以下(优选的是不含草酸)和/或植酸含量为 $170\text{mg}/100\text{g}$ 以

下(优选的是不含植酸)的钙制剂用原料。

本发明涉及钙制剂的制造方法,其特征是从上述钙制剂用原料中回收含有钙成分的钙制剂(特别是钙含量为 5g/100g 到上的钙制剂),从上述钙制剂用原料,使用酸性水溶液,萃取钙成分,进行回收以及从芝麻的种皮提取钙的方法从上述钙制剂用原料萃取钙,其特征是作为萃取用液,使用酸性水溶液。

芝麻的种皮

芝麻是芝麻科的一年生草本植物的种子。芝麻,以往作为榨油用,另外,也被加工成芝麻粉、炒芝麻、炼芝麻、水磨芝麻、时令芝麻、芝麻盐等而食用。本发明中,可使用任何一种用于这些用途的芝麻种皮。芝麻的品种有黑芝麻、白芝麻、黄芝麻、金色芝麻等。本发明中,可使用所有品种的芝麻种皮。芝麻种皮,例如可使用旋转变换机、转动过滤器、比重分离机(风选机)等进行剥离、回收。

芝麻的种皮通常含有 1800mg/100g 以上的草酸及 180mg/100g 以上的植酸。若从芝麻种皮直接(例如,使用酸水溶液萃取)回收的钙成分,作为钙制剂作用,来自芝麻种皮的草酸及植酸会阻碍钙在体内的吸收。

钙制剂用原料

通过烧成芝麻种皮可得到草酸和/或植酸含量少,而钙含量高的灰分。草酸和/或植酸含量少,而钙含量高的灰作为钙制剂用原料是有用的。本发明是以烧成芝麻种皮得到的钙含量 25g/100g 以上,优选的是 30g/100g 以上,通常是 40g/100g 以下的灰作为钙制剂用原料使用的。

本发明是以通过烧成芝麻种皮得到的草酸含量为 1700mg/100g 以下、优选的是 1200mg/100g 以下、更优选的是 700mg/100g 以下、特别优选的是 400mg/100g 以下,最优选的实质上是 0 的灰作为钙制剂用原料使用。本发明是以植酸含量为 170mg/100g 以下、优选的是 120mg/100g 以下、更优选的是 70mg/100g 以下,特别优选的是 40mg/100g 以下,最优选的是 0 的灰作为钙制造用原料使用。

通过调节芝麻种皮烧成条件，可得到草酸和/或植酸含量少的灰。即烧成温度越高或烧成时间越长，得到的灰的草酸和/或植酸含量有越少的趋势。例如，通过温度为 300℃ 以上、30 分钟（优选的是 60 分钟）以上，优选的是温度为 600℃ 以上、30 分钟（优选的是 60 分钟）以上，进而，优选的在温度 800℃ 以上、30 分钟（优选的是 60 分钟）以上，特别是优选的在 900℃ 以上、30 分钟以上，通常，温度在 1200℃ 以下、120 分钟以下的条件下烧成，可得到作为钙制剂用原料的适宜的灰。

对于烧成芝麻种皮时的氛围，没有特别限制，例如，通过在空气中烧成芝麻种皮，可得到作为钙制剂用原料的适宜的灰。芝麻的种皮，例如可通过间接加热或直接燃烧等进行烧成。对于烧成装置，没有特别限制，例如，可使用烧成炉。

钙的提取方法

通过使酸性水溶液与本发明的钙制剂用原料接触，可使原料中的钙成分析出在水溶液相中。作为酸性水溶液，可使用各种酸，例如盐酸、硫酸等无机酸。乳酸、发酵乳酸、醋酸等有机酸的水溶液。作为酸性水溶液，没有特别限制，但可使用 pH 为 6 以下，优选的是 4 以下的酸性水溶液。

钙成分析出的水溶液相可通过倾析、过滤或离心分离等方法，与固相分离。可以将水溶液相，例如通过蒸发干涸，析出在水溶液相中的钙成分，作为固形成分（粉末）进行回收。从本发明的钙制剂用原料回收的钙成分，草酸及植酸含量少，作为钙制剂是有用的。对于本发明的钙制剂的剂型，没有特别限制。可根据需要使用赋型剂，例如可作成粉末、颗粒或溶解分散在食用或药理学上允许的任意溶剂中的液剂进行使用。

从本发明的钙原料回收的钙成分（钙制剂），例如钙含量为 5g/100g 以上、优选的是 10g/100g 以上、通常 20g/100g 以下、钾含量为 20g/100g 以下、优选的是 3~15g/100g 左右、镁含量为 15g/100g 以下、优选的是 1~10g/100g 左右、磷含量为 10g/100g 以下、通常为 0.5~5g/100g 左右、钠含量、硫含量、铁含量及氯含量分别为 5g/100g 以下、优选的是 0.1~1g/100g 左右，锰及锌含量分别是 20mg/100g 以下、优选的是 1~15mg/100g 左右、铜含量是 1mg/100g 以下，优选的是 0.05~0.5mg/100g 左右。

按照本发明，从芝麻种皮可得到草酸和植酸含量少、钙在体内的吸收性优良的钙制剂。按照本发明的钙制剂，可高效地摄取钙。

图 1 是表示将实施例 11 及比较例 2 ~ 4 的钙制剂给于大白鼠肠道内后，血中钙的浓度变化图。

实施例 1 ~ 10

钙制剂用原料的配制

使用烧成炉，将芝麻种皮在空气中于表 1 所示的条件（温度及时间）下烧成，得到灰（钙制剂用原料）。作为原料，是中国产的芝麻，使用粉芝麻、炒芝麻、烧芝麻等商品使用的新鲜芝麻种皮。用伯纳德钼酸吸光光度法，测定残留在得到的灰中的草酸及植酸的含量。

其结果如表 1 所示。作为比较例 1，表示烧成前的芝麻种皮的草酸及植酸的含量。从表 1 的结果表明，芝麻种皮的烧成温度越高、或烧成时间越长，得到的灰的草酸及植酸的含量越低，特别是在温度为 900 ~ 1000 °C 下，烧成 30 ~ 60 分钟，可得到不含草酸及植酸的灰。

钙制剂的配制

将得到的灰分别冷却到室温后，一边充分搅拌，一边在该灰中慢慢地添加酸性水溶液（5 ~ 20% 的盐酸水溶液、硫酸水溶液、乳酸水溶液、天然发酵乳酸水溶液或醋酸水溶液）。酸与灰进行反应，发生气体（二氧化碳气），同时，在溶液中析出灰中的钙成分。添加酸性水溶液，直到不发生气体为止。这样的反应終了后，将得到的反应生成物静置，分离成溶液相（上清液）和固相（沉淀物）后，通过倾析，取出溶液相，蒸发干涸，可得到钙制剂。

实施例 11

钙制剂的制造

使用烧成炉，将实施例 1 ~ 10 中使用的芝麻种皮 5kg 在 900 °C 下烧成 1 小时，灰化，得到 1kg 的灰。将该灰移到反应槽中，一边搅拌；一边慢慢地加入 15% 的醋酸水溶液 2.5 升，使矿物质成分在溶液相中完全析出后，过滤，回收炉液，通过加热，进行蒸发干涸，得到含在矿物质成分的固形物（钙制剂）530g。测定这样得到的固形物矿物质成分的组成。测定结果及分析方法如表 2 所示。

白鼠的肠道内给药后血中钙浓度的变化

将得到的钙制剂，作成钙含量为 2 重量%的水溶液或水悬浮液，对白鼠进行肠道内给药，测定血中钙浓度的变化。将 Wistar 系雄性白鼠（体重 214 ~ 232g）在麻醉下，将胃幽门部及回肠下部结扎，从颈静脉采血。然后，将调节 pH 为 7.2 的钙制剂的水溶液或悬浮液（Ca 含量为 2%）25ml/kg（Ca 为 500mg/kg），注入到肠道回路中。注入后，在 15 分钟后、30 分钟后及 45 分钟后，从颈静脉采血。对于各个采来的血液，分离血浆后，使用自动分析装置（日立 7070 型），测定钙浓度。对于白鼠，一组中使用 3 只。

作为测定结果，在图 1 中，用平均值 $\pm$ S.D. 表示对于给药前血中钙浓度的比例（百分率）。作为比较例，表示作为钙制剂，使用从烧成前的芝麻种皮直接回收的钙成分（比较例 2）、医药品的碳酸钙（比较例 3）及从海胆壳中回收的钙成分（比较例 4）时的测定结果。本实施例的钙制剂，与各比较例相比较，表示了在血中约 2 倍的吸收率。

【表 1】

	烧成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	烧成时间 (分钟)	残量 (mg/100g)	
			草酸	植酸
比较例 1	—	—	1800	186
实施例 1	300	30	1500	150
实施例 2	300	60	1400	130
实施例 3	500	30	800	80
实施例 4	500	60	600	63
实施例 5	700	30	200	23
实施例 6	700	60	100	5
实施例 7	900	30	0	0
实施例 8	900	60	0	0
实施例 9	1000	30	0	0
实施例 10	1000	60	0	0

【表 2】

成分	含量(mg/100g)	分析方法
钙	12.7×10^3	高锰酸钾容量法
钾	9.60×10^3	原子吸光光度法
镁	4.44×10^3	原子吸光光度法
磷	3.14×10^3	伯纳德钼酸吸光光度法
钠	0.641×10^3	原子吸光光度法
硫	0.33×10^3	硫酸钡重量法
铁	0.309×10^3	O-菲绕啉吸光光度法
氯	0.229×10^3	莫尔法
锰	7.98	原子吸光光度法
锌	7.61	原子吸光光度法
铜	0.10	原子吸光光度法

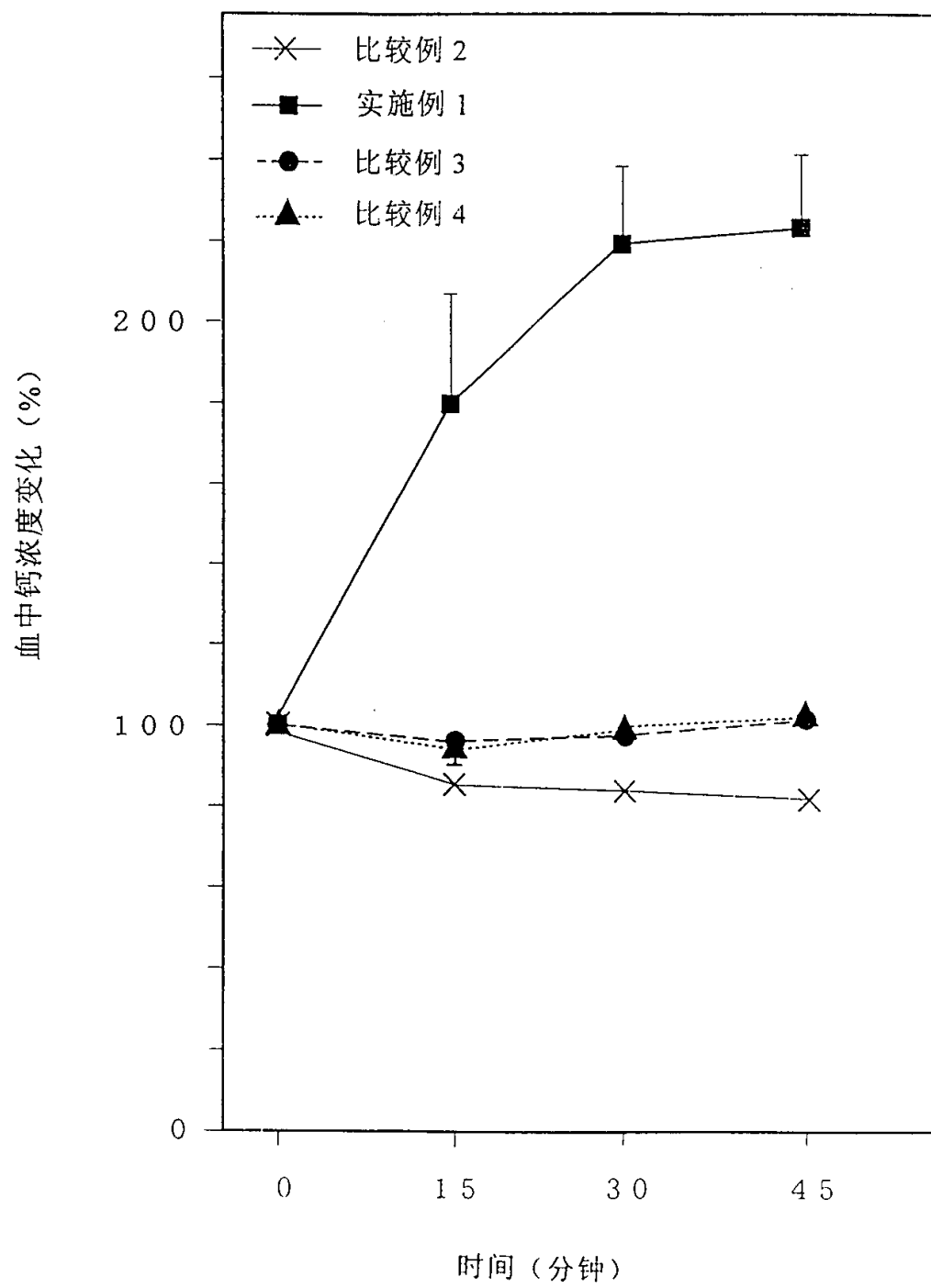


图 1