

果酸钙的研制及其在高钙乳中的应用

刘建军^{1,2} 赵祥颖¹ 刘洪玲² 田延军¹ 张家祥¹

1(山东省食品发酵工业研究设计院, 济南, 250013)

2(山东农业大学食品科学与工程学院, 泰安, 271018)

摘要 研究了投料摩尔比、投料顺序、加水量及反应温度对制备果酸钙溶解度的影响, 确定其最佳合成工艺为: 碳酸钙、柠檬酸、苹果酸的摩尔比为 8:2:5, 反应温度为 50℃, 投料顺序为将碳酸钙粉加入到柠檬酸和苹果酸的混合溶液中, 加水量为反应原料质量总和的 4 倍。用该方法合成的果酸钙在水中的溶解度为 0.94 mg/mL。另外对果酸钙在高钙乳中的应用做了简单的介绍。

关键词 果酸钙, 溶解度, 高钙乳

果酸钙(calcium citrate malate)又称为柠檬酸-苹果酸钙, 是钙、柠檬酸和苹果酸按一定比例合成的复合物, 在果酸钙中, 钙源、柠檬酸、苹果酸都是很好的可利用的食品添加剂原料^[1]。果酸钙是一种新型的钙营养强化剂, 但不同于单独的柠檬酸钙和苹果酸钙, 更不是两者简单的混合物, 它具有高溶解性、高生物学吸收利用性、减少铁吸收阻碍、良好的风味、安全无毒等特点, 与传统的补钙剂碳酸钙相比, 更适合生理性胃酸分泌不足的老年人群补钙^[2]。

目前市场上的钙营养强化剂林林总总, 但是普遍存在着溶解度低、吸收性差、甚至摄入人体后会有不良反应的问题。近年来, 欧美、日本、中国等国家对果酸钙进行了广泛深入的研究, 完成了大量的动物及临床试验, 在饮料及补钙剂中大力推广应用^[3]。中国已经有果酸钙生产和应用的报道, 但与其合成条件的研究和具体应用试验相关的报道还较少。因此, 为获得高溶解性的果酸钙, 本文对果酸钙的合成条件做了详细研究, 以期获得高溶解性果酸钙, 同时初步探讨了实验研制的高溶解性果酸钙在高钙乳中的应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

碳酸钙, 柠檬酸, DL- 苹果酸, 纯牛乳, 乳酸钙, 稳定剂, 以上原料均为食品级。

1.2 实验仪器

JY2002 电子天平, 上海精密仪器有限公司天平仪器厂; 旋转蒸发仪(+ 抽滤装置), 上海亚荣生化仪器厂; 数显恒温水浴锅(HH-6), 江苏省金坛市荣华仪

器制造有限公司; DGB/20-002 台式干燥箱, 中华人民共和国重庆试验设备厂; 振荡器, 上海悦丰仪器仪表有限公司; 胶体磨 DJM 系列; 高压均质机, 上海张堰轻工机械厂; YXQ02 型手提电热式灭菌锅, 上海新华医疗器械厂。

1.3 钙溶解度测定方法

将一定量的果酸钙加到装有 100 mL 蒸馏水的三角瓶中, 振荡溶解, 当溶液达到饱和时, 过滤, 烘干, 精确称量未被溶解的果酸钙, 两者的差值即为果酸钙的溶解度。用 EDTA^[4]滴定法测定滤液中的钙离子浓度, 即为果酸钙的钙溶解量。

1.4 果酸钙的制备方法

将碳酸钙逐渐加入到柠檬酸和苹果酸的混合溶液中, 在一定温度下完全反应后, 抽滤, 并用大量的水冲洗滤饼, 在一定温度下烘干即可。

1.5 高钙乳的试制工艺

原料乳验收→净乳→预热→配料→搅拌→均汁→灭菌→冷却→灌装

2 结果与分析

2.1 果酸钙的研制

果酸钙是由一定比例的钙盐、柠檬酸和苹果酸进行中和反应合成的复合盐, 其产物的溶解性主要受原料的摩尔比、反应温度、投料顺序以及加水量的影响。

2.1.1 投料摩尔比对果酸钙溶解度的影响

假设参与反应的钙离子、柠檬酸根、苹果酸根的物质分别为 X、Y、Z, 根据电荷平衡原理, 其反应量应满足公式 $3Y + 2Z = 2X$ 。实验在反应温度、投料顺序以及加水量不变的条件下, 根据公式 $3Y + 2Z = 2X$, 分别改变碳酸钙、柠檬酸、苹果酸的投料摩尔比。对不同的投料摩尔比合成果酸钙的溶解度以及

第一作者: 博士, 教授。

收稿日期: 2005-05-17

钙溶解量进行测定,结果见表 1。

表 1 不同投料摩尔比合成果酸钙的溶解度比较

原料摩尔比 (X : Y : Z)	溶解度 /mg·mL ⁻¹	钙溶解量 /mg·mL ⁻¹
4:2:1	0.68	0.12
5:2:2	1.13	0.20
6:2:3	1.75	0.31
7:2:4	3.50	0.62
8:2:5	9.27	1.64
9:2:6	8.31	1.47
10:2:7	6.78	1.20
11:2:8	6.39	1.3
12:2:9	4.07	0.72
13:2:10	3.62	0.64

实验结果表明,在相同的反应条件下,钙离子、柠檬酸、苹果酸不同的摩尔比合成的果酸钙的溶解度不同,其中钙离子、柠檬酸、苹果酸的摩尔比为 8:2:5 时合成的果酸钙的溶解度最高,达 9.27 mg/mL(水)。不同投料摩尔比形成了不同结构的果酸钙复合盐,从而导致了果酸钙的溶解度的不同。X-射线衍射表明,果酸钙复合盐中存在多种结构形式,且均不同于柠檬酸钙与苹果酸钙,但其确切结构还不清楚^[5]。

2.1.2 反应温度对果酸钙溶解度的影响

固定钙、柠檬酸、苹果酸的投料摩尔比、投料顺序以及加水量,对不同温度下合成的果酸钙进行溶解度测定,结果见图 1。

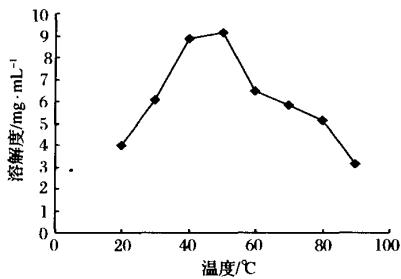


图 1 反应温度对果酸钙溶解度的影响

从图 1 可以看出,反应温度对合成的果酸钙的溶解度影响比较显著,在 50℃ 反应合成的果酸钙的溶解度最高。反应温度偏低或偏高合成的果酸钙溶解度都比较小,造成这种现象的原因值得进一步探讨。

2.1.3 投料顺序对果酸钙溶解度的影响

保持反应温度、投料摩尔比以及加水量不变的条件下,改变钙、柠檬酸、苹果酸三者的投料顺序,对合成的果酸钙的溶解度进行测定,结果见表 2。

由表 2 结果可以看出,方案 I 与方案 II 合成的果酸钙的溶解度相当,方案 III 与方案 IV 合成的果酸钙溶

表 2 不同投料顺序合成果酸钙溶解度比较 mg/mL

组别	投料顺序	溶解度	钙溶解量
I	碳酸钙加入苹果酸溶液,反应完全后再加入柠檬酸溶液	8.25	1.46
II	碳酸钙加入柠檬酸溶液,反应完全后再加入苹果酸溶液	8.31	1.47
III	柠檬酸和苹果酸配制混合溶液,再加入碳酸钙	8.93	1.58
IV	苹果酸和柠檬酸混合溶液加入到碳酸钙	8.98	1.59

解度相当,但方案 III、IV 的溶解度高于方案 I、II。也就是先将柠檬酸和苹果酸混合后再与钙盐反应,合成的果酸钙的溶解度较高。分析产生这种结果的原因可能是将苹果酸加入到柠檬酸和钙的混合物中或将柠檬酸加入到苹果酸和钙的混合溶液中时,后加入的酸不能夺取已形成的柠檬酸钙盐或苹果酸钙中的钙离子,只能与溶液中剩余的钙离子结合,最后合成的产物为柠檬酸钙、苹果酸钙以及柠檬酸-苹果酸钙的混合物,影响了其产品的溶解性。当将碳酸钙与柠檬酸和苹果酸的混合溶液反应时,钙与柠檬酸、苹果酸发生部分中和反应,在混合体系中达到了一种平衡状态,形成了包含钙、柠檬酸、苹果酸的复合盐,从而提高了其溶解性。

2.1.4 加水量对果酸钙溶解度的影响

在反应温度、投料摩尔比以及投料顺序不变的条件下,改变反应体系的加水量,对合成的果酸钙的溶解度进行测定,结果见表 3。

表 3 不同加水量合成果酸钙溶解度比较

加水量 (反应原料质量倍数)	溶解度 /mg·mL ⁻¹	钙溶解量 /mg·mL ⁻¹
1	3.55	0.63
2	4.37	0.77
4	9.41	1.66
6	9.30	1.65
8	9.31	1.65

由表 3 结果可以看出,当加水量为反应原料总量的 4 倍时,果酸钙的溶解度最大,为 9.41 mg/mL(水)。在实验过程中,水作为介质主要作用提供 3 种物质充分反应的环境,当加水量少于反应原料质量的 4 倍时,反应不能够完全进行,导致产物中碳酸钙剩余较多,影响了果酸钙的溶解度,而当加水量为 4 倍及 4 倍以上时,4 种体系能够得到充分的混合反应,从而合成的果酸钙的溶解度较大,但是考虑到生产中加水量不能够无限制的增加,所以将加水量定为反应原料总量的 4 倍。

本实验研究确定了合成高溶解度果酸钙的最佳

方案是:钙、柠檬酸、苹果酸的投料摩尔比为 8:2:5,反应温度为 50℃,投料顺序为将碳酸钙粉加入到柠檬酸与苹果酸的混合溶液中,加水量为投料原料质量总和的 4 倍,在该条件下合成的果酸钙在 100 mL 水中的溶解度最高达 940 mg 以上。

2.1.5 果酸钙与其他钙盐溶解性比较

用以上实验确定的最佳果酸钙合成条件制备的果酸钙,与其他钙盐的溶解度进行比较,结果见表 4。

表 4 果酸钙与其他钙盐溶解度比较

钙 盐	钙含量/%	溶解度 /mg·mL ⁻¹	钙溶解量 /mg·mL ⁻¹
果酸钙	21.74	9.56	1.73
柠檬酸钙(4H ₂ O)	21.03	1.80	0.13
苹果酸钙	21.98	0.79	0.14
碳酸钙	40	0.06	0.02

由表 4 可以看出,果酸钙与其他几种常用的钙添加剂比较,钙含量适中,钙溶解量分别为柠檬酸钙、苹果酸钙和碳酸钙钙溶解量的 13.31、12.36 和 86.5 倍。

2.2 果酸钙高钙乳的试制

用本文实验合成的果酸钙(Ⅰ)和市售乳酸钙(Ⅱ)分别为钙源试制高钙乳,对其热稳定性进行考查,结果见表 5。

表 5 两种钙源高钙奶的热处理情况对比¹⁾

钙添加量 /mg·mL ⁻¹	钙盐	热处理条件					
		60℃ 30min	65℃ 30min	70℃ 10min	75℃ 10min	80℃ 5min	85℃ 5min
0.40	Ⅰ	-	-	-	-	-	-
	Ⅱ	-	-	+-	+-	++	++
0.60	Ⅰ	-	-	-	-	-	-
	Ⅱ	-	+-	+	++	++	++
0.80	Ⅰ	-	-	+-	+-	+-	+-
	Ⅱ	+-	+	++	++	++	++
1.00	Ⅰ	-	+-	+-	+	+	+
	Ⅱ	+-	+	++	++	++	++
1.20	Ⅰ	-	+-	+	+	+	++
	Ⅱ	+-	++	++	++	++	++
1.40	Ⅰ	+-	+-	+	++	++	++
	Ⅱ	+	++	++	++	++	++
1.60	Ⅰ	+-	+	++			
	Ⅱ	++	++	++			
1.80	Ⅰ	+-	+	++			
	Ⅱ	++	++	++			
2.00	Ⅰ	+-	++	++			
	Ⅱ	++	++	++			

1)“-”表示无沉淀现象;“+-”表示有少量絮状物;“+”表示絮状沉淀明显;“++”表示有块状沉淀物

实验结果显示,以乳酸钙为钙源的高钙乳,当钙离子添加量为 0.40 mg/mL 时,在 70℃ 下处理 10

min 就会有絮状物产生,在 80℃ 下处理 5 min 出现凝固,而以果酸钙为钙源的高钙乳,钙离子添加量为 0.60 mg/mL 时,在 85℃ 下处理 5 min 仍然非常稳定。以果酸钙为钙源,钙添加量为 1.20 mg/mL 时,在 60℃ 下处理 30 min,无任何沉淀产生,但以乳酸钙为钙源时,钙离子添加量为 1.00 mg/mL 时就会出现絮凝现象。以上现象说明以果酸钙为钙源的高钙乳热稳定性优于乳酸钙。

因为钙离子容易引起牛乳中的蛋白质沉淀,所以高钙乳的配制中都要添加一定量的稳定剂,添加量一般为 0.1%~0.3%。实验发现,在不添加稳定剂的情况下,如果钙添加量为 1.20 mg/mL,添加果酸钙的高钙乳产生的沉淀量要明显少于乳酸钙。在添加 0.1% 的稳定剂的情况下,如果钙添加量为 1.20 mg/mL,以果酸钙为钙源的高钙乳稳定性好,没有沉淀生成,而以乳酸钙为钙源的高钙乳中沉淀明显。因此,以果酸钙作为高钙乳钙源的效果要明显优于乳酸钙,在不影响高钙乳品质、口味的情况下,果酸钙钙离子添加量可达到 1.20 mg/mL。

3 结 论

(1)本实验对制备高溶解度果酸钙的投料摩尔比、投料顺序、加水量及反应温度进行了研究,并确定其最佳合成工艺为:碳酸钙、柠檬酸、苹果酸的投料摩尔比为 8:2:5,反应温度为 50℃,投料顺序为将碳酸钙粉加入到柠檬酸和苹果酸的混合溶液中,加水量为反应原料质量总和的 4 倍。利用确定的果酸钙合成工艺,合成的果酸钙在 100 mL 水中的溶解度可达 940 mg 以上,钙含量为 21.74%,与其他常用的钙营养添加剂比较溶解度高,钙含量适中。

(2)用本文试制的果酸钙和市售乳酸钙分别作为钙源配制高钙乳,结果表明,以果酸钙为钙源的高钙乳热稳定比以乳酸钙为钙源高,钙离子添加量可达到 1.20 mg/mL,大大高于乳酸钙的 0.80 mg/mL。

(3)果酸钙是一种有机酸复合钙盐,溶解度高,吸收利用率高,不阻碍人体对铁的吸收,风味良好,安全无毒,有关果酸钙的高吸收性已被动物实验和临床实验证实^[3],因此果酸钙是一种新型、优质、值得大力推广的钙营养添加剂。

参 考 文 献

1 程 伶. 高吸收性钙材料——CCM[J]. 四川食品工业科技,1996(3):49~50

- 2 Dawson-Hughes B, Dalhl G E, Krall E A, et al. A controlled trial for the effect of calcium supplementation on bone density in post menopausal women[J]. N Engl J Med. 1990. 323:818
- 3 易维学. 我国应推广钙生产强化饮料[J]. 观点与角度, 1997(4):49
- 4 GBISO6059—1984. 水质-钙镁含量的测定-EDTA 滴定法[S]
- 5 Fox M, Heckert M, David C. Calcium Citrate Malate Composition. US Pat, 5186965. 1993-02-16

The Study and the Application on High Milk of Calcium Citrate Malate

Liu Jianjun^{1,2} Zhao Xiangying¹ Liu Hongling²

Tian yanjun¹ Zhang jiaxiang¹

1(Shandong Food Ferment Industry Research and Design Institute, Jinan 250013, China)

2(Department of Food Science and Engineering Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

ABSTRACT The optimum reaction conditions were studied, such as ratio of calcium carbonate, citric acid and malice acid, the reaction temperature and water amount. The results showed that the reaction ratio of calcium carbonate, citric acid and malice acid should be 8:2:5, the reaction temperature 50℃, the calcium carbonate should be added into the solution of citric acid and malice acid, the water amount was four times of the sum of raw materials. The solubility of the calcium in water can be up to 0.94 mg/mL. The application of citrate-malate calcium on high milk was also introduced.

Key words calcium citrate-malate, solubility, high milk of calcium

2006 中国国际食品交易博览会将在成都举行

2006 中国国际食品交易博览会(简称“食博会”)由中国国际贸易促进委员会、中国国际商会、中国食品工业协会、中国酿酒工业协会和四川省人民政府联合主办,是集商品展示、经贸交流、商务研讨于一体的大型国际盛会,将于 2006 年 9 月 25~28 日在四川成都市国际会议展览中心隆重举办。

本届食博会预计展示面积 18 000m²,展位数 700 个。重点安排“果蔬农产品、饮料酒水、罐头、糖果甜食、休闲食品、食品肉类加工和包装机械、添加剂配料、烘培技术”四大展区。参展企业档次更高,展品更加丰富,有中国名牌和省名牌产品等大中型食品企业,也有令国际采购商感兴趣的富有地方特色的农副产品,更有让人垂涎欲滴的优质台湾农产品和富有东南亚风情的各色食品。届时将有来自美、英、法、意、葡、俄、日、韩等 10 余个国家和来自国内的川、黔、鲁、湘、豫、晋、皖等 500 余家著名企业参展参会。菲律宾、印尼、泰国、马来西亚、新加坡、日本、韩国、法国、澳大利亚、新西兰、台湾、香港等国家和地区的食品相关协会、公会、商会、领事馆等已表示组团参展参会,使本届食博会更具国际影响力。大会组委会还将继续通过主办单位、支持单位、国外商协会更为广泛邀请国内外的采购商、经销商、贸易公司及投资商赴会参观、洽谈、采购。

展会将以经销商大会的形式,突出贸易洽谈为重点,通过多种渠道广泛邀请欧美、东南亚及香港、澳门、台湾等国家和地区的采购商团,国内 30 个省市(区)的经销商和中外知名食品和饮料、酒类进口商、出口商、分销商、批发商、生产商、酒店、餐厅、咖啡厅、酒吧、俱乐部、渡假村、食品加工及包装企业、政府机构及贸易协会、糕点生产厂商及沃尔玛、家乐福、伊藤、好又多、华联、红旗、互惠等知名超市相关负责人到会采购洽谈,同时还将依据参展企业提供的合作方式、合作意向,采取“多对一”商业配对的形式进行贸易洽谈。

组委会联系处 电话:028—66261003 传真:028—66143938 E-mail: zhuyongbing22@163.com 联系人:朱勇兵 13518196519