

• 药剂与工艺 •

二至丸热风干燥动力学及干燥过程数学模拟研究

齐娅汝¹, 李远辉¹, 韩丽^{1*}, 伍振峰^{2*}, 岳鹏飞², 王学成², 熊耀坤², 杨明^{1,2}

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 610072

2. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

摘要:目的 以二至丸为研究对象, 探索丸剂热风干燥过程水分的变化规律, 进行薄层干燥特性及模型研究, 为改善裂丸、结壳、假干燥等现象提供理论依据。**方法** 研究二至丸在不同热风干燥温度 50、60、70、80、90 °C 下丸剂的水分比、干基含水率、干燥速率随干燥时间的变化曲线及干基含水率与干燥速率间的关系。利用经验模型 Henderson&Pabis 模型、Newton 模型、Page 模型、Logarithmic 模型、Two term Exponential 模型、Wang&Singh 模型、Midilli et al. 模型对丸剂干燥过程中水分比与时间的关系进行模型拟合与验证; 以 Fick 扩散定律为依据, 确定不同热风干燥温度丸剂的水分有效扩散系数 (D_{eff}) 及活化能 (E_a)。**结果** 二至丸干燥曲线结果表明二至丸的水分比、干燥速率与干燥介质的温度密切相关, 随着干燥时间的延长, 物料的水分不断减少; 由干燥速率曲线可知, 随着热风温度的升高, 干燥速率增加, 加速水分的迁移。通过比较各模型的相关系数 (R^2)、卡方 (χ^2) 和标准误差 (RMSE), 可知 Midilli et al. 模型的 R^2 平均值最大、 χ^2 及 RMSE 平均值最小, 分别为 0.996 86、 2.43×10^{-4} 及 1.93×10^{-4} , 结果表明 Midilli et al. 模型能够很好地描述与预测丸剂的干燥过程; 实验数据得到 D_{eff} 值在 $8.6 \times 10^{-11} \sim 3.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, E_a 为 30.97 kJ/mol。**结论** 二至丸的热风干燥过程可以进行模型拟合并得到了验证, 该研究为探索丸剂的干燥特性和品质提供新的思路。

关键词: 二至丸; 温度; 干燥动力学; 经验模型; 薄层干燥; 热风干燥; 数学模拟; 丸剂; 水分; 干基含水率; 干燥速率; 水分扩散系数; 活化能

中图分类号: R283.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2017)15-3056-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.007

Drying kinetics and mathematical modeling of Erzhi Pills during hot-air drying process

QI Ya-ru¹, LI Yuan-hui¹, HAN Li¹, WU Zhen-feng², YUE Peng-fei², WANG Xue-cheng², XIONG Yao-kun², YANG Ming^{1,2}

1. College of Pharmacy, Chengdu University of TCM, Chengdu 610072, China

2. Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To study the change rule of water content in the drying process of hot air drying of thin layer drying characteristic and model research, and to provide reference for improving the quality of Erzhi Pills (EP). **Methods** The moisture ratio, drying rate of dry basis, and drying rate curves along with the change of drying time and relationship between dry basis moisture content and drying rate of EP were studied using a hot air dryer at five levels of drying air temperature in the range of 50—90 °C. The model was fitted and verified by the empirical model Henderson & Pabis model, Newton model, Page model, Logarithmic model, two term exponential model, Wang & Singh model, Midilli et al. model, etc. Meanwhile, based on Fick's diffusion law, the effective diffusion coefficients of water (D_{eff}) and activation energy value in EP were calculated. **Results** The drying curves of EP show that the

收稿日期: 2017-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81673613); 江西省科技条件平台建设项目 (20142BCD40037)

作者简介: 齐娅汝, 女, 在读硕士, 研究方向为药剂学。Tel: 15979161521 E-mail: qyyr1203@163.com

*通信作者 韩丽 (1965—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 从事中药新剂型与新技术研究。Tel: (028)61800127 E-mail: hanliyx@163.com
伍振峰 (1982—), 男, 博士, 副教授, 从事中药新剂型与新技术/中药制药装备研究。

Tel: (0791)87118108 E-mail: zfwu527@163.com

moisture ratio and drying rate of EP were closely related to the temperature of drying medium, and the moisture of the material decreases with the prolonged drying time. It could be seen from the drying rate curve that the drying rate increased with the increase of hot air temperature, and the migration of moisture was accelerated. By comparing the correlation coefficient (R^2), chi-square (χ^2) and standard error (RMSE), we could see that the mean value of R^2 of model number 7 was the maximum, the χ^2 and RMSE mean were the smallest ($0.996\ 86$, 2.43×10^{-4} , and 1.93×10^{-4}), respectively. The results showed that the model number 7 could describe and predict the drying process of the pills. The experimental data had the effective diffusion coefficient (D_{eff}) value of 8.6×10^{-11} — 3.13×10^{-10} m^2/s , and the activation energy (E_a) was $30.97\ \text{kJ/mol}$. **Conclusion** The hot air drying process of EP can be modeled and verified. The research provides a new way to explore the drying characteristics and quality of pills.

Key words: Erzhi Pill; temperature; drying kinetics; empirical model; thin layer drying; hot air drying; mathematical simulation; pills; moisture; dry basis moisture content; drying rate; moisture diffusion coefficient; activation energy

二至丸由女贞子(蒸)、墨旱莲(1:1)2味中药组成,其中女贞子为木樨科女贞属植物女贞 *Ligustrum lucidu* Ait. 的干燥成熟果实,墨旱莲为菊科鳢肠属植物鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 的干燥地上部分。二至丸组方特殊,仅有2味药,且由部分原粉加浸膏制备成型,是滋阴补肾的经典名方,具有补益肝肾、滋阴止血、壮筋骨、乌须发之功效,对于肝肾阴虚所致的头晕目眩、耳鸣、咽干鼻燥、腰膝酸软、月经量多等症有较好的效果^[1-2]。丸剂干燥品质是目前研究的热点难点^[3-4],其干燥后经常出现结壳、裂丸、假干燥等现象,现丸剂干燥的研究都局限于各干燥方式的效率,很少涉及干燥动力学及干燥过程内部的传热、传质机制。

目前,有关丸剂热风干燥动力学的研究几乎未见文献报道,在粮食、果蔬及加工副产品等方面的热风干燥动力学研究已有相关报道,如陈振林等^[5]研究不同温度条件下红瓜子薄层热风干燥特性,并建立干燥动力学模型,结果表明温度对干燥特性有重要的影响,不同干燥温度下的红瓜子热风干燥符合单项扩散模型。王挥等^[6]研究不同温度条件下椰肉的薄层干燥特性,其结果表明 Two term 和 Verma et al. 2 个薄层模型均能够很好地描述和预测椰肉干燥过程中的水分变化规律。周厚源等^[7]分析不同热风温度对肉鸡翅根干燥动力学及成品品质研究,实验结果表明含水率和干燥速率均受温度影响,确定 Page 模型为最佳干燥模型,并可精准预测肉鸡翅根热风干燥过程的含水率。本实验研究二至丸恒定风速不同温度热风干燥过程中水分散失规律及干燥速率的变化,并使用数学模型模拟不同干燥温度的干燥过程,为有效提高丸剂干燥品质,优化干燥工艺提供理论参考。

1 仪器与材料

XHW-02 型制丸机、6202 型高速粉碎机,北京

环亚天元机械技术有限公司;GZX-9070MBE 型电热鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;EL303 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;金属丝编制网试验筛,中国航空工业第 540 厂。

蜂蜜,江西牧蜂源生物科技有限公司;自制二至丸,江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室自制;女贞子,批号 1702001,江西樟树天齐堂中药饮片有限公司;墨旱莲,批号 1702002,江西樟树天齐堂中药饮片有限公司;药材均由江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室杨明教授鉴定,女贞子为木樨科女贞属植物女贞 *Ligustrum lucidum* Ait. 的干燥成熟果实,墨旱莲为菊科鳢肠属植物鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 的干燥地上部分。

2 方法与结果

2.1 丸剂的制备方法

2.1.1 原料的准备 处方:酒女贞子 500 g、墨旱莲 500 g。酒女贞子粉碎成细粉(6号筛),备用;墨旱莲加水煎煮 2 次,每次 1 h,合并煎液,滤过,滤液浓缩至适量(密度大概 $1.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 左右),备用。

2.1.2 黏合剂的制备 本处方的黏合剂为中蜜。中蜜的炼制方法为将嫩蜜继续加热,温度达到 $116\sim 118\ ^\circ\text{C}$,含水量为 $14\%\sim 16\%$,相对密度为 $1.37\ \text{g}/\text{cm}^3$ 左右,出现浅黄色有光泽的翻腾的均匀细气泡,用手捻有黏性,当两手指分开始时无白丝出现,炼蜜与水的比例为 1:2.5。

2.1.3 制软材 将制备好的原材料,按《中国药典》2015 年版比例进行混合,按照一定比例加入中蜜,搅拌混合均匀,手感软硬适度,握之有黏性,松之稍发散,即可制成软材。

2.1.4 制丸 将软材投入出条槽中成条,再将已做成的药条逐根横放在制丸槽中直接搓制成丸,制备过程中应喷洒 95%乙醇防止丸粒与制丸机粘结。

2.1.5 选丸 筛选出外形圆整的丸剂,除去畸形丸、烂丸及丸质量偏小的不合格药丸。

2.1.6 盖面 将检验合格的毛药丸置于小型制丸机滚圆的腔内,加入适量的乙醇水溶液,撒入预留的药粉盖面,取出,干燥,即得。

2.2 丸剂干燥参数的计算

2.2.1 初始含水率 将丸剂放置于称量瓶,称得总质量,然后放入烘箱 105 ℃ 恒温干燥 3 h,用电子天平称质量,再继续烘干,直到前后两次质量差异不超过 5 mg 为止,根据称量前后丸剂质量的变化,得到其初始含水率。本研究中丸剂的含水量均以干基计算,按照公式 (1) 计算干基含水率。

$$M_0 = (M - M_d) / M_d \quad (1)$$

M_0 为丸剂的初始干基含水率, M 为物料质量, M_d 为绝干物料质量

2.2.2 丸剂的水分比 (moisture ratio, MR) 不同时间丸剂的 MR 按公式 (2) 计算。

$$MR = (M_t - M_e) / (M_0 - M_e) \quad (2)$$

M_0 为丸剂的初始干基含水率, M_e 为丸剂的平衡干基含水率, M_t 为干燥过程 t 时刻丸剂的干基含水率

由于 M_e 相对于 M_0 和 M_t 很小,可以忽略,因此公式 (2) 可以简化为公式 (3)。

$$MR = M_t / M_0 \quad (3)$$

2.2.3 丸剂的干燥速率 (drying rate, DR) 丸剂失水的 DR 是指两相邻时刻物料含水率 (干基) 的差值与时间间隔的比值,其按公式 (4) 计算。

$$DR = -(M_{t+\Delta t} - M_t) / \Delta t \quad (4)$$

$M_{t+\Delta t}$ 为干燥过程中 $t + \Delta t$ 时刻丸剂的干基含水率

2.3 薄层干燥数学模型

薄层干燥是指物料厚度在 20 mm 以下,其表面完全暴露在相同的环境条件下进行烘干的干燥方式,在干燥过程中,由于物料厚度远小于筛网直径,所以薄层丸剂被假定为大平板,符合 Fick 第二定律^[8]。忽略温度梯度导致的水分扩散,物料中的水分扩散可被假设为沿物料内部厚度方向的一维扩散过程。建立干燥过程的数学模型对研究干燥变化规律,预测及优化干燥工艺参数有重要作用。许多学者也研究了不同的物料干燥规律,总结出几种常用的经验、半经验的干燥数学模型,表 1 为常用的 7 种经验数学模型。

表 1 薄层数学模型方程

Table 1 Mathematical thin-layer drying models used for approximation

模型序号	模型名称	模型方程
1	Henderson&Pabis ^[9]	$MR = a \exp(-kt)$
2	Newton ^[10]	$MR = \exp(-kt)$
3	Page ^[11]	$MR = \exp(-kt^n)$
4	Logarithmic ^[12]	$MR = a \exp(-kt) + b$
5	Two term Exponential ^[13]	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$
6	Wang&Singh ^[14]	$MR = 1 + at + bt^2$
7	Midilli et al. ^[15]	$MR = a \exp(-kt^n) + bt$

t 为干燥时间 (s); a 、 k 、 b 、 n 为模型系数

t is drying time (s); a , k , b , n are model coefficients

2.4 丸剂的干燥

实验前挑选光滑圆整的丸剂为实验材料,丸剂均匀平铺一层在自制的直径为 10 cm 细金属网做成的筛网中,确保物料尽在上下表面进行传质。将筛网内铺好的丸剂放入已设定温度的烘箱内,空气的温度、湿度、风速及流动方式都是恒定不变。采用不同的热风干燥温度 (50、60、70、80、90 ℃) 进行干燥,称量时间间隔依次为 5、10、30、60 min,分别称量 6、3、3 次,间隔 60 min 的称量次数依干基含水率确定,到达相应的时间点将物料迅速取出

并称质量,记录不同时刻丸剂的质量后将物料放回继续干燥,待干基含水率小于等于 0.12^[16]。根据“2.2”和“2.3”项下的数据及相应计算公式,采用 Origin 软件对数据进行处理分析,可以得到图 1~4 所示的曲线结果。

2.4.1 二至丸的干燥曲线 在恒定风速,丸剂厚度为 5 mm 的条件下分别考察热风干燥温度为 50、60、70、80、90 ℃ 对丸剂干燥过程的影响,得到各条件下的干燥曲线见图 1、2。

图 1 为不同热风干燥温度下丸剂的 MR 与干燥

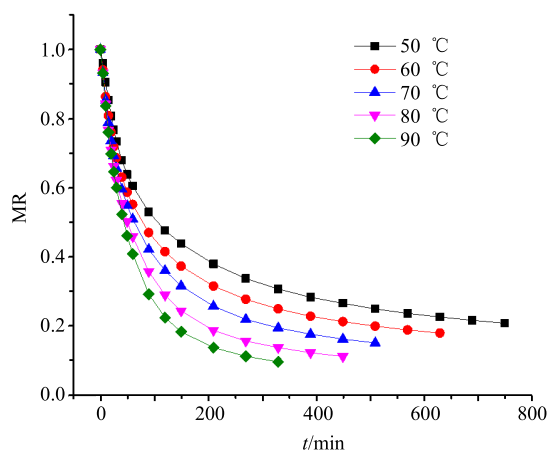


图 1 二至丸不同干燥温度的干燥曲线

Fig. 1 Drying curves of EP at different hot air temperature

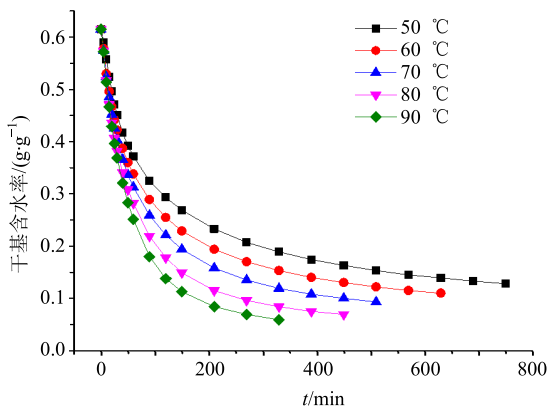


图 2 二至丸不同干燥温度的干基含水率

Fig. 2 Moisture content of drying base of EP at different hot air temperature

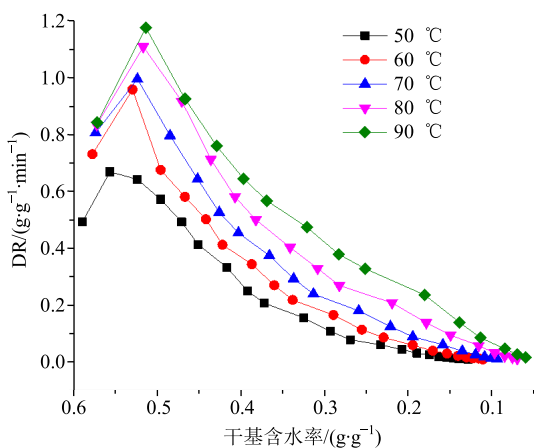


图 3 干燥速率随干基含水率的干燥曲线

Fig. 3 Drying curves of moisture content of drying base with drying rate

时间曲线的关系,从图中可以看出,在干燥过程中,丸剂 MR 达相同值时,温度越高所需的时间越短。

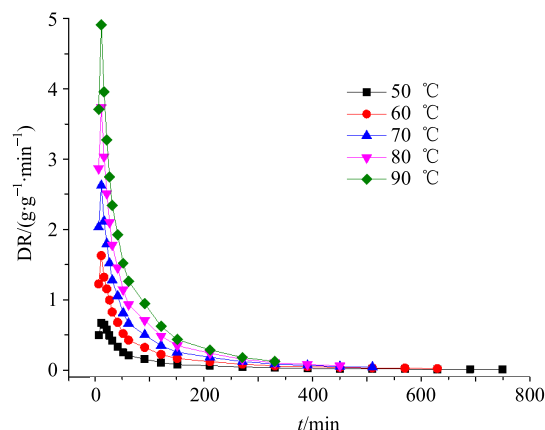


图 4 二至丸不同干燥温度的干燥速率曲线

Fig. 4 DR of EP at different hot air temperature

在较高干燥温度下,热源与丸剂之间的传热速率增加,使水分蒸发的更快,干燥所需的时间更短。从曲线的斜率可知,前期、中期干燥速率快,后期逐渐减少,随着干燥的进行,物料的水分不断减少,水分梯度的作用越来越小,干燥界面内移,干燥过程由表面传质控制转化为内部扩散控制,干燥曲线的斜率越来越平坦^[17]。

由图 2 可知不同热风干燥温度下丸剂含水率与干燥时间曲线的关系,最终含水率 ≤ 0.12 (干基含水率),由图可知,温度越高,失水速率就越快,干燥所需时间就越短。含水率由 0.615 下降至 0.12, 90 °C 干燥所需时间为 120 min, 80 °C 干燥所需时间为 210 min, 70 °C 为 330 min, 60 °C 为 510 min, 50 °C 为 750 min,其干燥时间是 90 °C 时的 6.25 倍,由此可见,干燥温度是影响丸剂干燥时间的关键因素。温度越高,干燥温度的相对湿度越低,物料与空气产生的温差越大,使传热传质动力越大^[18],使干燥速率越大,因此高温可以显著减少干燥时间,提高干燥速率。

2.4.2 二至丸的干燥速率曲线 在恒定风速,丸剂厚度为 5 mm 的条件下分别考察热风干燥温度为 50、60、70、80、90 °C 对丸剂干燥速率的影响,得到各条件下的干燥曲线见图 3、4。

图 3 显示随着热风温度的升高,DR 增加,加速水分的迁移。图 3 和图 4 的 DR 在干燥初期,干燥曲线的斜率先呈现增大的趋势,这是由于物料内部与表层温度同时急剧升高,表面的水分受热首先蒸发扩散,导致表面温度低于内部,外部和内部温度不一致产生内外温度梯度,这一温度梯度推动水分向外表面迁移。之后不同干燥温度的曲线总体呈

现先降速后恒速的干燥阶段,由曲线可知,水分的减少主要发生在降速干燥阶段。通过文献调研表明,二至丸降速干燥阶段可用热力学第二定律解释,水分由较高含水量的区域移动到较低含水量区域和水分由内部扩散到表面,扩散是控制丸剂水分运动的主要物理机制^[19],这一结果得到诸多研究人员的认可,其中包括干燥各种农产品和食品^[20-22]。干燥时间至 150 min 以后,二至丸的干燥过程进入恒速干燥阶段,在该阶段不同干燥温度的干燥速率几乎接近,因此二至丸在干燥后期可采用低温干燥。根据二至丸的不同干燥阶段,采取变温干燥来实现物料干燥的方法,是对传统方法的改进。有大量的研究表明,变温干燥可以使干燥时间缩短、有效成分保留率高、色泽保持性好、水分活度低^[23]。由于干燥所处的阶段不同,水分与物料结合的方式不同,干燥过程所消耗的能量不同;变温干燥使表面与内部产生很大的温差,使传热传质的动力变大,提高丸剂内部水分的驱动力,加快水分的扩散,提高干燥效率^[24]。

2.5 模型拟合

2.5.1 模型拟合判定参数 丸剂 MR 变化的试验值与干燥数学模型的拟合度主要由以下 3 个参数来判

定:决定系数(coefficient of determination, R^2)、卡方(chi-square, χ^2)及均方根误差(root mean square error, RMSE)。 R^2 越大、 χ^2 及 RMSE 越小,说明实验值与干燥模型的拟合度越好,3 个参数的值由数学拟合软件对实验数据与数学模型拟合时自动生成^[25],各模型拟合参数结果见表 2,最佳拟合模型的常数见表 3。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\text{MR}_{\text{pre},i} - \text{MR}_{\text{exp},i})^2}{\sum_{i=1}^N (\text{MR}_{\text{pre},i} - \text{MR}_{\text{exp},i})^2} \quad (5)$$

$$\text{RMSE} = \left[\left(\sum_{i=1}^N \text{MR}_{\text{pre},i} - \text{MR}_{\text{exp},i} \right) / N \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (\text{MR}_{\text{exp},i} - \text{MR}_{\text{pre},i})^2 / (N - z) \quad (7)$$

$\text{MR}_{\text{exp},i}$ 为干燥实验实测的第 i 个水分比, $\text{MR}_{\text{pre},i}$ 为利用模型预测的第 i 个水分比, N 为实验测得的数据个数, z 为因素水平个数

将 50、60、70、80、90 °C 5 个不同温度干燥过程的 MR 值与表 1 所列 7 个薄层干燥模型进行非线性拟合回归分析,结果显示,模型序号 7 对 5 种不同温度下二至丸干燥实验值拟合的 R^2 平均值最大、 χ^2 及 RMSE 平均值最小,分别为 0.996 86、

表 2 薄层干燥模型拟合结果

Table 2 Fitting results obtained from thin-layer drying models

参数	温度/°C	模型序号						
		1	2	3	4	5	6	7
R^2	50	0.889 18	0.784 40	0.983 95	0.985 38	0.868 71	0.770 61	0.995 02
	60	0.893 06	0.803 92	0.986 44	0.985 98	0.879 12	0.727 57	0.996 34
	70	0.916 73	0.870 13	0.988 12	0.989 07	0.925 61	0.757 8	0.996 97
	80	0.946 47	0.929 90	0.989 33	0.992 84	0.946 47	0.774 79	0.997 51
	90	0.972 46	0.967 89	0.991 69	0.997 55	0.987 69	0.857 36	0.998 47
χ^2	50	7.94×10^{-3}	0.015 45	1.15×10^{-3}	1.05×10^{-3}	9.41×10^{-3}	0.016 44	3.60×10^{-4}
	60	7.84×10^{-3}	0.014 37	1.00×10^{-3}	1.03×10^{-3}	8.86×10^{-3}	0.019 97	2.70×10^{-4}
	70	6.51×10^{-3}	0.010 15	9.30×10^{-4}	8.50×10^{-4}	5.81×10^{-3}	0.018 93	2.40×10^{-4}
	80	4.66×10^{-3}	6.11×10^{-3}	9.30×10^{-4}	6.20×10^{-4}	4.66×10^{-3}	0.019 62	2.20×10^{-4}
	90	2.50×10^{-3}	2.92×10^{-3}	7.50×10^{-4}	2.20×10^{-4}	1.12×10^{-3}	0.012 95	1.30×10^{-4}
RMSE	50	7.25×10^{-3}	0.014 78	1.05×10^{-3}	9.10×10^{-4}	8.59×10^{-3}	0.015 01	3.00×10^{-4}
	60	7.09×10^{-3}	0.013 69	9.00×10^{-4}	8.80×10^{-4}	8.02×10^{-3}	0.018 07	2.20×10^{-4}
	70	5.82×10^{-3}	9.62×10^{-3}	8.30×10^{-4}	7.20×10^{-4}	5.20×10^{-3}	0.016 94	1.90×10^{-4}
	80	4.14×10^{-3}	5.76×10^{-3}	8.30×10^{-4}	5.20×10^{-4}	4.14×10^{-3}	0.017 44	1.70×10^{-4}
	90	2.19×10^{-3}	2.73×10^{-3}	6.60×10^{-4}	1.80×10^{-4}	9.80×10^{-4}	0.011 33	1.00×10^{-4}

模型序号与表 1 相对应

Model No. is consistent with table 1

表 3 不同干燥温度下模型序号 7 的模型系数

Table 3 Model coefficients of model number 7 at different drying temperature

温度/℃	模型系数			
	a	k	n	b
50	1.034 46	0.041 26	0.619 71	1.9×10^{-4}
60	1.026 73	0.046 74	0.630 65	2.0×10^{-4}
70	1.023 64	0.043 67	0.679 07	2.3×10^{-4}
80	1.022 35	0.039 90	0.738 50	2.2×10^{-4}
90	1.017 09	0.030 79	0.836 80	2.7×10^{-4}

2.43×10^{-4} 及 1.93×10^{-4} , 因此可以认为模型序号 7 能够较好地模拟丸剂的干燥过程。表 3 为不同干燥温度下模型序号 7 的模型系数。根据表 3 的模型系数可以得到不同温度下模型序号 7 的方程, 可以计算特定干燥条件下任意时间的水分比。

2.5.2 模型的验证 为了进一步验证上述建立的丸剂整个干燥过程模型的通用性, 需选用建模以外的实验值与模型预测值进行比较。因此将丸剂分别在 50、60、70、80、90 ℃ 进行干燥, 同“2.4”项下方法进行测量, 测定样品的 MR, 将实验结果与模型的理论计算结果进行对比, 验证模型的准确性, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 建模以外的 MR 实验值与模型序号 7 干燥模型的 MR 理论值拟合较好, 由此说明, 模型序号 7 模型对干燥过程的预测效果较为理想, 适合对二至丸薄层模型进行描述和预测, 并预测二至丸干燥过程中水分的变化。

2.6 有效扩散系数 (D_{eff})

2.6.1 D_{eff} 计算公式 干燥过程中湿分扩散是一个

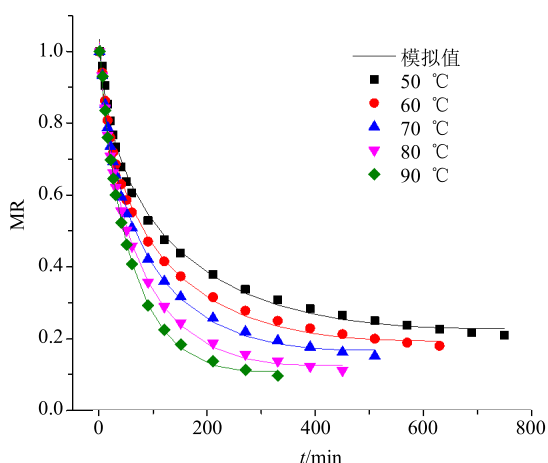


图 5 不同条件下 MR 计算值与实验值的比较

Fig. 5 Comparison between experimental and calculated MR under different conditions

复杂的过程, 该过程可能包括分子扩散、毛细管流、Knudsen (努森) 流、吸水动力学流和表面扩散, 这些现象结合起来由 Fick 第二定律定义为 D_{eff} , D_{eff} 是干燥参数优化和干燥机设计的一个重要的传递特性, 是反映湿分传输机理的关键干燥参数^[26]。凡是涉及物料内部水分转移过程分析的问题, 如干燥、脱水和贮藏等均需要计算水分的 D_{eff} 。在丸剂薄层干燥过程中, 通常认为丸剂内部水分流动是采用扩散方式 (液体或者蒸汽)。由于丸剂干燥过程是在非稳态条件下, 在整个分析过程中, 假设薄层丸剂为大平板。结合实验数据可以计算出薄层丸剂干燥过程水分的 D_{eff} , 按公式 (8) 计算。

$$\text{MR} = 8\pi^{-2} \sum_{i=1}^N (2n+1)^{-2} \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t / L^2] \quad (8)$$

t 为实验时间 (s), L 为薄层丸剂实验样本的厚度 (m), n 为实验采样数

将公式 (8) 等号两边分别取自然对数, 可得到 $\ln \text{MR}$ 与时间 t 的线性关系表达式 (公式 9)。

$$\ln \text{MR} = \ln(8/\pi^2) - \pi^2 D_{\text{eff}} t / L^2 \quad (9)$$

由公式 (9) 可得, $\ln \text{MR}$ 与时间 t 线性关系的斜率 (k) 表达式 (公式 10)。

$$k = \pi^2 D_{\text{eff}} / L^2 \quad (10)$$

实验数据拟合得到 $\ln \text{MR}$ 与时间 t 线性关系的斜率值, 由式 (10) 得到水分的 D_{eff} 。

2.6.2 D_{eff} 计算值 二至丸薄层热风干燥过程符合 Fick 第二定律, 由式 (2)、(8)、(9) 和 (10) 计算二至丸在 50、60、70、80、90 ℃ 时的水分 D_{eff} 分别为 0.86×10^{-10} 、 1.23×10^{-10} 、 1.56×10^{-10} 、 2.09×10^{-10} 、 $3.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。由此可见, 丸剂的水分 D_{eff} 随着干燥温度的升高而增大, 说明在一定的物料厚度下, 温度越高, 水分子运动越剧烈, 水分迁移越快, D_{eff} 越大。

2.7 活化能 (E_a)

物料内部水分的扩散与物料温度有关, 其关系符合阿伦纽斯方程 (Arrhenius equation)。干燥 E_a 表示干燥过程中蒸发单位摩尔的水分所需要的启动能量, 物料的 E_a 越大表明其越难干燥^[27], D_{eff} 与 E_a 的关系可根据 Arrhenius 方程建立。

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (11)$$

D_0 为 Arrhenius 方程的指前因子 (m^2/s), R 为气体常数 [$8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], T 为干燥温度 (K)

将式 (11) 等号两边分别取自然对数, 可得到

$\ln D_{\text{eff}}$ 与 $1/T$ 的线性关系表达式 (公式 12)。

$$\ln D_{\text{eff}} = \ln D_0 - E_a/RT \quad (12)$$

对实验数据线性拟合由式 (12) 可得到 $\ln D_{\text{eff}}$ 与 $1/T$ 线性关系的斜率值 $-E_a/R$, 从而计算出 E_a 。

由上述计算所得二至丸热风干燥在不同温度下的 D_{eff} , 作 D_{eff} 自然底对数与温度倒数间的关系图, 再根据 D_{eff} 与 E_a 的关系可根据 Arrhenius 方程式 (11), 可以得到如图 6 所示的曲线结果。从图 6 中可看到丸剂干燥过程中 $\ln D_{\text{eff}}$ 与 $1/T$ 呈现线性关系, 直线方程分别为 $\ln D_{\text{eff}} = -11.69 - 3726.93/T$, $R^2 = 0.990$ 。由式 (12) 可得丸剂干燥过程中水分 E_a 为 30.97 kJ/mol。

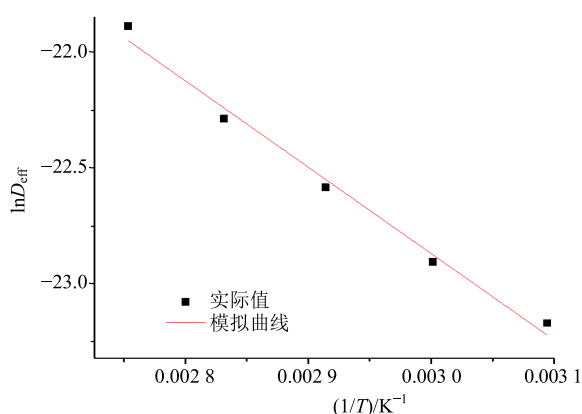


图 6 $\ln D_{\text{eff}}$ 与 $1/T$ 拟合结果

Fig. 6 Fitting results between $\ln D_{\text{eff}}$ and $1/T$

3 讨论

干燥是指物料中的水分受热被除去的过程, 主要受温度和湿度 2 个方面的影响, 中药丸剂干燥过程传热传质的效率, 最终影响中药丸剂干燥品质的形成。若干燥过程中丸剂内部水分迁移与边界层蒸发速度不对称, 导致丸剂干燥过程周期长、成分损失、出现裂丸、结壳、假干燥等现象。目前, 有关丸剂干燥动力学的研究几乎未见报道, 本实验研究二至丸热风干燥的动力学特点, 并构建了干燥过程水分比的数学模型, 得到不同温度的有效水分扩散系数及 E_a , 为进一步研究丸剂内部水分的迁移与扩散提供理论依据。

干燥理论建立在可靠分析和实验研究的基础之上, 通过试验获得干燥过程的一般特性, 进一步研究物料内部水分转移现象及水分由物料表面转至干燥介质的过程。干燥曲线、干燥速率曲线以及温度曲线可以最充分、完善地表达物料在干燥过程中的特点^[28]。图 1 和图 2 的干燥曲线结果显示二至丸的

水分比、干燥速率与干燥介质的温度密切相关, 随着干燥时间的延长, 物料的水分不断减少, 水分梯度的作用越来越小, 干燥界面内移, 干燥过程由表面传质控制转化为内部扩散控制。温度越高, 干燥温度的相对湿度越低, 物料与空气产生的温差越大, 使传热传质动力越大, 使干燥速率越大, 因此高温可以显著减少干燥时间, 提高干燥速率。图 3 和图 4 的干燥速率曲线显示水分的减少主要发生在降速干燥阶段, 水分由较高含水量的区域移动到较低含水量区域和水分由内部扩散到表面, 扩散是控制丸剂水分运动的主要物理机制。干燥时间至 150 min 以后, 可考虑采用变温干燥干燥丸剂, 缩短干燥时间、有效成分保留率高, 并使丸剂内部的水分扩散均匀, 减少丸剂内外的水分梯度差, 避免出现结壳、假干燥等现象。根据薄层数学模型的参数可知模型序号 7 能够较好的模拟丸剂干燥过程, 其结果显示模型序号 7 适合对二至丸干燥过程水分的变化进行描述和预测。不同干燥温度的水分比及干燥时间可知 D_{eff} 随着干燥温度的升高而增大, 这种现象主要是由于温度的升高降低了水的黏度和流体流出的阻力, 促进水分子扩散的毛细管, 增加水分扩散系数值^[29]。丸剂内部水分蒸发所需要克服的能量为 30.97 kJ/mol。

本实验首次采用将数学模型与丸剂干燥过程水分的变化相结合, 通过理论模型对丸剂水分、干燥速率、扩散系数及 E_a 进行具体的数值计算, 使干燥过程中水分的扩散有更科学的依据, 为中药丸剂干燥过程水分的扩散与迁移提供进一步的理论依据。在此基础上采用红外成像技术对不同温度不同干燥时间点的水分及温度变化进行更具体的研究, 为解决丸剂干燥品质提供更有利的参考价值。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 谭乐俊, 王 萌, 任晓亮, 等. 基于 UPLC-Q/TOF-MS 的中药水蜜丸制剂二至丸多成分稳定性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2260-2268.
- [3] 王学成, 伍振峰, 王雅琪, 等. 中药丸剂干燥工艺、装备应用现状及问题分析 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2365-2372.
- [4] 岳鹏飞, 许俊男, 谢元彪, 等. 论中药丸剂“类玻璃化转变”的干燥机制与品质调控对策 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1825-1829.
- [5] 陈振林, 郭 婷, 赵广河, 等. 红瓜子薄层干燥特性及动力学研究 [J]. 食品与机械, 2014, 30(6): 23-26.

- [6] 王 挥, 宋 菲, 桂 青, 等. 椰肉热风薄层干燥动力学研究 [J]. 食品工业, 2016, 37(6): 208-211.
- [7] 周厚源, 李汴生, 阮 征, 等. 热风温度对湿腌肉鸡翅根干燥动力学及成品品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 91-97.
- [8] 种翠娟, 朱文学, 刘云宏, 等. 胡萝卜薄层干燥动力学研究 [J]. 食品科学, 2014, 35(9): 24-29.
- [9] Westerman P W, White G M, Ross I J. Relative humidity effect on the high temperature drying of shelled corn [J]. *TASABE*, 1973, 16(6): 1136-1139.
- [10] Ayensu A. Dehydration of food crops using a solar dryer with convective heat flow [J]. *Sol Energy*, 1997, 59(4/6): 121-126.
- [11] Agrawal Y C, Singh R P. *Thin Layer Drying Studies on Short-Grain Rough Rice* [M]. St. JosephI: ASAE Paper, 1977.
- [12] Değirmencioğlu A, Yağcıoğlu A K, Çağatay F. Drying characteristics of laurel leaves under different drying conditions [A] // 7th International Congress on Agricultural Mechanization and Enerdy [C]. Turkey: International Congress on Agricultural Mechanization and Enerdy, 1999.
- [13] Madamba P S, Driscoll R H, Buckle K A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices [J]. *J Food Eng*, 1996, 29(1): 75-97.
- [14] Wang G Y, Singh R P. *Single Layer Drying Equation for Rough rice* [M]. St. JosephI: ASAE Paper, 1978.
- [15] Midilli A, Kucuk H, Yapar Z. A new model for single-layer drying [J]. *Dry Technol*, 2002, 20(7): 1503-1513.
- [16] 中国药典 [S]. 四部. 2015.
- [17] Torki-Harchegani M, Ghanbarian D, Sadeghi M. Estimation of whole lemon mass transfer parameters during hot air drying using different modelling methods [J]. *Heat Mass Transfer*, 2015, 51(8): 1121-1129.
- [18] Zheng D J, Cheng Y Q, Liu H J, *et al.* Investigation of EHD-enhanced water evaporation and a novel empirical model [J]. *J Food Eng*, 2011, 7(2): 1-11.
- [19] Torki-Harchegani M, Ghasemi-Varnamkhasti M, Ghanbarian D, *et al.* Dehydration characteristics and mathematical modelling of lemon slices drying undergoing oven treatment [J]. *Heat Mass Transfer*, 2016, 52(2): 281-289.
- [20] Basavarai M, Prabhu K G P, Sathyanarayana R B. Determination of drying rate and moisture ratio of fig fruit (*Ficus carica* L.) by thin layer hot air drying method [J]. *J Food Sci Tech Mys*, 2008, 45(1): 94-96.
- [21] Chayjan R A, Salari K, Barikloo H. Modelling moisture diffusivity of pomegranate seed cultivars under fixed, semifluidized and fluidized bed using mathematical and neural network methods [J]. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 2012, 11(2): 131-148.
- [22] Falade K O, Solademi O J. Modelling of air drying of fresh and blanched sweet potato slices [J]. *Int J Food Sci Tech*, 2010, 45(2): 278-288.
- [23] Kowalski S J, Szadzińska J. Kinetics and quality aspects of beetroots dried in non-stationary conditions [J]. *Dry Technol*, 2014, 32(11): 1310-1318.
- [24] Chua K J, Mujumdar A S, Chou S K, *et al.* Convective drying of banana, guava and potato pieces: effect of cyclical variations of air temperature on drying kinetics and color change [J]. *Dry Technol*, 2000, 18(4/5): 907-936.
- [25] Babalis S J, Papanicolaou E, Kyriakis N, *et al.* Evaluation of thin-layer drying models for describing drying kinetics of figs (*Ficus carica*) [J]. *J Food Eng*, 2006, 75(2): 205-214.
- [26] 张绪坤, 王高敏, 姚 斌, 等. 单粒莲子热风干燥特性及其干燥动力学 [J]. 现代食品科技, 2017, 33(4): 1-8.
- [27] Minaei S, Motevali A, Ahmadi E, *et al.* Mathematical models of drying pomegranate arils in vacuum and microwave dryers [J]. *J Agr Sci Tech-Iran*, 2011, 14(2): 311-325.
- [28] 王 博. 纸浆模塑制品干燥机理研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2009.
- [29] Corrêa P C, Oliveira G H H, Botelho F M, *et al.* Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of coffee (*Coffea arabica* L.) during the drying process [J]. *Revista Ceres*, 2010, 57(5): 595-601.