

闫宗兰,郑红霞,潘虹,等. 利用鸡蛋壳合成甘氨酸螯合钙及其螯合率的分析[J]. 江苏农业科学,2020,48(15):246-249.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.15.045

利用鸡蛋壳合成甘氨酸螯合钙及其螯合率的分析

闫宗兰,郑红霞,潘虹,刘萍,王湛,吕丽娟

(天津农学院基础科学学院基础化学教研室,天津 300384)

摘要:以厨余垃圾鸡蛋壳为原料,将其进行一定预处理后,在不同温度下焙烧并磨成鸡蛋壳细粉。将鸡蛋壳粉与甘氨酸按质量比1:2混合后在70℃下反应90 min,再于室温下静置24 h后得到针状晶体,然后用红外光谱对产物进行表征,经分析可知,反应产物为甘氨酸螯合钙。用X-4数字显示显微熔点测定仪对800℃焙烧的鸡蛋壳有膜样品、无膜样品与甘氨酸螯合后得到的产品进行熔点测定;对未焙烧的有膜样品和无膜样品于200、400、600、800℃焙烧,样品反应前后的溶液进行滴定分析,经计算得到反应的螯合率。结果表明,随着焙烧温度的升高,反应溶液中游离钙含量明显升高,经计算得到的螯合率也比200、400℃焙烧样品高。

关键词:厨余垃圾;鸡蛋壳;螯合率;甘氨酸螯合钙;游离钙含量

中图分类号:TS253.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)15-0246-04

“垃圾是放错了地方的资源”,垃圾中的大部分物质可被回收利用。由于厨余垃圾鸡蛋壳的形成需要经过土壤-植物-动物的生态食物链过程,因此鸡蛋壳中富集的钙更易被机体吸收,而且在鸡蛋壳原料及蛋壳钙成品中,重金属含量远低于海洋生物来源(如牡蛎壳)和矿物来源(如方解石)的碳酸钙制剂,因此蛋壳钙产品更加安全可靠。近几年来,由废弃鸡蛋壳合成的各种补钙剂成为研究的重点^[1-8],如谷氨酸螯合钙、乳酸钙、苹果酸钙、醋酸钙、葡萄糖酸钙等。本研究以鸡蛋壳为原料,将其与甘氨酸一起合成甘氨酸螯合钙,并分析该反应前后的螯合率。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

主要材料与试剂:鸡蛋壳(由天津农学院食堂提供)、甘氨酸、蒸馏水、盐酸1(2 mol/L)、盐酸2(盐酸与水的体积比为1:9)、盐酸3(盐酸与水的体积比为1:1)、乙二胺四乙酸(EDTA)标准溶液(0.004 918 mol/L)、氢氧化钠(市售,含量为

10%)、铬黑T指示剂、钙羧酸指示剂。

1.2 主要试验仪器

本试验所用主要仪器及相应厂家信息见表1。

1.3 鸡蛋壳的预处理

首先,将收集好的鸡蛋壳洗净,分出一部分去掉内膜,于80℃干燥120 min,然后用多功能粉碎机将其粉碎,过筛得到大小相等、颗粒均匀的鸡蛋壳细粉。最后,将一定量的带膜鸡蛋壳粉、不带膜鸡蛋壳粉分成4份,分别于200、400、600、800℃焙烧180 min,并储存于干燥器中备用。

1.4 甘氨酸螯合钙的制备方法及螯合率分析

称取一定质量的鸡蛋壳样品放入50 mL烧杯中,加入10 mL 2 mol/L盐酸酸化。当不再产生气泡后,加入10 mL蒸馏水,在50℃水浴锅中加热水解30 min,过滤,用EDTA滴定法测定酸水解液中的可溶性钙含量。然后,称取质量为鸡蛋壳细粉质量2倍的甘氨酸,逐步加到酸水解液中,等甘氨酸完全溶解后,放入60℃水浴锅中螯合90 min,取出置于室温,加入20 mL无水乙醇沉淀,在3 000 r/min下离心15 min,得到甘氨酸螯合钙针状晶体。测定离心后上清液中的游离钙含量,根据测得的反应前、反应后体系中的游离钙含量,计算甘氨酸螯合钙的螯合率。

2 结果与分析

2.1 800℃焙烧后鸡蛋壳与甘氨酸螯合后产物的红外谱图分析

从图1可以看出,有膜和无膜对红外峰位置的

收稿日期:2019-10-07

基金项目:2019年天津市社科界千名学者服务基层活动大调研应用(合作)项目(编号:1903093);国家自然科学基金青年基金(编号:51703164);天津农学院教育教学改革项目(编号:2018-B-28)。
作者简介:闫宗兰(1978—),女,山东诸城人,硕士研究生,实验师,主要从事实验化学和环境催化方面的研究。E-mail:251494227@qq.com。

表1 主要试验仪器

仪器	生产厂家
FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪	天津港东科技发展股份有限公司
JW-3021HR 高速冷冻离心机	安徽嘉文仪器装备有限公司
HGG-766-2 远红外快速干燥箱	天津市天宇实验仪器有限公司
SY250 型多功能粉碎机	佛山市德玛仕网络科技有限公司
FA1204B 型电子天平	上海精密科学仪器有限公司
X-4 数字显示显微熔点测定仪	上海光学仪器厂
马弗炉(焙烧温度范围为 30 ~ 1 200 °C)	德国纳博热有限公司

影响不大。甘氨酸与钙配位后,主要的吸收峰发生了明显的位移,相对强度也发生了一定的变化。甘氨酸在 $2\ 500 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右有 1 个强而宽的吸收峰,并且在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近有强峰,表明甘氨酸中含有 $-\text{COOH}$ 基团,而甘氨酸螯合钙的红外谱图中没有这种信号,说明产物中没有游离甘氨酸。 $2\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右处的 NH_3^+ 吸收峰在形成配合物后消失不见,这说明产生了螯合物。甘氨酸配体在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 左右 N—H 键的吸收峰在配位后发生了

后移,说明 N 原子参与了配位。与此同时,甘氨酸中羧酸根在 $1\ 300、1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 左右处的对称与反对称伸缩振动峰在形成螯合钙后发生了位移,说明甘氨酸中羧酸根离子中的氧原子与钙离子发生了络合。在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰没有变宽,说明生成物中没有水分子,这与李籽萱等通过超声法合成甘氨酸螯合钙的情况^[9]基本一致。因此结合以上分析可知,反应产物为甘氨酸螯合钙。

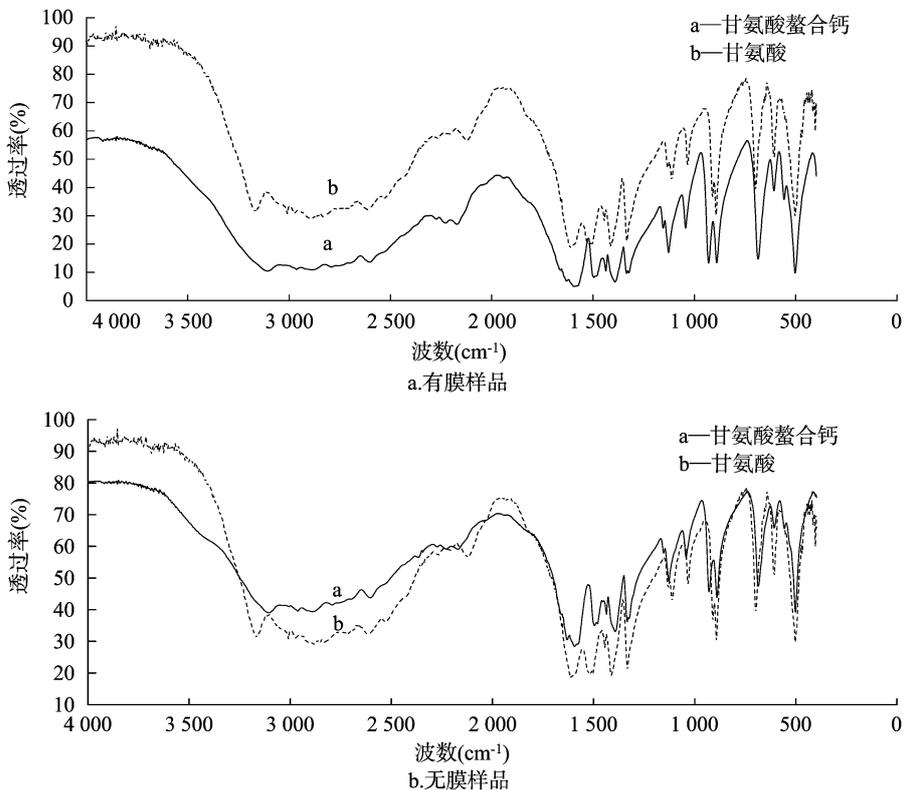


图1 鸡蛋壳经 800 °C 焙烧后与甘氨酸螯合产品的红外光谱

2.2 鸡蛋壳与甘氨酸螯合产物的熔点测定分析

采用 X-4 数字显示显微熔点测定仪对 800 °C 焙烧后的鸡蛋壳有膜样品、无膜样品与甘氨酸螯合后得到的产品进行熔点测定,每个样品平行测定 3 次。由表 2 可见,于 800 °C 焙烧后,有膜样品与甘氨

酸螯合后产物的熔点为 $178.3 \sim 223.3\ ^\circ\text{C}$ 。从表 3 可得,于 800 °C 焙烧后,无膜样品与甘氨酸螯合后产物的熔点为 $177.3 \sim 222.7\ ^\circ\text{C}$ 。2 种产物的熔点基本一致,但是熔程都比较长。可能是由于产物本身有杂质,在加热过程中化学键可能发生断裂而生成

表2 800℃焙烧后有膜样品与甘氨酸螯合后产物的熔点/℃

重复	T ₁	T ₂	熔程
1	178	224	178~224
2	179	223	179~223
3	178	223	178~223
平均值	178.3	223.3	178.3~223.3

表3 800℃焙烧后无膜样品与甘氨酸螯合后产物的熔点/℃

重复	T ₁	T ₂	熔程
1	177	223	177~223
2	178	222	178~222
3	177	223	177~223
平均值	177.3	222.7	177.3~222.7

了混合物,具体原因尚需结合其他表征手段进行验证。

2.3 反应过程中游离钙含量及螯合率的计算

2.3.1 未焙烧有膜样品和无膜样品在反应过程中

表4 未焙烧有膜样品反应前后的游离钙含量及螯合率

组别	<i>m</i> _{鸡蛋壳} (g)	<i>V</i> _{EDTA(反应前)} (mL)	<i>V</i> _{EDTA(反应后)} (mL)	<i>X</i> ₁ (mg/g)	<i>X</i> ₂ (mg/g)	螯合率 (%)
1	0.5018	15.98	11.85	313.9	93.1	70.34
2	0.5024	16.18	11.71	317.4	91.9	71.04
3	0.5021	16.05	11.78	315.0	92.5	70.63

注:*m*_{鸡蛋壳}表示所用鸡蛋壳质量;*V*_{EDTA(反应前)}表示反应前的EDTA体积;*V*_{EDTA(反应后)}表示反应后的EDTA体积;*X*₁表示样品反应前的平均游离钙含量;*X*₂表示样品反应后的平均游离钙含量。下表同。

表5 未焙烧无膜样品反应前后的游离钙含量及螯合率

组别	<i>m</i> _{鸡蛋壳} (g)	<i>V</i> _{EDTA(反应前)} (mL)	<i>V</i> _{EDTA(反应后)} (mL)	<i>X</i> ₁ (mg/g)	<i>X</i> ₂ (mg/g)	螯合率 (%)
1	0.5020	16.80	11.61	329.8	91.2	72.35
2	0.5022	16.85	11.65	330.7	91.4	72.36
3	0.5023	16.88	11.65	331.2	91.4	72.40

2.3.2 不同温度焙烧的样品在反应过程中游离钙的含量及螯合率分析 由表6可知,经过200℃焙烧,鸡蛋壳样品在反应前的平均游离钙含量为

游离钙含量及螯合率的分析 由表4可知,未焙烧有膜样品反应前平均游离钙含量为315.4 mg/g,反应后平均游离钙含量为92.5 mg/g,平均螯合率为70.67%。由表5可知,未焙烧无膜样品反应前平均游离钙含量为330.6 mg/g,反应后平均游离钙含量为91.3 mg/g,平均螯合率为72.4%。反应后体系中的游离钙含量与反应前相比较明显减少,是因为溶液中钙离子参加反应生成了甘氨酸螯合钙。对比表4、表5可以看出,无膜鸡蛋壳粉反应体系中的可溶性钙含量高于有膜鸡蛋壳粉,螯合率也比有膜鸡蛋壳的反应体系稍高。结果表明,鸡蛋壳膜主要由有机物组成,因此在相同质量的鸡蛋壳粉中,无膜鸡蛋壳的钙含量较高,所以鸡蛋壳与盐酸反应后形成的可溶性钙的酸水解液中钙含量增加,而反应后溶液中的游离钙含量相差不大,说明反应达到了一定的平衡状态。

322.0 mg/g,反应后的平均游离钙含量为86.9 mg/g,平均螯合率为73.02%。

表6 200℃焙烧后鸡蛋壳样品反应前后的游离钙含量及螯合率

组别	<i>m</i> _{鸡蛋壳} (g)	<i>V</i> _{EDTA(反应前)} (mL)	<i>V</i> _{EDTA(反应后)} (mL)	<i>X</i> ₁ (mg/g)	<i>X</i> ₂ (mg/g)	螯合率 (%)
1	0.5026	16.45	11.12	322.6	87.2	72.97
2	0.5024	16.41	11.09	321.9	87.0	72.97
3	0.5021	16.38	11.00	321.5	86.4	73.13

由表7可得,经过400℃焙烧,鸡蛋壳样品在反应前的平均游离钙含量为328.0 mg/g,反应后的平均游离钙含量为88.2 mg/g,平均螯合率为

73.12%。

由表8可得,经过600℃焙烧,鸡蛋壳样品反应前的平均游离钙含量为345.9 mg/g,反应后的平均

游离钙含量为 93.2 mg/g, 平均螯合率为 73.06%。

由表 9 可得, 经过 800 °C 焙烧, 鸡蛋壳样品反应前的平均游离钙含量为 372.3 mg/g, 反应后的平均游离钙含量为 98.1 mg/g, 平均螯合率为 73.65%。

由表 6 至表 9 可得, 200、400 °C 焙烧样品反应前后的游离钙含量和螯合率相差不大, 但是反应后游离钙含量比没有焙烧过的样品降低, 这可能是因

为焙烧温度较低时, 没有使蛋壳中的碳酸钙完全分解, 反而造成部分烧结现象, 因此难以完全溶解。之后随着温度的升高, 反应前溶液中的游离钙含量明显升高, 螯合率也略有升高, 这是因为当焙烧温度高于 600 °C 时, 鸡蛋壳中的碳酸化合物完全分解成为氧化物, 颗粒较细, 易于溶解和反应。

表 7 400 °C 焙烧后鸡蛋壳样品反应前后的游离钙含量及螯合率

组别	$m_{\text{鸡蛋壳}}$ (g)	V_{EDTA} (反应前) (mL)	V_{EDTA} (反应后) (mL)	X_1 (mg/g)	X_2 (mg/g)	螯合率 (%)
1	0.502 5	16.75	11.25	328.5	88.3	73.12
2	0.502 2	16.70	11.24	327.7	88.2	73.09
3	0.502 3	16.71	11.21	327.9	88.0	73.16

表 8 600 °C 焙烧后鸡蛋壳样品反应前后的游离钙含量及螯合率

组别	$m_{\text{鸡蛋壳}}$ (g)	V_{EDTA} (反应前) (mL)	V_{EDTA} (反应后) (mL)	X_1 (mg/g)	X_2 (mg/g)	螯合率 (%)
1	0.501 6	17.58	11.85	345.4	93.1	73.04
2	0.502 3	17.65	11.89	346.3	93.3	73.06
3	0.502 0	17.62	11.85	345.9	93.1	73.08

表 9 800 °C 焙烧后鸡蛋壳样品反应前后的游离钙含量及螯合率

组别	$m_{\text{鸡蛋壳}}$ (g)	V_{EDTA} (反应前) (mL)	V_{EDTA} (反应后) (mL)	X_1 (mg/g)	X_2 (mg/g)	螯合率 (%)
1	0.502 5	19.02	12.55	373.0	98.5	73.59
2	0.502 2	19.00	12.52	372.9	98.3	73.64
3	0.502 0	18.96	12.42	371.1	97.5	73.73

3 讨论

由本研究结果可知, 当鸡蛋壳粉与甘氨酸质量比为 1 : 2、在 70 °C 反应 90 min、室温下静置 24 h 后得到针状晶体, 用红外光谱对产物进行表征, 经分析可知, 反应产物为甘氨酸螯合钙。采用 X-4 数字显示显微熔点测定仪对 800 °C 焙烧后的鸡蛋壳有膜样品和无膜样品与甘氨酸螯合后得到的产品进行熔点测定。结果表明, 产物熔程较长, 具体的原因尚需结合其他表征手段进行验证。经滴定分析可知, 600、800 °C 反应前后的游离钙含量明显升高, 螯合率也比 200、400 °C 的焙烧样品略高。

参考文献:

[1] 全沁果, 杨明, 王森, 等. 鸡蛋壳制备乳酸钙的工艺优化

[J]. 中国食品添加剂, 2016(12): 143-150.

[2] 胡荣, 郭守立, 马宇熙, 等. 鸡蛋壳超微粉体性质及其对谷氨酸螯合钙制备的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 251-257.

[3] 李伟, 熊健, 洛桑, 等. 藏鸡蛋壳制备苹果酸钙的工艺探究[J]. 轻工科技, 2017(6): 8-9.

[4] 梁春娜, 张珍, 张丽, 等. 超声波法从鸡蛋壳中制备醋酸钙工艺研究[J]. 甘肃农业大学报, 2010, 45(5): 124-128.

[5] 李孟艳, 杨孟孟, 王永, 等. 鸡蛋壳制备葡萄糖酸钙的工艺研究[J]. 化工时刊, 2016, 30(8): 9-12.

[6] 盛淑玲, 姜罡丞, 高丽. 鸡蛋壳制备丙酮酸钙[J]. 许昌学院学报, 2004, 23(2): 109-112.

[7] 洪坤. 鸡蛋壳制备高水溶性果汁钙的研究[J]. 粮油食品科技, 2008, 16(2): 53-54.

[8] 颜静雯, 徐晓钟, 阳科. 鸡蛋壳制备丙酸钙的方法分析与研究[J]. 研究与开发, 2018, 44(4): 138-141.

[9] 李籽萱, 张美善. 甘氨酸螯合钙的超声化学法合成[J]. 中国食品添加剂, 2017(1): 152-155.