

超微粉碎对当归理化特性影响的研究*

□赵晓燕** (山东省农业科学院农产品研究所 济南 205100)

杨连威 杨玉芬 盖国胜**

(清华大学材料系教育部先进材料重点实验室,粉体工程研究室 北京 100084)

摘要:目的:研究当归经超微粉碎后5个不同粒度的理化特性,探索超微粉碎技术在当加工归中的应用价值。方法:通过扫描电镜(SEM)观察不同粒径当归粉的表面形态,测定粉体学参数休止角、滑角、持水力与膨胀力;热浸法测定水溶性溶出物的含量,利用热水提取蛋白质实验,采用Bradford方法测定蛋白质的含量,计算出蛋白质的溶解率。结果:随着当归颗粒粒径的减小,其休止角、滑角和溶解度增大,蛋白质的溶解率提高,持水力与膨胀力减小。不同粒径的当归粉表面形貌也有一定的差异。结论:超微粉碎技术改变了当归的物理化学特性,提高了其水溶性浸出物和蛋白质的溶出量,在医药加工业应用方面具有一定的潜力。

关键词:超微粉碎 当归 粒度 物化特性

doi: 10.3969/j.issn.1674-3849.2010.03.022

超微粉碎技术是近几十年来发展起来的一种新技术,用于研究结构尺度1nm~100μm范围内物质所特有的现象和功能的科学与技术,具有表面效应、体积效应、光学性质、电磁性质、力学性质及化学与催化性能等许多特殊的性质^[1]。目前,超微粉碎技术主要应用于化工、电子、生物制药、中草药及食品行业,其中在生物、医学领域的飞速发展对传统中医药产生了深刻的影响。改造和提升中草药工业,创新技术,改进传统中草药制造业工艺,降低成本,合理利用有限的中草药资源,提高经济效益,已成为我国中

药行业共同关注的课题。作为中草药工业的一种加工新技术,通过改变原料的化学与物理特性,使物料具有高溶解性、高分散性、高吸附性及高流动性等多方面的物理化学新特性^[2]。尽管此技术已运用于许多中草药中,例如黄芪、黄连、三七粉等^[3-4],但中药超微粉碎技术仍处于起步阶段,缺乏相关的基础研究,如关于制品的功能性、毒性、理化性质等还有待进一步深入研究,并逐步建立一系列相应的标准化体系。

现代药理实验证明,当归具有活血化淤、调经止痛、补血养血、润肠通便和提高免疫力等作用^[5]。一般情况下,有效成分主要分布于细胞内,完整的细胞壁和细胞膜对有效成分的释出形成了阻力。运用超微

收稿日期:2009-09-15

修回日期:2009-12-29

* 中国博士后科学基金项目(20080440388):微生物发酵姜苗超微粉的多糖构成与生物活性研究,负责人:赵晓燕;国家中医药行业科研专项项目(200807054):赤芍、马钱子等40种中药粉体标准的研究,负责人:盖国胜。

** 联系人:赵晓燕,博士后,主要研究方向:农副产品开发与应用,Tel:010-62792796,E-mail:zhaoxiaoy@yahoo.cn;盖国胜,研究员,主要研究方向:粉体技术、环境能源材料和矿物材料表面包覆,Tel:010-62792796,E-mail:gaigs@tsinghua.edu.cn。

粉碎技术打破细胞,细胞内的有效成分可直接接触溶媒而溶出,从而达到用药剂量小、生物利用度高、药物发挥作用迅速、药效强之目的,同时还节省原料,便于应用^[6]。而中药传统的加工方法不能破坏细胞壁,其有效成分溶出率较低,使得当归服药量大且机体吸收率低,很难充分发挥其药效。

本文主要研究了超微粉碎技术在当归加工中的应用,通过不同的粉碎设备将当归粉碎成不同粒度的当归粉,研究不同粉碎粒度的当归粉的显微特征和物理化学特征的变化,为研究超微粉碎技术对中药有效成分的溶出、生物利用度的影响奠定了基础。

一、资料与方法

1. 药材及不同粒度的粉末

当归(河北安国药业集团有限公司);当归普通粉:当归干燥后经 RT-静音粉碎机粉碎制得 300 与 150 μm 的粉;当归微粉以当归普通粉为原料经 FDV 超微与气流粉碎机粉碎并分级制得,粒度大小分别为 74、37 和 5.46 μm 。

RT 静音式粉碎机与 FDV 超微粉碎机(北京环亚天元机械有限公司),C0 气流粉碎机(江苏宜兴市精新粉体机械设备有限公司),Mastersizer 2000 激光粒度测定仪(英国马尔文仪器有限公司),CSM950 扫描电镜(德国 Opton 公司),UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津)。

2. 试剂

考马斯亮蓝等其它试剂均为分析纯。

3. 试验方法

(1)不同粒径当归粉休止角和滑角的测定^[7-9]。

休止角(θ)和滑角(α)是表示粉体流动性能的重要指标。崔福德^[7]认为休止角 $\theta < 30^\circ$ 时流动性好, $\theta > 45^\circ$ 时流动性差,但实际生产中 $\theta < 40^\circ$ 就可满足生产过程中流动性的需求。实验将不同粒度的当归粉经玻璃漏斗垂直流至玻璃平板上,漏斗尾端距玻璃平板垂直距离 3cm,流下的当归粉在玻璃平板上形成圆锥体,分别测定圆锥表面和水平面的夹角即为不同粒径(300、150、74、37、5.46 μm)当归粉的休止角。重复 3 次,取其平均值。休止角计算公式分别如下:

$$\theta = \arctg(2H/R)$$

R-圆锥体半径, H-圆锥体高度。

滑角测定:实验分别取 5g 不同类型的当归粉置于玻璃平板上,然后将平板倾斜至约 90°当归粉移

动,测定平板和水平面的夹角即为不同粒径范围当归粉的滑角。重复 3 次,取其平均值。滑角的计算公式分别如下:

$$\alpha = \arcsin(H/L)$$

H-倾斜玻璃板到水平面之间的高度, L-倾斜玻璃板的长度。

(2)不同粒径当归粉持水力的测定^[10]。

精确称取不同粒度当归粉(m_1)适量,然后放入洁净已称重的离心管(m_2)中,再加入适量的水(料:水=0.05:1)(每个样重复 3 次,共计 10mL),在 20℃下混匀,再放入 60℃水浴中分别浸泡 60min,取出后冷却 30min,在 4000rpm 下离心 15min,弃去上清液,沉淀物再次称重(m_3)。根据以下公式进行计算持水力:

$$WHC(g/g) = \frac{m_3 - m - m_1}{m_1} \times 100\%$$

m_1 -样品的重量, m_2 -离心管的重量, m_3 -吸水后样品的重量。

(3)不同粒径当归粉膨胀力测定^[10]。

精确称取 0.500g 不同粒径当归粉于 25mL 量筒中,加入蒸馏水至 5mL,振荡均匀后室温下放置,24h 后读取量筒中物料体积数。重复 3 次,取其平均值。膨胀力计算公式如下:

$$\text{膨胀力}(mL/mL) = \frac{\text{样品膨胀后的体积}}{\text{干样品体积}}$$

(4)不同粒径当归粉溶解度测定^[11]。

精确称取不同粒径当归粉(300、150、74、37、5.46 μm)配成浓度为 2%的溶液,然后各取 20mL,分别在 80℃下搅拌 10、20、30、40、50、60 min,然后以 3000rpm 离心 30min,取上清液蒸干,将干燥物于 105℃烘干称重,得被溶解当归粉的质量,计算出不同粒径当归粉的溶解度。重复 3 次,取其平均值。根据以下公式进行计算溶解度:

$$S(\%) = \frac{A}{W} \times 100\%$$

A-被溶解的不同粒径当归粉量, W-不同粒径当归样品的重量。

(5)不同粒径当归粉形貌观察。

取各种粒度的粉末适量撒于样品台上,喷金制样,利用扫描电镜观察粉末的粒度及外观。

(6)不同粒径当归粉中蛋白质溶解率的测定。

不同粒径当归粉粗蛋白(C)的测定采用微量凯氏定氮法。测定步骤:精确称取适量不同粒度当归粉(W_1),放入洁净已称重的离心管(W_2)中,再加入适量

的水(料:水=1:10),称重,在 20℃下混匀,放入 60℃水浴中分别振荡提取 60min,取出后冷却 20min 到室温,再次称重,试管中加热失去的水通过添加水补重,然后再 4000rpm 离心 15min,弃去残渣,采用 Bradford 方法^[2]测定上清液中蛋白质的含量。重复 3 次,取其平均值。根据以下公式进行计算蛋白质的溶解率:

$$\text{PSB}(\%) = \frac{S}{C} \times 100\%$$

S-不同粒径当归粉中提取蛋白的含量(g),C-当归中粗蛋白含量(g)。

二、结 果

1. 不同粒径当归粉休止角与滑角

实验探讨了 5 种不同粒径当归粉的休止角与滑角,比较不同粒度当归粉流动性。结果见表 1。

由表 1 可看出,当归粉颗粒的粒径越小,相应的休止角和滑角越大,且流动性普遍较差,与当归药材柔韧的性质有关,证明微粉化对当归粉的流动性有不利的影响。

2. 不同粒径当归粉的持水力与膨胀力

不同粒度的当归粉末,其持水力与膨胀力随着粒径的减小而减少,见图 1~2。这可能是在超微粉碎过程中,强作用力使得纤维与淀粉等长链断裂,短链增加比表面积增大,细小的粉体对水分束缚变小,最终持水力与膨胀力下降。

3. 不同粒径当归粉的溶解度

随着粒度的减小,当归的水溶性浸出物均有所增加,见图 3。在 5、10、20、30、40、50 和 60min 时,粒径从 300~5.46μm 的当归粉的溶解度范围分别是 50.87%~57.21%、50.95%~58.09%、51.22%~58.56%、52.99%~59.77%、53.46%~61.01%、54.83%~61.89%和 58.8%~63.12%。在 30min 之前,当归粉溶解度增加缓慢,而在 30min 之后,随着当归粉粒径的减少,溶解度快速增加。原因可能与当归的水溶解成分分布有关。粒径为 5.46μm 的当归微粉的溶解度明显高于其他粒度,可能是因为当归超微粉碎以后,改变了其表面特性,导致当归微粉的分散性与溶解性的增加,从而当归微粉的溶解度增加。

4. 不同粒径当归粉的形貌特征

不同粒径当归粉的形貌扫描电镜照片,如图 4 所示。从扫描结果可看出,当归粒径缓慢减小,并逐

渐趋于稳定状态,原因可能是由于当归颗粒的聚集。但是在机械力的活化作用下,通过断裂当归的分子

表 1 不同粒度当归粉的休止角与滑角

当归粉粒度(μm)	休止角(°)	滑角(°)
300	35.79±0.61	17.25±0.81
150	38.95±0.55	29.00±0.63
74	58.73±0.81	30.01±0.82
37	63.03±1.54	32.82±1.01
5.46	67.63±1.42	29.47±1.19

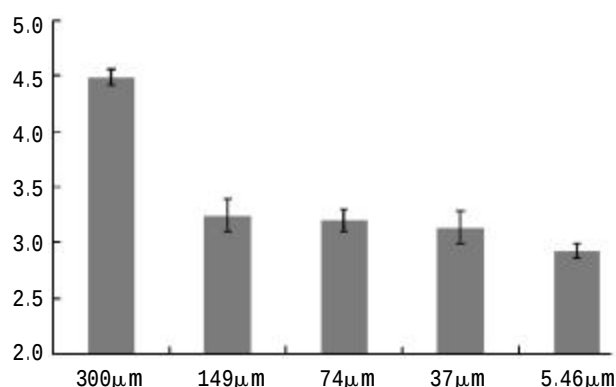


图 1 不同粒径当归粉的持水力(g·g⁻¹)

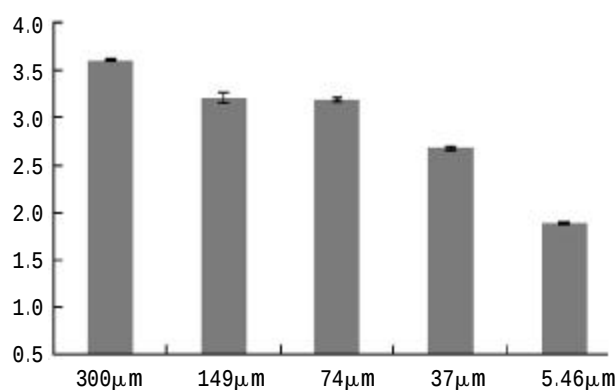


图 2 不同粒径当归粉的膨胀力(mL·g⁻¹)

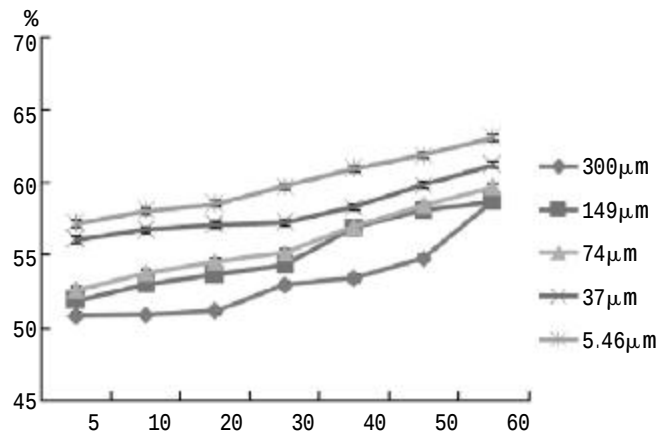


图 3 不同粒径当归粉的溶解度

内键而破坏当归结构,当归粒径较易减小。从电子显微照片可以看出,当归粗粉的颗粒为大团状聚集体,它是由众多小球形颗粒和少数大小不一形状不规则的片状颗粒结合,普通粉碎的当归粉颗粒大且不规则,而当归微粉化后,颗粒大小均匀,且随着粒度的减小,颗粒的球性度及均匀度均提高。然而粒径减小粉末聚集性较强,特别是粒度最小的当归微粉,经扩大倍数观察发现聚集明显。这说明在冲击粉碎加工后,结合在一起的大颗粒聚集体中的小颗粒组织已经被彻底地分离开来,且颗粒已经被充分地破碎。这使其有效成分暴露出来,并且微粉颗粒的表面活性骤增,将有利于人体的充分吸收和利用。

5. 不同粒径当归粉的蛋白质溶解率

超微粉碎的机械力作用将会导致不同粒径颗粒化学成分的不同^[13]。不同粒径当归粉的粗蛋白含量与蛋白质的溶解率,见表2。由表2可知,300 μm 粒径当归粉粒中的蛋白质浸出率与150、74、37、5.46 μm 当归粉体中蛋白质的浸出率相比差异显著。当归粉粒度越小,蛋白质的溶解率越高。特别是当粒径为37 μm 时,其溶解率显著提高,而颗粒粒径为5.46 μm 时,蛋白质的溶解率最高为87.23%。

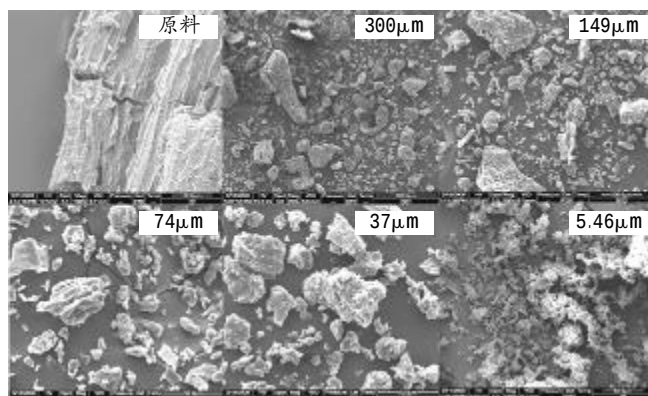


图4 不同粒径当归粉的显微照片

表2 不同粒径当归粉的粗蛋白含量与蛋白质溶解率

当归粉粒度 (μm)	粗蛋白 (%)	蛋白质溶解率 (%)
300	15.78 $\pm$ 1.25	35.81 $\pm$ 1.50
150	16.14 $\pm$ 1.19	40.01 $\pm$ 1.65
74	16.03 $\pm$ 1.30	56.17 $\pm$ 1.72
37	16.26 $\pm$ 1.15	68.26 $\pm$ 1.41
5.46	16.43 $\pm$ 1.17	87.23 $\pm$ 1.69

三、讨 论

实验探讨了5种不同粒径当归粉的休止角与滑角,并比较不同粒度当归粉流动性。微粉较普通粉粒度分布均匀,流动性普遍较差,这可能是由于粉体粒径减小,颗粒的比表面积增大,微粒具有吸附和凝聚特性引起表面聚合力增大,吸附性能增强所致,易吸湿结块,从而影响其流动性。

在超微粉碎过程中,强作用力使得纤维与淀粉等大分子物质长链断裂,短链增加比表面积增大,细小的粉体对水分束缚变小。不同粒径颗粒粉体的比表面积、暴露的功能基团和对水的束缚能力不同,引起当归粉的持水力、膨胀力、溶解度与蛋白质溶解率的变化。微粉的溶解度与蛋白质溶解率高于普通粉,提示微粉化有利于当归中水溶性物质的浸出。

参考文献

- 1 盖国胜. 超微粉碎技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 2 Tkacova K, Stevulova N. Selected problems of the dispersity analysis of milled ultrafine powders. Freiburger Forschungshefte A, 1996, (A841) (Partikeltechnologie):14~25.
- 3 刘迎, 史万玉, 杨明, 等. 超微粉碎技术对黄芪多糖、淫羊藿多糖溶出的影响. 中兽医医药杂志, 2006, (1):14.
- 4 黄雁, 林雪玲. 超微粉碎对黄连解毒散体外抑菌效果的影响. 猪与禽, 2007, 27(4):66.
- 5 陈江, 杨崇仁. 当归属植物的研究进展. 天然产物研究与开发, 2004, 16 (4):359.
- 6 孙强, 何应. 当归超微粉的药剂学研究. 中国药房, 2007, 15(18):1141.
- 7 崔福德, 游本刚, 寸冬梅. 粉体技术在制药工业中的应用. 中国药理学杂志, 2003, 1(2):68.
- 8 Taser OF, Altuntas E, Ozgoz E. Physical properties of Hungarian and Common Vetch seeds. Journal of Applied Sciences, 2005, 5 (2):323~326.
- 9 Iileji KE, Zhou B. The angle of repose of bulk corn stover particles. Powder Technology, 2008, (187):110~118.
- 10 Anderson RA. Water absorption and solubility and amylograph characteristics on roll-cooked small grain products. Cereal Chemistry, 1982, 59(2):265~269.
- 11 American Association of Cereal Chemists (AACC). Approved methods of the AACC (9th ed.). Method 44-19. USA: St. Paul, MN, 1995.
- 12 Bradford MM. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Analytical Biochemistry, 1976, (72):248~254.
- 13 Zhao XY, Yang ZB, Gai GS, et al. Effect of superfine grinding on properties of ginger powder. Journal of Food Engineering, 2009, (91):217~222.

Physical and Chemical Properties of Different Sized Angelica Powder

Zhao Xiaoyan¹, Yang Lianwei², Yang Yufen², Gai Guosheng²

(1. Institute of Agro-Food Science & Technology, Shandong Academy of Agricultural Sciences,
Shandong 250100, China;

2. Department of Material Science and Engineer, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This work aimed to investigate the physical and chemical properties of angelica powder at 5 particle sizes, as well as the application of the superfine grinding technology in angelica. SEM observations revealed the shape and surface morphology of five types of angelica powder. The angle of repose and slide, water absorption index (WAI), water solubility index (WSI) and swelling power were measured. The protein content was detected by the Bradford method. The results showed that the narrower the angelica diameter distribution, the higher the protein solubility and WSI, the larger the angle of repose and slide, and the lower WAI and swelling power. Different sized particles had different characteristics and surface morphologies. The superfine ground angelica shows some physical-chemical properties that might be of potential use in the medicine industry.

Keywords: Superfine grinding, Angelica, Particle size, Physical-chemical properties

(责任编辑:李沙沙,责任译审:张立崑)