

蛋壳中碳酸钙转化为有机酸钙的研究

李涛, 马美湖*, 蔡朝霞

(华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)

摘要:我国是世界禽蛋生产和消费第一大国, 每年产生大量的蛋壳, 蛋壳中含有大量的碳酸钙, 但大部分蛋壳都被抛弃, 造成严重的环境污染和资源浪费, 研究蛋壳中碳酸钙的利用具有及其重大的意义。通过煅烧法和直接反应法可以将蛋壳中的碳酸钙转化为有机酸钙, 蛋壳是一种很好的食品级绿色钙源, 发展前景广阔。本文论述了近几年来蛋壳制备有机酸钙的研究现状, 提出了一些利用蛋壳中碳酸钙转化为有机酸钙的设想, 旨在为开发利用蛋壳中碳酸钙提供科学的理论依据。

关键词:蛋壳; 碳酸钙; 有机酸钙

中国图书分类号: TS209

文献标识码: A

文章编号: 1671-6892(2008)05-0008-0005

Study on the Transformation of Calcium Carbonate into Organic Calcium from Eggshell

LI Tao, MA Meihu*, CAI Zhaoxia

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, HuBei Wuhan 430070, China)

Abstract: China is the largest egg production and consumption country in the world. There are abundant eggshell resources in our country, which contains amount of calcium carbonate, while most of them has been abandoned, which has caused the environmental pollution and resources waste. It is significant to study the utilization of calcium carbonate in eggshell. The organic calcium can be acquired by two ways: one is to calcine, and the other is to add organic acid into eggshell power directly. The eggshell is a good source of calcium in food, and has broad development prospects. The research status for preparation of organic calcium using eggshell in recent years were discussed, and some presumptions about using eggshell calcium carbonate convert to the organic calcium were pointed out, which aimed to offer the scientific theory for the development and utilization of the eggshell calcium carbonate.

Keywords: eggshell; calcium carbonate; organic calcium

0 引言

蛋与蛋制品作为人类最理想和最完善的食品之一, 在食品及其它行业中都有广泛的用途^[1]。改革开放以来, 我国禽蛋业获得了长足的发展。据统计: 2006年世界鲜蛋总产量在 6.8×10^{10} kg 左右, 我国的鲜蛋产量为 2.946×10^{10} kg 左右, 占世界鲜蛋总量的 43% 左右, 2007年我国的鲜蛋总量达到 3.1×10^{10} kg 左右^[2]。蛋壳占鲜蛋重量的 11%—13%, 我国每年产生的蛋壳在 3.0×10^9 kg 以上。国外主要将蛋壳用于

食品、饲料、塑料填充剂、吸附剂、肥料等^[3]。国内仅少量蛋壳用于饲料钙强化剂和肥料外, 其它大部分被废弃, 造成严重的环境污染和资源浪费, 研究蛋壳中碳酸钙的利用具有极其重大的意义。本文综述了近几年来国内外蛋壳转化为有机酸钙的研究现状, 为进一步的研究和利用蛋壳提供了参考。

1 蛋壳的结构及组成

据研究表明^[4-5], 蛋壳分为三层: 角质层、海绵层、乳头层, 海绵层主要为碳酸盐层, 占蛋壳厚度的 2/3,

收稿日期: 2008-08-28

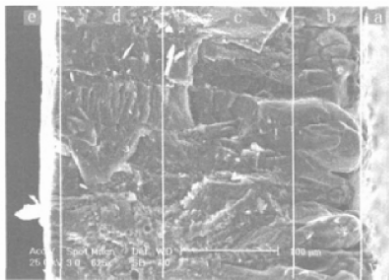
基金项目: 国家十一五科技支撑项目(项目编号: 2006BAD05A17); 国家 948 项目(项目编号: 2006-G36)

作者简介: 李涛(1984-), 男, 四川绵阳人, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工及贮藏工程。

通讯作者: 马美湖(1957-), 男, 湖南长沙人, 教授, 主要从事肉类蛋品科学理论与技术研究。

是碳酸盐和磷酸盐晶锥体通过蛋白纤维连接起来的板层,磷酸纤维素骨糖蛋白对矿物组成起重要作用,是构成蛋壳硬度的主要部分;内层为乳头层,含有很多钙状形体,锥体之间,有容纳空气的小空隙。微观上蛋壳结构如图 1 所示:蛋壳可以分为壳膜层、锥体层、柱状层、表面晶体层、覆盖层。万秋蓓等认为鸡蛋壳强度的大小可能与壳膜层壳膜的厚度,壳膜纤维的粗细,锥体层乳头间的空隙大小以及覆盖层上裂隙的深浅和数量有关^[6]。

蛋壳主要由无机物和有机物构成,其中无机物成分主要为碳酸钙,另有少量的碳酸镁及磷酸钙、磷酸镁,有机物中主要为蛋白质。表 1 列出了前苏联诺氏对鸡蛋壳的化学成分分析结果^[7]。从表 1 中我们可以看出蛋壳中碳酸钙的平均含量在 93% 左右。A. Schaafsma^[8]通过对蛋壳粉的研究表明:每克蛋壳粉中含锶 $372 \pm 161 \mu\text{g}$, 硒含量也较高,其中 Pb、AL、Cd 和 Hg 的含量相当低。与其它钙源如贝壳、骨骼、天然石灰石等相比,由于蛋壳形成的时间极短,几乎没有受到环境污染,所以其中重金属含量极低,且含有丰富微量元素锶、硒及有机质,是一种生物活性钙。使用蛋壳作为生产有机酸钙的钙源,可以减少有机酸钙中的重金属含量,提高产品质量;蛋壳成本低廉,可降低生产成本,提高厂家的市场竞争力,减少环境污染。



a.壳膜,b.椎体层,c.柱状层,d.表面晶体层,e.覆盖层,625×

图 1 鸡蛋壳横切面

表 1 鸡蛋壳的化学成分(%)

成分	最高	最低	平均
有机物	5.0	3.0	4.0
碳酸钙	97.0	89.0	93.0
碳酸镁	2.0	0	1.0
磷酸钙及磷酸镁	5.0	0.5	2.8

2 壳膜分离技术

蛋壳包括真壳层和蛋壳膜层,蛋壳膜含水约 20%,主要由角蛋白和粘多糖结合形成纤维状蛋白组成,水解后的主要组分是 N-乙酰氨基葡萄糖半乳

糖、透明质酸、硫酸软骨素和氨基酸。角蛋白分子链间和链内含较高密度的二硫键,从而使分子结构紧密,在自然条件下性质非常稳定,不溶于水和多种溶剂。角蛋白与蛋壳之间也有强力结合,所以壳与膜不易分离^[9]。蛋壳膜可用于美容、医药、环保等多个领域,具有极高的利用价值,通过壳膜分离得到蛋壳膜,可以提高蛋壳的回收利用价值。

在已报道的文献中实现壳膜分离的方法有:化学法、物理法、化学物理结合法三种方法。化学法即选择不同的壳膜分离剂浸泡蛋壳后实现壳膜分离。徐红华等^[10]通过使用 12mol/L 的盐酸、醋酸、乳酸、柠檬酸和 4mol/L 的氢氧化钠、碳酸氢钠作为壳膜分离剂,结果证明是酸的分离效果比碱好,醋酸作为壳膜分离剂的效果最好。物理法是只通过物理的手段使蛋壳与蛋壳膜发生分离。Thoroski JohnH 将蛋壳经洗涤后,在滚筒干燥器中干燥后,粗碎,部分蛋壳膜与蛋壳脱离,通过振动筛过筛后得第一部分蛋膜,然后将剩余部分细碎后通过阀门放出,用鼓风的方式将壳膜分开^[11]。物理化学结合法在使用壳膜分离剂时通过物理手段如搅拌等促进壳膜分离。Macneil 和 Joseph, H^[12]选用水作为壳膜分离剂,经搅拌以后,蛋壳膜与蛋壳分离,然后通过抽滤和烘干得到蛋壳粉与蛋壳膜成品,也可以进行批量生产,但其回收率不如 Thoroski John.H 的高。化学法既耗时又会形成酸污染,酸处理会对蛋壳膜的结构有一定的影响且蛋壳的回收率很低,现在工业生产不易采用此方法。物理法是一种很好的壳膜分离方法,可以对蛋壳进行批处理,且对蛋壳膜性质影响很小,但在国内没有此类技术的应用。

3 蛋壳中碳酸钙转化为有机酸钙的主要方法

3.1 高温煅烧法

高温煅烧法制取有机钙的工艺流程如下所示:

蛋壳→煅烧→蛋壳灰分→水溶→加酸中和→搅拌→过滤→有机酸钙溶液→蒸发浓缩→脱水干燥→成品

高温煅烧法是将经过预处理的蛋壳置于 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的高温下煅烧 1~2h, 煅烧后得到氧化钙灰分,然后向氧化钙灰分中加入蒸馏水配制成石灰乳,缓慢滴加各种有机酸并不断搅拌,使其在一定温度条件下反应 1~2h。将反应后的溶液进行过滤,根据不同有机酸钙的水溶性回收滤液或者生成物,对于滤液可直接移入蒸发皿蒸发干燥,得到有机酸钙固体粉末,用水进行重结晶,然后再次进行蒸发干燥,

即得成品有机酸钙晶体。或者是将成品溶液适当浓缩后,低温放置使其自然结晶。过滤,收集结晶,用蒸馏水洗涤,采取少量多次的原则^[13]洗涤生成物。适当浓缩,放入干燥箱中在100℃~120℃下烘干脱水,也可以得到有机酸钙晶体。目前国内采用该方法的比较多,因为通过高温煅烧法转化制备的有机酸钙的产率和含量都比较高,但此法在前期需要对蛋壳进行煅烧,耗能大,成本高,而且煅烧产生大量的二氧化碳和粉尘,造成环境污染。

3.2 直接中和法

直接中和法的工艺流程如下所示:

蛋壳→预处理→粉碎→壳膜分离→干燥→中和反应→过滤浓缩→干燥→成品

直接中和法是蛋壳用清水除杂和残留蛋清,蛋壳烘干后用粉碎机将蛋壳粉碎。加入少量稀酸或稀碱进行壳膜分离,最终得到干燥蛋壳粉。取一定量的蛋壳粉置于烧杯中,加入蒸馏水并不断搅拌,缓缓加入一定量的有机酸,在中温或常温下反应3h左右,即可得一定浓度的有机酸钙,经干燥后得有机钙成品。直接中和法避免了煅烧对环境造成的影响,但产率相对较低,而且只适合制备酸性较强的有机酸钙如乙酸钙、丙酸钙等,对于酸性较弱的有机酸钙如柠檬酸钙,反应后期的分离提纯工序较为复杂,造成生产成本增加。

3.3 微生物发酵法

微生物发酵法是利用微生物的生物发酵作用产生的有机酸与蛋壳粉混合,经过一系列的生化反应获得有机酸钙溶液,再进行浓缩提纯。朱越雄利用改良的MRS液体培养基培养保加利亚乳杆菌和嗜热乳链球菌并将培养液分装于10ml的试管中,加入一定量经过处理的蛋壳粉,灭菌,接入试管中静置培养72h左右。将培养液进行抽滤,获得具有一定浓度的乳酸钙溶液。经过适当的处理即可获得乳酸钙成品^[14]。随着有机酸价格的上涨,通过微生物转化法制备有机酸钙是将来发展有机酸钙的方向之一,但菌种的选育周期较长、产率低、中和反应时间较长、分离纯化过程复杂是制约微生物发酵法发展的关键因素,在这些方面还需要大量的研究,以促进微生物发酵法的广泛应用。

4 蛋壳中碳酸钙转化为有机钙的实验研究进展

4.1 蛋壳中碳酸钙转化为醋酸钙的研究

醋酸钙含钙高,吸收率高,对胃刺激较小,在食品工业中主要作为一种钙强化剂,也可作为维生素

强化剂、护色剂,醋酸钙也是制备多种有机化工产品的重要原料。

通常使用煅烧法和直接反应法制备有机酸钙,在已研究的煅烧法^[15-16]中,蛋壳在高温下煅烧成氧化钙,然后再将氧化钙与15mol/L的醋酸溶液按照 $n(\text{CaO}):n(\text{HAc})=1:2.8$ 反应得到醋酸钙溶液,经干燥后得到醋酸钙。此方法工艺简单,容易实现,氧化钙与醋酸的反应可以在密闭容器中实现,减少醋酸的损耗,但此法存在很大的缺点:在煅烧蛋壳耗能较高,且煅烧时会产生大量的臭气,在利用废弃物的同时产生新的污染,工业生产不宜采用此种方法。

张颖^[17]通过直接反应法用蛋壳制备醋酸钙的研究中,通过正交实验得到影响此反应最大因素为反应温度,通过在70℃条件下反应2.5h,得到的醋酸钙产率为80.9%,纯度为99.2%。李延^[18]在常温常压下使用过量的蛋壳粉与醋酸反应,在中和反应完成后添加氧化钙调节pH为14,升温到80℃除去杂质镁离子,得到纯度较高的醋酸钙。中温条件下制备醋酸钙产率较低,原因是醋酸在中温条件反应的过程中挥发损耗,使醋酸钙的产率下降,故此反应不易在较高温度下反应,通过调节pH和加热相结合除镁是一种较好的得到高纯度产物的方法。

4.2 蛋壳中碳酸钙转化为丙酸钙的研究

丙酸钙有很好的抑制霉菌、好气性芽孢菌作用,对酵母的生产影响不大,是一类很好的苯甲酸盐替代物^[19]。Bintvihok^[20]通过动物对照实验证明丙酸钙可以有效的减少黄曲霉素 B_1 的毒性作用,可以提高动物肉饲比,减少肝癌的发病率。丙酸钙在蔬菜的保鲜^[21]、植物保护^[22]等方面也有很好的效果。丙酸钙是一种用于食品、酿造、饲料、中药制剂诸方面的一种新型、安全、高效的防霉剂,国内国际市场的需求均很大,发展前景良好。

通过煅烧的方法转化蛋壳中碳酸钙的研究^[23-24]中,将煅烧蛋壳后的氧化钙配置成7%~11%的氢氧化钙溶液,在50℃条件下向其中加入过量的12mol/L~13mol/L丙酸溶液反应后得到丙酸钙。此工艺得到产物的纯度较高,但丙酸钙的收率低,消耗了过量的丙酸,成本增加。徐敏^[25]通过直接法在常温常压下使用过量的蛋壳制备丙酸钙,得到丙酸钙的产率为97%,纯度为98%。在此反应过程中,使用过量的蛋壳提高丙酸的利用率,将未溶解完全的蛋壳继续使用,在降低成本的同时提高了直接反应法的产率。李光等^[26]通过煅烧法和直接法制得丙酸钙,通过防酶

抗菌效果测定,其中直接反应法得到的丙酸钙防酶抗菌效果最好,且通过对比试验证明蛋壳丙酸钙的防腐效果好于其它一般抗菌材料。直接反应法保持了蛋壳的生物活性,从而得到防酶抗菌效果好的蛋壳丙酸钙。

4.3 蛋壳中碳酸钙转化为乳酸钙的研究

乳酸钙溶解度和吸收率都很高,可以直接作为补钙剂食用,是多种补钙产品的成分。在食品工业中通常作为钙强化剂^[27]、稳定剂、pH 调节剂,医学上作为一种临床治疗剂,乳酸钙在鲜切口蔬菜保鲜中也有良好的效果^[28]。

乳酸酸性比碳酸酸性弱,多以煅烧蛋壳制成石灰乳以后,使用乳酸中和和石灰乳得到乳酸钙。连喜军、耿岩玲^[29-30]在研究使用煅烧法制备乳酸钙的过程中发现,但当反应温度高于 80℃时,乳酸会发生酯化反应生成乳醛乳酸,乳酸钙的产率降低,因此在生产乳酸钙时应注意控制反应的温度。白海涛^[31]使用直接反应法制备乳酸钙,在常温常压下,将过量 30%的蛋壳粉添加到乳酸中反应 3h,在 93℃条件下,加入氢氧化钙去除杂质镁离子,得到的乳酸钙产率达到 98.95%,纯度 99.18%。乳酸酸性较弱,仍然可以通过直接反应法在常温常压下获得高产率和高纯度的乳酸钙,将其推广用于工业中前景广阔。

4.4 蛋壳中碳酸钙转化为柠檬酸钙、葡萄糖酸钙、丙酮酸钙、苹果酸钙及其它有机酸钙

柠檬酸钙、葡萄糖酸钙、丙酮酸钙、苹果酸钙及其它混合有机酸钙如乳酸-葡萄糖酸钙、柠檬酸钙-苹果酸钙等这类钙制剂的特点是含钙量相对较低,但具有高溶解性、高生物学吸收利用性、风味良好及安全无毒等特点^[32]。如丙酮酸钙不仅是一种安全高效的新型减肥药,他还可以改善心脏功能,延长心脏寿命等功能,是一种绿色保健品^[33]。此类钙制剂一般直接作为补钙剂使用,在医疗上用途也比较广泛,前景广阔。

由于葡萄糖酸这类有机酸的酸性很弱,反应过程不易向生成有机酸钙的方向进行,用蛋壳制备这类钙制剂通常采用煅烧法将蛋壳中的碳酸钙转化为有机钙制剂。用蛋壳制备此类有机钙的过程中氢氧化钙、有机酸的浓度及反应温度对反应的结果比较大。如制备柠檬酸钙^[34-35]时柠檬酸浓度为 50%,反应温度为 60℃;制备丙酮酸钙^[36-37]所使用的丙酮酸浓度为 6mol/L,反应温度在 50℃-80℃;而制备葡萄糖酸钙^[38-40]所需的葡萄糖酸的浓度为 0.75mol/L,反应

温度为 60℃。而用蛋壳制备混合有机酸钙如柠檬酸-苹果酸钙^[41]的过程比较复杂,此类钙制剂的生产过程比较复杂,且对后处理的要求也不相同,还需要加大这方面的研究。

5 蛋壳中碳酸钙直接中和法转化为有机酸钙的工艺关键探讨

直接中和法能保持蛋壳的生物活性,具有能耗低,不污染环境等优点,是蛋壳制备有机酸钙的发展方向,但此过程为弱酸弱碱反应,反应速度比较慢。蛋壳中 CaCO_3 通过蛋白纤维相连,相互之间存在键和力^[42],阻碍了有机酸对蛋壳中 CaCO_3 的溶解。由于禽类品种、饲养情况、环境等影响因素使蛋壳的成分不稳定,钙、镁、有机质含量存在一定区别^[43],在转化过程中对工艺条件、产率、纯度都造成一定影响。在制备柠檬酸钙等钙制剂过程中需用煅烧法,高温煅烧法转化制备有机酸钙的产率和纯度都比较高,但是在煅烧的过程中,耗能高、成本高,会产生污染环境的气体和粉尘,需采用相关的措施进行处理。我们建议用蛋壳制备醋酸钙、丙酸钙、乳酸钙使用直接法,通过研究化学与物理方法相结合来解决反应速度慢、产率低的问题,研究催化剂、超声波等催化作用^[44-45]来促进反应进行,达到快速,成本低廉的效果。据研究表明^[46]蛋壳基质中含有 70%的蛋白质、11%的葡聚糖和糖蛋白等,此类物质经济价值非常高,在直接反应法中蛋壳基质很少溶解,且性质变化较小,应加强对这部分物质的研究利用。蛋壳中主要杂质离子为镁离子,在利用蛋壳转化制备有机酸钙的过程中必须加强除杂的研究,以得到高纯度的有机酸钙。

参考文献:

- [1] W.J.Stadelman. World's poultry science association invited lecture - the incredibly functional egg [J]. Poultry Science, 1999,78:807-811
- [2] 马美湖,钟凯民,袁正东等.2006 年国内外技术发展综合报告[J].中国家禽,2006,28(26):5-8
- [3] Patricio Toro, Raúl Quijada, Mehrdad Yazdani-Pedram et al. Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites [J]. Materials Letters,2007,61:4347-4350
- [4] 宾冬梅,马美湖,钟金凤等.禽蛋蛋壳的特性[J].畜牧兽医杂志,2006,6(25):36-44
- [5] Craig Davis,Reg Reeves. High value opportunities from the chicken egg [R],A report for the Rural Industries Research and Development Corporation.2002
- [6] 万秋蓓,杨海明,周卫东等.鸡蛋壳的超微结构研究.中国家禽,2006,28(22):12-14

- [7] 胡茂,苟兴能.鸡蛋壳的性状,绵阳经济技术高等专科学校学报.2002,(4):10-15
- [8] A.Schaafsma, I.Pakan, G.J.H.Hofstede et al. Mineral, Amino Acid, and Hormonal Composition of Chicken Eggshell Powder and the Evaluation of its Use in Human Nutrition[J]. Poultry Science, 2000,79: 1833-1838
- [9] 张瑞宇.废弃蛋壳的利用价值及其资源化途径与技术.重庆工商大学学报,2006,23(6)551-555
- [10] 徐红华,程建军、张莉力等.最佳壳膜分离剂的选择及有机钙的制备,食品科技,2001,2:65-67
- [11] Thoroski John H. Eggshell Processing Methods and Apparatus [P].WO 01/28691A,2001,4
- [12] Mcneil,Joseph.H. Waste eggshell components recovery [P]. WO /04/1326A1998,4
- [13] 耿岩玲,迟玉杰,扬帆.双烧法从鸡蛋壳制备乳酸钙的研究[J].食品研究与开发,2003,3:8-11.
- [14] 朱越雄.乳酸发酵中添加蛋壳粉为钙源的研究[J].中国家禽,2002,12:9-10.
- [15] 华平,张继武.鸡蛋壳制备乙酸钙冰雪融化剂的研究[J].中国资源综合利用,2005,5:9-12
- [16] 田萍,杨蓉.鸡蛋壳制备醋酸钙的研究[J].1999,陕西工学院学报,15(4):27-30
- [17] 张颖,王茹.利用蛋壳制备醋酸钙的实验研究[J].辽宁高职学报,2000,2(1):64-66
- [18] 李延.以鸡蛋壳为原料制备醋酸钙的工艺研究 [D].西安,西北大学,2006
- [19] 刘军.充分利用新疆优势资源发展丙酸钙民族产业[J].新疆化工,2006,1:13-17
- [20] Anong Bintvihok and Suparat Kositcharoenkul. Effect of dietary calcium propionate on performance, hepatic enzyme activities and aflatoxin residues in broilers fed a diet containing low levels of aflatoxin B1 [J]. Toxicon . 2006,47:41-46
- [21] Robert A. Saftner, Jinhe Bai and Judith A. Sanitary dips with calcium propionate, calcium chloride, or a calcium amino acid chelate maintain quality and shelf stability of fresh-cut honeydew chunks [J]. Postharvest Biology and Technology,29:257-269
- [22] V. Campanella, A. Ippolito and F. Nigro. ctivity of calcium salts in controlling Phytophthora root rot of citrus[J]. Crop Protection , 2002,21: 751-756
- [23] 陈闽子.蛋壳制备丙酸钙的研究[J].食品科学,1999,10:33-35
- [24] 徐俊.用蛋壳制备丙酸钙的研究[J].淮南师范学院学报,2004,6:45-46
- [25] 徐敏,杨德玉.利用蛋壳制备丙酸钙的一种新方法的研究[J].中国食品添加剂,2002,5:11-14
- [26] 李光,曲岩,王凯辉等.利用生活废弃物制备食品防腐剂的[J].江西化工,2006,2:35-39
- [27] G.Singh,S.Arora ,G.S.Sharma and J.S.Sindhu.Heat stability and calcium bioavailability of calcium -fortied milk [J]. LWT,2007,40:625-630
- [28] A.B.Martín -Diana,D.Rico,J.Frías,G.T.M.Henehan,J.Mulcahy, J.M. Barat and C.Barry-Ryan.Effect of calcium lactate and heat-shock on texture in fresh-cut lettuce during storage[J]. Journal of Food Engineering .2006,77:1069-1077
- [29] 连喜军,王昌禄.鸡蛋壳制备鸡蛋壳制备乳酸钙工艺条件的研究[J].肉类研究,2002,2:37-40
- [30] 耿岩玲,迟玉杰,扬帆.双烧法从鸡蛋壳中制备乳酸钙的研究[J].食品研究与开发 2003,24(3):8-11
- [31] 白海涛.鸡蛋壳制备食品级乳酸钙的新工艺研究[D],西安,西北大学,2006
- [32] 李淑芳,段惠敏,郭光美等.柠檬酸-苹果酸钙的特性及应用[J].食品工业,2003(3):19-21
- [33] Andress C.Fat. Matric encapsulation controls ingredients release reaction are temperature specific [J].Food Processing, 1986, 37: 32
- [34] 盛淑玲,郑学锋,孟凡清.鸡蛋壳制备柠檬酸钙的研究[J].许昌学院学报,2003,22(2):115-117
- [35] 张来新.用蛋壳制备柠檬酸钙的研究 [J]. 贵州化工,, 2004,29(1):17-19
- [36] 宾冬梅,易诚,马美湖等.利用蛋壳生产柠檬酸钙的初步研究[J].现代食品科技,2006,22(3):6-9
- [37] 张富捐.蛋壳灰分制备新型膳食补充剂-丙酮酸钙[J].食品工业科技,2005,5:146-148
- [38] 盛淑玲,高丽.鸡蛋壳制备丙酮酸钙[J].许昌学院学报,2004,23(2):109-112
- [39] 张继武,华平.利用鸡蛋壳制备葡萄糖酸钙的研究[J].中国资源综合利用,2006,24(9):15-17
- [40] 田萍,杨蓉.鸡蛋壳制备葡萄糖酸钙的研究[J].化学研究与应用,2000,12(5):572-574
- [41] 汪之和,施文正,张丽华等.鸡蛋壳制备柠檬酸-苹果酸钙(CCM)的研究[J].食品研究与开发,2007,128(5):62-64
- [42] Nys Y,gautron J,Mckee MD etal. Biochemical and functional characterisation of eggshell matrix proteins in hens[J].World poultry science journal 2001,57(4):401-413
- [43] MCusack,ACFraser and TStachel.Magnesium and phosphorus distribution in the avian eggshell. Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology, 2003,134:63-69
- [44] 晏刚,霍超,刘化章.超声技术在催化化学中的研究进展[J].2007,15(2):1-5
- [45] 陈小兵,李丽,王昭等.微波催化技术的应用研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2006,26(4):15-17
- [46] A. Hernandez-Hernandez , M.L.Vidal , J.Gomez-Morales etal. Influence of eggshell matrix proteins on the precipitation of calcium carbonate(CaCO₃) [J]. Journal of Crystal Growth, 2007,12:201-208