

· 药剂与炮制 ·

4种中药浸膏粉等温吸湿规律与吸湿热分析

谢茵¹, 何雁¹, 曾金娣¹, 郑龙金¹, 罗晓健^{1,2*}

(1. 江西中医药大学, 南昌 330006; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006)

[摘要] 目的: 研究中药浸膏粉的等温吸湿规律和吸湿热, 考察浸膏粉在吸湿过程中的水分变化和能量变化。方法: 选择大黄、当归、黄芪、菊花的浸膏粉为模型药, 运用静态法获取4种浸膏粉在不同温度下的等温吸湿数据, 利用6种吸湿模型(GAB, BET, Henderson, Smith, Oswin, Halsey)进行拟合, 通过非线性二次回归分析法对拟合的模型进行评价, 使用Glausius-Clapeyron方程计算等温吸湿热。采用苯酚硫酸法测定浸膏粉中多糖和寡糖含量作为分析吸湿规律的物质基础。结果: 在6种吸附模型中, GAB模型拟合度最高($R^2 \geq 0.9994$), 且单分子层含水量随浸膏粉中寡糖含量增加而增加。不同温度下, 水分活度小于某一临界值时, 平衡含水率随温度升高而降低, 而当活度达到一定值时, 有1个交叉点, 出现了平衡含水率随温度升高而增加的反常现象, 4种浸膏粉的交叉点对应水分活度分别0.75, 0.65, 0.68, 0.62。各浸膏粉的吸湿热与水分含量关系密切且随着水分含量的增加而呈下降趋势。结论: 等温吸湿规律和吸湿热研究量化了中药浸膏粉对环境水蒸气吸附能力的大小, 还能描述吸湿过程中粉末的物理状态, 较采用临界相对湿度研究浸膏粉的吸湿性更具创新性, 为中药生产和贮藏过程中防潮问题提供参考。

[关键词] 浸膏粉; 吸湿等温线; 吸湿热; 临界相对湿度; 水分活度; 单分子层含水量

[中图分类号] R283.6; R284.1; R942 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)11-0001-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2015110001

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150414.1120.002.html>

[网络出版时间] 2015-04-14 11:20

Isothermal Moisture Absorption Law and Hygroscopic Heat of Four Kinds of Chinese Medicine Extract Powders XIE Yin¹, HE Yan¹, ZENG Jin-di¹, ZHENG Long-jin¹, LUO Xiao-jian^{1,2*} (1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China; 2. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China)

[Abstract] **Objective:** To study on isothermal moisture absorption law and hygroscopic heat of Chinese medicine extract powders, and inspect on water and energy changes during moisture adsorption process. **Method:** A static gravimetric method was adopted to obtain isothermal moisture absorption data of Rhei Radix et Rhizoma, Angelicae Sinensis Radix, Astragali Radix and Chrysanthemi Flos extract powder under different temperatures. Six kinds of moisture models (GAB, BET, Henderson, Smith, Oswin and Halsey) were fitted with nonlinear quadratic regression analysis to evaluate fitness of models, isothermal moisture absorption heat were calculated by Clausius-Clapeyron equation. Phenol-sulfuric acid method was adopted to determine contents of polysaccharides and oligosaccharides, which was taken as material basis for analysis of moisture adsorption behavior. **Result:** In these 6 kinds of models, fitness of GAB model was the highest with $R^2 \geq 0.9994$, and the monolayer moisture content increased with increasing of oligosaccharides content. Under different temperatures, when water activity was smaller than a critical value, equilibrium moisture content declined with increasing of temperature, when arrived at a certain water activity, there was a crossing point, then equilibrium moisture content increased with increasing of temperature anomaly, corresponding water activities in crossing points of four extract powders were 0.75, 0.65, 0.68 and 0.62, respectively. Hygroscopic heat and moisture content of each extract powder was

[收稿日期] 20140816(005)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81260644);“赣鄱555”工程领军人才培养计划项目

[第一作者] 谢茵, 硕士, 从事中药新剂型与新制剂研究, Tel:0791-87119617, E-mail:436032305@qq.com

[通讯作者] * 罗晓健, 教授, 从事中药新剂型研究, Tel:0791-87119619, E-mail:luoxj98@126.com

closely related, and showed a downward trend with increasing of moisture content. **Conclusion:** By investigating isothermal moisture absorption law of Chinese medicine extract powder, it can not only quantified adsorption ability of the powder but also describe moisture adsorption process of powder's physical condition. Compared with traditional method of critical relative humidity, this way is more innovative and has theoretical guidance meaning for production and storage problems of Chinese medicine.

[**Key words**] extract powder; moisture sorption isotherm; hygroscopic heat; critical relative humidity; water activity; monolayer moisture content

中药浸膏粉,尤其是喷雾干燥浸膏粉一般具有很强的吸湿性,若将其置于一定湿度条件下,易出现润湿、液化、结块等现象,致使粉末的流动性下降,影响粉末的制粒、胶囊填充、压片和储存等过程,显著影响制剂质量。因此,准确掌握中药浸膏粉吸湿特性对中药固体制剂生产、包装材料与方法、储存条件的选择具有重要意义。关于中药浸膏及其固体制剂吸湿性的研究已有报道。林婷婷等^[1]应用物质质量守恒定律和 Fick's 扩散第一定律,建立了双指数模型来模拟中药浸膏粉及其固体制剂的吸湿过程。付小菊等^[2]选择与吸湿特性相关的物理性质作为变量,吸湿影响因子(包括平衡吸湿量、吸湿加速度和吸湿初速度 3 个吸湿特性参数的综合因子得分值)为指标进行聚类分析,预测中药提取物吸湿特性。候艳冬^[3]于 25 ℃,相对湿度 75% 条件下测定了 3 种九节茶干膏粉体的吸湿速率和吸湿率。但大部分有关中药吸湿性的文献均只检测了室温(20 ~ 25 ℃)下的吸湿数据,不能全面反映不同环境温度条件下的吸湿特性,关于不同温度下平衡吸湿量的研究亦未见报道。本实验拟进行大黄、黄芪、菊花、当归 4 种水提浸膏粉在不同温度下的吸湿试验,通过 6 种模型对试验数据进行拟合,确定最适合表征中药浸膏粉吸湿特性的模型,通过计算吸湿热来描述吸湿过程中能量和状态的变化,为中药固体制剂的生产 and 储存条件的选择提供理论参考。

1 材料

YZN50 型液体真空浓缩煎药机(北京东华原医疗设备有限责任公司),mobile minnor200 小型喷雾干燥机(GEA 仪器公司),BAS224S 型电子分析天平(德国赛多利斯有限公司),CFZ3BD 低温型除湿机(江苏春兰空调设备有限公司),浙制 02810101 型密度计(余姚仪表二厂有限责任公司)。大黄、当归、黄芪、菊花均购自江西樟树天齐堂饮片有限公司,经江西中医药大学褚小兰教授鉴定均符合《中国药典》2010 年版要求;葡萄糖(西陇化工股份有限公司,CAS 5996-10-1),无水氯化锂(天津市大茂化学试剂

厂),试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 样品的制备 取大黄、当归、黄芪和菊花各 5 kg,分别加水煎煮 2 次,第 1 次煎煮时微沸后持续 2 h,第 2 次煎煮时持续 1 h,滤过,合并滤液,浓缩至相对密度 1.08 g·mL⁻¹(50 ℃),喷雾干燥。喷雾干燥条件为进风温度 130 ~ 150 ℃,进料量流速 12 ~ 20 r·min⁻¹,进风压力 0.3 MPa,喷雾干燥粉末过 100 目筛,经 40 ~ 45 ℃减压干燥 12 h^[4],得粒度均匀的近绝干样品。

2.2 等温吸湿线

2.2.1 等温吸湿数据采集 采用静态称量法分别测定上述 4 种样品在 3 个温度(25, 35, 45 ℃)和 5 个饱和盐溶液(LiCl, MgCl₂·6H₂O, NaBr, NaCl, KCl)下的吸湿平衡含水率^[5],利用不同饱和盐溶液在恒定温度下维持恒定的相对湿度。精密称取样品(1 ± 0.001) g 置于已恒重的称量瓶中,将初始粉末和称量瓶的总质量记为 w_1 ,将称量瓶盖敞开置于底部盛有不同过饱和盐溶液 100 mL 的干燥器中,将干燥器置于温度控制在 25, 35, 45 ℃(±1 ℃)的恒温恒湿箱中,定期精密测定样品质量,直至前后 2 次测量相差不超过 ±0.001 g 即认为达到了平衡,所有样品平行 3 份。将吸湿平衡后粉末和称量瓶的质量记为 w_2 ,计算吸湿平衡率(equilibrium moisture content, EMC)。

$$EMC = \frac{w_2 - w_1}{w_1 - w_0} \times 100\%$$

式中 w_0 为已恒重的空称量瓶的质量。由于水分活度可近似表示为在某一温度下溶液中水蒸气分压与纯水蒸气分压之比,故相对湿度(relative humidity, RH)可用水分活度(water activity, AW)来替代,AW = RH/100^[6]。不同温度下的饱和盐溶液的水分活度按文献[7]中方程计算,结果见表 1。

2.2.2 等温吸湿曲线的绘制 4 种模型药的等温吸湿曲线表现为在等温条件下 AW 与 EMC 间的关系。分别以 AW 为横坐标,25, 35, 45 ℃下 EMC 为

表 1 不同饱和盐溶液在不同温度下的水分活度
Table 1 Water activity of different saturated salt solutions under different temperatures

饱和溶液	水分活度		
	25 °C	35 °C	45 °C
LiCl	0.114	0.108	0.103
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.329	0.318	0.308
NaBr	0.575	0.548	0.523
NaCl	0.762	0.743	0.726
KCl	0.855	0.822	0.791

纵坐标,绘制吸湿等温曲线,见图 1。结果显示各浸膏粉的水分吸附特性属于 III 型等温线,糖类成分含量较高的物料常具有这类等温吸附线^[8],共同特征为同一温度下的平衡含水量在 AW 约 0.1~0.6 缓慢增加,而 AW > 0.6 后则增加迅速。大黄、当归、

黄芪、菊花水提浸膏粉的交叉点对应 AW 分别 0.75,0.65,0.68,0.62。在交叉点之前,平衡含水量随温度的升高而降低,这是由于温度提高会增加水分子的活化能,减少了与物料之间的束缚力,导致水分子从结合位点逃离,故平衡含水量有所下降^[9-10];而在交叉点之后,出现平衡含水量随温度的增加而提高的反常现象。在富含高葡萄糖、果糖等的果蔬、食品已有类似报道,原因是由于其中的糖类成分,特别是小分子糖类成分如葡萄糖等在含水量升高时会发生溶解,导致吸附水分能力增加,抵消了温度对水分吸附的负向作用^[11]。在高温高湿条件下,4 种浸膏粉均出现部分溶解、液化现象。4 种浸膏粉在高湿情况下,随温度提高平衡含水量增加的反常现象与其含有较小分子水溶性成分有关,推测是糖类成分。

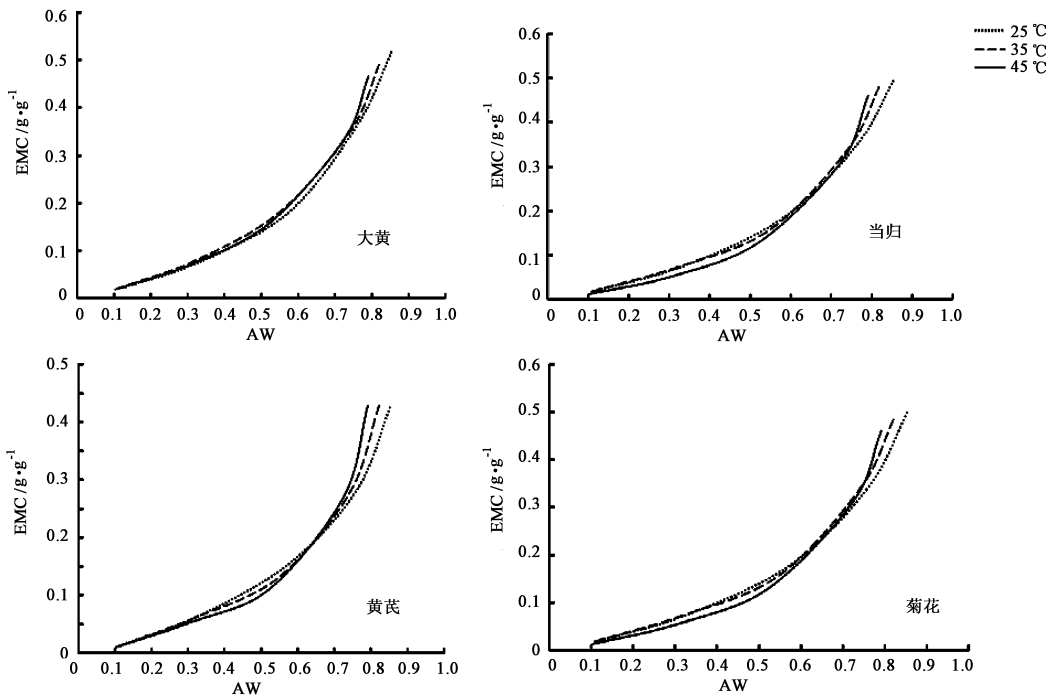


图 1 4 种中药浸膏粉在不同温度下的吸湿等温线

Fig.1 Moisture sorption isotherm curves of four kinds of Chinese medicine extract powders under different temperatures

2.3 吸湿模型的选择 本实验选用 GAB^[12], BET^[13], Henderson^[14], Smith^[15], Oswin^[16] 和 Halsey^[17] 共 6 个吸湿模型来拟合吸湿数据。

C, k, A, B 为各模型参数。通过相关系数(R²)、残差平方和(residual sum of squares, RSS)和 Akaike 信息准则(Akaike information criterion, AIC)^[18] 来评估模型的优劣。

$$X_e = \frac{m_0 C k A W}{(1 - k A W)(1 - k A W + k C A W)}$$

$$X_e = \frac{m_0 C A W}{(1 - A W)[1 + (C - 1) A W]}$$

$$X_e = \left[-\frac{\ln(1 - A W)}{A T} \right]^{\frac{1}{B}}, X_e = A - B \ln(1 - A W)$$

$$X_e = A \left(\frac{A W}{1 - A W} \right)^B; X_e = \left(\frac{-A}{\ln A W} \right)^{\frac{1}{B}}$$

式中 X_e 为平衡含水率, m₀ 为单分子层含水量,

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_e - \bar{X}_e)^2 - \sum_{i=1}^n (X_e - X_p)^2}{\sum_{i=1}^n (X_e - \bar{X}_e)^2}$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n (X_e - X_p)^2$$

$$AIC = n \ln(RSS) + 2P$$

式中 X_e 为实验值, X_p 为预测值, \bar{X}_e 为平衡含水

率, n 为试验次数, P 为模型参数的个数。以 R^2 更接近 1, RSS 越接近 0 和 AIC 越小的模型认为拟合度越高。拟合后发现 6 种模型都具有较好的拟合效果, 见表 2。结果显示 GAB 模型的拟合度最高, 其次为 BET 模型。

与 BET 模型相比, GAB 模型各项参数具有确定的物理意义, 可很好地描述吸湿过程中粉末的物理状态, 适用的 AW 范围宽(0.01 ~ 0.90)^[19], 故选择 GAB 模型进行吸湿热的计算及单分子层含水量的研究。

表 2 4 种中药浸膏粉的不同模型评价

Table 2 Evaluation of different models for four kinds of Chinese medicine extract powders

模型	T/°C	大黄			当归			黄芪			菊花		
		R^2	RSS	AIC	R^2	RSS	AIC	R^2	RSS	AIC	R^2	RSS	AIC
GAB	25	0.999 6	0.50	2.57	1.000 0	0.03	-12.25	0.999 4	0.75	4.53	1.000 0	0.04	-10.22
	35	0.999 9	0.16	-3.32	0.999 7	0.50	2.51	0.999 5	0.55	2.99	0.999 6	0.56	3.13
	45	0.999 9	0.16	-3.16	0.999 4	0.09	-6.21	0.999 7	0.39	1.30	1.000 0	0.04	-10.09
BET	25	0.996 2	29.71	20.96	0.997 9	28.21	22.69	0.989 9	11.66	16.28	0.997 9	22.03	19.46
	35	0.999 9	5.90	12.79	0.999 7	3.29	9.96	0.999 5	0.55	1.04	0.999 7	3.27	9.92
	45	0.990 3	0.17	-4.80	0.986 1	0.39	-0.76	0.996 4	4.40	11.40	0.982 8	0.42	-0.37
Halsey	25	0.982 7	29.94	21.00	0.982 4	27.62	20.59	0.988 0	13.84	17.14	0.985 7	22.60	19.59
	35	0.991 5	13.24	16.92	0.993 5	9.94	15.50	0.996 3	4.32	11.32	0.993 7	9.70	15.36
	45	0.996 8	4.56	11.58	0.998 3	2.30	8.17	0.998 3	1.98	7.42	0.998 6	1.97	7.38
Smith	25	0.993 0	12.11	16.47	0.995 1	7.64	14.17	0.991 6	9.71	15.37	0.993 5	10.30	15.66
	35	0.990 8	14.26	17.29	0.983 0	26.01	20.29	0.974 2	30.19	21.04	0.983 0	25.94	20.28
	45	0.981 7	25.71	20.23	0.954 7	50.44	23.60	0.948 3	61.78	24.62	0.965 1	49.37	23.50
Oswin	25	0.994 0	10.30	15.66	0.994 5	8.69	14.81	0.981 9	2.89	19.20	0.996 3	5.80	12.79
	35	0.998 9	1.74	6.78	0.999 0	1.50	6.02	0.999 4	0.76	2.60	0.999 0	1.47	5.94
	45	0.999 8	0.28	-2.45	0.999 8	0.34	-1.47	0.996 6	4.09	11.04	0.999 7	0.39	-0.73
Henderson	25	0.983 0	29.43	20.89	0.986 2	21.71	19.39	0.981 1	21.73	19.39	0.982 4	24.83	20.06
	35	0.980 8	29.74	20.96	0.967 5	49.98	23.56	0.953 7	54.09	23.95	0.967 9	48.96	23.45
	45	0.966 6	46.81	23.23	0.933 5	95.08	26.77	0.916 5	99.71	27.01	0.936 2	90.40	26.52

2.4 多糖和寡糖含量与单分子层含水量的相关性

2.4.1 多糖和寡糖的含量测定

采用苯酚硫酸法测定^[20]。精密称量干燥粉末 200 mg 溶解于 80% 乙醇溶液中, 55 °C 恒温震荡 1 h 使溶解, 冷却后过滤; 滤渣溶解于 60 °C 水中, 震荡 1 h 后冷却过滤, 滤液加水定容至 50 mL, 稀释 10 倍, 作为各浸膏粉的多糖供试液; 滤液挥干乙醇后加水溶解, 60 °C 水浴 1 h, 冷却后过滤, 滤液加水定容至 250 mL, 稀释 10 倍, 为各浸膏粉的寡糖供试液。

精密量取多糖和寡糖供试液各 1 mL, 各缓慢加入 5% 苯酚溶液 1 mL 和浓硫酸 5 mL, 摇匀, 置沸水浴中加热 20 min, 于冰浴中冷却 5 min, 室温放置 20 min, 以相应试剂为空白, 在 486 nm 处测定吸光度(A)。精密量取葡萄糖溶液 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0 mL, 分别置 10 mL 具塞试管中, 加水补至 1.0 mL, 重复上述方法显色, 得回归方程 $A = 0.009 8m - 0.040 8 (R^2 = 0.999 3)$, 线性范围 19.44 ~ 97.20 μg 。精密度、重复性、稳定性考察的 RSD 分别为 0.6%, 3.3%, 0.3%。多糖和寡糖的回收率 RSD 分别为 1.8% 和 2.7%。通过朗伯比尔定律计算黄芪、菊花、当归、大黄中多糖质量分数分别为 4.88%, 5.02%, 4.15%, 3.37%, 寡糖质量分数

依次为 57.19%, 58.74%, 60.16%, 63.35%。说明大黄、当归、黄芪、菊花提取物中均含有丰富的多糖及寡糖, 这也能很好地解释等温吸湿曲线中出现的反常现象。

2.4.2 GAB 模型拟合

各浸膏粉在不同温度下拟合 GAB 模型的参数见表 3。结果各浸膏粉的 m_0 随温度升而降低, 这是由于吸附分子动能随着温度的升高而增大, 致使水分子越容易从物料表面“逃逸”出来, 降低了含水量, 同时温度对 m_0 的影响也与吸附活性位点的减少有关。当物料所处环境的蒸气压高于物料水分的蒸气压时, 环境中水蒸气就会不断向物料表面扩散, 物料则从环境中吸收水汽, 在其表面形成单分子层吸附^[21], 之后在单分子层上产生水分间的多分子层吸附。在所选温度范围内, m_0 大小次序为大黄 > 当归 > 菊花 > 黄芪, 该次序与每种浸膏粉中化学成分种类与数量有关, 寡糖为小分子糖, 寡糖含量越大, 吸湿性强, 水溶性好, 故 m_0 越大。

2.4.3 多糖、寡糖含量与单分子层含水量的相关性

将测得的浸膏粉多糖、寡糖含量数据与 GAB 模型的 m_0 进行比较, 发现 m_0 随寡糖含量的增加而增加, 而多糖与 m_0 的关系不明显, 说明浸膏粉中寡糖的含量对吸湿性有较大的影响。Kevin 等^[20]在测定

表 3 4 种中药浸膏粉 GAB 模型拟合后各参数值

Table 3 Parameters of four kinds of Chinese medicine extract powders after fitted by GAB model

浸膏粉	$T/^\circ\text{C}$	$m_0/\%$	C	K
黄芪	25	11.25	1.56	0.91
	35	7.65	1.80	1.00
	45	6.46	2.16	1.09
菊花	25	16.72	1.15	0.87
	35	13.95	1.24	0.94
	45	9.92	1.31	1.03
当归	25	21.88	0.82	0.86
	35	14.19	1.20	0.94
	45	10.18	1.19	1.03
大黄	25	25.75	0.69	0.81
	35	14.87	1.45	0.92
	45	12.00	1.74	1.00

了 13 种药材中大分子多糖和小分子寡糖的含量,发现小分子寡糖含量与 GAB 方程拟合的 m_0 的相关性较大 ($R^2 = 0.782$), 而大分子多糖含量与 m_0 并无很明显的关系 ($R^2 = 0.067$), 说明了药材中与吸湿性密切相关的是小分子多糖成分。

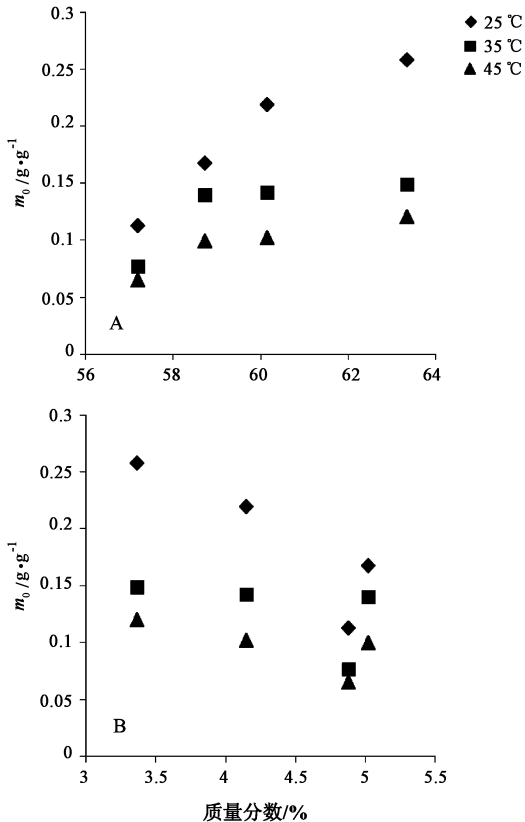


图 2 寡糖 (A) 和多糖 (B) 质量分数与不同温度下 m_0 的相关性
Fig. 2 Correlation between contents of oligosaccharides (A) & polysaccharides (B) and monolayer moisture contents

2.5 净等量吸湿热 净等量吸湿热 (Q_{st}) 是指水分子在物料表面吸附过程中释放的能量, 可作为物料

所吸附水分存在状态的判别指标。 Q_{st} 是指在一定温度下的吸附等温热减去纯水的蒸发潜热, 可反映吸附位点上水分子与固体基质间作用力的大小, 利用 Clausius-Clapeyron 方程计算。将中药干燥粉末及其内部水蒸气作为一个热力学系统, 方程 $\ln(P/P_0) = -\frac{\Delta_{vap}H_m^*}{RT} + C_0 = -\frac{Q_{st}}{RT} + C_0$ 。式中 P 为物质内部液相水蒸汽分压, P_0 为纯水蒸汽分压, $\Delta_{vap}H_m^*$ 为该物质摩尔蒸发焓, R 为阿弗加德罗常数, T 为绝对温度, C_0 为纯水在该温度下的蒸发潜能。由于 $AW = \ln(P/P_0)$, 在吸水量恒定时, 通过 $\ln AW$ 与 $1/T$ 的线性关系测定斜率, 由于 $-Q_{st}/R$ 等同于斜率, 故可求出 Q_{st} 。根据 GAB 模型, 求出不同温度 AW , 即可求出 Q_{st} 。拟合 Q_{st} 与 X_e 间关系, 见图 3。

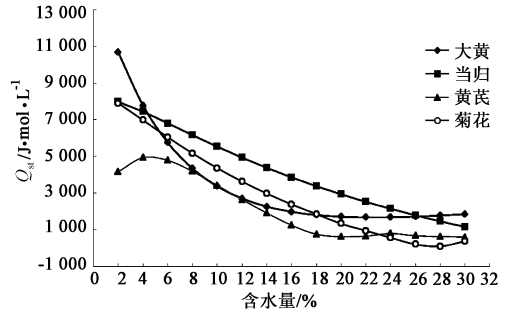


图 3 4 种浸膏粉净等量吸附热随含水率的变化
Fig. 3 Differential enthalpy at different water contents for 4 kinds of traditional Chinese medicine powders

由图 3 可知, Q_{st} 与水分含量关系密切, 不同中药浸膏粉由于成分含量不同, Q_{st} 与水分含量间呈现了不同的相关性。除黄芪提取物外, 其他 3 种浸膏粉的 Q_{st} 随水分含量的增加而减少。 Q_{st} 最大值排序为 大黄 > 当归 > 菊花 > 黄芪。4 种浸膏粉中寡糖含量排序为 大黄 > 当归 > 菊花 > 黄芪, 当含水量 2% 时, 浸膏粉的 Q_{st} 与寡糖含量大小的趋势相同。寡糖越多, 吸湿性越强, 水分与结合点的氢键结合能力强, 干燥越困难。

黄芪浸膏粉 Q_{st} 与水分含量间的关系呈反 S 状, 这与雷茜等^[22]研究的油炸香蕉片等温吸湿规律类似; 在含水量 6% 时, Q_{st} 快速下降, 这是由于当水分含量大于 m_0 时, 从试样中除去水所需的能量较少, 故 Q_{st} 下降。而当水分含量 20% 时, Q_{st} 趋向于最小且较稳定, 这是由于黄芪浸膏粉进一步吸附的水分几乎以自由水形式存在, 除去所需的能量较小。黄芪浸膏粉 Q_{st} 与含水量的关系可表示为 $Q_{st} = 0.0005X^5 - 0.1532X^4 + 8.8941X^3 - 186.67X^2 + 1229.9X +$

2 411.1 ($R^2 = 0.999$)。大黄浸膏粉的 Q_{st} 随含水量的增加先快速下降,达临界含水量后 Q_{st} 趋于恒定,大致呈现凹状曲线。大黄浸膏粉含水量达 m_0 的 14.87% (35 °C) 后,有 1 个临界拐点,这是由于大黄浸膏粉含水量较低时,与水分的吸附表现为氢键结合化学吸附,吸附的水分为单分子层水,故吸附剂与水之间相互作用产生了较高能量;而随着含水量的增加,吸附剂与水分间的相互作用主要表现为物理吸附,水分容易脱离,故所需 Q_{st} 较小,类似于干燥初期比较容易进行。当归和菊花浸膏粉的 Q_{st} 随含水量的增加而减少,二次拟合结果较好, R^2 分别为 0.998 4 和 0.999 6,方程分别为 $Q_{st} = 3.718X^2 - 366.52X + 8804.2$ 和 $Q_{st} = 8.743X^2 - 560.7X + 9075.2$ 。

3 讨论

考察 m_0 与多糖、寡糖含量的相关性时,如果要完全得到文献[19]中的结论,即 m_0 只与寡糖含量成正比,而与多糖含量关系不大,则需增加中药模型的数量。尝试按临界相对湿度 (critical relative humidity, CRH) 来判断中药浸膏粉的吸湿性,大黄、黄芪、当归、菊花浸膏粉的 CRH 分别为 64.1%, 65.0%, 69.2%, 66.1%, 四者无明显差异,但在接近 CRH 时 4 种浸膏粉均已液化,外观形态发生了明显变化。经水提、醇提或水提醇沉的中药浸膏粉,除少量药效成分外,既含有水溶性成分如寡糖等,也含有亲水性强、溶解度小的蛋白多糖类成分,故中药浸膏粉具有易溶于水和难溶于水的双重性质。浸膏粉的等温吸湿曲线并不符合典型的水溶性药物或非水溶性药物的吸湿特点,没有 1 个很明显的急剧上升的拐点。提示仅用 CRH 来控制中药的生产、贮存过程中相对湿度有时难以取得良好效果。

吸湿热的计算过程繁琐,且至少需要 3 个不同温度的吸湿平衡数据才可求出不同含水量下物料的吸湿热变化,但这个数值对于分析吸湿和干燥过程的能量变化有一定的理论指导作用,且该值反映了水蒸气分子与中药浸膏粉吸附位点的结合能力,因此对于干燥设备的设计也非常重要,故有必要对中药浸膏粉进行吸湿热力学考察。

[参考文献]

[1] 林婷婷,何燕,肖雄,等. 中药浸膏粉吸湿过程模型及应用研究[J]. 中国中药杂志,2010,35(7):847-851.
[2] 付小菊,冯怡,徐德生,等. 中药提取物吸湿特性表征方法再研究[J]. 中成药,2010,32(12):2075-2079.
[3] 候艳冬. 九节茶干膏粉的吸湿性实验研究[J]. 中国医药指南,2008,6(6):13-17.
[4] 刘晓燕,何雁,韩修林,等. 中药浸膏粉吸湿动力学曲

线模型适应性评价[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(6):1-6.
[5] 丁志平,乔延江. 不同粒径黄连粉体的吸湿性实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2004,10(3):5-7.
[6] 吴稚琦,孙丽娟. 微波真空干燥固体蜂蜜的等温吸湿规律的研究[J]. 干燥技术与设备,2007,5(3):134-138.
[7] Kaya S, Kahyaoglu T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon [J]. J Food Eng,2007,78(2):413-421.
[8] 石启龙,赵亚,马占强. 雪莲果吸附等温线及热力学性质研究[J]. 农业机械学报,2014,45(1):214-221.
[9] Goula A M, Karapantsios T D, Achilias D S, et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp[J]. J Food Eng,2008,85(1):73-83.
[10] 顾中铸,吴薇. 烤烟烟叶的等温吸湿盒解吸特性[J]. 南京师范大学学报:工程技术版,2004,4(4):32-34.
[11] Myhara R M, Sablani S. Unification of fruit water sorption isotherms using artificial neural networks[J]. Dry Technol,2001,19(8):1543-1554.
[12] Van den, Berg C, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects[M]. New York: Academic Press,1981:1-61.
[13] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. J Am Chem Soc,1938,60(2):309-319.
[14] Henderson S M. Basic concept of equilibrium moisture [J]. Agr Eng,1952,33(1):29-33.
[15] Smith S E. The sorption of water vapour by high polymers [J]. J Am Chem Soc,1947,69(3):646-451.
[16] Oswin C R. The kinetics of package life. III. The isotherm [J]. J Soc Chem Industry,1946,65(12):419-421.
[17] Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces [J]. J Chem Phys,1948,16(10):931-937.
[18] 谭志伟,彭景,白福利,等. 基于 AIC 准则优选 AR 模型研究我国生产事故[J]. 工业安全与保,2009,35(6):45-46.
[19] 褚振辉,卢立新. 韧性饼干的等温吸湿特性及模型表征[J]. 包装工程,2011,32(2):12-15.
[20] Chu K K W, Chow A H L. Impact of carbohydrate constituents on moisture sorption of herbal extracts[J]. Pharm Res,2000,17(9):1133-1137.
[21] Arogha S S. Effect of temperature on the moisture sorption isotherm of a biscuit containing processed mango kernel flour [J]. J Food Eng,2001,48(2):121-125.
[22] 雷茜,范柳萍. 油炸香蕉片的等温吸湿规律及其热力学研究[J]. 食品工业科技,2013,34(23):49-57.

[责任编辑 刘德文]