

4种藤类中药材干燥模型、动力学及有效成分稳定性研究

林冰¹, 孙悦², 廖力³, 周英^{1*}, 俸婷婷¹, 陈琳⁴

1. 贵阳中医学院, 贵州 贵阳 550025

2. 贵州大学药学院, 贵州 贵阳 550025

3. 黔西南布依族苗族自治州兴义市市场监督管理局, 贵州 兴义 562400

4. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025

摘要: 目的 建立鸡矢藤、忍冬藤、首乌藤、番薯藤4种藤类中药材干燥共有模型,测定其干燥动力学参数,研究其有效成分干燥过程的稳定性。方法 应用9种薄层干燥模型(Page、Wang and Singh、Two-term exponential、Newton、Logarithmic、Aghbashlo、Two-term、Midilli、Diffusion approach)对40、50、60、70℃条件下4种藤类药材的干燥曲线进行拟合,采用决定系数(R^2)、卡方(χ^2)及均方根误差(RMSE)判断拟合的优劣;根据Fick扩散定律求算干燥动力学参数;根据化学动力学原理研究有效成分在干燥过程中的稳定性。结果 Aghbashlo模型可被选作描述4种藤类中药材干燥过程的最佳共有模型。4种藤类中药材的有效水分扩散系数(D)及干燥活化能(E_a)分别为 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 及40~50 kJ/mol。熊果酸、二苯乙炔苷及多糖的降解均符合一级动力学规律。绿原酸的含量随干燥温度、干燥时间的增加而增加。结论 不同部位中药材的干燥动力学参数值可能具有不同的特征区间,其干燥过程可用特定的共有模型描述;干燥过程对中药材品质有较大影响。

关键词: 藤类药材; 鸡矢藤; 忍冬藤; 首乌藤; 番薯藤; 干燥; 模型; 动力学; 稳定性

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)13-3001-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.13.008

Drying model, kinetics, and stability of four rattan Chinese medicinal materials

LIN Bing¹, SUN Yue², LIAO Li³, ZHOU Ying¹, FENG Ting-ting¹, CHEN Lin⁴

1. Guiyang University of Chinese Medicine, Guiyang 550025, China

2. School of Pharmaceutical Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025, China

3. The Market Supervision Authority of Xingyi, Southwest Guizhou Autonomous Prefecture, Xingyi 562400, China

4. College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract: Objective To establish the common model of four kinds of rattan traditional Chinese medicinal materials (TCMM) (*Paederiae Scandens Caulis*, *Lonicerae Japonicae Caulis*, *Polygoni Multiflori Caulis*, and *Ipomoea batatas Caulis*) to determine the drying kinetic parameters, and study the stability of active ingredients in the drying process. **Methods** The experimental data of four rattan TCMM were fitted to the nine thin layer models (Page, Wang and Singh, Two-term exponential, Newton, Logarithmic, Aghbashlo, Two-term, Midilli, Diffusion approach) at the temperature of 40, 50, 60, and 70℃. R^2 , χ^2 , and RMSE were used as the criterion of fit. Fick diffusion law was used to calculate the drying dynamical parameters. Based on the principle of chemical kinetics, the stability of active ingredients in the drying process was studied. **Results** Aghbashlo model was the best one to describe drying process of four rattan TCMM. The effective moisture diffusion coefficients D and activation energy E_a of four rattan TCMM were between 1×10^{-10} and $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and 40—50 kJ/mol respectively. The degradation reactions of ursolic acid, THSG, and polysaccharide conformed to the first-order kinetic equation. The content of chlorogenic acid increased with the drying temperature

收稿日期: 2018-01-06

基金项目: 贵州省教育厅自然科学研究项目: 贵州几种大宗藤类药材干燥特性及干燥品质变化规律研究 [黔教科 KY 字 (2015) 369 号]; 贵州省科技计划课题: 黄精、何首乌蒸制关键技术研究产业化应用 [黔科合重大专项字 [2015] 6009-5]; 贵州省工程技术研究中心建设项目 (贵州省药食同源植物资源开发工程技术研究中心) [黔科合 G 字 (2015) 4001 号]; 贵州省中药材、民族药材质量标准研究课题 (DB52/YC263-201)

作者简介: 林冰 (1974—), 副教授, 研究方向为中药质量标准。Tel: 15185034288 E-mail: nlin@gzu.edu.cn

***通信作者** 周英 (1971—), 博士生导师, 教授, 主要从事中药质量标准研究。E-mail: 362570847@qq.com

and drying time increased. **Conclusion** The drying dynamical parameters values of TCMM with different parts have different ranges, their drying process should be described by a common model. The quality of TCMM was affected greatly by drying process.

Key words: rattan traditional Chinese medicinal materials; *Paederia scandens* (Lour.) Merr.; *Lonicerae japonicae* Caulis.; *Polygoni multiflora* Caulis.; *Ipomoea batatas* Lam.; drying; model; kinetics; stability

干燥是中药材加工炮制过程中应用历史悠久、应用范围较广的一种方法,在保证中药材的品质过程中有着重要的地位。但迄今为止,在我国中药材的干燥过程中,大多数仍按照经验操作,缺乏系统理论指导及科学的数据支撑^[1],也较少从化学稳定性的角度考虑中药材的干燥品质^[2-3]。因此,利用数学模型定量描述中药材干燥过程并对其进行干燥动力学研究,精确掌握中药材干燥过程中含水量及有效成分的变化规律,对保证中药材干燥品质、降低能耗、调节干燥工艺等有着重要的理论及现实意义^[4]。

在前期的工作中,笔者对何首乌(根茎类)^[4-5]、金樱子(果实类)^[6]和山银花(花类)^[7]、枇杷叶(叶类)^[8]等中药材的恒温薄层干燥过程进行了研究。结果显示,不同部位中药材的干燥特性及干燥动力学参数之间存在一定的差异。因而,以藤类中药材为研究对象,选取首乌藤、忍冬藤、番薯藤、鸡矢藤等几种典型的藤类中药材为代表进行研究,期望优选出一种能代表该类中药材干燥的共有数学模型,获得藤类中药材物性参数的取值范围,同时对上述几种中药材干燥过程有效成分的变化规律进行研究,以便为藤类中药材的干燥提供理论指导和参考。

1 仪器和材料

1.1 仪器

BX808 型直线往复式切药机,浙江百信机械科技有限公司;HR83 型卤素水份测定仪,瑞士 Mettler Toledo 公司;BSM-220.3 型电子天平,上海数谊仪器有限公司;电子调温电热套、FW100 型粉碎机、蒸馏水器,天津市泰斯特仪器有限公司;KH-500DE 型数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;DGG-8501A 型电热恒温干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;1260 型自动进样高效液相色谱仪、Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm),美国 Agilent 公司。

1.2 材料

鸡矢藤 *Paederiae Scandens Caulis* 新鲜样品采自贵州省贵阳市花溪区,鉴定为茜草科鸡矢藤属多年生蔓性草质藤本植物鸡矢藤的藤茎;忍冬藤

Lonicerae japonicae Caulis 新鲜样品采自贵州省贵阳市花溪区,鉴定为忍冬科植物忍冬的藤茎;首乌藤 *Polygoni Multiflora Caulis* 新鲜样品采自贵州省湄潭县何首乌生产基地,鉴定为蓼科植物何首乌的藤茎;番薯藤 *Ipomoea batatas Caulis* 新鲜样品采自贵州省贵阳市花溪区,鉴定为旋花科植物番薯的藤茎。以上药材均经贵阳中医学院魏升华教授鉴定。

对照品芦丁(批号 1603024,质量分数>94%)、葡萄糖(批号 1605221,质量分数>96%)及水杨酸(批号 1504112,质量分数>95%),西安天宝生物科技有限公司;2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-O-β-D-葡萄糖苷对照品,批号 110844-201513,质量分数 93.6%,中国食品药品检定研究院;乙腈、甲醇为色谱纯,Fisher 公司;95%乙醇、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠均为国产分析纯。

2 方法

2.1 中药材预处理

4 种中药材均选取直径为 2~5 mm 的新鲜藤茎,放入保鲜袋内置冰箱保鲜层备用,于实验前切成长度约为 2 cm 的段。

2.2 干燥实验

分别称取番薯藤、鸡矢藤、忍冬藤、首乌藤样品各 13 份,每份 30.000 g(其中 1 份用于水分测量,12 份用于含量测量),单层平铺于样品盘中,再将其放入恒温干燥箱中进行干燥实验,干燥的温度分别设为 40、50、60、70 ℃。每次实验前,恒温干燥箱均预先开机 0.5 h 以使温度恒定。每隔一定时间取出用于水分测定的 1 份样品测定其质量,直到 2 次测量的质量差小于 0.01 g 时停止实验。另每隔一定时间取出 1 份样品,测量相关物质含量。每个温度的实验均进行 3 次,取 3 次的平均值进行计算。

在干燥过程中,用水分比(MR)表示被干燥物料在不同时刻的含水量^[9-10]。MR 被定义为某时刻待除去的自由水分量与初始总自由水分量的比值,是一个无量纲的量^[4]。

$$MR = (M_t - M_f) / (M_0 - M_f) \quad (1)$$

M_t 是 t 时刻的干基含水量(每 100 千克绝干物料含有水分的千克数), M_0 和 M_f 分别是初始和最终干基含水量,以 MR 对干燥时间 t 作图即得不同温度时的干燥曲线

2.3 干燥模型拟合

选取 9 种常用的薄层干燥数学模型(表 1),应用统计学软件 1stopt 对鸡矢藤、忍冬藤、首乌藤、番薯藤的干燥曲线进行拟合。

表 1 实验数据拟合的 9 种薄层干燥模型
Table 1 Nine thin-layer drying models applied to drying curves

模型名称	模型表达式
Page	$Y=\exp(-kt^n)^{[11]}$
Wang and Singh	$Y=1+at+bt^{2[11]}$
Two-term exponential	$Y=a \exp(-kt)+(1-a) \exp(-kat)^{[12]}$
Newton	$Y=\exp(-kt)^{[13]}$
Logarithmic	$Y=a \exp(-kt)+c^{[14]}$
Aghbashlo	$Y=\exp[-kt/(1+at)]^{[15]}$
Two-term	$Y=a \exp(-kt)+b \exp(-k_1t)^{[13]}$
Midilli	$Y=a \exp(-kt^n)+bt^{[16]}$
Diffusion approach	$Y=a \exp(-kt)+(1-a) \exp(-kbt)^{[14]}$

采用决定系数(R^2)、卡方(χ^2)及均方根误差(RMSE)判断拟合的优劣,见式(2)~(4)。

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

$$\chi^2=\frac{\sum_{i=1}^N(MR_{\text{exp},i}-MR_{\text{pre},i})^2}{(N-n)} \quad (3)$$

$$\text{RMSE}=[1/N \sum_{i=1}^N(MR_{\text{exp},i}-MR_{\text{pre},i})^2]^{1/2} \quad (4)$$

拟合的 R^2 越接近于 1、 χ^2 及 RMSE 越小,表示模型对实际过程拟合得越好。

2.4 干燥动力学参数计算

对于干燥时间较长的干燥过程^[17],水分比与干燥时间之间关系遵从式(5)。

$$\ln MR=\ln(8/\pi^2)-\pi^2Dt/4L^2 \quad (5)$$

t 为干燥时间, L 为物料的厚度, D 为有效水分扩散系数

由式(5)可知, $\ln MR$ 与干燥时间 t 之间成线性关系,通过直线的斜率可求出 D 。

干燥温度(T)与 D 之间的关系可用阿仑尼乌斯关系式表达^[18]。

$$\ln D=\ln D_0-E_a/RT \quad (6)$$

D_0 为指前因子, E_a 为干燥过程的活化能, R 为气体常数 8.314 J/(mol·K), T 为绝对温度

由式(6)可知, $\ln D$ 与 $1/T$ 之间成线性关系,由直线的斜率可得干燥过程的 E_a 。

2.5 番薯藤多糖含量测定

2.5.1 葡萄糖标准曲线的绘制 精密称取葡萄糖对照品,用蒸馏水溶解配制成质量浓度为 0.245 mg/mL 的葡萄糖对照品溶液。分别吸取 1、2、3、4、5 mL 于 50 mL 量瓶中,蒸馏水定容,再分别吸取定容后的 5 份对照品溶液 1 mL 于 5 支试管中,加入 0.2% 蒽醌-硫酸溶液 4 mL,沸水浴加热 10 min 后取出,冷水冷却 10 min,用紫外分光光度计在 620 nm 波长处测其吸光度,绘制标准曲线^[19]。

2.5.2 番薯藤中多糖含量测定 将“2.2”项下番薯藤干燥样品置 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 80% 稀乙醇溶液 100 mL,称定质量,加热回流 1 h,趁热滤过,残渣用热乙醇溶液洗涤,残渣连同滤纸置于圆底烧瓶中加蒸馏水 50 mL,回流 1 h,趁热滤过,残渣用热水洗涤,洗液并入滤液,冷却后取 1 mL 于 50 mL 量瓶中定容。吸取定容后的溶液 1 mL 于试管中,照“2.5.1”项下方法,自“加入 0.2% 蒽醌-硫酸溶液 4 mL”起,测定样品吸光度,计算多糖含量^[19]。

2.6 鸡矢藤中熊果酸含量测定

将“2.2”项下鸡矢藤干燥样品置 250 mL 具塞锥形瓶中,加入氯仿 100 mL 超声提取 2 次,每次 40 min,滤过,合并滤液,水浴挥干,残渣加适量甲醇溶解,转移至 10 mL 量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀,即得供试品溶液。采用 HPLC 法测定供试品溶液中熊果酸的含量。色谱条件为色谱柱 Zorbax SB-C₁₈ 柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为甲醇-0.05 mol/L 磷酸水溶液(93:7),检测波长 210 nm,体积流量 0.8 mL/min,柱温 30 ℃,进样量 10 μL^[20]。

2.7 忍冬藤中绿原酸含量测定

参照《中国药典》2015 年版一部忍冬藤中绿原酸的测定方法,测定“2.2”项下忍冬藤干燥样品中绿原酸的含量^[21]。

2.8 首乌藤中二苯乙烯苷含量测定

参照《中国药典》2015 年版一部首乌藤中二苯乙烯苷的测定方法,测定“2.2”项下首乌藤干燥样品中二苯乙烯苷的含量^[21]。

3 结果与分析

3.1 4 种藤类中药材干燥曲线

由式(1)得到 4 种藤类中药材在不同温度时的干燥曲线。由图 1 可知,在 4 个温度下,番薯藤、鸡矢藤、忍冬藤和首乌藤样品的 MR 随干燥时间 t

的增加而下降。且由于新鲜样品在干燥初期含水量较多,故干燥的初期水分比下降较快,后期下降较缓慢。随着干燥温度的增加,将样品水分比降至同一水平所需要的时间迅速减少,表明干燥温度对 4 种中药材的干燥过程有显著影响。

3.2 干燥曲线拟合

9 种薄层干燥模型对番薯藤、鸡矢藤、忍冬藤和首乌藤的干燥数据拟合的结果见表 2。可见, Diffusion approach、Two-term、Aghbashlo、Logarithmic、Two-term exponential 和 Page 6 种模型均能对 4 种中

药材的实验数据进行较好拟合, R^2 均大于 0.99、RMSE 均小于 0.04 和 χ^2 均小于 0.07。分析 6 种模型参数值与 T 的相关性。其中, Diffusion approach、Two-term、Logarithmic、Two-term exponential 和 Page 5 种模型中的各个参数与 T 之间均无良好的相关性,故无法得到统一的模型来拟合 4 种中药材的干燥过程。而 Aghbashlo 模型各参数值与 T 之间有明显的相关性,见表 3。

根据 Aghbashlo 模型及表 3,即可计算出不同温度下、不同干燥时间 4 种藤类中药材的 MR。应

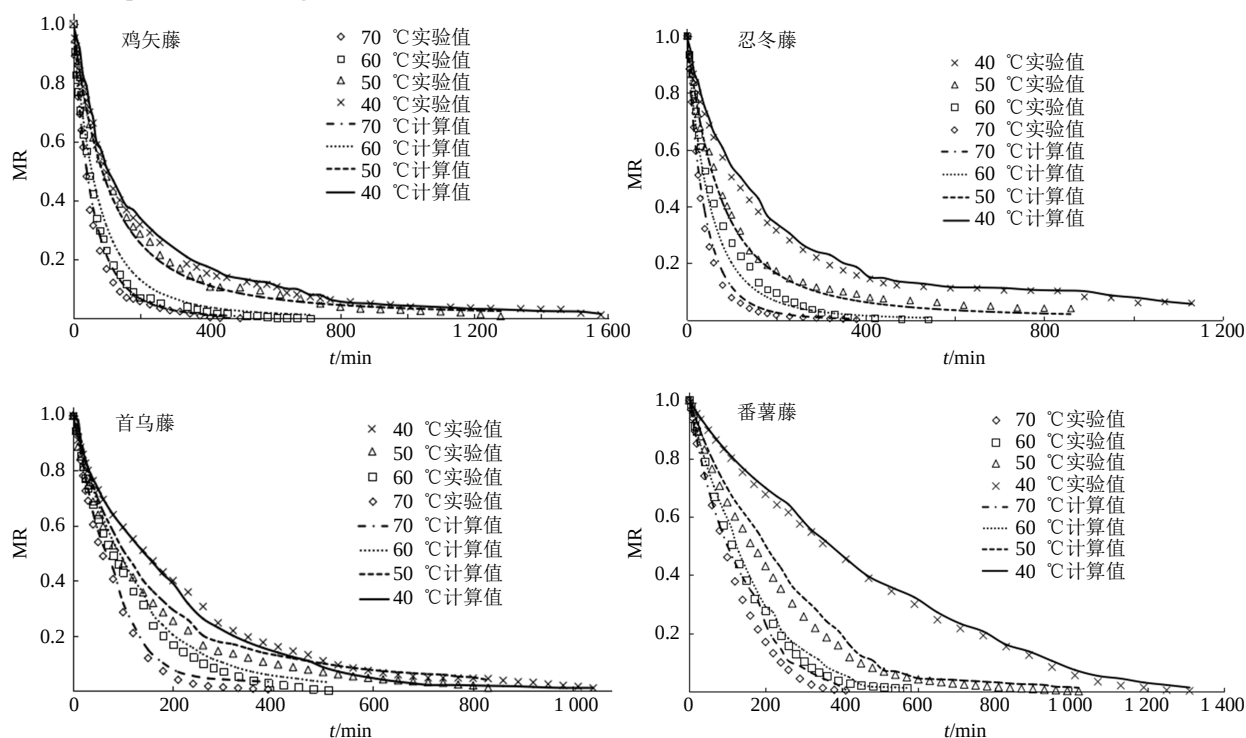


图 1 4 种藤类中药材在不同温度时的干燥曲线

Fig. 1 Drying curves of four rattan TCMM at different temperatures

表 2 9 种薄层干燥模型对 4 种藤类干燥数据的拟合结果

Table 2 Fitting results of nine thin-layer drying models on four rattan TCMM

数学模型	番薯藤			鸡矢藤			忍冬藤			首乌藤		
	χ^2	RMSE	R^2	χ^2	RMSE	R^2	χ^2	RMSE	R^2	χ^2	RMSE	R^2
Page	0.006 240	0.015 711	0.997 860	0.067 694	0.015 774	0.997 436	0.012 788	0.019 548	0.995 676	0.012 014	0.015 577	0.998 456
Wang and Singh	0.506 245	0.033 120	0.992 538	0.266 901	0.176 115	0.871 506	12.468 113	0.162 479	0.887 140	0.088 738	4.051 381	0.966 176
Two-term exponential	0.006 576	0.014 620	0.998 105	0.039 689	0.020 036	0.997 755	0.004 750	0.023 131	0.996 856	0.012 555	0.028 979	0.998 813
Newton	0.025 384	0.025 244	0.996 462	0.175 773	0.037 641	0.996 079	0.203 089	0.037 387	0.995 948	0.024 999	0.112 018	0.998 178
Logarithmic	0.057 789	0.011 313	0.998 883	0.057 755	0.017 214	0.996 194	0.001 908	0.014 899	0.996 925	0.011 818	0.003 795	0.998 429
Aghbashlo	0.006 240	0.009 032	0.999 253	0.016 122	0.011 995	0.998 396	0.001 171	0.013 730	0.997 765	0.015 726	0.022 882	0.997 825
Two-term	0.000 306	0.008 964	0.999 322	0.009 956	0.009 086	0.998 999	0.000 054	0.008 561	0.999 019	0.009 661	0.035 730	0.998 945
Midilli	0.534 847	0.009 437	0.999 228	0.173 289	0.011 769	0.998 307	0.000 760	0.011 588	0.998 175	0.088 738	4.051 381	0.966 177
Diffusion approach	0.012 360	0.009 758	0.999 211	0.022 513	0.010 194	0.998 836	0.016 464	0.012 265	0.998 344	0.015 469	0.015 381	0.998 769

表 3 4 种藤类的 Aghbashlo 模型拟合的模型参数值

Table 3 Parameters of Aghbashlo model fitted with four kinds of rattan TCMM

名称	参数	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	参数与 T 的关系	R^2
鸡矢藤	a	1.72	1.60	1.89	1.45	$a=0.0017^*$	0.906
	k	7.97	8.53	16.86	19.88	$k=0.4406 \times 10^{-3} T - 10.923 \times 10^{-3}$	
忍冬藤	a	2.18	2.49	1.80	2.28	$a=0.0022^*$	0.902
	k	0.85	1.28	1.63	2.91	$k=0.653 \times 10^{-4} T - 1.924 \times 10^{-3}$	
首乌藤	a	0.53	1.41	0.14	1.03	$a=0.00078^*$	0.906
	k	5.50	8.90	9.14	1.41	$k=1.797 \times 10^{-4} T - 1.146 \times 10^{-3}$	
番薯藤	a	-0.53	-1.03	-1.23	-1.82	$a=-0.041 \times 10^{-4} T + 1.086 \times 10^{-4}$	0.970
	k	5.50	8.90	9.14	11.4	$k=0.179 \times 10^{-3} T - 1.129 \times 10^{-3}$	

*平均值

*average value

用统计软件 Excel 对实验值与计算值的相关性进行分析,其平均相关系数分别为番薯藤 $R^2=0.996$,鸡矢藤 $R^2=0.996$,忍冬藤 $R^2=0.998$,首乌藤 $R^2=0.938$ 。表明 Aghbashlo 模型可较好地模拟 4 种藤类中药材的干燥过程,图 1 表示了实验值与计算值的对照关系。故 Aghbashlo 模型可被选作描述这 4 种藤类中药材干燥过程的最佳共有模型。

3.3 干燥动力学参数求算

以不同温度下首乌藤、忍冬藤、鸡矢藤及番薯

藤干燥过程中 $\ln MR$ 对干燥时间 t 作图,均可获得良好的直线,表明其符合表观一级动力学过程,直线的 R^2 均大于 0.9,见图 2。

根据式 (5),由图 2 中各条直线的斜率可求得不同条件下 4 种藤类中药材干燥过程的 D ,见表 4。

由表 4 可知,随着温度的升高,4 种藤类中药材一级降速过程的 D 的值均随之增大。且在不同温度下,其值的大小基本为鸡矢藤 < 忍冬藤 < 首乌藤 < 番薯藤。根据式 (6),以 4 种藤类中药材 $\ln D$

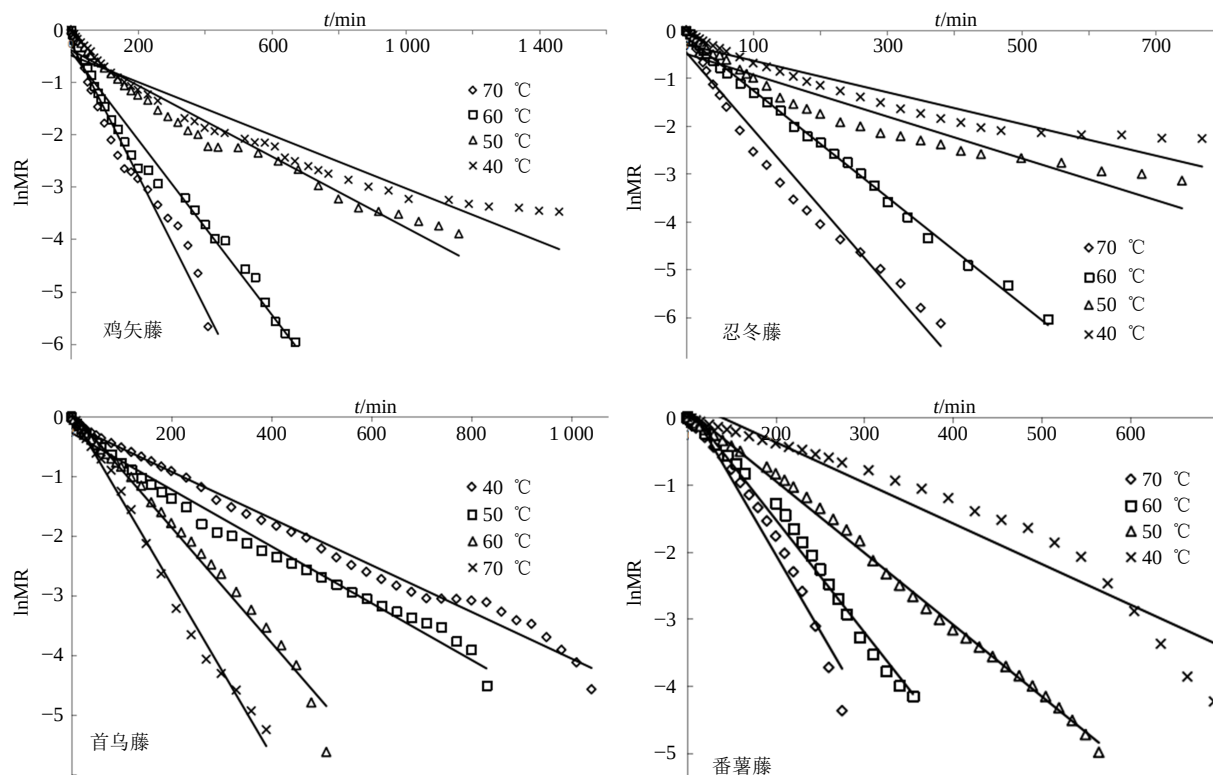


图 2 4 种藤类中药材在不同干燥温度下水分比的对数 ($\ln MR$) 与干燥时间 (t) 之间的关系

Fig. 2 Relationship between $\ln MR$ and drying time (t) of drying processes at different drying temperatures

表 4 4 种藤类中药材干燥过程的 D 和 E_a Table 4 D and E_a of four kinds of rattan TCMM in drying process

中药	$D/(\times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$				$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	
鸡矢藤	1.056	1.437	3.550	5.367	51.520
忍冬藤	1.394	1.859	4.733	6.846	50.860
首乌藤	1.792	2.176	4.424	6.532	40.838
番薯藤	2.501	4.415	6.933	9.368	39.508

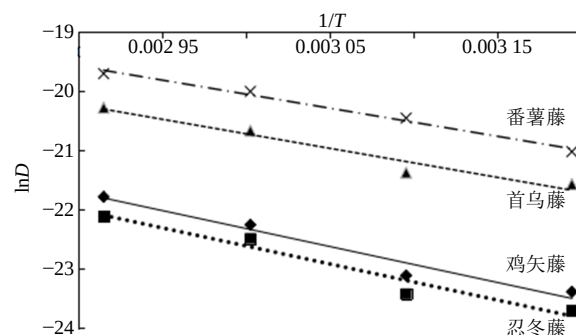
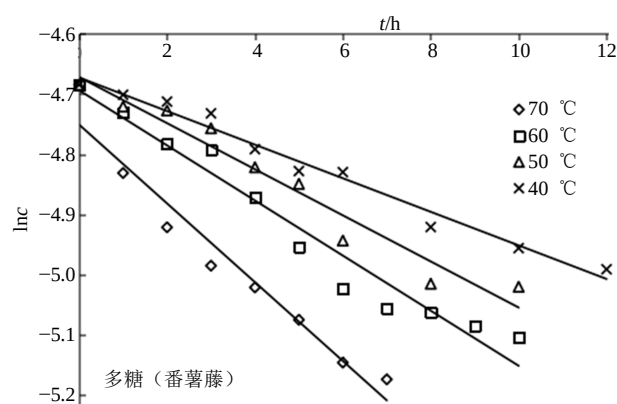
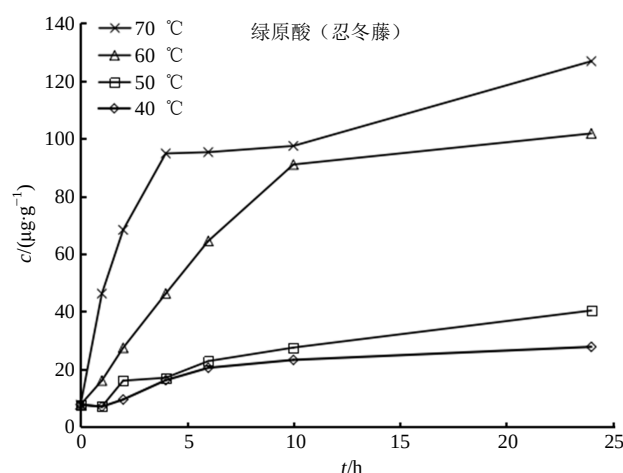
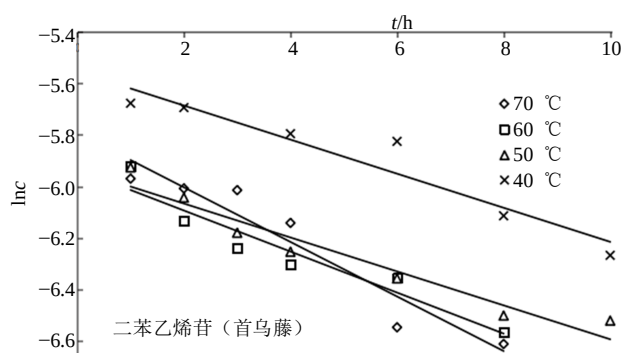
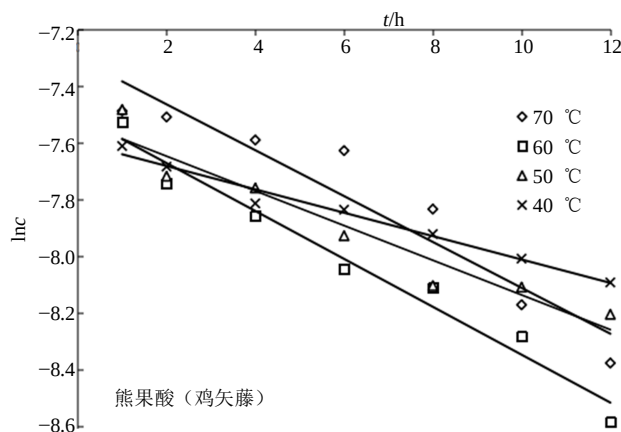
对 $1/T$ 作图, 得 4 条直线, 其 R^2 均大于 0.95, 见图 3。由直线的斜率可计算得到首乌藤、番薯藤、鸡矢藤及忍冬藤干燥过程的 E_a , 见表 4。

由表 4 可知, 4 种藤类中药材干燥过程的 E_a 大致处于 40~50 kJ/mol。其大小依次为鸡矢藤>忍冬藤>首乌藤>番薯藤。其原因可能为 4 种藤类中药材的质地不同所致, 一般木质化程度越高, 中药材组织结构越致密, 水分扩散越困难, D 越小, E_a 则越大。4 种中药材中, 鸡矢藤为灌木, 忍冬藤为木质藤本, 首乌藤及番薯藤为草质藤本, 木质化程度

为鸡矢藤>忍冬藤>首乌藤>番薯藤, 4 种中药材 D 及 E_a 的值基本与中药材木质化程度造成的影响相一致。

3.4 干燥过程 4 种藤类中药材中有效成分含量变化结果

不同温度干燥过程 4 种藤类中药材中有效成分含量变化结果见图 4。由图 4 可知, 在干燥过程中, 鸡矢藤中熊果酸、首乌藤中二苯乙烯苷及番薯藤中

图 3 4 种藤类中药材 $\ln D$ 与 $1/T$ 之间的关系Fig. 3 Linear relationship between $\ln D$ and $1/T$ of four rattan kinds of TCMM图 4 4 种藤类中药材中有效成分含量的对数 ($\ln c$) 与干燥时间 (t) 之间的关系Fig. 4 Relationship between $\ln c$ and drying time (t) of four kinds of rattan TCMM

多糖的含量随时间的增加而下降, 且其含量的对数 (ln*c*) 与干燥时间 (*t*) 呈线性关系 (图中各直线的相关系数 R^2 均大于 0.90), 故鸡矢藤中熊果酸、首乌藤中二苯乙烯苷及番薯藤中多糖在干燥过程中含量变化遵从表观一级动力学规律。由直线的斜率可得各有效成分含量变化的速率常数 *k*, 见表 5。在干燥过程中, 当温度较高 (60、70 °C) 时, 忍冬藤中绿原酸的含量初始有较快的增加, 随后增加趋势趋于平缓。当温度较低 (40、50 °C) 时, 绿原酸含量缓慢增加。张永清等^[22]曾报道: “高温快速干燥,

可使 (忍冬藤) 茎、叶中绿原酸含量有一定程度的提高”。且 “在较高温度下干燥者绿原酸含量较高”。本实验的结果与之相一致。

3.5 4 种藤类中药材有效成分变化动力学参数求算

根据阿伦尼乌斯方程 $\ln k = \ln A - E_a/RT$, 对于一个化学反应, 若以不同温度下速率常数 (*k*) 的对数 (ln*k*) 对 1/*T* 作图, 可得一条直线。则由直线的斜率可求得干燥过程的 E_a [*R* 为气体常数 8.314 J/(mol·K)]; 由直线的截距可求得指前因子 *A*。见表 5 及图 5。

表 5 3 种藤类中药材有效成分变化的 *k*、 E_a 与 *A*

Table 5 *k*, E_a , and *A* of reactions of active ingredients in three kinds of rattan TCMM

有效成分	<i>k</i> /h ⁻¹				E_a /(kJ·mol ⁻¹)	<i>A</i> /h ⁻¹
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C		
熊果酸 (鸡矢藤)	0.041 3	0.061 2	0.080 9	0.084 5	21.84	195.58
二苯乙烯苷 (首乌藤)	0.066 1	0.065 8	0.079 5	0.105 8	14.12	13.86
多糖 (番薯藤)	0.027 9	0.038 3	0.045 8	0.065 5	24.41	330.30

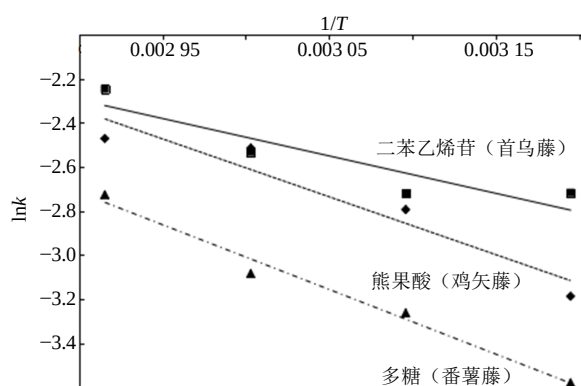


图 5 3 种藤类药材中有效成分变化 (ln*k*) 与 1/*T* 之间的关系

Fig. 5 Relationship between ln*k* and 1/*T* of three kinds of rattan TCMM

由表 5 可知, 随着温度的增加, 3 种藤类的有效成分降解的速率常数随之增大。表明温度对熊果酸、二苯乙烯苷及番薯藤多糖的稳定性有较大影响。

4 讨论

中药材的用药部位各不相同, 花、茎 (藤)、根、果实等均可入药。本实验选取了 4 种木质化程度不同的藤类中药材为研究对象, 对其干燥过程进行了研究。通过模型拟合, 获得了 4 种藤类中药材干燥的共有模型 (Aghbashlo 模型)。干燥动力学参数计算结果显示, 4 种藤类中药材的 *D* 值 ($1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9}$ m²/s) 及 E_a 值 (40~50 kJ/mol) 相对于普

通农产品的值 (分别为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-11}$ m²/s 及 12.7~110 kJ/mol) 均处于一个较狭窄的范围。提示不同部位的中药材, 其干燥动力学参数值可能具有不同的特征区间, 因此, 对不同部位中药材的干燥过程进行研究, 有可能获得描述不同部位中药材干燥的共有数学模型及干燥动力学参数的取值区间, 这可为中药材干燥理论的建立和完善积累基础的数据, 并可以此为基础, 对不同部位中药材的干燥过程进行理论的计算及初步的预测, 为实际生产中干燥时间、干燥温度等参数的设定提供参考。

4 种藤类中药材干燥过程有效成分变化规律研究表明, 熊果酸、二苯乙烯苷及多糖的变化均符合一级动力学规律。忍冬藤中绿原酸的含量随干燥温度、干燥时间的增加而增加。因而, 干燥温度、干燥时间对中药材有效成分有较显著的影响。在对中药材的干燥品质进行评价时, 不仅应对中药材中有效成分含量进行考察, 还应干燥过程有效成分变化的规律进行研究, 以为保证中药材品质、合理选择干燥方式及干燥条件提供科学的依据。

参考文献

- [1] 朱文学. 中药材干燥原理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 陈瀛澜, 郭夫江, 卞雪莲, 等. 蟾酥干燥炮制前后化学成分和药效学变化考察 [J]. 中草药, 2018, 49(8):

- 1816-1822.
- [3] 徐燕, 李爱暖, 王玥, 等. 基于 UPLC-ESI-HRMSⁿ 评价不同干燥方式对粗茎秦艽中环烯醚萜类及黄酮类成分的影响 [J]. 中草药, 2018, 49(4): 819-825.
- [4] 林冰, 王莹, 周礼青, 等. 何首乌薄层干燥模型及动力学研究 [J]. 中成药, 2012, 11(34): 2089-2094.
- [5] 林冰, 周礼青, 齐美娜, 等. 切片厚度对何首乌干燥过程的影响 [J]. 中药材, 2013, 36(8): 1244-1249.
- [6] Lin B, Wang Y, Zhou Y, *et al.* Study on thin layer drying of *Rosa laevigata* Michx [J]. *Engineering*, 2013, 5(1): 16-21.
- [7] 赵程成, 林冰, 赵珊, 等. 正交实验优化山银花中绿原酸的提取工艺 [J]. 山地农业生物学报, 2014, 33(2): 92-94.
- [8] 林冰, 王莹, 周礼青, 等. 枇杷叶恒温干燥模型及动力学研究 [J]. 时珍国医国药, 2012, 11(23): 2767-2769.
- [9] Wang Y Q, Zhang M, Mujumdar A S. Convective drying kinetics and physical properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets [J]. *J Aquat Food Pro Tech*, 2011, 20(4): 361-378.
- [10] 齐娅汝, 李远辉, 韩丽, 等. 二至丸热风干燥动力学及干燥过程数学模拟研究 [J]. 中草药, 2017, 48(15): 3056-3063.
- [11] Taheri-Garavand A, Rafiee S, Keyhani A. Study on effective moisture diffusivity, activation energy and mathematical modeling of thin layer drying kinetics of bell pepper [J]. *Aust J Crop Sci*, 2011, 5(2): 128-131.
- [12] Yaldý O, Erteký C. Thin layer solar drying of some vegetables [J]. *Drying Tech*, 2001, 19(3/4): 583-597.
- [13] Akpinar E K, Bicer Y. Modelling of the drying of eggplants in thin-layers [J]. *Int J Food Sci Tech*, 2005, 40(3): 273-281.
- [14] Karathanos V T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics [J]. *J Food Eng*, 1999, 39(4): 337-345.
- [15] Aghbashlo M, Kianmehr M H, Khani S, *et al.* Mathematical modeling of thin-layer drying of carrot [J]. *Int Agrophysics*, 2009, 23(4): 313-324.
- [16] Midili A, Kucuk H, Yapar Z. A new model for single-layer drying [J]. *Drying Tech*, 2002, 20(7): 1503-1513.
- [17] 王姣, 姜忠义, 吴洪, 等. 中药有效成分和有效部位分离用膜 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(3): 165-170.
- [18] Lope A, Iguaz A, Esnozand, *et al.* Thin-layer drying behavior of vegetable waste from wholesale market [J]. *Drying Tech*, 2002, 18(4/5): 995-1006.
- [19] 赵龙, 阮美娟, 秦学会, 等. 蒽酮-硫酸法测定慈姑中多糖的含量 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30(12): 118-121.
- [20] 张加雄, 胡铁娟, 朱军. HPLC 法同时测定鸡矢藤中熊果酸和齐墩果酸的含量 [J]. 现代生物医学进展, 2011, 11(24): 4965-4967.
- [21] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [22] 张永清, 卜忠杰, 周文杰. 干燥条件对忍冬藤质量的影响 [J]. 基层中药杂志, 1998, 12(3): 13-15.