

基于水分吸附数学模型研究大黄的安全贮藏水分

兰志琼, 艾青青[#], 杨吉玉, 何 芳, 刘晓芬, 卢先明

成都中医药大学药学院, 中药材标准化教育部重点实验室, 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 四川省中医药管理局中药贮藏与养护重点实验室, 四川 成都 611137

摘要: **目的** 通过对不同初始含水率的大黄在相对湿度 20%~85%, 温度分别为 5、15、25、35 °C 条件下的吸湿规律进行研究, 为大黄安全贮藏水分的控制及合理贮藏提供参考。 **方法** 将大黄药材分别贮藏于温度为 5、15、25、35 °C, 湿度为 45%、60%、75% 条件下, 并于不同时间点取样, 以粉末颜色及霉变为指标, 确定其安全水分活度 (water activity, A_w); 并通过静态称量法, 得到大黄药材在 5、15、25、35 °C 及水分活度为 0.2~0.8 的等温吸附数据, 采用 GAB、Oswin、Smith、Halsey、Henderso、Peleg 6 种等温吸附模型进行拟合和评价。 **结果** 大黄的绝对安全 A_w 为 0.5, 相对安全 A_w 为 0.6, 在 5、15、25、35 °C 下的大黄吸附等温线的类型为“S”型, 属于 II 型等温线, Oswin 模型为最佳吸湿等温线拟合模型, 模型表达式为: $M_{eq}=A[A_w/(1-A_w)]^B$, 并由该模型计算得到: 5 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分为 9.00%、9.59%、8.00%、6.71% 和相对安全水分为 10.17%、10.89%、9.20%、8.07%; 15 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分为 8.24%、8.83%、7.24%、5.86% 和相对安全水分为 9.57%、10.17%、8.59%、7.20%; 25 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分为 7.17%、7.75%、5.73%、4.70% 和相对安全水分为 8.72%、9.26%、7.26%、6.25%; 35 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分为 8.00%、8.45%、6.53%、5.21% 和相对安全水分为 9.74%、9.85%、8.40%、7.27%。 **结论** Oswin 模型可作为大黄药材贮藏中平衡含水率的预测模型, 为大黄贮藏安全水分的控制及科学的养护提供参考。

关键词: 大黄; 等温吸湿曲线; 模型拟合; 安全水分; 相对湿度; 吸湿规律; 水分活度; Oswin 模型

中图分类号: R283.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)12-3165-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.12.007

Study on safe storage moisture content of *Rhei Radix et Rhizoma* using moisture absorbing math model

LAN Zhi-qiong, AI Qing-qing, YANG Ji-yu, HE Fang, LIU Xiao-fen, LU Xian-ming

Key Laboratory of Chinese Medicinal Materials Standardization of Ministry of Education, State Key Laboratory Breeding Base of Traditional Chinese Medicine Resources System Research and Development & Utilization, Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Storage and Maintenance, Sichuan Administration of Traditional Chinese Medicine, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: Objective The moisture absorption of *Rhei Radix et Rhizoma* (RRR) with different initial moisture content was studied under the conditions of relative humidity of 20%—85% and temperature of 5, 15, 25 and 35 °C, respectively, so as to provide reference for the control of safe storage moisture and reasonable storage of RRR. **Methods** RRR was stored at temperature of 5, 15, 25 and 35 °C and humidity of 45%, 60% and 75%, respectively. The samples were taken at different time points to determine its safe water activity with powder color and mildew as indicators. The isotherm adsorption data of RRR at 5, 15, 25 and 35 °C and water activity of 0.2—0.8 were obtained by static weighing method and six isotherm adsorption models, GAB, Oswin, Smith, Halsey, Henderso and Peleg, were used for fitting and evaluation. **Results** The absolute safe water activity and relative safe water activity of RRR were 0.5 and 0.6, respectively. The adsorption isotherms of RRR at 5, 15, 25 and 35 °C were “S” type, which belonged to type II isotherm. Oswin model was the best fitting model and the model expression was: $M_{eq}=A[A_w/(1-A_w)]^B$. According to the model, the absolute safe

收稿日期: 2019-11-08

基金项目: 国家自然科学基金基础科学人才培养基金项目 (J1310034); 国家中医药管理局全国中药资源普查项目 (GZY-KJS-2018-004); 全国第四次中药资源普查 2018 年度第二批外业调查研究 (2018PC010)

作者简介: 兰志琼, 博士, 副教授, 从事中药品种、质量与资源开发的教学、科研工作。Tel: (028)61800231 E-mail: lanlan1979512@126.com
#共同第一作者 艾青青 (1995—), 女, 在读硕士, 从事中药品种、质量与资源开发研究。Tel: 18408210860 E-mail: 1182521958@qq.com

water content of RRR with different initial moisture content at 5 °C was 9.00%, 9.59%, 8.00%, 6.71% and relative safe water content was 10.17%, 10.89%, 9.20% and 8.07%, respectively; The absolute safe water content of RRR with different initial moisture content at 15 °C was 8.24%, 8.83%, 7.24%, 5.86% and relative safe water content was 9.57%, 10.17%, 8.59% and 7.20%, respectively; The absolute safe water content of that at 25 °C was 7.17%, 7.75%, 5.73%, 4.70% and the relative safe water content was 8.72%, 9.26%, 7.26% and 6.25%, respectively; The absolute safe water content of that at 35 °C was 8.00%, 8.45%, 6.53%, 5.21% and the relative safe water content was 9.74%, 9.85%, 8.40%, 7.27%, respectively. **Conclusion** Oswin model can be used to predict the equilibrium moisture content of RRR in storage, which can provide reference for the control of safe moisture and scientific maintenance of RRR.

Key words: *Rhei Radix et Rhizoma*; moisture absorption isotherms; model fitting; safe moisture content; relative humidity; hygroscopic law; water activity; Oswin model

大黄为蓼科植物掌叶大黄 *Rheum palmatum* L.、唐古特大黄 *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. 或药用大黄 *Rheum officinale* Baill. 的干燥根及根茎，有泻下攻积、清热泻火、凉血解毒、逐瘀通经、利湿退黄的功效^[1]，除药用外，其还广泛被用于保健、染料、兽药、饲料、饮料等多个领域。大黄含有多糖、蒽醌及鞣质类成分^[2-3]，在贮藏过程中容易发生变色^[4]、发霉^[5]等变质现象，且课题组前期研究发现大黄的外在颜色与其内在成分含量具有一定的相关性^[6]，这严重影响了临床用药的安全性和有效性，因此对大黄进行合理贮藏是保证品质的重要环节。水分是影响中药材质量的重要因素，在市场流通及贮藏过程中，药材中的水分含量是药材质量变化的介质，若药材含水量超过最高或最低临界限度，就预示可能会发生变质现象，影响中药质量与疗效，只有将其水分控制在一定合理范围内，才能抑制药材质变的发生^[7]。故中药材的水分含量一直以来都是评价中药质量的重要指标。

等温吸湿曲线是在恒定温度下，物料水分含量与它的水分活度（water activity, A_w ）之间关系的表征。在食品的加工贮藏中，用于指导食品的贮藏条件以及确定其货架期。近年来，部分学者已将其引入到中药研究领域，为中药贮藏的安全水分提供指导与参考。如刘珈羽等^[8]通过对枸杞子等温吸附曲线的研究发现，其等温吸附曲线属于“J”型，最佳拟合模型为 Halsey 模型，计算出不同初始含水率枸杞子在不同温度下的安全含水率。郑龙金等^[9]对黄芩进行等温吸湿研究，发现其最佳数学模型为 Peleg 模型，通过模型计算出不同温度下黄芩的安全含水率。

本实验将通过大黄在不同贮藏条件下的 A_w 、水分含量与粉末颜色及霉变进行研究，确定引起大黄质变的关键 A_w ，并研究大黄在贮藏过程中平衡含水率的变化规律，采用农学及食品中常用的数学模

型对其拟合，对大黄等温吸湿曲线特征与 A_w 、水分含量及温度之间的关系进行探讨，根据已确定的安全 A_w 对其安全水分进行估算，为大黄的科学贮藏提供一定的参考。

1 材料

1.1 实验样品

大黄药材产于甘肃省甘南藏族自治州合作市，经成都中医药大学药学院卢先明教授鉴定为唐古特大黄 *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. 的干燥根及根茎。

1.2 仪器与试剂

RTOP-280B 人工气候箱，浙江托普云农股份有限公司；CM-5 分光测色计，柯尼卡美能达有限公司；HD-3D 型智能水分活度测量仪，无锡市华科仪表有限公司；BP121S 万分之一电子分析天平，瑞士 Sartorius 公司；SC-316 冷藏柜，青岛海尔特种电器有限公司；DZG-6090 真空干燥箱，上海森信实验仪器有限公司。醋酸钾、氯化镁、碳酸钾、溴化钠、氯化钠、氯化钾等均为分析纯，购于成都市科隆化工试剂厂。

2 方法

2.1 大黄贮藏安全 A_w 的确定

将大黄置于预先控制湿度为 45%、60%、75%（饱和碳酸钾溶液、饱和溴化钠溶液、饱和氯化钠溶液）的密封干燥器中，分别移入 35 °C 人工气候箱、25 °C 空调房、15 °C 空调房及 5 °C 冷藏柜，于 0、10、20、30、40、50、60、80、100、120 d 取样，对其颜色、水分含量及 A_w 值进行测定。

2.1.1 粉末颜色及霉变情况观察 大黄在贮藏过程中，容易发生变色、霉变等变质现象，且课题组前期研究发现大黄粉末颜色与其内在化学成分具有相关性^[6]。故将大黄粉末颜色变化及是否发生霉变作为重点观察指标，采用感官评定法结合色度学分析方法进行分析。

2.1.2 粉末颜色值测定 目前常用的色度分析方法是 CIE $L^*a^*b^*$ 色空间系统, 即利用 L^* 、 a^* 、 b^* 3 个不同的坐标轴, 指示颜色在几何坐标图中的位置及代号。其中 L^* 表示颜色的明度, a^* 表示红、绿色轴, b^* 表示黄、蓝色轴, E_{ab}^* 表示所测物颜色的总色差^[10], $E_{ab}^* = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 。

采用分光测色仪测定大黄粉末颜色值: 测定光源 D65, 测定试场 10°, 视角测量口径为 $\Phi 30$ mm, 起止波长 360~740 nm, 测量模式为 SCE (排除镜面反射), 对仪器进行黑白板校正后, 进行样品的测量, 并做精密度、重复性、稳定性试验, 结果均良好。

2.1.3 水分含量及 A_w 测定 水分含量按照《中国药典》2015 年版通则 0831 干燥失重法测定^[11]。 A_w 采用智能水分活度测定仪测定, 每次测定前先用饱和 NaCl 溶液进行校正, 连续测定 3 次取平均值。精密度、重复性、稳定性试验, 结果均良好。

2.2 大黄等温吸湿曲线的研究

2.2.1 不同初始含水率样品的制备 打开试样后, 快速将大黄放入底部置有蒸馏水或硅胶干燥剂的干燥器中, 通过对其进行水分的吸附或解吸处理, 每隔 5 d 进行称量, 计算水分含量, 并将获得的不同初始水分含量的大黄试样放置于 4 °C 条件下平衡 2 周待用。

2.2.2 平衡水分含量的测定 采用静态称量法测定大黄平衡水分含量, 将大黄置于不同温湿度的密闭环境中, 使其水分达到平衡。采用饱和盐溶液控制样品密闭环境的相对湿度, 不同温度下饱和盐溶液的相对湿度见表 1。

称取不同含水率大黄药材约 30 g 于已恒定质量的铝盒中, 铝盒开盖置于干燥器白色托板上, 每个样品设置 2 个平行, 密闭干燥器置于不同温度条件

表 1 各种盐饱和溶液在不同温度下的相对湿度值
Table 1 Equilibrium relative humidity of different saturated solutions under different temperatures

饱和盐溶液	相对湿度/%			
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C
醋酸钾	23.40	23.40	20.40	18.60
氯化镁	33.60	33.30	32.90	21.80
碳酸钾	43.10	43.20	43.20	43.60
溴化钠	63.50	60.70	57.40	54.70
氯化钠	75.70	75.60	76.20	74.30
氯化钾	87.70	85.90	85.50	82.10

下。每隔 10 d 测量 1 次, 当前后 2 次的称重变化在 5 mg 内, 则认为吸附已达平衡, 相对湿度较高的饱和溶液中需加入 0.2~0.5 g 麝香草酚, 以抑制霉菌的生长。绘制出平衡含水率随 A_w 的变化曲线, 得到相应温度的等温吸湿曲线。

2.2.3 等温吸湿模型选择 物料的平衡水分与温度和相对湿度有对应关系, 本研究选用农学与食品中常用的 6 种等温吸湿模型对大黄吸湿平衡含水率进行拟合, 拟合经验方程见表 2。模型拟合精度通过统计学参数相关系数 (r^2)、残差平方和 (SSE) 以及均方根误差 (RMSE) 来确定, r^2 值越趋近于 1, 说明模型拟合程度越高; SSE 值越小, 表明模型拟合程度越高; RMSE 值越小, 说明测定值与模型拟合值平均偏差程度低。

3 结果与分析

3.1 不同贮藏条件下大黄粉末颜色、水分及霉变情况

从表 3~6 可以看出, 大黄在贮藏过程中, 变色与贮藏时间、温度和湿度有关: 贮藏时间越长, 颜色越深, 温湿度越高变色越快, 由黄棕色变为深棕色最后变为棕褐色, 且色度值也不断降低。肉眼可见明显变色时的 A_w 为 0.60 左右, 且不同条件下贮

表 2 常用吸湿模型
Table 2 Moisture sorption models

等温吸附模型	方程式	适用范围 ^[12-13]
GAB ^[14]	$M_{eq} = A \times B \times C \times A_w / [T(1 - B \times A_w)(1 - B \times A_w + C \times B \times A_w / T)]$	$A_w < 0.95$ 的各种物料
Oswin ^[15]	$M_{eq} = A[A_w / (1 - A_w)]^B$	$0.10 < A_w < 0.80$ 的食品和农产品
Smith ^[16]	$M_{eq} = A - B \ln(1 - A_w)$	$0.50 < A_w < 0.95$ 的淀粉和纤维素类
Halsey ^[17]	$M_{eq} = (-A / \ln A_w)^{1/B}$	$0.10 < A_w < 0.80$ 的高含油及高蛋白物类
Henderso ^[18]	$M_{eq} = [-\ln(1 - A_w) / A]^{1/B}$	$0.10 < A_w < 0.75$ 的食品和农产品类
Peleg ^[19]	$M_{eq} = m_1 A_w^{n_1} + m_2 A_w^{n_2}$	$0 < A_w < 0.90$ 的 S 型与非 S 型类物料

A、B、C、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 为参数, T 为温度 (°C), M_{eq} 为平衡含水率 (%)

A, B, C, m_1 , m_2 , n_1 , n_2 as parameters; T : temperature (°C), M_{eq} : equilibrium moisture content (%)

表 3 5 ℃条件下大黄粉末颜色、霉变及水分情况

Table 3 Color, moisture and mildew of *Rhei Radix et Rhizoma* powder at 5 ℃

取样时 间/d	相对湿度 45%					相对湿度 60%					相对湿度 75%				
	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w
0	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450
10	68.39	黄棕色	否	9.40	0.473	68.07	黄棕色	否	9.00	0.471	67.13	黄棕色	否	9.34	0.468
20	69.52	黄棕色	否	8.35	0.545	69.51	黄棕色	否	8.18	0.543	65.80	黄棕色	否	10.08	0.544
30	68.91	黄棕色	否	8.36	0.544	68.79	黄棕色	否	9.30	0.584	64.92	黄棕色	否	10.37	0.623
40	67.46	黄棕色	否	8.55	0.565	66.53	黄棕色	否	9.17	0.607	64.51	红棕色	否	10.03	0.658
50	68.27	黄棕色	否	8.91	0.546	69.32	黄棕色	否	9.50	0.570	64.35	红棕色	否	10.33	0.635
60	68.09	黄棕色	否	8.47	0.576	66.56	深棕色	否	9.14	0.593	64.95	深棕色	否	9.54	0.648
80	68.88	黄棕色	否	7.98	0.521	69.77	深棕色	否	9.30	0.585	63.19	深棕色	否	10.17	0.641
100	68.39	黄棕色	否	8.40	0.576	64.49	深棕色	否	9.11	0.604	61.17	深棕色	否	10.88	0.687
120	69.92	黄棕色	否	7.97	0.531	64.42	深棕色	否	8.69	0.572	61.23	深棕色	否	10.38	0.682

表 4 15 ℃条件下大黄粉末颜色、霉变及水分情况

Table 4 Color, moisture and mildew of *Rhei Radix et Rhizoma* powder at 15 ℃

取样时 间/d	相对湿度 45%					相对湿度 60%					相对湿度 75%				
	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w
0	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450
10	68.50	黄棕色	否	8.63	0.459	66.82	黄棕色	否	9.08	0.463	66.23	黄棕色	否	10.16	0.465
20	68.63	黄棕色	否	8.05	0.540	67.42	黄棕色	否	8.73	0.552	65.85	黄棕色	否	10.35	0.553
30	71.13	黄棕色	否	8.50	0.541	66.67	黄棕色	否	9.05	0.580	65.77	红棕色	否	10.60	0.633
40	71.60	黄棕色	否	7.84	0.517	67.12	黄棕色	否	9.10	0.594	64.46	红棕色	否	11.09	0.705
50	69.15	黄棕色	否	7.99	0.491	66.22	黄棕色	否	8.70	0.545	63.08	红棕色	否	10.24	0.634
60	71.09	黄棕色	否	8.15	0.527	68.96	黄棕色	否	8.26	0.564	64.49	深棕色	否	9.67	0.636
80	70.91	黄棕色	否	8.35	0.523	67.46	黄棕色	否	9.40	0.570	64.08	深棕色	否	10.44	0.646
100	71.88	黄棕色	否	7.67	0.544	67.32	黄棕色	否	8.18	0.571	63.66	深棕色	否	10.97	0.682
120	71.85	黄棕色	否	7.60	0.484	67.00	黄棕色	否	7.90	0.528	62.83	深棕色	否	10.12	0.655

表 5 25 ℃条件下大黄粉末颜色、霉变及水分情况

Table 5 Color, moisture and mildew of *Rhei Radix et Rhizoma* powder at 25 ℃

取样时 间/d	相对湿度 45%					相对湿度 60%					相对湿度 75%				
	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w
0	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450
10	67.69	黄棕色	否	8.51	0.416	67.68	黄棕色	否	8.64	0.417	68.61	黄棕色	否	9.25	0.427
20	69.92	黄棕色	否	8.13	0.512	68.59	黄棕色	否	8.74	0.530	66.99	黄棕色	否	8.97	0.539
30	69.48	黄棕色	否	8.39	0.531	66.53	黄棕色	否	8.30	0.545	69.08	黄棕色	否	9.58	0.583
40	69.30	黄棕色	否	7.85	0.497	69.42	黄棕色	否	8.34	0.550	66.73	黄棕色	否	10.84	0.666
50	70.96	黄棕色	否	7.78	0.506	67.26	黄棕色	否	8.48	0.555	66.47	红棕色	否	9.99	0.645
60	72.39	黄棕色	否	7.27	0.496	66.46	黄棕色	否	7.73	0.549	65.58	深棕色	否	9.40	0.627
80	72.25	黄棕色	否	7.47	0.480	67.43	黄棕色	否	7.66	0.518	63.95	深棕色	是	10.16	0.630
100	71.09	黄棕色	否	6.78	0.488	66.94	黄棕色	否	6.92	0.525	61.22	深棕色	是	10.10	0.668
120	71.17	黄棕色	否	6.71	0.468	65.85	深棕色	否	7.34	0.539	62.89	深棕色	是	9.55	0.653

表 6 35 ℃条件下大黄粉末颜色、霉变及水分情况

Table 6 Color, moisture and mildew of *Rhei Radix et Rhizoma* powder at 35 ℃

取样时 间/d	相对湿度 45%					相对湿度 60%					相对湿度 75%				
	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w	E^*_{ab}	颜色	霉变	水分/%	A_w
0	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450	68.44	黄棕色	否	8.09	0.450
10	70.22	黄棕色	否	7.26	0.413	70.32	黄棕色	否	7.80	0.418	70.62	黄棕色	否	9.89	0.421
20	68.97	黄棕色	否	7.23	0.495	68.95	黄棕色	否	8.03	0.519	68.62	黄棕色	否	9.50	0.532
30	69.02	黄棕色	否	7.20	0.527	70.06	黄棕色	否	7.73	0.547	65.19	深棕色	否	11.12	0.656
40	70.64	黄棕色	否	6.82	0.454	70.52	黄棕色	否	7.85	0.500	63.50	深棕色	否	10.66	0.669
50	69.49	黄棕色	否	6.50	0.502	71.09	黄棕色	否	7.60	0.540	60.36	棕褐色	是	11.02	0.685
60	70.17	黄棕色	否	6.81	0.501	69.64	黄棕色	否	7.47	0.535	59.85	棕褐色	是	9.68	0.648
80	69.66	黄棕色	否	6.92	0.463	71.29	黄棕色	否	7.31	0.515	60.20	棕褐色	是	10.03	0.646
100	69.17	黄棕色	否	6.04	0.478	68.28	黄棕色	否	6.47	0.507	59.63	棕褐色	是	9.89	0.663
120	70.39	黄棕色	否	5.96	0.427	69.15	黄棕色	否	6.55	0.507	58.42	棕褐色	是	9.26	0.661

藏的大黄变色时含水量不同。45%的湿度下，不同温度下大黄粉末颜色均无明显变化，色度值变化不大；60%的湿度下，5 ℃与 25 ℃条件下在 60 d 和 120 d 开始有轻微变色，色度值稍下降，15 ℃与 35 ℃条件下的样品粉末未见明显变色，且色度值也未发生明显变化；75%湿度下，各个温度条件下贮藏的大黄均发生了明显变色，色度值下降明显，

35 ℃条件下色度值变化最大，且 25 ℃与 35 ℃条件下的样品分别在 80 d 与 50 d 发生霉变，此时 A_w 为 0.65 左右，水分含量约为 10.0%。

3.2 大黄吸附等温线的绘制

以 A_w 为横坐标，大黄 5、15、25、35 ℃下的平衡含水率为纵坐标，绘制不同初始含水率大黄吸湿等温线，结果见图 1。

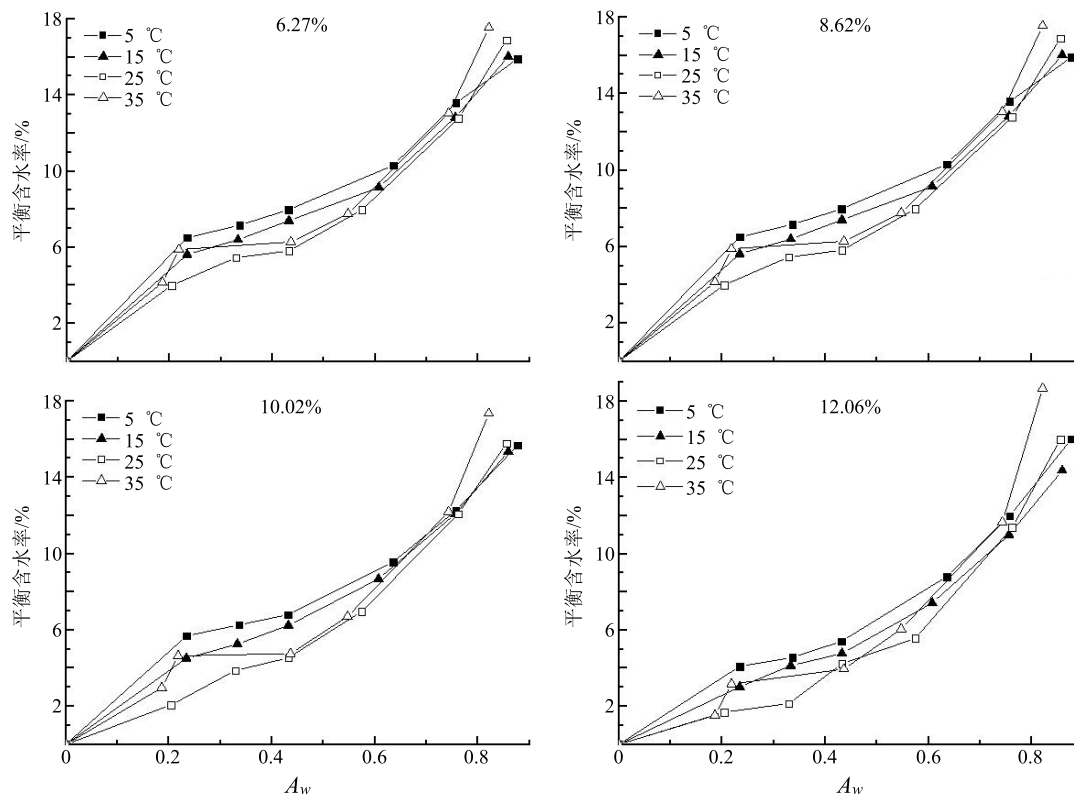


图 1 不同初始含水率 (6.27%、8.62%、10.02%、12.06%) 大黄吸湿等温线

Fig. 1 Water adsorption isotherms of *Rhei Radix et Rhizoma* with different initial moisture content (6.27%, 8.62%, 10.02% and 12.06%)

由图 1 可得, 在 5、15、25、35 °C 条件下, 大黄的平衡含水率随 A_w 的升高而增加。从曲线的变化趋势来看, 不同 A_w 区间, 平衡含水率的变化快慢不同。在 A_w 为 0~0.22 内, 平衡含水率上升较快, 在 0.22~0.60 内, 平衡含水率变化较为缓慢, 在 0.60~0.87 内, 平衡含水率增加又变快, 整个曲线呈“S”型, 且相同含水率大黄在不同温度条件下, 平衡含水率也不同。

3.3 吸湿等温模型拟合

根据实验所得数据和已选用的 6 种吸附等温方程, 采用非线性回归曲线法, 运用 Matlab 软件中的 Cftool 工具箱对不同温度条件下大黄的吸附数据进行拟合, 并选用相关统计学参数进行统计分析, 各

模型拟合统计结果见表 7, 得到的最优拟合模型参数见表 8。

由表 7 分析可得, 6 种模型对 4 个温度条件下大黄吸附等温曲线拟合效果依次为 Oswin 模型>Halsey 模型>Henderso 模型>GAB 模型>Smith 模型>Peleg 模型。 A_w 在 0.20~0.87, Oswin 模型对不同初始含水率大黄的吸附等温曲线拟合效果最好, 其次为 Halsey 模型, Peleg 模型的拟合效果最差。不同初始含水率大黄最佳拟合模型参数见表 8。

食品的贮藏稳定性与 A_w 之间关系密切, 研究表明, 当 $A_w < 0.90$ 时, 大多数细菌停止生长; $A_w < 0.80$ 时, 大多数霉菌停止生长; $A_w = 0.65$ 时真菌可生长; $A_w < 0.60$ 时, 微生物的繁殖完全被抑制。大黄在贮

表 7 大黄药材吸湿等温线模型拟合参数及评价指标

Table 7 Fitting parameters and evaluation indexes of water adsorption isotherm model of *Rhei Radix et Rhizoma*

模型	$T/^\circ\text{C}$	初始含水率 6.27%			初始含水率 8.62%			初始含水率 10.02%			初始含水率 12.06%		
		r^2	SSE	RMSE	r^2	SSE	RMSE	r^2	SSE	RMSE	r^2	SSE	RMSE
GAB	5	0.944 2	9.013 0	1.501 0	0.934 1	12.580 0	1.773 0	0.966 5	5.143 0	1.134 0	0.991 9	1.415 0	0.594 8
	15	0.998 2	0.339 7	0.291 4	0.969 5	5.217 0	1.142 0	0.990 1	1.535 0	0.619 5	0.996 7	0.476 3	0.345 1
	25	0.987 3	2.439 0	0.280 9	0.981 2	3.520 0	0.938 1	0.998 2	0.338 1	0.290 7	0.996 3	0.737 1	0.429 3
	35	0.908 5	18.490 0	2.150 0	0.951 8	10.040 0	1.584 0	0.974 3	5.398 0	11.620 0	0.993 8	1.605 0	0.633 5
Henderso	5	0.990 7	1.498 0	0.547 3	0.980 8	3.671 0	0.856 8	0.989 9	1.544 0	0.557 6	0.994 5	0.968 3	0.440 1
	15	0.989 2	1.747 0	0.591 1	0.994 0	1.002 0	0.452 2	0.995 3	0.724 6	0.380 7	0.997 4	0.376 8	0.274 5
	25	0.991 1	1.749 0	0.591 4	0.987 3	2.371 0	0.688 6	0.998 1	0.359 4	0.268 1	0.996 0	0.811 4	0.402 8
	35	0.953 2	9.490 0	1.378 0	0.950 5	10.290 0	1.435 0	0.957 2	9.007 0	1.342 0	0.976 0	6.237 0	1.117 0
Smith	5	0.890 7	17.680 0	0.176 8	0.898 0	19.470 0	1.444 0	0.932 0	10.430 0	1.444 0	0.983 0	2.969 0	0.770 6
	15	0.927 8	9.709 0	0.055 0	0.998 0	0.377 6	0.274 4	0.978 4	3.449 0	0.830 6	0.992 5	10.980 0	0.468 5
	25	0.978 4	3.449 0	0.830 6	0.970 6	5.500 0	1.049 0	0.998 0	0.376 6	0.274 4	0.988 0	2.018 0	0.635 3
	35	0.953 6	9.378 0	1.370 0	0.947 5	10.920 0	1.478 0	0.962 2	7.942 0	1.260 0	0.957 3	11.090 0	1.489 0
Halsey	5	0.988 9	1.802 0	0.600 4	0.991 6	1.599 0	0.565 6	0.994 9	0.784 7	0.400 0	0.986 8	2.312 0	0.680 0
	15	0.997 2	0.458 5	0.302 8	0.997 1	0.414 0	0.287 8	0.994 5	0.849 4	0.412 2	0.989 1	1.597 0	0.565 2
	25	0.997 0	0.577 0	0.339 7	0.996 8	0.590 9	0.343 8	0.985 3	2.800 0	0.748 4	0.986 3	2.756 0	0.742 5
	35	0.987 7	2.477 0	0.703 9	0.987 6	2.585 0	0.719 0	0.989 0	2.305 0	0.679 0	0.994 4	1.452 0	0.538 9
Oswin	5	0.992 5	0.121 7	0.493 3	0.990 3	1.847 0	0.607 8	0.996 3	0.561 2	0.335 0	0.993 5	1.136 0	0.476 0
	15	0.997 1	0.460 9	0.303 6	0.999 2	0.140 3	0.167 5	0.998 2	0.279 6	0.236 5	0.995 9	0.598 9	0.346 1
	25	0.996 8	0.618 8	0.351 8	0.996 4	6.692 0	0.365 8	0.994 0	1.147 0	0.478 9	0.993 2	1.364 0	0.522 2
	35	0.975 4	4.966 0	0.996 6	0.974 6	5.293 0	1.029 0	0.978 6	4.485 0	0.950 0	0.989 5	2.734 0	0.740 0
Peleg	5	0.939 4	9.789 0	1.810 0	0.949 1	9.714 0	1.800 0	0.963 4	5.617 0	1.368 0	0.973 1	4.699 0	1.250 0
	15	0.964 8	5.688 0	1.380 0	0.973 7	4.506 0	1.226 0	0.975 3	3.845 0	11.320 0	0.999 5	0.070 2	0.152 9
	25	0.956 9	8.251 0	1.658 0	0.956 8	8.084 0	1.642 0	0.976 0	4.557 0	12.320 0	0.970 8	5.879 0	1.400 0
	35	0.909 0	18.390 0	2.476 0	0.994 9	0.106 6	0.596 1	0.890 5	23.000 0	2.769 0	0.948 8	13.310 0	2.106 0

表 8 不同初始含水率大黄的最优拟合模型 (Oswin 模型) 及其参数

Table 8 Optimal fitting model (Oswin model) and parameters of *Rhei Radix et Rhizoma* with different initial moisture content

参数	初始含水率 6.27%				初始含水率 8.62%			
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C
A	8.996 0	8.238 0	7.172 0	7.981 0	9.594 0	8.828 0	7.753 0	8.452 0
B	0.301 4	0.368 9	0.482 7	0.491 7	0.311 6	0.348 7	0.437 9	0.467 1
参数	初始含水率 10.02%				初始含水率 12.06%			
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C
A	8.000 0	7.241 0	5.728 0	6.532 0	6.708 0	5.862 0	4.697 0	5.208 0
B	0.346 2	0.422 7	0.586 1	0.621 5	0.454 5	0.508 2	0.702 6	0.821 6

藏过程中 $A_w=0.60$ 时, 药材发生明显变色; 当 $A_w=0.65$ 时, 处于 25 °C 与 35 °C 条件下的药材发生霉变。因此为防止大黄在贮藏过程中发生变色现象, 将 $A_w=0.50$ 时对应的含水量视为绝对安全水分, 为完全抑制微生物生长, 防止大黄发生霉变, 将 $A_w=0.60$ 时对应的含水量视为相对安全水分。

将以上确定的安全 A_w 代入 Oswin 模型方程计算得到, 5 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分分为 9.00%、9.59%、8.00%、6.71% 和相对安全水分分为 10.17%、10.89%、9.20%、8.07%; 15 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分分为 8.24%、8.83%、7.24%、5.86% 和相对安全水分分为 9.57%、10.17%、8.59%、7.20%; 25 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分分为 7.17%、7.75%、5.73%、4.70% 和相对安全水分分为 8.72%、9.26%、7.26%、6.25%; 35 °C 下不同初始含水率大黄的绝对安全水分分为 8.00%、8.45%、6.53%、5.21% 和相对安全水分分为 9.74%、9.85%、8.40%、7.27%。

4 结论与讨论

本研究通过对不同贮藏条件下大黄粉末颜色及霉变现象的观察, 并结合水分含量、 A_w 、色度值的测定, 综合分析发现, 大黄贮藏的绝对安全 A_w 为 $A_w=0.50$, 相对安全 A_w 为 $A_w=0.60$ 。根据食品保藏学原理, A_w 与水分含量之间的关系可用吸湿等温曲线进行反映, 故对不同初始含水率大黄在 5、15、25、35 °C 条件下的吸湿等温线进行研究发现, 大黄的吸湿等温线为“S”型, 在选用的 6 个吸附模型都能对大黄的吸湿等温曲线进行拟合, r^2 均大于 0.9, 且最佳拟合模型为 Oswin 模型, 其次为 Halsey 模型, Peleg 模型的拟合效果最差。将已确定的绝对安全 A_w 与相对安全 A_w 代入最佳拟合方程式, 得到不同初始含水率大黄在不同贮藏下的绝对安全水分

与相对安全水分, 且 25 °C 与 35 °C 的安全含水率均未超过 10%, 与实际观测一致, 说明 Oswin 模型可作为大黄贮藏过程中平衡含水率的预测模型, 可为大黄贮藏安全水分的控制提供参考。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 李燕芳, 吕露阳, 李莹, 等. 彝药蜜酒同制大黄炮制前后 17 种成分含量比较 [J]. 中草药, 2019, 50(9): 2074-2080.
- [3] Zhan H, Fang J, Wu H W, et al. Rapid determination of total content of five major anthraquinones in *Rhei Radix et Rhizoma* by NIR spectroscopy [J]. *Chin Herb Med*, 2017, 9(3): 250-257.
- [4] 杨磊, 朱青, 张志国, 等. 大黄有效期的研究 [J]. 安徽农业科学, 2012, (36): 17534-17535.
- [5] 唐文文, 晋小军, 宋平顺. 大黄包装方法研究 [J]. 中草药, 2013, 44(14): 1925-1930.
- [6] 李倩, 艾青青, 兰志琼, 等. 基于现代色度原理研究大黄蒽醌类成分含量与其颜色的相关性 [J]. 中药材, 2019, 42(1): 62-65.
- [7] 吴启南, 钱大玮, 段金廛. 中药材贮藏过程中的质量变化机制探讨 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(14): 1904-1908.
- [8] 刘珈羽, 陈鸿平, 胡媛, 等. 枸杞子“走油”发生与水分含量及水分活度相关性研究 [J]. 时珍国医国药, 2017, 28(6): 1293-1296.
- [9] 郑龙金, 何雁, 张俊鸿, 等. 黄芩饮片等温吸附与解吸曲线及热力学性质研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(5): 830-837.
- [10] 徐珍珍, 史星星, 樊旭蕾, 等. 基于色差原理分析木香有效成分含量与颜色值的相关性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(13): 17-21.
- [11] 中国药典 [S]. 四部. 2015.
- [12] 范柳萍, 张慇. 真空油炸胡萝卜脆片等温吸湿规律

- 的研究 [J]. 干燥技术与设备, 2006, 4(1): 24-27.
- [13] Koua B K, Koffi P M E, Gbaha P, *et al.* Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*) [J]. *J Food Sci Technol*, 2012, 51(9): 1711-1723.
- [14] Van den Berg C, Bruin S. *Water Activity and Its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects. Water Activity: Influences on Food Quality* [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [15] Oswin C R. The kinetics of package life III. The isotherm [J]. *J Soc Chem Ind*, 1946, 65(12): 419-423.
- [16] Smith S E. The sorption of water vapour by high polymers [J]. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(3): 646-451.
- [17] Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces [J]. *J Chem Phys*, 1948, 16(10): 931-937.
- [18] Henderson S M. A basic concept of equilibrium moisture [J]. *Agric Eng*, 1952, 33(1): 29-32.
- [19] Peleg M. Assessment of a semi-empirical four parameters general model for sigmoid moisture sorption isotherms [J]. *J Food Proc Eng*, 1993, 16(1): 21-37.