

# 等离子体法制备超微活性钙

范支鹏

(中国科学院力学研究所,北京 100080)

钙是人的生命元素之一。在正常人无脂肪个体组织中,钙的平均含量为 20.7 ~ 24.8g/kg,其中 99% 是以晶体形式存在于骨骼组织中。研究表明,人在发育成长期,骨量呈增长趋势,到中年以后,骨量逐渐丢失,绝经后的妇女,骨量丢失尤为严重。男性丢失约骨量峰值的 20% ~ 30%,女性丢失达 30% ~ 40%。人体缺钙可引起各种疾病。在发育成长期缺钙,将影响正常发育,严重者造成佝偻病。成年人特别是老年人和妇女,骨量逐渐丢失又未及时补钙,将发生腰背痛、肢体麻木、肌肉痉挛、间歇跛行等症状,严重者导致驼背、弓腰、骨质疏松易骨折等病症。现代生物医学研究表明:人体细胞膜内外存在极高的钙离子浓度差,它调节细胞的分泌、收缩、兴奋、抑制乃至繁衍等功能。高钙梯度的衰退将导致人体衰老。缺钙引起的低血钙会使甲状旁腺产生“致高血压因子”的多肽物质,导致血压升高;低血钙还会引起糖尿病、关节炎、神经病、免疫功能减退所引起的各种感染等。

为维持人体正常的代谢,保持健康的体魄,人们每日必须吸收一定量的钙。1993年第四届国际骨质疏松症会议推荐钙摄入量:成年女性 1000mg/d,绝经后妇女 1500mg/d,青少年 1200mg/d。人们主要从膳食中摄入钙,但在我国膳食以植物性食物为主,其钙含量本来就少,加上植物组分对钙吸收有较为显著的影响,很多组分如肌醇六磷酸盐酯、植物纤维素、糖醛酸、藻酸钠、草酸盐等对钙的吸收都起抑制作用。因此,我国大多数居民都缺钙,特别是儿童与中老年妇女。有资料表明:北京学龄前儿童缺钙者高达 60% 以上,严重缺钙患佝偻病者占受检儿童 37% 之多。中年知识分子大多因缺钙开始变矮,严重者几年就矮了几厘米。

随着医学卫生知识的普及,人们愈来愈认识到钙的重要性,除注重膳食结构外,还进行适量的补

钙。药物补钙和食品强化补钙的范围正在日益扩大。市场上出售的钙制品,大多数是以海洋生物牡蛎贝壳等为原料,经高温焙烧、粉碎调制成。受其工艺限制,钙粉粒度较粗,钙含量较少,活性较低,生物利用度不理想。由于近海严重污染,牡蛎贝壳中重金属沉积将危及人们的健康,某些西方国家钙制品特别注明“非海洋生物制成”。研究表明,儿童食用动物骨骼制成的补钙食品,可能导致铅中毒,严重的会引起发育缓慢、智商下降,因此美国专家建议消费者应尽量避免食用掺有动物骨粉的补钙食品。

为了提高钙制品的补钙效果,并能适应大规模自动化连续生产的需要,我们研制了新技术新工艺来制备活性钙粉。

## 1 新技术新工艺的特点

研究表明:钙剂的生物利用效果与其活性有关,这主要取决于钙的粒度与晶型结构。我们开发的新技术新工艺是采用纯天然钙盐为原料,经高频等离子体闪速活化处理来制备超微粉体。其工艺流程简图,如图 1 所示。

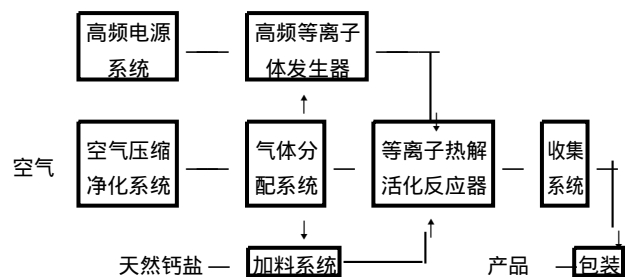


图 1 工艺流程图

该技术具有如下特点:

(1) 利用等离子体状态下的气体分子大量离解为原子、离子和电子,具有极高的离解能和电离能,增强物质的活性,强化传热过程,加速反应进程。

(2) 在高温热流中传热强度很大,传热过程可在

毫秒级内完成。气固相温度接近平衡,传热对钙盐分解过程的影响可以忽略。反应过程表现为反应动力学控制的特征。温度升高反应速率大大加快,在很短时间内完成反应,生成大量细小晶核。调节反应条件,控制反应时间,阻止晶核合并长大,得到超微的活性钙粉。

(3) 采用高科技手段,流程自动化程度高,生产能力大。

(4) 整个流程无任何污染产生,对环境没有污染。

## 2 产品质量的检验结果

本工艺产品送至北京市食品卫生监督检验所、国家有色金属材料及电子分析测试中心、北京大学分校生物系进行粒度、成分、卫生检验和生物利用度检测。

(1) 粒度。产品粒度经 ST-03 粒度分析仪测定:粒径小于  $1\mu\text{m}$  的颗粒约占 80% 以上,平均粒径为  $0.28\mu\text{m}$ 。

(2) 化学成分。按部颁分析规范进行成分分析,结果列于表 1。

表 1 活性钙粒的化学成分

组成	w(Ca)/%	w(Pb)/%	w(As)/%	w(Cd)/%	w(Ba)/%	w(不溶物)/%
样品 5	57.17	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.03	<0.1
样品 7	56.99	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.03	<0.1

化验结果表明,产品钙含量大于 50%,高于市售钙剂的钙含量,其他有害元素含量均低于部颁卫生标准指标。

(3) 卫生检验。本产品经北京市食品卫生监督检验所检验,质量指标达到国家 GB9990-88 标准,同意按申报配方和工艺转让。测试结果如表 2。

表 2 卫生检验结果

组成	w(Ca)/%	w(As)/%	w(Pb)/%	w(不溶物)/%	w(碱金属)/%	w(烧失量)/%
938-1	50.1	<0.00008	<0.00006	<0.1	1.74	0.39
938-2	50.1	<0.00008	<0.00006	<0.1	1.74	0.30
938-3	50.83	<0.00008	<0.00006	<0.1	1.74	0.63

(4) 动物试验。北京大学分校生物系用 Wistar 大鼠进行动物试验,对大鼠实验前后体重的变化、饲料利用率;股骨长度、密度、质量;股骨指数;股骨钙、磷含量;钙代谢的吸收率、储留率;血钙、血磷乃至鼠体钙及整体钙利用率等钙代谢指标进行了研究与测试。结果表明:用本工艺产品所饲养的大鼠活动正

常、发育迅速、股骨粗大坚实且不易折断。试验期间,大鼠平均体重增长了 80.44%,而未添加钙剂饲养的大鼠,体重仅增加 52.27%。本产品的钙吸收率、储留率和体钙利用率分别达到 71.1%、91.4%、61.4%。与奶粉及市售活性离子钙比较结果列于表 3。

表 3 活性钙粉与奶粉及市售钙粉的比较

产品类别	w(钙吸收率)/%	w(钙储留率)/%	w(股骨存留率)/%	w(体钙利用率)/%
本产品	71.1	91.4	4.97	61.4
奶粉	81.5	98.1	5.37	84.0
市售离子钙	60.7	67.3	2.91	36.8

## 3 结束语

本项新技术新工艺曾在 1994 年 9 月由中国科学院组织鉴定,鉴定组成员包括陈可冀院士、吴承康院士、于若木理事长等 12 位专家。他们一致认为:

(1) 新型钙剂的研制对我国人民特别是孕妇、儿

童和中老年人普遍缺钙状况的改善,增进健康有重要意义。超微活性钙采用纯天然矿物钙盐为原料,与以海洋生物牡蛎贝壳为原料不同,可避免海洋污染带来的危害,符合当前的发展趋势;上述原料经高频等离子无污染闪速活化处理,明显地提高了钙产品质量,且可适用于高活性氧化钙型和碳酸钙型两

种产品的生产,工艺技术先进可行。经中国专利局检索,未见国内外同类工艺报导,属国内外首创,达到国际先进水平。

(2)经国家有关检验单位和专业院校进行产品理化性能、食品卫生检验和动物试验证实,该产品符合食品强化剂国家 GB9990 - 88,产品含钙量超过 50%,粒度细微,小于  $1\mu\text{m}$  的颗粒占 80% 以上,用以饲养的大鼠毛色光亮,活动正常,生长发育较快,股骨粗壮、坚实,不易折断;试验期间,钙吸收率、储留率和钙生物利用度均明显高于高售钙剂,是一种安全、高效的食品添加剂和很有希望的药物补钙的新钙源。

(3)等离子法制备超微活性钙装置试生产表明,该装置生产强度高,启动迅速,操作稳定,调节方便,可连续作业。经济技术分析表明,投资利润率、投资利税率和投资内部收益率均高于化学药品工业平均

收益率的要求,预计有较好的经济效益和抗风险能力。

1995年,利用这项技术、工艺,在河北省建立了一个新药厂,在有关单位做了等离子体超微活性钙粉的临床试验,取得了良好的医疗效果。该厂于 1997 年获得卫生部颁发的新药证书。此项技术于 1996 年 2 月获中国专利局颁发的发明专利证书,授予专利权(专利号 ZL93 1 19767.8)

致谢:此项技术、工艺由中国科学院化工冶金研究所与中国科学院力学研究所共同研制,在开发过程中,中国科学院高能物理研究所给予很大帮助。产品质量分析由国家有色金属及电子材料分析测试中心承担,产品的卫生检疫由北京市食品卫生监督检验所承担,动物试验由北京大学分校生物系承担,在此向有关同志表示衷心感谢。

## 信息之窗

# J TM 微粉碎机研制成功

一种用于一般物料粉碎,特别适用于成品为球状物料的超微粉碎设备——J TM 微粉碎机(又名立式高速回转微粉碎机),由浙江丰利粉碎设备有限公司下属浙江省嵊州市机械厂研制成功,日前通过了省级新产品鉴定,并获得了国家实用新型专利。专家认为:该设备的试制成功填补了国内将物料球状化微粉碎的空白,其技术水平国内领先。

随着科技的日益发达,各行业对超细粉末的需求量越来越大,同时,对加工超细粉末的设备要求也越来越高。而目前国内生产的机械式粉碎机普遍存在粉碎原理单一,主要靠转子的叶子(锤片、棒肖)棱角的冲击和叶片与定子间的相互剪切将物料粉碎,存在着适用范围窄、能耗大等缺点,为微粉制备企业带来了福音。

该机设计独特,其转子和定子为圆柱体,转子外部和定子内壁均布有特殊形状的螺旋沟槽,物料在高速旋转的转子的作用下,被卷入螺旋形沟槽中,产生强烈的涡流,使物料间相互冲击、碰撞及物料与转子、定子表面的磨擦达到细化。由于转子和定子结构简单、阻力小、产生热量少,因此,特别适用于球形物料(如金属镁粉)和热敏性物料(如塑料、树脂、石蜡等)的超细粉碎;此外,该机还广泛适用于化工、农药、制药、食品、非金属矿及金属物料的微粉碎加工,其粒度可达  $10\mu\text{m}$  以下。该机具有结构紧凑、构造简单、运转平稳、产品粒度均匀、流动性好、噪声小、能耗低等优点。

该机经浙江省技术监督检测研究院测试,各项性能指标均符合标准要求。产品经用户使用,一致认为该微粉机适用范围广、操作方便、质量稳定可靠,是目前国内粉体工程行业理想的高性能的通用型微粉碎机。

(吴宏富)