

# 食品防腐剂丙酸钙合成新工艺及 拓宽其应用价值的研究\*

王岁楼 张平之

王平诸

(郑州轻工业学院 450002) (郑州粮食学院 450053)

**摘 要** 提出了以氧化钙为钙剂与丙酸直接合成食品防腐剂丙酸钙的新方法,并从动力学角度出发成功地研究了该方法的最佳合成工艺条件,重点确定了丙酸过量系数和各反应物的最适浓度。同时,为了拓宽其应用范围,对丙酸钙用做钙质强化剂的生物利用度和药物动力学也作了初步研究。

**关键词** 丙酸钙;合成工艺;食品防腐剂;食品强化剂

**中图分类号** TQ047

## 1 前言

我国现时防腐剂的品种不多,产量最大的是苯甲酸及其钠盐,而这二个品种目前世界上有些国家和地区已禁用,据悉我国出口港澳地区的水果糖就因含有苯甲酸钠,不符合当地卫生规定而造成退货。

丙酸及其盐类(钙盐、钠盐等)是世界上公认的一种经济实惠、安全有效的防腐剂,可广泛用于食品饮料、谷物和饲料乃至香烟的防霉保鲜中,日本、美国、欧共体等早已普遍使用丙酸及其盐取代了毒副作用较大的苯甲酸钠和成本较高的山梨酸钾在食品饲料中的添加位置<sup>[1,2]</sup>。我国过去不生产丙酸,因而丙酸盐长期得不到生产和应用。目前丙酸已经国产化<sup>[3]</sup>,丙酸钙作为防腐剂也已制订了国家标准,但由于苯甲酸钠尚未禁用,加之受认识水平和应用研究广度的限制,目前还较少有单位研制和生产<sup>[4,5]</sup>。我们以期通过本项目的研究,填补内地和我省在食品添加剂研制与生产方面的一个空白,也希望能推动该产品的应用研究和普及使用。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂与仪器

\* 1995年河南省科技攻关计划项目子课题(编号:951070301)

收稿日期:1995-11-12

丙酸:化学纯,上海试剂公司;  
氧化钙:含量 98%,新密市亚太化工厂;  
仪器:电炉、烧杯、干燥箱等。

## 2.2 主要步骤及方法

### 2.2.1 中和制备丙酸钙

将生石灰 CaO 加入一定量水,制成石灰乳,然后,在不断搅拌下,缓慢将丙酸溶液加入,继续搅拌至溶液澄清得丙酸钙溶液。

### 2.2.2 浓缩干燥

丙酸钙溶液冷却后过滤,除去不溶物,滤液移入蒸发皿中,加热蒸发浓缩得白色粉末状丙酸钙。在干燥箱中于 120~140℃烘干脱水,得白色粉状无水丙酸钙产品。

### 2.3 生物利用度试验 由医学院药理室进行

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成方法和原料的选择

丙酸钙的制备主要有二种方法:一种是 CaCO<sub>3</sub> 与丙酸直接作用制备丙酸钙(国标法);另一种是用 Ca(OH)<sub>2</sub> 与丙酸中和制备丙酸钙<sup>[5]</sup>。对两种方法对比实验发现,中和法反应效率高,且产品无色、无味、纯度高、质量好。本研究采用中和法,但以生石灰 CaO 为原料,且以水为介质,先把 CaO 制成石灰乳,再加入丙酸溶液进行中和反应,以增大异相间的接触面,并配合温度控制等措施<sup>[6]</sup>,大大提高了反应效率,残留物更少,产率和质量更高。表 1 是几种制备方法的对比结果。

表 1 不同钙剂合成丙酸钙的情况

原料配方	反应时间(min)	产率(%)	副产物
碳酸钙+丙酸	90~120	70	碳酸盐
氢氧化钙+丙酸	60~90	85	氢氧化物
(氧化钙+水)+(丙酸+水)	<10	93	无

当两种反应物分处不同相时,彼此反应速度很慢,通过加入少量第 3 种物质,可以使反应速度加快,这种物质称为相转移催化剂<sup>[7]</sup>。本试验中 H<sub>2</sub>O 的作用可能就相当于相转移催化剂,它使得两相直接接触反应转移到两相界面进行,即 H<sub>2</sub>O 起着介质的作用。从溶剂对反应速度的影响来看,H<sub>2</sub>O 的加入不仅改善了反应物料的传质和传热,而且许多 H<sub>2</sub>O 分子还能与反应物的微粒相互作用,围绕这些微粒形成 H<sub>2</sub>O 膜,从而改变了微粒的自由能和电子结构,对反应速度产生了影响。

### 3.2 丙酸过量摩尔数及浓度对产率的影响

为了使中和反应完全,产品中不含残留物,提高丙酸钙的产率,必须使丙酸过量<sup>[8]</sup>。另外,丙酸浓度不同,直接影响中和反应速度及浓缩时间。

#### 3.2.1 丙酸过量摩尔数的选择

称取 10gCaO 粉末(0.178mol)与不同摩尔数的丙酸进行反应(理论上 CaO 与丙酸摩尔数之比为 1:2)。从表 2 的反应结果(丙酸钙烘干后重量和产品的颜色及气味)可以看出,丙

酸过量约 0.05mol 时最好。

表 2 丙酸过量摩尔数对反应的影响

试验号	丙酸摩尔数	丙酸过量摩尔数	产品干重(g)	产品外观
1	0.356	0.00	28.4	白色无味粉末
2	0.376	0.02	28.8	白色无味粉末
3	0.396	0.04	29.8	白色无味粉末
4	0.406	0.05	30.2	白色无味粉末
5	0.416	0.06	29.6	白色微有酸味粉末
6	0.426	0.07	29.9	白色微有酸味粉末

3.2 丙酸浓度的选择

将一定量的 CaO 溶于一定量的 H<sub>2</sub>O 中,控制丙酸过量 0.05mol,使用不同浓度的丙酸溶液进行几组平行实验,观察石灰乳加入丙酸后的反应速度和产品干重。由实验数据(从略)可知,当控制丙酸过量在 0.05mol 时丙酸浓度以 12~13mol/l 最好,此时中和反应快速完成(反应液立即澄清),并有利于提高丙酸钙的产率,缩短浓缩时间,从而减短整个制备的周期。

3.3 石灰乳溶液浓度对丙酸钙产率的影响

由于丙酸钙在水中有一定的溶解度,当反应体系中水量较少时,反应不易进行完全且产品中含少量残渣,不利于提高产率和纯度;相反如体系中含水量太高则相应要加长浓缩时间。为此,我们对反应中使用最佳石灰水溶液的浓度进行了选择。

10 克 CaO 溶于不同体积水中,分别与 40ml 浓度为 13mol/l 的丙酸溶液反应,从反应液浓缩时间和产品烘干重量看,当石灰乳溶液浓度(以 CaO 计)为 1.0~1.3mol/L 时,反应结果最好(见表 3)。

表 3 不同石灰乳浓度与反应产率的关系

试验号	加水量(ml)	石灰乳浓度(以 CaO 计,mol/L)	浓缩时间(min)	产品干重(g)
1	99	1.80	20	25.1
2	132	1.35	30	28.4
3	165	1.01	35	28.2
4	198	0.92	45	27.6

3.4 产品质量检测结果(见表 4)

表 4 丙酸钙检测结果(由轻工部食检中心郑州站检测)

检测项目	标准规定值 (GB6225—86)	检测结果
含量(以干基计),%	≥99.0	99
水溶液 PH 值(浓度 10g/100ml)	7~9	7.1
水不溶物, %	≤0.15	0.1
水分, %	≤9.5	0.2
游离酸(以 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH 计), %	≤0.11	0.10
游离碱(以 NaOH 计), %	≤0.06	未检出
氟化物(以 F 计), %	≤0.003	0.0004
镁(以 MgO 计), %	≤0.4	0.06
砷(以 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 计), %	≤0.0002	未检出
铅(以 Pb 计), %	≤0.001	0.0002

3.5 丙酸钙用做食品强化剂的研究

丙酸钙还没有被作为食品钙营养强化剂提出和使用,为了拓宽其应用范围,以乳酸钙为对照品对丙酸钙的药物动力学和生物利用度等进行了初步研究,结果如下:

3.5.1 药物动力学

口服丙酸钙与乳酸钙在健康志愿者体内处置过程都为 一室模型。从两组的药时曲线(图略)和药物动力学的参数比较,丙酸钙的达峰时间、峰浓度和曲线下面积与乳酸钙均相近,因而吸收速率大体相等。

3.5.2 生物利用度

在服用量相同条件下,丙酸钙与已批准使用的人体吸收率最好的有机补钙剂乳酸钙的达峰时间 T<sub>max</sub>、峰浓度 C<sub>max</sub> 和药时曲线下面积 AUC 均无显著差异,说明两者生物利用度无显著差异(约为 70%左右)。

3.6 经济性分析 结果见表 5

表 5 丙酸钙与几种市售补钙剂的对比

钙剂	理论钙含量	相对使用量	售价 (元/kg)	相对使用成本
葡萄糖酸钙 (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Ca · H <sub>2</sub> O)	9.16%	1.0	18.5	最高
乳酸钙 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Ca · 5H <sub>2</sub> O)	13%	0.7	7.5	最低
丙酸钙 (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ca)	21.5%	0.43	17.8	中等

从表 5 可知,丙酸钙含钙量高,在相同吸收率下,强化量较少,使用成本适中,且兼有防腐作用,是一种较理想的补钙剂。

## 4 结论

4.1 本研究采用笔者未见报道的新原料路线,并从化学动力学角度出发,采用以  $\text{H}_2\text{O}$  为介质,将  $\text{CaO}$  制成比例适宜的乳浊液再与一定浓度的丙酸溶液进行反应,增大了异相间的接触面,并配合适当提高反应温度等措施,成功地克服了固-液直接混合法反应速率较慢的问题,对食品级丙酸钙的工业化生产具有重要的实际指导意义。

4.2 通过生物利用度和药物动力学试验等表明,丙酸钙是一种很有前途的钙质营养强化剂,但这方面有待继续深入研究。

## 参考文献

- 1 食品饲料添加剂信息,美国食品添加剂趋向,1991,(6):25
- 2 管冬生:资本主义国家食品工业中的化学保藏剂,精细化工信息,1988,(2):12
- 3 朱红旭等:丙酸及其盐的合成与应用概况,河北轻化工学院学报,1995,16(1):40~44
- 4 食品饲料添加剂信息,展望 90 年代我国食品与饲料添加剂,1990,(1):1~6
- 5 何光华:新型食品添加剂丙酸钙,四川食品与发酵,1994,(1):44~45
- 6 程琳娜等:食品添加剂柠檬酸锌的合成工艺研究,郑州粮食学院学报,1995,16(1):41~45
- 7 李和平主编:精细化工生产原理与技术 河南科学技术出版社,1994
- 8 孙学军:鸡蛋壳制备丙酸钙,食品工业科技,1994,(1):21~24

## THE SYNTHETIC TECHNOLOGY OF FOOD ANTISEPTICS CALCIUM PROPIONATE AND ITS VALUE OF APPLICATION IN FOOD FORTIFICATION

Wang Suilou Zhang Pingzhi Wang Pingzhu  
(Zhengzhou Light Industry Institute) (Zhengzhou Institute of Cereal)

**Abstract** The new method to use calcium oxide as calcium agent was offered to react directly with propionic acid to synthesize food antiseptics calcium propionate. The optimum synthetic technological conditions, including mainly the excessive coefficient of propionic acid and the concentration of two kinds of reactants, were studied on the basis of chemical dynamics. Besides, considering to developing uses of calcium propionate, the bioavailability and medicinal dynamics were studied and prospect of the application of the product in food industry used as food fortification agent was discussed as well.

**Keywords** Calcium propionate; synthetic technology; food antiseptics; food fortification agent.