

基于动态水分吸附法的金银花喷干粉吸湿特性研究

许燕¹, 何雁¹, 张爱玲², 张尧², 饶小勇^{1,2*}, 罗晓健^{1,2*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006

摘要: **目的** 采用动态水分吸附法研究金银花喷干粉的水分吸附-解吸附动力学特性。**方法** 在温度为 20、30、40 °C, 相对湿度为 0~85%条件下, 利用动态水分吸附仪测定金银花喷干粉的水分吸附与解吸附数据, 并基于 6 种常用的吸湿模型对实验数据进行拟合及评价。**结果** 温度越高, 达到吸湿平衡所需的时间越短。在相对湿度 65%~85%时, 金银花喷干粉的质量发生明显变化; 相对湿度越大, 达到平衡时的质量变化越大。**Peleg** 模型是描述金银花喷干粉水分吸附-解吸附特性的最佳数学模型。**结论** 动态水分吸附法可以缩短测试时间和减少人为误差, 适用于金银花喷干粉的吸湿特性研究。

关键词: 金银花; 喷干粉; 动态水分吸附法; 吸附; 解吸附; 吸湿模型

中图分类号: R283.3 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)16-3353-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.16.016

Study on moisture absorption characteristics of honeysuckle spray powder by dynamic vapour sorption method

XU Yan¹, HE Yan¹, ZHANG Ai-ling², ZHANG Yao², RAO Xiao-yong^{1,2}, LUO Xiao-jian^{1,2}

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To study the kinetic characteristics of moisture adsorption-desorption characteristics of honeysuckle spray powder by dynamic vapour sorption method. **Methods** The moisture adsorption and desorption data of honeysuckle spray powder were determined by dynamic vapour sorption instrument under the conditions of temperature of 20, 30, and 40 °C and relative humidity of 0—85%. Based on the six kinds of moisture absorption models commonly used, the experimental data were fitted and evaluated. **Results** The higher the temperature, the shorter the time required to reach the moisture balance. When the relative humidity was 65%—85%, the quality of honeysuckle powder was obviously changed. The greater the relative humidity, the greater the quality change when the equilibrium was reached. Peleg model was the best mathematical model to describe the moisture adsorption-desorption characteristics of honeysuckle spray powder. **Conclusion** The dynamic vapour sorption method can shorten the test time and reduce the human error. It is suitable for the study of moisture absorption characteristics of honeysuckle spray powder.

Key words: *Lonicera japonica* Thunb.; spray powder; dynamic vapour sorption method; adsorption; desorption; moisture absorption model

中药浸膏粉一般具有较强的吸湿性, 在一定的湿度环境下, 容易出现吸湿、结块等现象, 导致粉末的流动性下降等问题, 给后续制剂和储存过程造成了极大的麻烦, 显著影响了制剂的质量。目前大多采用饱和盐溶液静态称重法来确定样品的水分吸

附特性。其是将样品置于由不同饱和盐溶液形成的具有一定相对湿度(RH)的环境中, 使样品进行等温吸附或解吸附, 通过测定样品的水分活度(A_w)和平衡含水率(EMC)来确定样品的等温吸附特性。谢茵等^[1]对 4 种中药浸膏粉(大黄、黄芪、菊花、

收稿日期: 2017-07-14

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

作者简介: 许燕(1993—), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为药物制剂研究。Tel: 18702696719 E-mail: 18702696719@163.com

*通信作者 饶小勇(1975—), 男, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为中药新剂型、新技术与药用辅料研究。

Tel: (0791)87119662 E-mail: rxy1014@163.com

罗晓健(1960—), 男, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为中药固体制剂研究。Tel: (0791)87119619 E-mail: luoxj98@126.com

当归)进行了等温吸湿规律与吸湿热分析;郑龙金等^[2]研究了黄芩饮片在不同温度(25、35、45℃)和水分活度(0.10~0.85)下的等温吸附与解吸曲线,并对其热力学性质进行了研究。饱和盐溶液静态称重法具有测试时间长、工作量大、误差大等缺点。利用动态水分吸附分析仪(DVS)可以很方便地研究样品和水分的相互作用,以确定样品的吸湿特性等。该系统是将待测样品平摊于微量天平样品盘上,运行编辑的方法,由气体流量控制器控制干燥载气(氮气)和水蒸气饱和载气的流量,两路载气混合得到一系列设定湿度的气流,同时通过样品区和参比区。水蒸气全面接触待测样品,促使水蒸气吸附或解吸平衡很快形成。计算机通过电子天平实时记录样品在不同湿度、不同时间的质量变化^[3]。DVS能在更短的时间里采集更多的数据,高频率的实时数据采集能够更准确地获得样品的水分吸附动力学特性。因此,动态水分吸附法具有大大缩短测试时间、数据精确、减少人为误差等优点。DVS系统用于中药浸膏粉吸湿特性的研究,目前尚未见报道。

金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾或带初开的花,具有清热解毒、疏散风热的功效。其主要有效成分为有机酸类和黄酮类化合物,其浸膏粉具有强引湿性^[4]。因此,本实验以金银花喷干粉为研究对象,使用 DVS 系统检测其水分吸附-解吸附过程,并通过非线性拟合得出最适宜描述其水分吸附-解吸附的模型,以期金银花喷干粉的后续生产以及储存过程提供参考。

1 仪器与材料

1.1 材料

金银花购自山东(批号 201601),经江西中医药大学刘勇教授鉴定为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾或带初开的花,符合《中国药典》2015 年版一部相关项下的要求。

1.2 仪器

B-290 迷你喷雾干燥机(瑞士 Buchi 公司); HB43-S 型快速水分测定仪(梅特勒-托利多仪器有限公司); DVS(英国 SMS 公司)。

2 方法

2.1 金银花喷干粉的制备

取金银花 14 kg,一煎加入 15 倍量的水,浸泡 30 min,二煎加入 10 倍量的水,2 次均提取 15 min,滤过,合并 2 次滤液,浓缩至相对密度为 1.13 g/mL(60℃)。于进风温度和出风温度分别为 150 和 76

℃,雾化压力 264.825 kPa,进料速度 15%的条件下进行喷雾干燥,得到含水量为 2.05%的金银花喷干粉。

2.2 吸附与解吸附数据的测定

称取 30~50 mg 金银花喷干粉样品放入动态水分吸附仪的样品盘上,分别设定实验温度为 20、30、40℃,相对湿度(RH)从 0 逐渐增加到 85%(0~10%、15%~85%),递增幅度均为 10%,之后再逐渐降低至 0。相对湿度为 0 时,表示样品在进行绝干处理过程。每个梯度的控制模式设置为质量变化率(样品质量随时间变化的百分比, dm/dt),下限 $dm/dt=0.002$,此时质量几乎不随时间而变化,样品达到吸湿平衡。样品在每个相对湿度下逐渐达到吸湿平衡后,会自动进行下一级相对湿度测试。设定自动记录样品质量时间间隔为 1 min。

2.3 吸附与解吸附模型及评价指标

目前已有许多经验、半经验的吸湿理论模型被用来拟合物料平衡含水量与水分活度及温度之间的关系。本实验选用 GAB、BET、Smith、Oswin、Halsey、Peleg 6 个常用的水分吸附特性数学模型来拟合金银花浸膏粉的吸湿数据,各模型表达式见表 1。其中 A_w 表示水分活度; X_e 表示平衡含水量; m_0 为单分子层含水量; C 、 k 、 A 、 B 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 为各模型参数。由于水分活度近似地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,因此平衡相对湿度(ERH)与 A_w 的关系为 $A_w=ERH/100$ 。模型拟合精度采用相关系数(R^2)、残差平方和(RSS)和 Akaike 信息准则(AIC)等统计参数确定。其中, X_e 为实验值, X_p 为预测值, $\overline{X_e}$ 为实验值的平均值, n 为实验次数, p 为模型参数的个数。 R^2 值越接近 1, RSS 值越接近 0 和 AIC 值越小,说明模型拟合度越高。

表 1 常用吸湿模型

Table 1 Moisture sorption models

模型	方程
GAB ^[5]	$X_e = \frac{m_0 C k A_w}{(1 - k A_w)(1 - k A_w + k C A_w)}$
BET ^[6]	$X_e = \frac{m_0 C A_w}{(1 - A_w)[1 + (C - 1)A_w]}$
Smith ^[7]	$X_e = A - B[\ln(1 - A_w)]$
Oswin ^[8]	$X_e = A \left[\frac{A_w}{1 - A_w} \right]^B$
Halsey ^[9]	$X_e = \left[\frac{-A}{\ln A_w} \right]^{\frac{1}{B}}$
Peleg ^[10]	$X_e = m_1 A_w^{n_1} + m_2 A_w^{n_2}$

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

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

$$AIC = n \ln RSS + 2p$$

2.4 数据分析

采用 SPSS 20.0 软件进行统计分析。

3 结果与分析

3.1 等温吸附与解吸附曲线的绘制

以 ERH 为横坐标, 金银花喷干粉的质量变化 (dm) 为纵坐标, 采用 DVS 系统测得不同温度和相对湿度条件下金银花喷干粉的等温吸附-解吸附曲线, 见图 1。3 个温度下金银花喷干粉的水分吸附-解吸附动力学曲线见图 2。

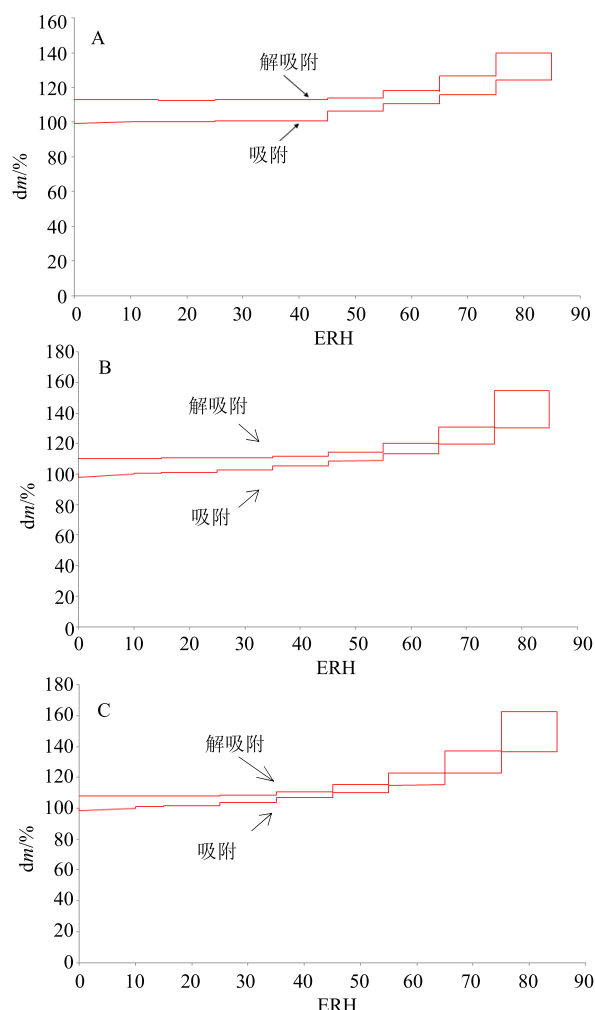


图 1 20 °C (A)、30 °C (B)、40 °C (C) 时金银花喷干粉的水分吸附-解吸附等温线

Fig. 1 Moisture adsorption-desorption isotherms of honeysuckle spray powder at 20 °C (A), 30 °C (B), and 40 °C (C)

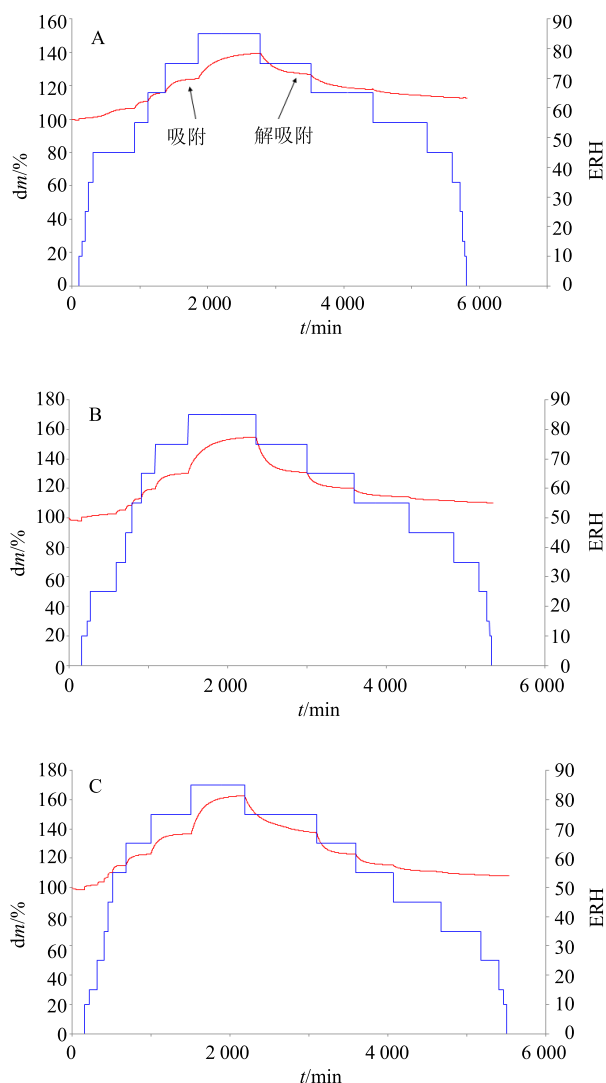


图 2 20 °C (A)、30 °C (B)、40 °C (C) 时金银花喷干粉的水分吸附-解吸附动力学曲线

Fig. 2 Moisture adsorption-desorption kinetics curves of honeysuckle spray powder at 20 °C (A), 30 °C (B), and 40 °C (C)

由图 1、2 可以看出, 在 20、30、40 °C 条件下, 金银花喷干粉吸附-解吸附等温线的变化趋势基本一致: 在恒定温度下, 随着 RH 的增加, 金银花喷干粉 dm 增加, 即平衡含水率增加。当 $RH < 65\%$ 时, 样品的 dm 随 RH 的增加而缓慢增加, 当 RH 为 $65\% \sim 85\%$ 时, 样品的 dm 明显增大。除 RH 影响平衡含水率外, 温度对金银花喷干粉的吸湿性也具有一定的影响。在同一 RH 条件下, 随着温度的升高, 样品的 dm 增大。但当 RH 为 $0 \sim 55\%$ 时, 3 种温度下金银花喷干粉的 dm 差异不大。在 RH 为 $65\% \sim 85\%$ 时, 随着温度的升高, 达到吸湿平衡的

时间减少。说明在高 RH 的条件下, 升高温度会加快金银花喷干粉的吸湿速率。

3.2 模型的拟合及评价

采用表 1 所示的 6 种数学模型拟合喷雾干燥所得的金银花浸膏粉的水分吸湿数据, 使用 SPSS 20.0 进行非线性回归分析, 得到模型拟合参数和评价指

标, 结果见表 2。

由表 2 可知, 金银花喷干粉在 20、30、40 °C 时的水分吸附-解吸附数据用 Peleg 模型拟合得到的 R^2 值比其他模型都要高, RSS 更趋近于 0, AIC 值最小, 故认为 Peleg 模型是描述金银花喷干粉水分吸附-解吸附特性的最佳数学模型。将拟合中

表 2 模型拟合参数及评价指标

Table 2 Model fitting parameters and evaluation indexes

模型	参数	20 °C		30 °C		40 °C	
		吸附	解吸附	吸附	解吸附	吸附	解吸附
GAB	m_0	219.961	8.285	12.598	6.902	18.539	7.539
	c	0.035	298 772 334.839	0.780	382 763 747.810	0.629	20.407
	k	0.769	0.924	0.965	1.028	0.931	1.037
	R^2	0.990	0.936	0.999	0.990	1.000	0.987
	RSS	14.154	44.503	1.623	17.991	0.602	35.351
	AIC	29.850	40.160	10.358	32.009	1.433	38.088
BET	m_0	7.036	6.487	9.482	7.783	10.706	9.634
	c	1.229	785 848 670.342	1.217	65 701 919.719	1.423	4.199
	R^2	0.980	0.862	0.999	0.979	0.998	0.981
	RSS	28.726	95.785	3.282	36.985	6.937	52.403
	AIC	34.220	45.059	14.696	36.495	21.432	39.631
Smith	A	-5.512	7.360	-6.347	1.940	-6.824	-1.958
	B	22.110	14.269	28.743	23.071	32.993	29.532
	R^2	0.969	0.852	0.954	0.862	0.959	0.909
	RSS	45.259	102.982	116.399	249.144	134.420	254.821
	AIC	38.312	45.711	46.813	53.662	48.109	53.865
Oswin	A	7.961	17.116	10.435	15.051	12.656	14.731
	B	0.941	0.421	0.959	0.713	0.927	0.827
	R^2	0.981	0.824	0.999	0.924	0.998	0.977
	RSS	27.251	122.523	2.913	136.538	5.102	63.921
	AIC	33.746	47.275	13.623	48.249	18.667	41.419
Halsey	A	0.083	8.201	0.156	2.831	0.006	0.015
	B	0.013	1.119	0.018	0.314	0.001	0.001
	R^2	0.956	0.559	0.979	0.949	0.983	0.989
	RSS	64.736	306.913	51.994	91.558	56.776	30.646
	AIC	41.533	55.539	39.560	44.653	40.352	34.803
Peleg	m_1	55.318	11.509	41.556	117.743	34.874	8.766
	m_2	187 250.708	67.634	136.365	11.064	114.746	119.922
	n_1	2.869	-0.051	1.960	6.104	1.587	0.061
	n_2	64.964	5.386	10.542	0.040	7.205	4.940
	R^2	0.997	0.998	1.000	0.999	1.000	1.000
	RSS	4.946	1.300	0.125	0.934	0.049	0.612
	AIC	22.387	10.361	-10.715	7.385	-19.143	3.581

所得的参数代入 Peleg 模型中可得, 20 ℃时的吸附-解吸附等温线方程分别为 $X_e = 55.318 A_w^{2.869} + 187\,250.708 A_w^{64.964}$, $X_e = 11.509 A_w^{-0.051} + 67.634 A_w^{5.386}$; 30 ℃时的吸附-解吸附等温线方程分别为 $X_e = 41.556 A_w^{1.960} + 136.365 A_w^{10.542}$, $X_e = 117.743 A_w^{6.104} + 11.604 A_w^{0.040}$; 40 ℃时的吸附-解吸附等温线方程

分别为 $X_e = 34.874 A_w^{1.587} + 114.746 A_w^{7.205}$, $X_e = 8.766 A_w^{0.061} + 119.922 A_w^{4.940}$ 。

为验证模型的准确性, 将金银花喷干粉平衡含水率实测值与 Peleg 模型预测值进行比较, 见图 3。

由图 3 可知, 由实测值和模型预测值组成的数据点, 分布在 $y=x$ 线上或其附近, 表明 Peleg 模型

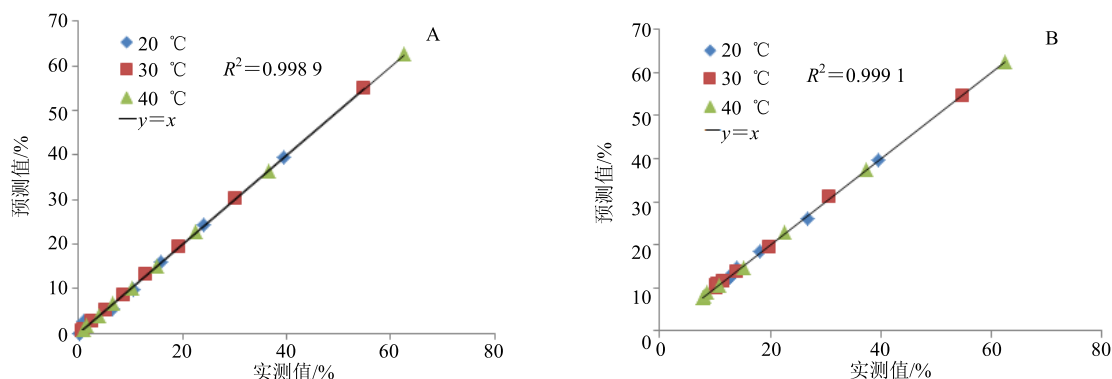


图 3 金银花喷干粉吸附 (A) 与解吸附 (B) 平衡含水率试验值与 Peleg 模型预测值的比较

Fig. 3 Honeysuckle spray powder adsorption (A) and desorption (B) equilibrium moisture content experimental value compared with Peleg model prediction

的拟合效果较好。在温度为 20、30、40 ℃, RH 为 0~85%能较准确地表达和预测金银花喷干粉的平衡含水率。综上所述, 为保持金银花喷干粉粉体的稳定, 要求控制环境 RH 低于 65%。

4 讨论

从图 1 中还可以看出, 金银花喷干粉的吸附与解吸附等温线不能重合相交, 存在吸湿滞后现象。在不同的温湿度条件下, 吸湿滞后有较大的差别。同一湿度条件下, 温度越低, 吸湿滞后现象越明显, 20 ℃时的吸湿滞后现象比 30、40 ℃时明显; 同一温度条件下, 湿度越低, 吸湿滞后现象也越明显, 湿度为 10%~35%时的吸湿滞后现象比高湿度时明显。通常吸湿滞后现象的产生有多种原因, 一些基本的机制包括: ①毛细管凝聚; ②水合物的形成; ③大量水分吸附; ④形态改变和化学吸附作用等。本实验中产生的吸湿滞后现象可能是由于不可逆的水分吸附造成的。因为水分有时可以引起形态的改变 (玻璃化转变、重结晶等), 会导致一个开放型滞后现象, 如图中 20 ℃时所示。吸附过程的形态变化与解吸附过程的形态变化是不同的, 二者的起始原料不同。然而, 这并不排除形态变化与毛细管凝聚、大量水分吸附等一起结合作用导致的可能性。

本实验采用 DVS 系统研究了金银花喷干粉的

吸湿特性, 可以更好地了解其物理性质, 推测适宜的储藏环境等。DVS 系统还可以用于食品^[11]、化学对照品^[12]、药用植物饮片^[13]等水分吸附特性的研究。但是使用 DVS 系统也有其缺点, 如: ①实验取样量少, 30~50 mg, 导致样品代表性差; ②一般仪器供应商建议实验时平衡条件设定为每分钟 dm 小于 0.002%, 减少实验时间。但如果样品的水分扩散系数小, 达到吸湿平衡的时间长, 那么就应该合理地重新设置平衡标准, 平衡含水量受仪器平衡标准设定值的影响。

参考文献

- [1] 谢茵, 何雁, 曾金娣, 等. 4 种中药浸膏粉等温吸湿规律与吸湿热分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(11): 1-6.
- [2] 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.
- [3] 张新, 张启明, 李慧义, 等. 动态水分吸附分析法及其在药物研究中的应用 [J]. 药物分析杂志, 2008, 28(10): 1779-1782.
- [4] 朱诗竟, 丁青龙, 狄留庆, 等. 不同湿度环境下中药浸膏粉体吸湿动力学模型拟合优选 [J]. 中草药, 2013, 44(20): 2833-2840.
- [5] 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.
- [6] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *J Am Chem Soc*, 1938, 60(2): 309-320
- [7] Smith S E. The sorption of water vapour by high polymers [J]. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(3): 646-451.
- [8] Oswin C R. The kinetics of package life III. The isotherm [J]. *J Chem Indus*, 1946, 65: 419-421.
- [9] Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces [J]. *J Chem Physics*, 1948, 16(10): 931-937.
- [10] Peleg M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms [J]. *J Food Proc Engineer*, 1993, 16(1): 21-37.
- [11] 郝发义, 卢立新. 动态水分吸附法研究发酵饼干水分吸附特性 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(21): 52-55.
- [12] 熊婧, 杨化新, 吴建敏, 等. 基于动态水分吸附分析技术的化学对照品水分吸附特性研究 [J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(6): 532-535.
- [13] Argyropoulos D, Alex R, Kohler R, *et al*. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2012, 47(2): 324-331.