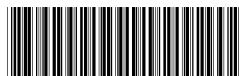


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102166020 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 31

(21) 申请号 201110050846. 2

(22) 申请日 2011. 03. 03

(71) 申请人 淄博嘉泽纳米材料有限公司

地址 255088 山东省淄博市高新区工业路
168 号淄博嘉泽纳米材料有限公司

(72) 发明人 李清华 李晓红 李振东 郭安慧
陈祥芝 朱孝川

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212

代理人 马俊荣

(51) Int. Cl.

A23L 1/30 (2006. 01)

A23C 9/152 (2006. 01)

A23C 9/13 (2006. 01)

A23C 11/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法

(57) 摘要

本发明属于食品添加剂领域，具体涉及一种用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，包括以下的步骤：(1) 将氢氧化钙浆料经除杂处理后和二氧化碳混合气碳化合成纳米碳酸钙浆料；(2) 在纳米碳酸钙浆料中加入聚磷酸钠盐进行分散处理；(3) 加热并加入硬脂酸或硬脂酸钠对纳米碳酸钙表面活化处理；(4) 继续加入羧甲基纤维素钠提高浆料悬浮稳定性；(5) 将改性好的浆料进行干燥、粉碎。本发明的优点在于制得的用于食品的表面改性纳米碳酸钙颗粒小、分散均匀，在水中有良好的悬浮性，对食品的色泽、稳定性、风味等没有不良影响，尤其适宜应用在牛奶、豆奶等饮料中。

1. 一种用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 在经过除杂处理的重量分数为 5-20% 氢氧化钙悬浊液中加入晶核控制剂，晶核控制剂的添加量为氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.3-1.0%，通入二氧化碳体积分数为 5-50% 的二氧化碳和空气的混合气，在 5-40℃ 下碳化合成纳米碳酸钙浆料，碳化终点浆料的 PH 值在 6-7.5 之间；

(2) 在纳米碳酸钙浆料中加入聚磷酸钠盐，其用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.5-10%，在高速剪切下分散 20-60min；

(3) 升温到 60-80℃，搅拌下继续加入硬脂酸或硬脂酸钠对纳米碳酸钙进行表面活化处理，其用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.1-6%，保温搅拌 10-30min；

(4) 继续加入羧甲基纤维素钠提高浆料悬浮稳定性，其用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.1-6%，搅拌 10-30min；

(5) 将改性好的浆料在 60-110℃ 条件下干燥，粉碎机粉碎，制得用于食品的表面改性纳米碳酸钙。

2. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于氢氧化钙的除杂处理是将杂质铁元素、铅元素、砷元素、钡元素、镁元素和汞元素在 pH8-14 条件下形成沉淀，生成的沉淀经过多次过滤和活性炭吸附除去。

3. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于碳化合成采用鼓泡法、超重力法或膜分散法中的一种，优选为超重力法或膜分散法，更优选为膜分散法。

4. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于晶核控制剂为硫酸、磷酸、柠檬酸或糖类中的一种或任意两种及其以上任意比例的混合物，优选为蔗糖、甜菜糖或麦芽糖中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于聚磷酸钠盐为焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠或多聚磷酸钠中的一种或任意两种及其以上任意比例的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于聚磷酸钠盐的用量优选为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 2%-6%。

7. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于硬脂酸或硬脂酸钠的用量优选为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.5%-3%。

8. 根据权利要求 1 所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，其特征在于羧甲基纤维素钠的用量优选为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.5%-2%。

用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于食品添加剂领域，具体涉及一种用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法。

背景技术

[0002] 钙是体内含量最多的矿物质，在人体中起着重要的作用。成人骨骼中的钙每年都有 20% 被再吸收和更换，成长期的青少年和老年人需要更多的钙。我国人群普遍钙摄入量不足，所以 80% 以上的中国人需要进行不同程度的补钙。

[0003] 目前，人们在进行钙强化时，通常使用两类钙强化剂，一种是水不溶性的，如碳酸钙、磷酸钙、柠檬酸钙等；一种是水溶性的，如乳酸钙等。前一种因为比重大于水且相对颗粒较大，在液态食品中应用的时候不可避免的会产生沉淀，为了解决这个问题，一般是加入一定量的食品稳定剂，依靠增加黏度来提高托浮效果，比如卡拉胶、黄原胶、阿拉伯胶等，如专利 CN00819183.2、CN98803592.8，采用这种方法，成本昂贵，且容易造成产品的不稳定性；另外普通的碳酸钙有石灰味道，颗粒大，分散不匀，口感差；可溶钙盐的昂贵价格和苦涩味道，都是食品钙强化很现实的问题。

[0004] 因此，提供一种颗粒小、分散性好、抗沉降性能优越的钙营养强化剂是人们所十分需要的。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足，提供一种颗粒小、分散性好、抗沉降性能优越的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法。

[0006] 本发明所述的用于食品的表面改性纳米碳酸钙的制备方法，包括以下步骤：

[0007] (1) 在经过除杂处理的氢氧化钙悬浊液中加入晶核控制剂，晶核控制剂的添加量为氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.3-1.0%，通入二氧化碳和空气的混合气，碳化合成纳米碳酸钙浆料，其中，氢氧化钙悬浊液的重量分数为 5-20%，二氧化碳与空气的混合气中二氧化碳的体积分数为 5-50%，碳化温度为 5-40℃，碳化终点浆料的 PH 值在 6-7.5 之间；

[0008] (2) 在纳米碳酸钙浆料中加入聚磷酸钠盐，其用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.5-10%，优选为 2%-6%，在高速剪切下分散 20-60min；

[0009] (3) 升温到 60-80℃，搅拌下继续加入硬脂酸或硬脂酸钠对纳米碳酸钙进行表面活化处理，其用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.1-6%，优选为 0.5%-3%，保温搅拌 10-30min；

[0010] (4) 继续加入羧甲基纤维素钠提高浆料悬浮稳定性，其用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0.1-6%，优选为 0.5%-2%，搅拌 10-30min；

[0011] (5) 将改性好的浆料在 60-110℃ 条件下干燥，粉碎机粉碎，制得用于食品的表面改性纳米碳酸钙。

[0012] 其中所述的氢氧化钙的除杂处理是将杂质铁元素、铅元素、砷元素、钡元素、镁元

素和汞元素在 pH8-14 条件下形成沉淀，生成的沉淀经过多次过滤和活性炭吸附除去。

[0013] 所述的碳化合成采用鼓泡法、超重力法或膜分散法中的一种，优选为超重力法或膜分散法，更优选为膜分散法。晶核控制剂为硫酸、磷酸、柠檬酸或糖类中的一种或任意两种及其以上任意比例的混合物，优选为蔗糖、甜菜糖或麦芽糖中的一种。

[0014] 所述的聚磷酸钠盐为焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠或多聚磷酸钠中的一种或任意两种及其以上任意比例的混合物，以上均为符合国标要求的食品级改性剂。

[0015] 本发明的优点在于制得的用于食品的表面改性纳米碳酸钙颗粒小、分散均匀，在水中有良好的悬浮性，对食品的色泽、稳定性、风味等没有不良影响，尤其适宜应用在牛奶、豆奶等饮料中。

具体实施方式

[0016] 以下结合实施例对本发明做进一步说明。

[0017] 实施例 1：

[0018] 将经过除杂处理的重量分数为 10% 氢氧化钙悬浊液，转移至膜分散碳化反应器内，加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5% 的蔗糖，通入二氧化碳体积分数为 30% 的二氧化碳与空气的混合气，在 17℃ 采用鼓泡法进行碳化合成，当 PH 降至 6.8，继续通气 10 分钟，加水得重量分数为 10% 的纳米碳酸钙浆料，将纳米碳酸钙浆料转移到反应罐中，然后加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 3% 的六偏磷酸钠，在高速剪切下分散 30min 后，将浆料加热升温到 70℃ 搅拌，并加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 2% 的硬脂酸钠，保温搅拌 15min 后，加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 1% 的羧甲基纤维素钠，继续搅拌 20min，停止搅拌，将其在 80℃ 下干燥，粉碎机粉碎制得表面改性纳米碳酸钙。

[0019] 取上述制得的表面改性纳米碳酸钙细粉 3g，加入到 300ml 水中，经高速剪切分散后，倒入量筒静置，其水分散液在沉降 72 小时后，上层没有澄清水层出现。

[0020] 实施例 2：

[0021] 将经过除杂处理的重量分数为 15% 氢氧化钙悬浊液，转移至膜分散碳化反应器内，加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5% 的蔗糖，通入二氧化碳体积分数为 30% 的二氧化碳与空气的混合气，在 17℃ 采用超重力法进行碳化合成，当 PH 降至 6.8，继续通气 10 分钟，加水得重量分数为 10% 的纳米碳酸钙浆料，将纳米碳酸钙浆料转移到反应罐中，然后加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 4% 的焦磷酸钠，在高速剪切下分散 30min 后，将浆料加热升温到 70℃ 搅拌，并加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 2% 的硬脂酸，保温搅拌 20min 后，加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 2% 的羧甲基纤维素钠，继续搅拌 30min，停止搅拌，将其在 80℃ 下干燥，粉碎机粉碎制得表面改性纳米碳酸钙。

[0022] 取上述制得的表面改性纳米碳酸钙粉末 3g，加入到 300ml 水中，经高速剪切分散后，倒入量筒静置，其分散液在沉降 72 小时后，上层没有澄清水层出现。

[0023] 实施例 3：

[0024] 将经过除杂处理的重量分数为 10% 氢氧化钙悬浊液，转移至鼓泡塔碳化反应器内，加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.7% 的蔗糖，通入二氧化碳体积分数为

35%的二氧化碳与空气的混合气，在19℃采用膜分散法进行碳化合成，当PH降至6.8，继续通气10分钟，加水得重量分数为10%的纳米碳酸钙浆料，将纳米碳酸钙浆料转移到反应罐中，然后加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的4%的六偏磷酸钠，在高速剪切下分散30min后，将浆料加热升温到80℃搅拌，并加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的3%的硬脂酸钠，保温搅拌20min后，加入相对纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的0.5%的羧甲基纤维素钠，继续搅拌20min，停止搅拌，将其在80℃下干燥，粉碎机粉碎制得表面改性纳米碳酸钙。

[0025] 取上述制得的表面改性纳米碳酸钙粉末3g，加入到300ml水中，经高速剪切分散后，倒入量筒静置，其水分散液在沉降72小时后，上层没有澄清水层出现。

[0026] 实施例4：

[0027] 将实施例1制得的1.32g表面改性纳米碳酸钙粉末加入1000ml市售纯鲜牛奶中，经高速剪切后均质处理，得到的高钙牛奶按常法灭菌、冷却，在密封玻璃瓶中保存。该高钙奶在0℃-4℃低温下保存7天后，无明显钙沉淀出现，口感与纯鲜牛奶基本一致。

[0028] 实施例5：

[0029] 将实施例1制得的1.32g表面改性纳米碳酸钙粉末和3g柠檬酸钠、80g白砂糖、0.8g单甘脂、1.2g蔗糖脂加入1000ml市售纯鲜豆浆（固形物含量为9%）中，经高速剪切后均质处理，得到的高钙豆奶按常法灭菌、冷却，在密封玻璃瓶中保存。该高钙豆奶在0℃-4℃低温下保存5天后，无明显钙沉淀出现，口感与豆奶基本一致。

[0030] 实施例6：

[0031] 将实施例2制得的1.35g表面改性纳米碳酸钙粉末加入1000ml市售纯鲜牛奶中，经高速剪切后均质处理，得到的高钙牛奶按常法灭菌、冷却，在密封玻璃瓶中保存。该高钙奶在0℃-4℃低温下保存7天后，无明显钙沉淀出现，口感与纯鲜牛奶基本一致。

[0032] 实施例7：

[0033] 将实施例3制得的2.16g表面改性纳米碳酸钙粉末加入1000ml市售纯鲜牛奶中，经高速剪切后均质处理，得到的高钙牛奶升温至43-45℃，保持恒温，将生产用菌种按鲜牛奶量的3%加入奶中，恒温发酵3-5小时，发酵好的PH达到3.9后，停止发酵，迅速冷却降温至30℃以下，然后搅拌加入蔗糖与蔗糖脂后，密封玻璃瓶中保存。该高钙酸奶在0℃-4℃低温下保存7天后，无明显钙沉淀出现，口感与市售纯酸奶基本一致。

[0034] 对比例1：

[0035] 将1.25g普通碳酸钙粉末加入1000ml市售纯鲜牛奶中，经高速剪切后均质处理，得到的高钙牛奶按常法灭菌、冷却，在密封玻璃瓶中保存。该高钙奶在0℃-4℃低温下保存7天后，有明显钙沉淀出现，品尝有明显涩味。

[0036] 对比例2：

[0037] 将1.25g未改性纳米碳酸钙粉末加入1000ml市售纯鲜牛奶中，经高速剪切后均质处理，得到的高钙牛奶按常法灭菌、冷却，在密封玻璃瓶中保存。该高钙奶在0℃-4℃低温下保存7天后，有少量钙沉淀出现，品尝略有涩味。