

人参提取物吸湿特性及其数学模型

王雅洁¹, 汤成成², 贾艾玲¹, 邱智东¹, 杨 晶^{1*}

1. 长春中医药大学药学院, 吉林 长春 130117

2. 白城中心医院, 吉林 白城 137000

摘要: 目的 拟合人参提取物 (GRRE) 吸湿过程数学模型并分析其吸湿特性。方法 用称量法测试 GRRE 在 25、35、45 °C 下吸附/解吸等温线, 用 7 个非线性回归方程对等温线进行描述, 借助 1stOpt 统计分析软件拟合, 以均方根误差 (RMSE)、残差平方和 (RSS) 和决定系数 (R^2) 为评价指标, 筛选最佳拟合模型, 结合 25、35、45 °C 下吸附等温线计算吸附热。结果 25、35、45 °C 下, GRRE 吸附/解吸等温线都是 Peleg 模型拟合效果较好, 都属于第 II 种类型, 解吸等温线因较高的平衡含水量而出现明显的滞后现象, 该滞后现象属于 H_3 型。随着温度升高这种滞后现象变弱。吸附热随着平衡吸湿量的增大而增大。结论 Peleg 模型较好地拟合 GRRE 的吸附/解吸等温线, 且吸附/解吸等温线存在滞后现象, 该滞后现象随温度升高而变弱, 吸附热与平衡吸湿量密切相关。

关键词: 人参; 提取物; 吸附/解吸等温线; 模型拟合; 吸附热; 吸湿特性; 数学模型

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)15-3064-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.008

Moisture adsorption characteristics and mathematical models of *Ginseng Radix et Rhizoma* extract

WANG Ya-jie¹, TANG Cheng-cheng², JIA Ai-ling¹, QIU Zhi-dong¹, YANG Jing¹

1. School of Pharmaceutical Sciences, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China

2. Baicheng Central Hospital, Baicheng 137000, China

Abstract: Objective To fit mathematical model of moisture adsorption process and to analyze moisture adsorption characteristics for *Ginseng Radix et Rhizoma* extract (GRRE). **Methods** Adsorption and desorption isotherms of GRRE were determined by gravimetric method at 25, 35, and 45 °C, and seven models were used to fit experimental data by 1stOpt statistical analysis software package to ascertain the best of fit. Comparisons were evaluated with the coefficient of determination (R^2), residual sum of squares (RSS), and root mean square error (RMSE). Adsorption heat was calculated by adsorption isotherm of 25, 35, and 45 °C. **Results** Results indicated that adsorption and desorption isotherms belonged to type II behavior and the hysteresis loop was of type H_3 . With the increase of temperature the hysteresis becomes weak and the heat of adsorption increases with the increase of equilibrium moisture content. The Peleg model was the best fitted for adsorption and desorption isotherms at 25, 35, and 45 °C. **Conclusion** The Peleg model is suitable for fitting the adsorption and desorption isotherms and the isotherms exhibit an obvious hysteresis effect which becomes weak with the increase of temperature. The heat of adsorption is closely related to the equilibrium moisture content.

Key words: *Ginseng Radix et Rhizoma*; extract; adsorption and desorption isotherms; model fitting; heat of adsorption; moisture adsorption characteristics; mathematical models

人参 *Ginseng Radix et Rhizoma* 为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的干燥根和根茎^[1]。其功效主要为补气安神、补脾益肺、生津强心及滋肺

肾等, 被称为“百草之王”, 在《中国药典》2015 年版一部的所有成方制剂和单味制剂中, 人参的用药形式大部分是研成细粉或水煎煮提取、浓缩并干

收稿日期: 2017-03-31

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目“黄芩提取物防潮辅料及其掺入的改性技术研究”(吉教科合字 [2016] 第 34 号); 吉林省中医药科技项目“人参浸膏与防潮辅料自组装混合过程与品质研究”

作者简介: 王雅洁 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为制药技术。Tel: 18843195821 E-mail: 2363099814@qq.com

***通信作者** 杨 晶 (1979—), 女, 博士后, 副教授, 研究方向为中药药剂学。Tel: 13500813952 E-mail: 764130589@qq.com

燥获得提取物^[1]。现代药理分析人参含有人参皂苷(ginsenoside, GS)^[2-4]、人参多糖(GPS)^[5]、挥发油、维生素(B₁、B₂、C)、氨基酸及多种微量元素等^[6-8], 提取物因多含有皂苷、多糖等极性基团而具有较强的吸湿性^[9-13]。吸湿后会出现变软、结块、霉变、氧化、水解、会引起有效成分的量降低等现象^[14-15], 严重的还会影响药理活性甚至引起一些毒副作用^[16]。

本研究利用静态平衡称量法测定人参水煎煮提取物在 25、35、45 °C 下吸附与解吸平衡水分, 采用非线性回归方法, 将吸附/解吸等温线用数学模型进行拟合, 分析吸附/解吸等温线滞后现象等吸附特性, 为深入研究中药提取物的吸湿行为、加工生产、干燥及储藏和开发其他中药提取物防潮技术奠定基础, 有利于加快中药现代化产业的进程, 提高中药的市场竞争力。

1 仪器与材料

TU-1810 型紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; HH-4 数显恒温水浴锅, 金坛市江南仪器厂; PRM-5001A 旋转蒸发仪, 上海普渡生化科技有限公司; GF-254 型色谱硅胶板, 青岛海洋化工厂; DZF-6090 真空干燥箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司; DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; EL204 电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; HSP-100B 恒温恒湿培养箱, 金坛市天竟实验仪器厂。

人参药材购自吉林省长春市宏检大药房, 并经长春中医药大学药学院翁丽丽教授鉴定, 均属于五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的干燥根和根茎, 符合《中国药典》2015 年版一部人参项下有关规定; 溴化钠, 天津市光复精细化工研究所; 氯化钾、硝酸钾, 西陇化工股份有限公司; 硫酸、氯化钠、甲醇、氯仿、乙醇、乙醚、正丁醇、香草醛、苯酚、葡萄糖, 北京化工厂; 人参皂苷 Re, 质量分数 ≥ 98%, 批号 HS0923XA14, 上海源叶生物科技有限公司。

2 方法与结果

2.1 人参提取物(GRRE)的制备

将人参药材粉碎(80~100 目), 取 1 200 g, 分别加 10、9、9 倍量的水进行煎煮 3 次, 每次煎煮持续时间均为 1 h, 滤过合并滤液并浓缩, 60 °C 真空干燥, 粉碎, 分别过 80 目和 100 目筛, 得到 80~100 目间的提取物即 GRRE, 备用。

2.2 水分吸附实验

取 GRRE, 置于 P₂O₅ 的真空干燥器中 12 h 以上脱湿平衡, 备用。25 °C 下, 分别精密称取上述干燥的 GRRE 2 g, 并放入已恒定质量的称量瓶中, 将称量瓶置于过饱和盐溶液和硫酸溶液控制相对湿度(relative humidity, RH) 的干燥器中(称量瓶盖打开)保持 168 h, CH₃COOK、CaCl₂、K₂CO₃、LiNO₃、NaBr、NaCl、KCl、KNO₃ 过饱和溶液控制的 RH 分别为 22.45%、31.00%、42.76%、47.50%、57.70%、75.28%、84.26%、92.48%, 48% 硫酸和 44% 硫酸控制的 RH 分别为 40.52% 和 48.52%, 精确称量瓶与提取物的质量, 直至前后 2 次质量差不超过 3 mg, 即为恒定质量。含水率的实验平行测 3 次, 均采用称量法。

2.3 水分解吸实验

在 25 °C 下, 将干燥的 GRRE 分别放入 RH 为 92.48% 的恒温恒湿培养箱中, 放置 2 周后达到吸湿平衡, 获得调湿后的样品, 将调湿后的提取物精密称定质量后分别放入称量瓶中, 并将称量瓶置于上述除 RH 为 92.48% 的剩余 9 个不同 RH 干燥器中(称量瓶盖打开), 保持 240 h, 精确称量瓶与提取物的质量, 直至前后 2 次质量的差值不超过 3 mg, 即为恒定质量。实验平行测 3 次, 均采用称量法。

2.4 模型拟合

选取 7 种常用于中药提取物水分吸附/解吸等温曲线模型, 对 GRRE 的吸附/解吸等温线进行拟合^[17-18]: Mod-BET 模型 $y = y_0cx / [(1-x)(1-x+cx)]$ 、Halsey 模型 $y = [a/\ln(1/x)]^{1/b}$ 、Smith 模型 $y = a - b \ln(1-x)$ 、Henderson 模型 $y = [-\ln(1-x)/a]^{1/b}$ 、Oswin 模型 $y = a[x/(1-x)]^b$ 、GAB 模型 $y = y_0ckx / (1-kx)$ (1-kx+ckx)、Peleg 模型 $y = ax^c + bx^d$, 其中 y 为含水率, x 为 RH, y_0 、 a 、 b 、 c 、 d 和 k 是相应的模型参数。

2.5 统计学分析

使用 1stOpt 统计分析软件对 GRRE 的吸湿数据进行统计分析, 通过均方根误差(RMSE)、残差平方和(RSS)和决定系数(R^2) 3 个统计参数来检验模型的拟合效果, R^2 的数值越接近 1, 表明曲线的拟合效果越好, RMSE 和 RSS 的数值越接近 0, 表明曲线的拟合效果越好, 实验值与预测值两者越接近^[19-20]。

$$RMSE = [\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 / n]^{1/2}$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - y_p)^2$$

$$R^2 = \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 - \sum_{i=1}^n (y_i - y_p)^2 \right] / \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$$

y_i 是实验值, y_p 是理论值, $\bar{y}_i$ 是平均含水率, n 是实验数据的数量

2.6 GRRE 中总皂苷和总多糖测定

按照文献报道的比色法^[21]和苯酚-硫酸法^[22]分别测定 GRRE 中总皂苷、总多糖量, 结果分别为 9% 和 14%。

2.7 在 25、35、45 °C 下 GRRE 水分吸附/解吸实验、模型拟合及统计分析

取 GRRE, 分别置于 25、35、45 °C 下按“2.2”和“2.3”项所述方法分别测定水分吸附和解吸数据。依据吸附/解吸数据计算吸湿率 [吸湿率 = (吸湿后 GRRE 质量 - 吸湿前 GRRE 质量) / 吸湿前 GRRE 质量], 以 RH 为横坐标, 吸湿率为纵坐标绘制曲线, 如图 1 所示。对比各图可以看出, 3 个温度下不同的 RH 时, GRRE 的平衡含水量变化速率都不一样。在低 RH 区间 (0~60%), 随 RH 的增加, 平衡含水量增幅不大; 当 RH 高于 60% 时, 增大的趋势明显增加。按照国际理论和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 规定的分类方法, GRRE 吸湿等温线属于第 II 种类型“S”等温线, 说明 GRRE 都具有单层和多层吸附位点^[20,23]。GRRE 解吸等温线的变化趋势与吸附等温线近似一致, 因此, GRRE 解吸等温线也属于第 II 种类型“S”等温线。另外, 在相同的 RH 下解吸平衡吸湿率明显大于吸附时平衡吸湿率, 表现为吸附等温线位于解吸等温线下方, 即 GRRE 水分解吸存在滞后现象, 对比 25、35、45 °C GRRE 吸附/解吸等温线可看出, 随着温度的增加, 提取物的吸附和解吸等温线之间的宽度变窄, 即这 2 条线越来越接近, 也就是滞后现象越来越弱。根据 IUPAC 的分类, GRRE 的吸附/解吸等温线都介于垂直和水平之间, 可归属于 H₃ 型^[24]。

采用“2.4”项所述的 7 种常见的数学模型对 25、35、45 °C 下 GRRE 的吸附/解吸等温线分别进行拟合, 拟合结果及相应的统计系数见表 1~3。25 °C 下, 对于 GRRE 的吸附拟合, 这 7 种模型 R^2 值由高到低的顺序是 Peleg 模型 > GAB 模型 > Halsey 模型 > Oswin 模型 > Henderson 模型 > Smith 模型 > Mod-BET 模型, 而 RMSE 和 RSS 的值按照 Peleg

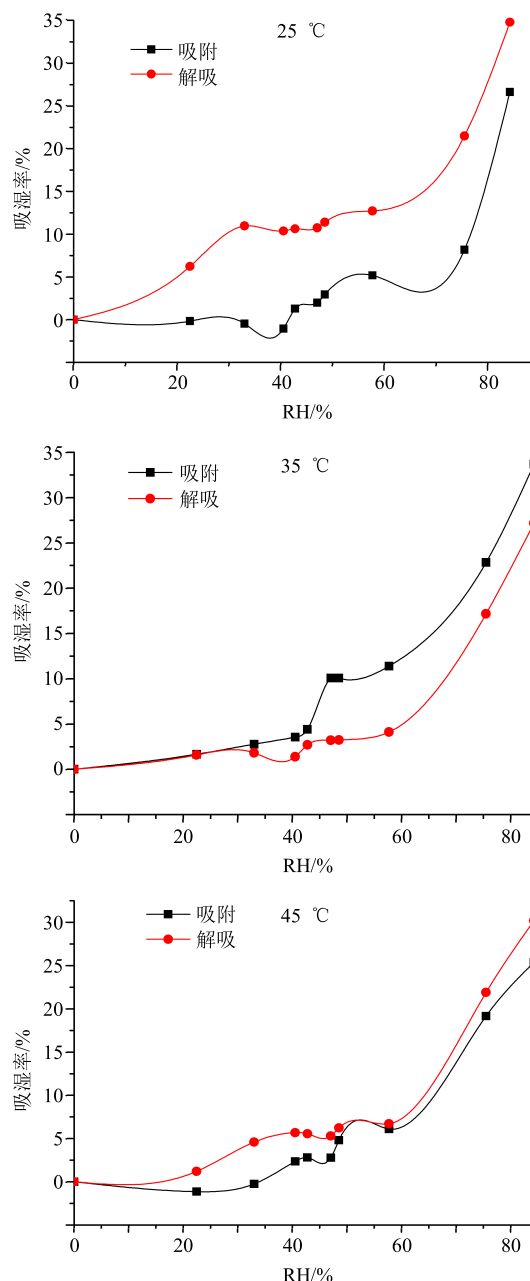


图 1 在 25、35、45 °C 下 GRRE 的吸附/解吸等温线
Fig. 1 Adsorption/desorption isotherms for GRRE at 25, 35, and 45 °C

模型 < GAB 模型 < Halsey 模型 < Oswin 模型 < Henderson 模型 < Smith 模型 < Mod-BET 模型的顺序依次增大, 其中 Peleg 模型的 R^2 、RMSE、RSS 值分别为 0.984 9、0.010 28、 9.514×10^{-4} 。对于解吸等温线, R^2 值由高到低的顺序是 Peleg 模型 > GAB 模型 > Halsey 模型 > Oswin 模型 > Henderson 模型 > Smith 模型 > Mod-BET 模型, 而 RMSE 和 RSS 的值按 Peleg 模型 < GAB 模型 < Halsey 模型 < Oswin 模型 < Henderson 模型 < Smith 模型 <

表 1 在 25 °C 下 GRRE 吸附/解吸等温线统计学参数和模型参数

Table 1 Values of model parameters and statistical coefficients for adsorption/desorption isotherms of GRRE at 25 °C

数据类型	模型	a	b	c	d	y ₀	k	RMSE	RSS	R ²
解吸	Mod-BET			0.990 1		−5.750 9		1.004 00	10.081 0	0.987 3
	Halsey	0.039 91	−0.746 7					0.012 51	1.408×10 ^{−3}	0.976 9
	Smith	9.942×10 ^{−3}	0.167 1					0.019 75	3.900×10 ^{−3}	0.950 4
	Henderson	6.076 6	1.044 9					0.021 46	4.146×10 ^{−3}	0.933 6
	Oswin	0.121 5	0.597 6					0.015 69	2.215×10 ^{−3}	0.964 1
	GAB			0.024 7		8.465 4	1.147 6	0.012 48	1.402×10 ^{−3}	0.978 3
	Peleg	0.169 9	0.978 0	0.557 5	9.449 0			7.449×10 ^{−3}	4.994×10 ^{−4}	0.991 7
吸附	Mod-BET			0.988 6		−0.999 5		1.491 90	22.256 8	0.767 9
	Halsey	0.087 80	−1.998 0					0.013 95	1.752×10 ^{−3}	0.970 7
	Smith	−0.053 1	0.136 4					0.034 94	1.221×10 ^{−2}	0.803 3
	Henderson	2.808 6	0.309 8					0.016 43	2.430×10 ^{−3}	0.961 2
	Oswin	0.014 87	1.709 7					0.014 43	1.874×10 ^{−3}	0.968 8
	GAB			1.334 3		9.759×10 ^{−3}	1.115 0	0.012 75	1.462×10 ^{−3}	0.976 0
	Peleg	0.212 5	2.203 4×10 ⁶	3.201 3	96.615 2			0.010 28	9.514×10 ^{−4}	0.984 9

表 2 在 35 °C 下 GRRE 吸附/解吸等温线统计学参数和模型参数

Table 2 Values of model parameters and statistical coefficients for adsorption/desorption isotherms of GRRE at 35 °C

数据类型	模型	a	b	c	d	y ₀	k	RMSE	RSS	R ²
解吸	Mod-BET			0.989 5		−3.907 2		2.635 90	69.478 3	0.937 2
	Halsey	0.062 03	−1.038 4					0.020 89	3.927×10 ^{−3}	0.958 5
	Smith	−0.051 46	0.205 3					0.018 95	3.012×10 ^{−3}	0.977 9
	Henderson	3.981 90	0.707 5					0.014 50	2.024×10 ^{−3}	0.978 0
	Oswin	0.083 19	0.848 2					0.017 92	2.891×10 ^{−3}	0.969 3
	GAB			13.128 2		2.646×10 ^{−3}	0.656 7	0.014 83	2.179×10 ^{−3}	0.978 3
	Peleg	0.442 50	4.548 9×10 ⁵	2.335 6	94.843 1			0.013 73	1.696×10 ^{−3}	0.981 4
吸附	Mod-BET			0.989 0		−2.055 6		2.052 80	42.138 1	0.928 3
	Halsey	0.069 21	−1.398 2					0.012 91	1.500×10 ^{−3}	0.978 1
	Smith	−0.065 84	0.170 2					0.021 66	4.223×10 ^{−3}	0.935 4
	Henderson	3.461 20	0.487 8					8.898×10 ^{−3}	7.126×10 ^{−4}	0.989 2
	Oswin	0.039 38	1.169 5					1.123×10 ^{−3}	1.134×10 ^{−4}	0.991 4
	GAB			−10.238 0		1.032×10 ^{−3}	0.916 5	8.789×10 ^{−3}	6.952×10 ^{−4}	0.989 5
	Peleg	0.007 51	0.607 3	−0.523 5	4.819 1			5.625×10 ^{−3}	2.848×10 ^{−4}	0.995 6

Mod-BET 模型的顺序依次增大, 其中 Peleg 模型的 R²、RMSE、RSS 值分别为 0.991 7、7.449×10^{−3}、4.994×10^{−4}, 可见, GRRE 吸附和解吸的最佳模型是 Peleg 模型, 如图 2 所示, 模型拟合的数据与实验值的吻合很高。代入模型常数, 得到吸附拟合模型方程式如 (1) 式, 解吸拟合方程式如 (2) 式。

$$y=0.212\ 5\ x^{3.201\ 3}+2.203\ 4\times10^6\ x^{96.615\ 2}\quad (1)$$

$$y=0.169\ 9\ x^{0.557\ 5}+0.978\ 0\ x^{9.449}\quad (2)$$

35 °C 下, 对于 GRRE 吸附等温线来说, 这 7 种模型 R² 值由高到低的顺序是 Peleg 模型>Oswin 模型>GAB 模型>Henderson 模型>Halsey 模型>Smith 模型>Mod-BET 模型, 而 RMSE 和 RSS 的值按 Peleg 模型<Oswin 模型<GAB 模型<Henderson 模型<Halsey 模型<Smith 模型<

表 3 在 45 °C 下 GRRE 吸附/解吸等温线的统计学参数和模型参数

Table 3 Values of model parameters and statistical coefficients for adsorption/desorption isotherms of GRRE at 45 °C

数据类型	模型	a	b	c	d	y ₀	k	RMSE	RSS	R ²
解吸	Mod-BET			0.989 4		-3.294 20		2.146 30	46.067 5	0.949 3
	Halsey	0.059 80	-1.097 30					0.016 17	2.354×10 ⁻³	0.968 9
	Smith	-0.048 65	0.183 50					0.018 57	3.104×10 ⁻³	0.958 1
	Henderson	4.008 60	0.655 00					0.013 53	1.648×10 ⁻³	0.977 9
	Oswin	0.068 77	0.902 40					0.014 55	1.906×10 ⁻³	0.974 5
	GAB			2.389 7		0.022 93	0.872 2	0.013 07	1.537×10 ⁻³	0.979 3
	Peleg	0.547 10	0.080 49	4.861 5	0.808 9			0.011 70	1.232×10 ⁻³	0.983 4
吸附	Mod-BET			0.989 2		-2.280 60		2.942 40	86.576 4	0.896 1
	Halsey	0.062 48	-1.289 60					0.022 28	4.466×10 ⁻³	0.940 0
	Smith	-0.071 24	0.176 50					0.010 65	1.021×10 ⁻³	0.984 7
	Henderson	3.804 60	0.547 70					0.014 71	1.947×10 ⁻³	0.974 7
	Oswin	0.045 35	1.065 90					0.019 38	3.379×10 ⁻³	0.955 3
	GAB			-7.323 2		0.046 03	0.376 7	7.708×10 ⁻³	5.34 8×10 ⁻⁴	0.992 0
	Peleg	0.447 40	-4.437×10 ⁻³	3.094 5	-0.869 4			7.548×10 ⁻³	5.12 8×10 ⁻⁴	0.992 3

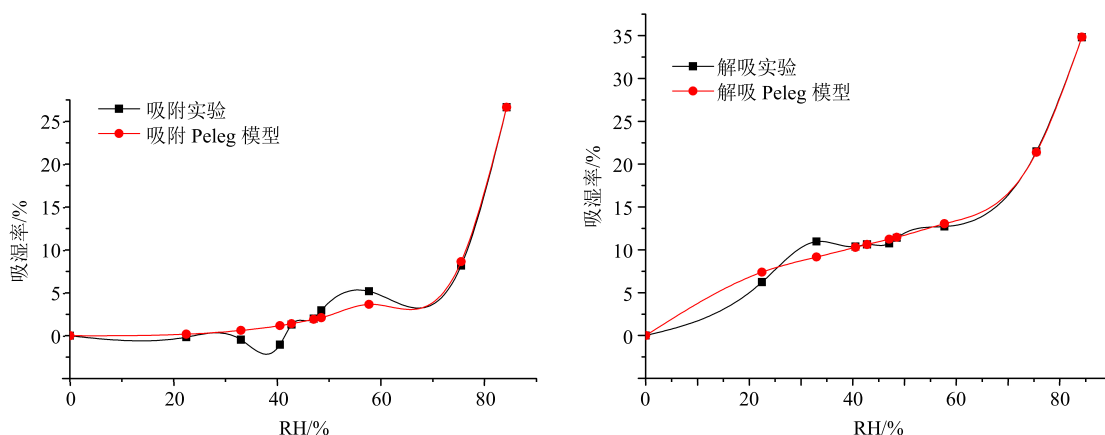


图 2 在 25 °C 下 GRRE 吸附/解吸等温线与 Peleg 模型拟合曲线

Fig. 2 Adsorption/desorption isotherms for GRRE at 25 °C and Peleg model fitting curves

Mod-BET 模型的顺序依次增大, 其中 Peleg 模型的 R^2 、RMSE、RSS 值分别为 0.995 6、 5.625×10^{-3} 、 $2.84 8 \times 10^{-4}$ 。对于解吸等温线, R^2 值由高到低的顺序是 Peleg 模型>GAB 模型>Henderson 模型>Smith 模型>Oswin 模型>Halsey 模型>Mod-BET 模型, 而 RMSE 和 RSS 的值按照 Peleg 模型<Henderson 模型<GAB 模型<Oswin 模型<Smith 模型<Halsey 模型<Mod-BET 模型的顺序依次增大, 其中 Peleg 模型的 R^2 、RMSE、RSS 值分别为 0.981 4、0.013 73、 1.696×10^{-3} , 35 °C 下 GRRE 吸附和解吸的最佳模型与 25 °C 下的相同均为 Peleg 模型, 如图 3 所示, 模型拟合的数据与实验值的吻合很高。代入模型常数, 得到吸附拟合模型方程式

如 (3), 解吸拟合方程式如 (4)。

$$y = 0.007 510 x^{-0.523 5} + 0.607 3 x^{4.819 1} \quad (3)$$

$$y = 0.442 5 x^{2.335 6} + 4.548 9 \times 10^5 x^{94.843 1} \quad (4)$$

45 °C 下, 对于吸附等温线来说, 这 7 种模型 R^2 值由高到低的顺序是 Peleg 模型>GAB 模型>Smith 模型>Henderson 模型>Oswin 模型>Halsey 模型>Mod-BET 模型, 而 RMSE 和 RSS 的值按照 Peleg 模型<GAB 模型<Smith 模型<Henderson 模型<Oswin 模型<Halsey 模型<Mod-BET 模型的顺序依次增大, 其中 Peleg 模型的 R^2 、RMSE、RSS 值分别为 0.992 3、 7.548×10^{-3} 、 5.128×10^{-4} 。对于解吸等温线, R^2 值由高到低的顺序是 Peleg 模型>GAB 模型>Henderson 模型>Oswin 模型>Halsey

模型>Smith 模型>Mod-BET 模型, 而 RMSE 和 RSS 的值按照 Peleg 模型<GAB 模型<Henderson 模型<Oswin 模型<Halsey 模型<Smith 模型<Mod-BET 模型的顺序依次增大, 其中 Peleg 模型的 R^2 、RMSE、RSS 值分别为 0.983 4、0.011 70、 1.232×10^{-3} , 45 °C 下 GRRE 吸附和解吸的最佳模

型与 25、35 °C 下的相同均为 Peleg 模型, 如图 4 所示, 模型拟合的数据与实验值的吻合很高。代入模型常数, 得到吸附拟合模型方程式如 (5), 解吸拟合方程式如公式 (6)。

$$y=0.4474x^{3.0945}-4.437 \times 10^{-3}x^{-0.8694} \quad (5)$$

$$y=0.5471x^{4.8615}+0.08049x^{0.8089} \quad (6)$$

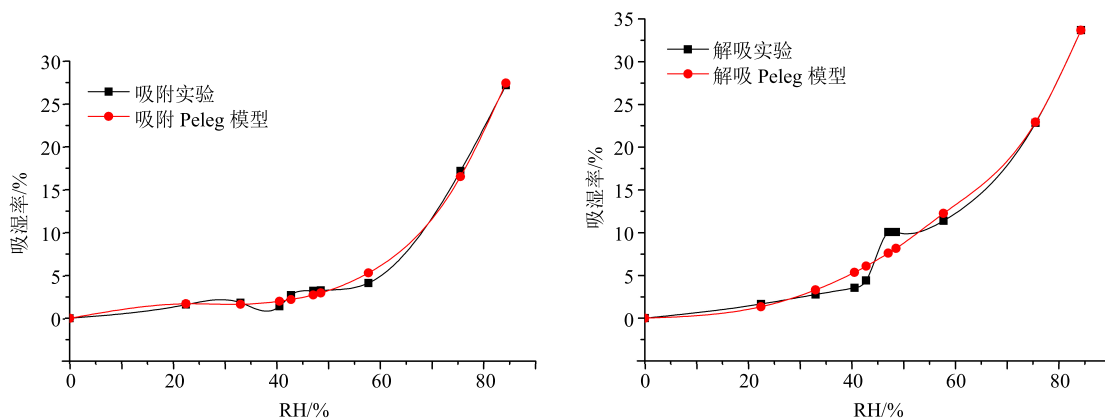


图 3 在 35 °C 下 GRRE 吸附/解吸等温线与 Peleg 模型拟合曲线

Fig. 3 Adsorption/desorption isotherms for GRRE at 35 °C and Peleg model fitting curves

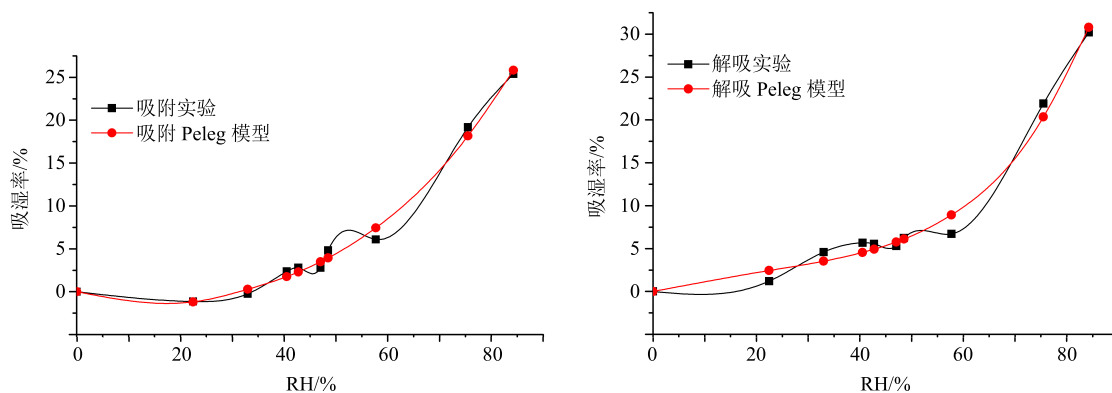


图 4 在 45 °C 下 GRRE 吸附/解吸等温线与 Peleg 模型拟合曲线

Fig. 4 Adsorption/desorption isotherms for GRRE at 45 °C and Peleg model fitting curves

2.8 GRRE 的吸附热

中药提取物吸附水蒸气的过程可看成固气吸附, 吸附热是指吸附过程产生的热效应, 在这个过程中水蒸气相当于液化, 具有一定的液化热, 根据 Clausius-Clapeyron 方程 $\ln p = Q/RT + C$ (C 为常数, p 为压强, R 为气体常数, Q 为热量), 结合 GRRE 不同温度下的吸附等温线, 取不同的平衡吸湿率 (6%、8%、12%、16%、18%) 对应的 RH, 以 RH 的自然对数为纵坐标, 开氏温度的倒数为横坐标绘图, 拟合该曲线, 通过求解斜率, 计算提取物的吸附热^[25]。结果见图 5。

GRRE 在吸湿率为 6%、8%、12%、16%、18%

时相对应的吸附热值分别为 38.29、38.64、40.13、40.44、40.81 kJ/mol。所以, 吸湿率越高吸附热越大, 吸附热的大小可以衡量吸附强弱的程度。吸附热越大, 吸附越强。

3 讨论

针对 GRRE 进行吸湿特性研究, 结果表明提取物在 25 °C 最高吸湿率可达 35%, 这种高吸湿性与其含有极性强的多糖和皂苷密切相关, 这与文献报道的多糖和皂苷吸湿性较强是一致的^[26-28], 且提取物在 25、35、45 °C 下的吸附/解吸等温线都属于 IUPAC 分类的第 II 种类型, 表明吸附过程中可以进行多层吸附。在一定的 RH 范围内, 吸附/解吸等温

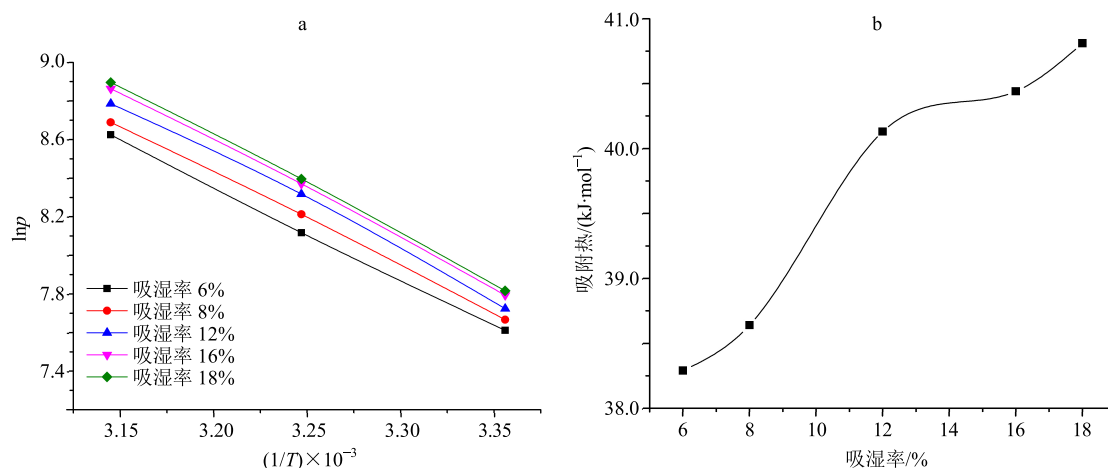


图5 GRRE 吸附热的计算 (a) 和吸附热-吸湿率关系曲线 (b)

Fig. 5 Calculation of heat of adsorption for GRRE (a) and relation curves of heat of adsorption and moisture content (b)

线存在一个明显的滞后现象, 且该滞后现象随着温度的增加而减弱, 吸附/解吸等温线属于 H_3 型。25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 时的吸附/解吸等温线进行模型拟合, 结果表明, Peleg 模型最佳。吸附热值大小与平衡吸湿率密切相关。这些关于 GRRE 的水分吸附/解吸特性在中药的加工和储存中具有重要的意义, 对中药的稳定性研究、干燥过程模拟、干燥设备设计、估计贮存过程中的水分变化和包装材料的选择等, 都具有至关重要的指导作用。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 王 巍, 苏光悦, 胡婉琦, 等. 近 10 年人参皂苷对心血管疾病的药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3736-3741.
- [3] 吴胜斌, 王应灯. 人参皂苷 Rg_3 对 H_2O_2 诱导人肾小球系膜细胞氧化应激损伤的保护作用及其机制研究 [J]. 现代药物与临床, 2015, 30(12): 1437-1442.
- [4] 周武喜, 杨 宁, 赵余庆. 人参皂苷类化合物水溶性提升方法的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(2): 322-327.
- [5] 吴晓民, 赵 丹, 朱艳萍, 等. 人参多糖的药理作用与临床研究进展 [J]. 人参研究, 2016, 28(5): 40-46.
- [6] Chen X P, Lin Y P, Hu Y Z, et al. Phytochemistry, metabolism, and metabolomics of ginseng [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(2): 98-108.
- [7] 高伟博, 米 钧, 秦秋杰, 等. 人参及其炮制品抗疲劳作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(19): 210-213.
- [8] 张庆勇, 陈燕萍, 刘 芬, 等. 人参皂苷 Rg_1 对大鼠急性缺血性心肌血管再生的促进作用 [J]. 第三军医大学学报, 2013, 35(1): 42-45.
- [9] 杜 松, 刘美凤. 中药提取物吸湿、结块和发黏现象的

机制分析 [J]. 中草药, 2008, 39(6): 932-934.

- [10] 狄留庆, 孙淑萍, 黄耀洲. 粉体表面改性技术降低中药全浸膏制剂引湿性的应用研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2006, 2(4): 241-242.
- [11] 张 利, 胡容峰. 六味地黄粉体吸湿性及其物理性质相关性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(21): 2977-2981.
- [12] 薛大权, 杨汉祥, 胡小戎. 中药片剂问题及解决办法 [J]. 医药导报, 2002, 21(5): 309-310.
- [13] 王 洁, 赵国巍, 廖正根, 等. 肿节风混合粉的粉体学基本性质与吸湿性的相关性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 188-193.
- [14] 孙淑萍, 狄留庆. 不同制粒方式所制颗粒的粉体学特征与颗粒的引湿性关系的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(3): 279-281.
- [15] 侯艳冬. 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.
- [16] 张志祖, 黎 颖, 吴钉红, 等. 10 种中药片剂浸膏质量控制报告 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(10): 2489-2490.
- [17] 赵立杰, 冯 怡, 徐德生, 等. 基于多元数据分析研究中药制剂原料吸湿性与其他物理特性的相关性 [J]. 药学学报, 2012, 47(4): 517-521.
- [18] 王志萍, 邓家刚, 梁 丹, 等. 提高祛痹颗粒临界相对湿度实验研究 [J]. 中华中医药杂志, 2009, 24(2): 232-233.
- [19] 何 群, 李万忠, 王净净, 等. 不同辅料对愈痢灵颗粒所用原料 (干膏粉) 吸湿性的影响 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(10): 753-757.
- [20] 刘成梅, 周国辉, 万 婕, 等. 大米淀粉解吸等温线与吸附等温线的拟合模型 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(10): 198-201.
- [21] 曲正义, 赵景辉, 刘宏群, 等. 比色法测定保鲜人参中

(下转第 3076 页)

- [C]. 济南: 中国免疫学会, 2014.
- [9] 张贵杰, 黄克斌. 广西莪术化学成分和药理作用研究进展 [J]. 广州化工, 2015, 43(11): 24-26.
- [10] 曾建红, 黄凤香, 廖迎. 莪术油的含量测定和抗肿瘤作用的新进展 [J]. 肿瘤药学, 2012, 2(1): 19-22.
- [11] 孙叶丹, 陈超风, 匡荣, 等. 溶血率测定法在莪术油葡萄糖注射液安全性再评价中的应用 [J]. 药物评价研究, 2014, 37(6): 535-537.
- [12] 赵晓. 莪术醇静脉注射亚微乳剂的研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2008.
- [13] 郑爽, 刘瑞磊. 需氧菌阴道炎患者阴道菌群及复方莪术油栓剂与甲硝唑的疗效观察 [J]. 临床和实验医学杂志, 2015, 14(17): 1423-1425.
- [14] 王勤, 戈升荣, 柳晨. 莪术油制剂的研究与临床应用进展 [J]. 中药材, 2002, 25(10): 763-765.
- [15] 姚慧娟, 姚慧敏, 卜书红, 等. RP-HPLC法同时测定莪术油自乳化软胶囊中6种倍半萜成分的含量 [J]. 中国药房, 2013, 24(11): 1010-1012.
- [16] Chan L W, Lim L T, Heng P W S. Microencapsulation of oils using sodium alginate [J]. *J Microencapsul*, 2000, 17(6): 757-766.
- [17] 李琼, 李溯, 杨帆, 等. 姜黄素微囊的制备和体外评价 [J]. 中药材, 2014, 37(10): 1877-1880.
- [18] 潘永毅, 刘强, 蔡保塔, 等. 密闭性中药海绵敷料的制备研究 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 485-489.
- [19] 龚卫红, 郑海云, 马小红, 等. 喷雾干燥在中药制剂中的使用条件 [J]. 中国药物经济学, 2014(1): 27-28.
- [20] 周扬, 刘力, 徐德生, 等. 纳米喷雾干燥技术用于生地黄低聚糖微粉的制备工艺研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 65-71.
- [21] 张瑛, 冯怡. 中草药挥发油微囊化技术研究进展 [J]. 中成药, 2006, 28(3): 412-415.
- [22] 冯怡, 张瑛. 喷雾干燥法制备陈皮挥发油微囊的影响因素考察 [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1480-1484.
- [23] 李萌. 喷雾干燥实验操作条件的探究 [J]. 山东化工, 2016, 45(12): 16-23.
- [24] 彭金飞, 向大位, 李兰林, 等. 莪术油新机型和新技术的研究进展 [J]. 中南药学, 2010, 8(7): 530-533.
- (上接第3070页)
- 人参总皂苷的含量 [J]. 人参研究, 2014, 24(1): 13-14.
- [22] 钟岩, 潘浦群, 王艳红, 等. 苯酚-硫酸法测定鲜人参中多糖含量 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(8): 1957-1958.
- [23] Yang Z, Zhu E L, Zhu Z S. Moisture sorption isotherms and net isosteric heats of sorption of green soybean [J]. *Int J Food Eng*, 2012, 8(3): 1-16.
- [24] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al*. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special references to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603-619.
- [25] Martínez-Las Heras R, Heredia A, Castelló M L, *et al*. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves [J]. *Food Biosci*, 2014, 7: 88-94.
- [26] 李小芳, 何倩灵, 耿桂香, 等. 防潮辅料对黄芪多糖吸湿性的影响 [J]. 中成药, 2011, 33(5): 800-803.
- [27] 桂卉, 严航, 李静, 等. 乙肝宁水提取物中糖类成分吸湿性考察 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(14): 32-35.
- [28] 何倩灵. 防潮辅料在中药固体制剂中的应用研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2011.