

地龙低温超微粉碎特性考察

任桂林¹, 韩丽^{1*}, 王小平^{1,3}, 何宜航¹, 柯刚², 张定堃¹, 杨明^{1,2}

(1. 成都中医药大学中药资源系统研究与开发利用重点实验室, 成都 611137;

2. 江西中医学院现代中药制剂教育部重点实验, 南昌 330004;

3. 江西中医药高等专科学校, 江西 抚州 344000)

[摘要] **目的:**考察地龙低温超微粉碎的工艺参数及粉体学性质。**方法:**采用高速中药粉碎机将地龙粉碎至均匀粒度, 利用振动式低温超微粉碎机对地龙粉末进行再次粉碎, 每3 min 取样, 直至25 min 全部取出, 检测样品粒径、比表面积及孔隙率。**结果:**随粉碎时间的增加, 粒径先逐渐减小, 而后粒子开始团聚使粒径增加; 比表面积及孔隙率随粉碎时间先增加后减小。吸附-脱附曲线显示发生凝聚和蒸发时相对压力集中分布于0.8~1.0; 粉碎9 min 样品中N₂ 吸附量最大, 且与其余样品存在明显差异。**结论:**振动式超微粉碎可将地龙粉碎至微米级, 低温粉碎可保证地龙有效成分不发生变化, 且达适宜粉碎粒径后不容易聚集, 符合小金丸粒子设计对地龙的要求。

[关键词] 粒径分布; 比表面积; 孔隙率; 吸附-脱附等温线; 地龙; 超微粉碎特性

[中图分类号] R283.6; R283.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)03-0006-04

[doi] 10.11653/syjf2014030006

Characteristics Investigation of Low Temperature Pulverization of Pheretima

REN Gui-lin¹, HAN Li^{1*}, WANG Xiao-ping^{1,3}, HE Yi-hang¹, KE Gang², ZHANG Ding-kun¹, YANG Ming^{1,2}

(1. Key Laboratory of System Research and Development of Traditional Chinese Medicine Resources,

Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Chengdu 611137, China; 2. Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China;

3. Jiangxi College of TCM, Fuzhou 344000, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate process parameters and powder characteristics of Pheretima after low temperature pulverization. **Method:** Pheretima was crushed again by vibration type low temperature ultrafine pulverizer after it was crushed to uniform particle size with high speed grinder of Chinese medicine, sampling every 3 min until all samples out of machine by 25 min, then particle size, specific surface area and porosity of samples were tested. **Result:** With increasing of grinding time, particle size decreased gradually, then particle size increased after agglomeration of particles; specific surface area and porosity increased firstly and then decreased. Adsorption-desorption curve showed that relative pressure concentrated in 0.8-1.0 when condensation and evaporation occurred; Adsorption quantity of N₂ in sample was maximum after crushed 9 min, and it had significant differences with other samples. **Conclusion:** Pheretima could be crushed to micron level by vibration type low temperature pulverization, low temperature pulverization could guarantee active ingredients in Pheretima unchanged, and it was not easy to gather after crushed to appropriate particle size, which reached particle design requirements of Pheretima in Xiaojin pills.

[Key words] particle size distribution; specific surface area; porosity; adsorption-desorption isotherms; Pheretima; ultrafine grinding characteristics

[收稿日期] 20130630(006)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81274098)

[第一作者] 任桂林, 在读硕士, 从事中药新技术、新工艺研究, Tel: 028-61800127, E-mail: 1007866178@qq.com

[通讯作者] * 韩丽, 教授, 硕士生导师, 从事中药新技术、新工艺研究, Tel: 028-61800127, E-mail: hanliyx@163.com

小金丸由麝香、当归、制草乌、五灵脂、香墨、地龙等 10 味中药制备而成,具有消结散肿、化痰止痛的功效^[1]。地龙具有清热定惊、通络、平喘、利尿的功效,常用于治疗高热、神昏、惊痫抽搐、关节痹痛等症^[2]。地龙属于动物药,富含蛋白质,有腥臭味,黏附性强,普通粉碎有大量絮状物,易黏连,高温易破坏蛋白质结构,影响功效的发挥。中药粒子设计是通过控制药物的粉碎顺序,利用不同药物粉体互相分散、包裹而形成特定的结构与功能^[3],使其达到均匀分散的目的。本实验采用振动式低温超微粉碎,在低温保证地龙品质的基础上,将地龙粉碎至微粉级^[4],考察地龙的粉碎参数与粉体学性质,为后期小金丸粒子设计的调控制备及稳定性预测提供参考。

1 材料

WZJ-6BI 型振动式药物超微粉碎机(济南倍力粉技术工程有限公司),YF-103 型高速中药粉碎机(瑞安市永历制药机械有限公司),MASTERSIZER 2000 型激光粒度仪(马尔文),TriStar3000 型全自动比表面积及孔隙率测定仪(美国麦克公司),DZF-6050 型真空干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司),EL303 1/1 000 电子天平(梅特勒-托利多公司)。广地龙(段)饮片[四川科伦天然药物有限公司,经成都中医药大学标本中心卢先明教授鉴定为钜蚓科动物参环毛蚓 *Pheretima aspergillum* (E. Perrier)的干燥体]。

2 方法与结果

2.1 样品的制备与粒径测定 将地龙饮片置于 60 ℃ 真空干燥 3h,用高速多功能粉碎机粉碎至全部过二号筛,过三号筛不超过 60%。将地龙粉末于 60 ℃ 真空干燥至含水率 < 4%。取地龙粉末 800 g,用振动式药物超微粉碎机在振幅 5.5 mm,介质填充率 80%,温度 -10 ℃ 条件下粉碎,每隔 3 min 取样,直至 25 min 全部取出,置干燥器中,密封保存。精密量取样品约 3 g,置于表面皿中,真空干燥 4h,采用激光粒度仪测定各样品的粒径,结果见表 1。

地龙富含蛋白质,质地疏松,粉碎时粒子间相互黏连,较难粉碎,对地龙成粒性有明显影响。由表 1 可知,在 0 ~ 21 min 为粒径的快速变化区,粒子的粒径呈快速减小趋势,粒子呈破碎状态;在 21 ~ 24 min 为粒径的缓慢变化区,粒子呈研细状态;25 min 时粒径大于 24 min 和 21 min 的粒径,推断 25 min 时粒子呈团聚状态,黏连效应大于粉碎效应,达到逆粉碎区,继续粉碎不会达到变细的目的。建立地龙粒径

随时间变化的回归方程分别为 $Y_{D(0.1)} = -0.000 8X^6 + 0.026 3X^5 - 0.350 8X^4 + 2.284 7X^3 - 7.346 1X^2 + 9.394 2X + 4.959 1$ ($R^2 = 0.998 7$), $Y_{D(0.5)} = -0.023 5X^6 + 0.824 3X^5 - 11.312X^4 + 76.255X^3 - 255.46X^2 + 353.45X - 7.252 8$ ($R^2 = 0.997 1$), $Y_{D(0.9)} = -0.000 1X^6 + 0.010 6X^5 - 0.347 1X^4 + 5.295 2X^3 - 34.854X^2 + 16.178X + 874.23$ ($R^2 = 0.999 5$),表明振动式超微粉碎效率极高,粒径随时间的变化非常灵敏,可以秒来计算,故地龙在粉碎时应掌握好粉碎时间,以达到合适的粒径。

表 1 地龙粉碎样品的粒径测定

样品	μm		
	D(0.1)	D(0.5)	D(0.9)
地龙原粉	8.956	156.057 3	873.875
地龙 3 min	7.878	134.048 6	727.998 6
地龙 6 min	6.017 6	74.776 6	485.832
地龙 9 min	5.289 8	55.283 8	337.407 6
地龙 12 min	4.839 6	43.583	286.125 2
地龙 15 min	4.422	37.616 8	221.798
地龙 18 min	3.850 6	29.599	177.636 4
地龙 21 min	3.615 4	25.617 4	145.552
地龙 24 min	3.540 4	24.43	135.565 2
地龙 25 min	3.529 8	24.275	147.268 6

2.2 比表面积及孔隙率的测定 采用静态法中容量法测定地龙比表面积,将物料置于表面皿或称量瓶中,减压干燥除去大部分水分,将待测粉体样品装在一定体积的一段封闭试管状样品管内,用普通氮气吹至样品恒重,即向样品管内注入一定压力的 N_2 ,根据吸附前后的压力变化来确定被测样品对 N_2 的吸附量,计算待测粉体的比表面积及孔隙率等参数,结果见表 2,3 和图 1。

比表面积及孔隙率不仅与粒子的粒径相关,还与粒子形状、结构及粉体的性质有关。由表 2,3 可知,随粉碎时间的增加,地龙比表面积及孔隙率先逐渐增加,在 9 min 时地龙粒子呈破碎状态^[5],样品比表面积及孔隙率最大,而后比表面积及孔隙率减小;在 25 min 时粒子的比表面积及孔隙率均较 21 min 时大;与原粉相比,地龙低温超微粉碎后的比表面积及孔隙率均有所增加。

由图 1 可知,5 种样品的吸附等温线均属于 IV 型,各存在 1 个吸附“稳定平台”,且完全闭合,说明各样品的孔结构良好,多孔结构相似;吸附和脱附曲线都很陡,发生凝聚和蒸发时相对压力集中分布于 0.8 ~ 1.0,这是典型的两端开口圆筒状回线模型,各

表 2 地龙粉碎样品的比表面积测定

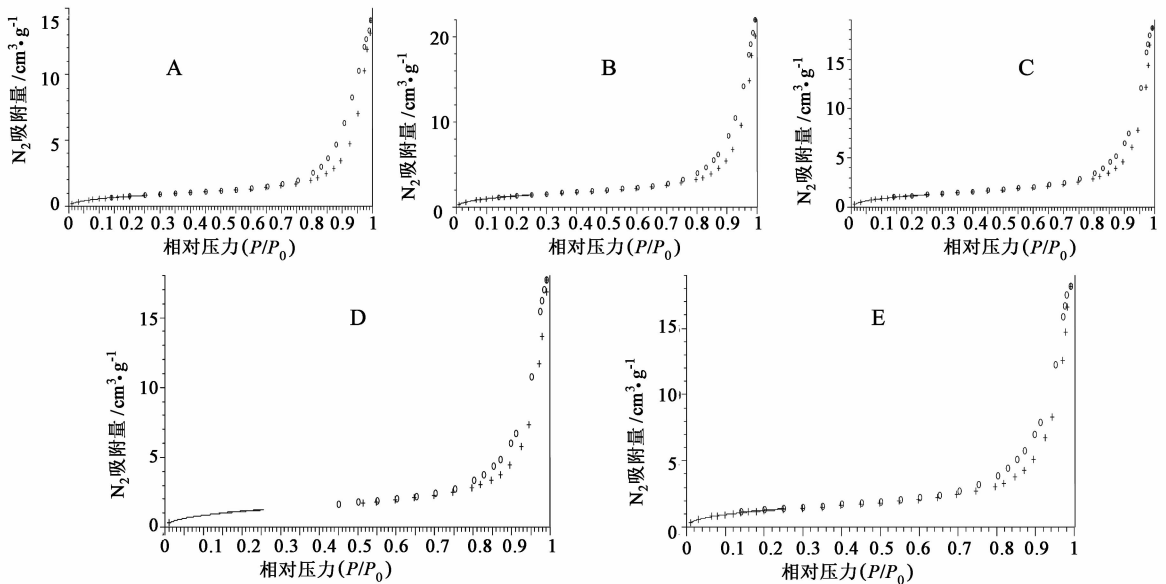
$m^2 \cdot g^{-1}$

样品	BET 比表面积	Langmuir 比表面积	<i>t</i> -Plot 外部表面积	BJH 累积吸附表面积 (17 ~ 3 000Å ^o)	BJH 累积脱附表面积 (17 ~ 3 000Å ^o)
地龙原粉	3.026 9	4.553 5	4.007 2	3.476 2	3.992 3
地龙 9 min	5.219 1	7.823 1	6.791 7	5.620 2	6.125 0
地龙 15 min	4.660 7	6.983 5	6.116 1	5.085 1	5.419 4
地龙 21 min	4.490 1	6.724 5	5.899 4	4.928 2	5.218 9
地龙 25 min	4.859 6	7.204 0	6.175 3	5.248 2	6.086 3

表 3 地龙粉碎样品的孔体积测定

$cm^3 \cdot g^{-1}$

样品	单点吸附总孔体积	<i>t</i> -Plot 微孔体积	BJH 累积吸附孔体积 (17 ~ 3 000Å ^o)	BJH 累积解吸孔体积 (17 ~ 3 000Å ^o)
地龙原粉	0.021 826	-0.000 601	0.020 246	0.021 795
地龙 9 min	0.034 000	-0.000 977	0.031 065	0.033 913
地龙 15 min	0.028 090	-0.000 894	0.028 113	0.027 998
地龙 21 min	0.027 371	-0.000 864	0.027 398	0.027 281
地龙 25 min	0.028 105	-0.000 820	0.028 131	0.028 190



A. 地龙原粉; B. 地龙 9 min; C. 地龙 15 min; D. 地龙 21 min; E. 地龙 25 min

图 1 地龙样品吸附-脱附等温线

样品微孔形状为圆筒状; 9 min 样品中 N_2 吸附量最大, 与其余 4 个样品存在明显差异, 与上述 9 min 样品比表面积及孔隙率最大相吻合; 各样品吸附曲线与滞后回线不完全重合, 表明样品中含有狭窄裂缝, 各样品均在 P/P_0 接近 1 时曲线出现陡然增加的趋势, 表明样品中存在大孔^[6]。回线滞后程度可由 BJH 累积脱附孔隙体积与 BJH 累积吸附孔隙体积的差值量化表征^[7], 结果显示地龙 21 min < 地龙 15 min < 地龙 25 min < 原粉 < 地龙 9 min, 由于地龙富含蛋白质, 质地柔软疏松, 带黏性物质, 故样品中

小孔道呈不均匀分布。

3 讨论

小金丸中含有动物蛋白、多肽类大分子物质、树脂、树胶类成分和毒性药材等^[8], 不良反应明显^[9], 存在色泽不均、气味差异明显, 粉末板结发黏、批间差异大等均匀性问题。地龙为小金丸中含有动物蛋白类成分的药味, 较难粉碎, 粒子间黏连, 粉碎难得到细粒, 成粒性差。药物粒子大小和粉体结构是影响药物混合均匀度的重要因素^[10], 通过对地龙低温振动式超微粉碎后的粉体特性进行研究, 发现低温

不同干燥方法对当归挥发油成分的影响

唐文文¹, 李国琴², 晋小军^{2*}

(1. 铜仁职业技术学院, 贵州 铜仁 554300; 2. 甘肃农业大学, 兰州 730070)

[摘要] 目的: 考察不同干燥方法对当归挥发油成分和含量的影响。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 通过晒干、阴干、40 ℃烘干和 60 ℃烘干 4 种方法干燥当归药材, 运用 GC-MS 分析当归挥发油成分。结果: 阴干和 40 ℃烘干的当归中挥发油含量最高, 分别为 1.165%, 1.074%; 不同方法干燥的当归中挥发油组分分析共鉴定出 40 种成分; 不同干燥方法的当归挥发油主要成分基本相同, 但各成分含量比例差异极大。结论: 不同干燥方法对当归挥发油含量和组分的影响显著, 当归干燥方式宜采用 40 ℃恒温烘干。

[关键词] 当归; 干燥方法; 挥发油; GC-MS; 成分分析

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)03-0009-04

[doi] 10.11653/syjf2014030009

Effects of Different Drying Methods on Volatile Oil from *Angelicae Sinensis Radix*

TANG Wen-wen¹, LI Guo-qin², JIN Xiao-jun^{2*}

(1. Tongren Polytechnic College, Tongren 554300, China;

2. Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

[收稿日期] 20130624(003)

[基金项目] 甘肃省中药材产业科技攻关项目(GYC-09-09)

[第一作者] 唐文文, 硕士, 从事药用植物资源与利用研究, Tel: 13765666267, E-mail: tangwenwen6362@163.com

[通讯作者] * 晋小军, 研究员, 从事药用植物栽培与利用研究, Tel: 13909312576, E-mail: jingxj@gsau.edu.cn

可保证地龙成分不变, 在达到适宜粉碎粒径后不易聚集, 达到了小金丸粒子设计的要求。在明确地龙粉碎参数与粉体学性质的基础上, 通过控制地龙加入顺序和振动磨机械力作用强度、方式、粉碎时间等条件, 即可确定地龙粒子的结构顺序和粒子的粒度分布。

[参考文献]

- [1] 平欲晖, 宗星星, 关志宇, 等. HPLC 测定小金丸中乌头碱的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(9): 80.
- [2] 刘文雅, 王曙东. 地龙药理作用研究进展[J]. 中国中西医结合杂志, 2013, 33(2): 282.
- [3] 杨明, 韩丽, 杨胜, 等. 基于传统丸、散剂特点的中药粒子设计技术研究[J]. 中草药, 2012, 43(1): 9.
- [4] 杨丰云, 付廷明, 郭立玮, 等. 响应面分析法优化湿法

超微粉碎地龙蛋白的提取工艺[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 33.

- [5] 张瑜, 范丙义, 张大禄. 超微粉碎技术在中药加工中的应用与思考[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(11): 801.
- [6] 陈金妹, 谈萍, 王建永. 气体吸附法表征多孔材料的比表面积及孔结构[J]. 粉末冶金工业, 2011, 21(2): 45.
- [7] 秦春风, 韩丽, 张定堃, 等. 微粉硅胶研磨改性对白芷提取物性质的影响[J]. 中国药师, 2013, 16(1): 9.
- [8] 蔡伟, 陈兴莉, 程小平, 等. 小金丸的安全性评价与合理使用[J]. 中国医院药学杂志, 2013, 33(10): 819.
- [9] 李滔, 管涛, 胡欣, 等. 小金丸不良反应报告 19 例分析[J]. 药物不良反应杂志, 2005, 7(3): 223.
- [10] 张兆旺. 中药药剂学[M]. 2 版. 北京: 中国中医药出版社, 2007: 67.

[责任编辑 全燕]