·药剂与工艺·

# 干燥动力学结合低场核磁共振和物性分析技术的地黄饮片干燥过程表征

吴梦玫[1]，张　英[1,2]，吴孟华[1,3]，吴卫刚[4]，骆　维[4]，曹　晖[1,3]，马志国[1,2*]

1. 暨南大学 岭南传统中药研究中心，广东 广州　510632
2. 国家中药现代化工程技术研究中心岭南资源分中心，广东 广州　510632
3. 广东省中医药信息化重点实验室，广东 广州　510632
4. 九州天润中药产业有限公司，湖北 武汉　430040

**摘　要：目的**　研究地黄饮片干燥特性，量化表征地黄饮片干燥过程，为阐明地黄饮片干燥机制和优化干燥工艺提供依据。**方法**　选择 70、80、90 ℃ 3 个干燥温度，分别建立地黄饮片干燥过程的动力学模型，分别采用低场核磁共振和物性分析技术研究地黄饮片干燥过程中水的相态分布和质构特性的变化，采用 HPLC 法动态跟踪干燥过程中指标成分的含量变化。**结果**　Page 模型可以准确描述地黄饮片干燥过程中含水量变化，水分比变化随干燥温度升高而加快，模型中干燥常数 $k$ 随干燥温度的升高而增大，干燥常数 $n$ 随着干燥温度的升高而减小。干燥过程中水分由外而内逐渐散失，水的相态会发生显著变化，前 4 h 自由水比例由干燥开始时的 93.667%减少至 0.329%，束缚水比例由 0.985%增加至 92.966%，不易流动水比例先增后降，前后变化不明显。硬度、压缩循环功等物性指标在前 4 h 内随干燥时间增加无明显变化，4 h 后各物性指标明显增加。地黄饮片含量测定的 6 个指标成分中，只有梓醇含量随干燥时间的增加而减少，其他成分变化不明显。**结论**　采用干燥动力学模型、低场核磁共振和物性分析技术可以直观量化表征地黄饮片干燥过程，为阐明地黄饮片干燥机制和干燥工艺参数的优选提供了科学依据。

**关键词：**地黄；干燥；动力学过程；Page 模型；低场核磁共振；质构特性；HPLC

**中图分类号：**R283.6　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2022)15 - 4645 - 08

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.15.007

# Characterization of drying process of *Rehmanniae Radix* decoction pieces based on drying kinetics combined with LF-NMR/MRI and TA-HD plus

WU Meng-mei[1], ZHANG Ying[1,2], WU Meng-hua[1,3], WU Wei-gang[4], LUO Wei[4], CAO Hui[1,3], MA Zhi-guo[1,2]

1. Research Center for Traditional Chinese Medicine of Lingnan (Southern China), Jinan University, Guangzhou 510632, China
2. National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine Lingnan Resources Branch, Guangzhou 510632, China
3. Guangdong Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Information Technology, Guangzhou 510632, China
4. Joinative Traditional Chinese Medicine Industry Co., Ltd., Wuhan 430040, China

**Abstract: Objective**　The research aimed to study the drying characteristics of Dihuang (*Rehmanniae Radix*) decoction pieces, quantify the drying process of it, and provide basis for clarifying the drying mechanism and optimizing the drying process of *Rehmanniae Radix* decoction pieces. **Methods**　The drying temperature of 70, 80, and 90 ℃ was selected to establish the dynamic model of the drying process of *Rehmanniae Radix* decoction pieces. Low-field nuclear magnetic resonance and imaging (LF-NMR/MRI) and Texture Analyser (TA-HD plus) were used to study the phase and distribution changes of moisture during the drying process and the changes of texture characteristics, respectively. And HPLC was used to dynamically track the changes of index components in the drying process. **Results**　Page model could accurately describe the moisture change in the drying process of

**收稿日期：**2022-02-09

**基金项目：**国家重点研发计划项目（2019YFC1711500）；广东省中医药信息化重点实验室项目（2021B1212040007）

**作者简介：**吴梦玫，女，硕士研究生，研究方向为中药炮制机制研究。Tel: 13517300833　E-mail: 1224564274@qq.com

***通信作者：**马志国，教授，硕士生导师，主要从事中药炮制机制与饮片质量标准研究。Tel: (020)85223784　E-mail: mzg79@hotmail.com

*Rehmanniae Radix* decoction pieces, the moisture ratio change rate increased with the drying temperature, the drying constant *k* increased with the increase of drying temperature, the drying constant *n* decreased with the increase of drying temperature. During the drying process, water dissipated from outside to inside gradually, and the proportion of moisture phase changed significantly. Within 4 h, the free water proportion decreased from 93.667% to 0.329%. The bound water proportion increased from 0.985% to 92.966%. The proportion of uneasily flowing water increased first and then decreases, and the change was not obvious. Within 4 h, the texture properties did not change significantly with the increase of drying time. After 4 h, the texture properties increased sharply. Among the six components for content determination, only catalpol decreased with the increase of drying time, other components did not change significantly. **Conclusion** Drying kinetics model, LF-NMR/MRI and texture properties analysis techniques could be used to characterise the drying process of *Rehmanniae Radix* decoction pieces intuitively and quantitatively, which provides a scientific basis for clarifying the drying mechanism and optimizing the drying process parameters of *Rehmanniae Radix* decoction pieces.

**Key words:** *Rehmanniae Radix*; drying; dynamic process; dynamic model; Page model; LF-NMR/MRI; texture properties; HPLC

干燥是中药饮片加工过程的关键环节，合理的干燥工艺对于保证饮片质量、提高干燥效率至关重要。地黄为玄参科地黄属植物地黄 *Rehmannia glutinosa* Libosch.的新鲜或干燥块根，具有清热凉血、养阴生津的功效。地黄饮片的制备工艺为除去杂质，洗净，闷润，切厚片，干燥[1]。目前，地黄饮片干燥工艺研究多以传统的性状、指标成分含量等为考察指标[2-3]，缺少结合干燥动力学和现代技术的干燥特性与水分、物性指标的量化表征，使得干燥工艺的确定缺乏客观依据。

近年来，低场核磁共振（low-field nuclear magnetic resonance，LF-NMR）和物性分析技术在中药的产地加工与炮制研究中逐步得到了应用[4-8]。这 2 种技术可分别从水分和物性角度对中药加工炮制过程进行量化表征和机制阐释，是中药干燥特性与机制研究的重要手段。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，可精确掌握中药干燥过程中含水量及有效成分的变化规律，对保证中药干燥品质、降低能耗、优化干燥工艺等有着重要的理论及现实意义[9-14]。本研究采用 Page 模型[15]拟合地黄饮片的干燥动力学过程，并通过 LF-NMR 考察其水分的分布状态、迁移和转化，利用物性分析技术考察其质构特性变化，采用 HPLC 法定量监控干燥过程中指标成分的含量变化。通过低场核磁共振和物性分析等多种现代技术量化表征研究地黄饮片的干燥过程及其干燥特性，为优化地黄饮片干燥工艺和提高饮片质量提供理论基础。

## 1 仪器与试药

### 1.1 仪器

Meso MR23-060H-I 中尺寸核磁共振成像分析仪，上海纽迈分析仪器股份有限公司；TA-HD plus 物性测定仪，英国 Stable Micro System 公司；Thermo Ultimate 3000 液相色谱仪，DAD 检测器，四元低压梯度泵，在线真空脱气机，自动进样器，柱温箱，美国赛默飞公司；FA 2204B 型万分之一电子天平，上海佑科仪器仪表有限公司；EX225DZH 十万分之一天平，上海奥豪斯仪器有限公司；101-2AB 型电热鼓风干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司；KQ5200DE 型数控超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司。

### 1.2 试药

对照品梓醇，中国食品药品检定研究院，批号 110808-201711，质量分数 99.6%；对照品地黄苷 D（批号 RFS-D08402007022）、益母草苷（批号 RFS-Y22002004018）、松果菊苷（批号 RFS-S00301904003）、肉苁蓉苷 A（批号 RFS-R05002009014）、毛蕊花糖苷（批号 M-011-181106）均购自成都瑞芬思生物科技有限公司，质量分数均大于 98.0%；乙腈购自上海麦克林生化科技有限公司，纯度为色谱纯；水为纯净水，华润怡宝饮料（中国）有限公司；其余试剂均为分析纯。

3 批地黄药材均购自河南省焦作市武陟县大封镇东岩村，经暨南大学马志国教授鉴定为玄参科地黄属植物地黄 *R. lutinosa* Libosch.的干燥块根。

## 2 方法

### 2.1 地黄干燥动力学研究

称取地黄药材 1500 g，洗净，润至“药透水尽”，切成厚度约 3.0 mm 的厚片，均匀分为 3 份，单层放置在干燥托盘上，分别置于 70、80、90 ℃的电热鼓风干燥箱中干燥[16]。干燥过程中每 0.5 小时翻堆 1 次，并称定质量，直至连续 2 次称定的质量变化＜1%即为烘干，平行进行 3 次实验。测量干燥过程中各干燥特性参数，建立动力学模型，研究动力学变化。

**2.1.1** 干基含水率（$M_t$） 在 $t$ 时刻，地黄饮片 $M_t$ 计算公式如下。

$$M_t=(m_t-m_0)/m_0 \quad (1)$$

$M_t$ 为 $t$ 时刻地黄饮片干基含水率，$m_t$ 为 $t$ 时刻地黄饮片质量，$m_0$ 为干燥地黄饮片质量

**2.1.2** 干燥速率（drying rate，DR） DR 即单位时间内蒸发的水分量。DR 计算公式如下。

$$DR=(M_t-M_{t-1})/\Delta t \quad (2)$$

$M_t$、$M_{t-1}$ 分别为 $t$、$t-1$ 时刻样品干基含水率，$\Delta t$ 为时间间隔

**2.1.3** 水分比（moisture ratio，MR） MR 表示一定干燥条件下不同干燥时刻的物料含水量，可以用来反映物料干燥速率的快慢。MR 计算公式如下。

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

$M_t$ 为任意干燥 $t$ 时刻的干基含水率，$M_0$ 为初始干基含水率，$M_e$ 为干燥至平衡时的干基含水率

由于 $M_e$ 相对于 $M_t$ 和 $M_0$ 很小，对计算结果影响较小，且由于平衡含水率在现有的实验条件下难以获得，常忽略不计，因此，物料 MR 的计算可简化为如下公式。

$$MR=M_t/M_0 \quad (4)$$

**2.1.4** 干燥动力学模型拟合 地黄饮片干燥过程中的动力学变化采用水分比随干燥时间变化的曲线表示，并采用 Page 模型进行拟合。Page 模型表达式如下。

$$MR=\exp(-kt^n) \quad (5)$$

采用 Origin 2021 软件进行数据处理，用非线性回归分析将数学模型方程与实验数据拟合，模型的精确度分析由决定系数（$R^2$）、残差平方和（SSE）、均方根误差（RMSE）、卡方（$\chi^2$）等指标评价，$R^2$ 越高，SSE、RMSE 和 $\chi^2$ 越低，模型拟合度越高。

### 2.2 地黄干燥过程水分迁移分析

**2.2.1** 横向驰豫时间（$T_2$）测定 取 80 ℃下不同干燥时间（0、1、2、3、4、5、6、7、8 h）的地黄样品，放入永久磁场中心位置的直径为 60 mm 的玻璃管中，利用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill（CPMG）脉冲序列测样品 $T_2$，连续测定 3 次，取平均值。采用多脉冲回波序列 CPMG 扫描采集核磁信号，通过调整 multi-slice spinechoes（MSE）列中的选层梯度、相位编码梯度和频率编码梯度，分别获取样品俯视和正视成像数据，然后利用 sirt 算法，迭代次数为 $1\times10^5$ 次进行反演得到 $T_2$ 谱图。$T_2$ 试验主要参数：主频（SF）＝21 MHz，偏移频率（$O_1$）＝260 kHz，90°脉宽（$P_1$）＝10.00 μs，180°脉宽（$P_2$）＝19.04 μs，累加采集次数（NS）＝4，回波时间（TE）＝0.300 ms，回波个数（NECH）＝8000，采样频率（SW）＝100 kHz。

**2.2.2** MRI 检测 采用多层自旋回波序列 MSE 同时采集“2.2.1”项下各样品横断面的 H 质子密度图像[17]，采用 MRI 成像软件进行 MRI 成像试验。MRI 成像参数：层数 1，选层层厚 2.0 mm，采集次数 4，重复时间 1000 ms，回波时间 20 ms，频率编码方向视野 100 mm，相位编码方向视野 100 mm，频率方向 256，编码步数 192。

### 2.3 地黄干燥过程质构特性分析

采用物性测定仪测定“2.2.1”项下各样品（干燥时间分别为 0、1、2、3、4、5、6、7、8 h）的质构特性，参数设置：选用 TA-9 探头，预测试速度 2 mm/s，测试速度 1.5 mm/s，返回速度 1.5 mm/s，穿刺距离 14 mm，每个样品重复测定 3 次。为保证硬度测量精度和准确性，经预实验考察，选择负载单元为 $1\times10^4\times g$ 的质构仪感应元件。

可获得参数有：样品硬度、压缩循环功、黏力、黏性、胶着性等。起始力设置为 $4\times g$，当穿刺针受到 $4\times g$ 阻力时，开始穿刺样品，记录穿刺过程中穿刺负荷随穿刺时间变化的曲线，曲线平均值即为硬度，曲线最高点时对应的穿刺时间即为最大硬度时的时间，曲线最高点时对应的穿刺针移动距离即为最大硬度时的位移。

### 2.4 地黄干燥过程中指标成分变化考察

参考文献方法[18]，采用 HPLC 多指标定量法将 80 ℃下干燥不同时间（0、1、2、3、4、5 h）的地黄样品分别取出 200 g，迅速冷冻，冷冻干燥［−40 ℃，25 Pa（0.25 mbar）］24 h 后，粉碎，分析测定。使用 SPSS 23.0 对所得结果进行统计学分析。

## 3 结果

### 3.1 地黄干燥动力学研究

**3.1.1** 不同干燥温度对 $M_t$ 的影响 以干燥时间为横坐标，$M_t$ 为纵坐标绘制曲线，结果见图 1。可见，干燥前 1 h，干燥温度越高，药材 $M_t$ 下降越快。1 h 后，干燥温度高的药材 $M_t$ 下降变慢，但其 $M_t$ 值最小。4 h 后，各干燥温度的药材含水量皆较少，$M_t$ 无明显差别。

**3.1.2** 不同干燥温度对干燥速率的影响 以干燥时间为横坐标，干燥速率为纵坐标绘制曲线，结果见图 2。可见，干燥前 1 h，因地黄饮片含水量高，干

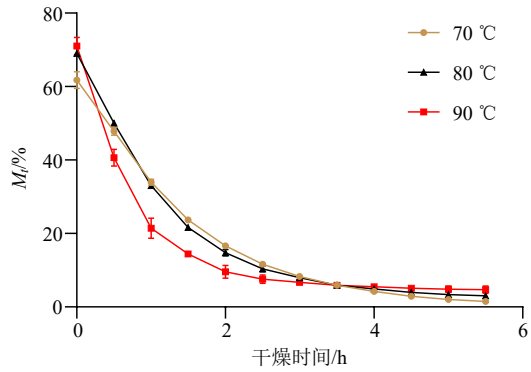



**图 1　不同干燥温度的地黄饮片 $M_t$ 变化曲线（$\bar{x} \pm s$，$n = 3$）**

**Fig. 1　Changes of $M_t$ of *Rehmanniae Radix* decoction pieces under different drying temperatures ($\bar{x} \pm s$, $n = 3$)**

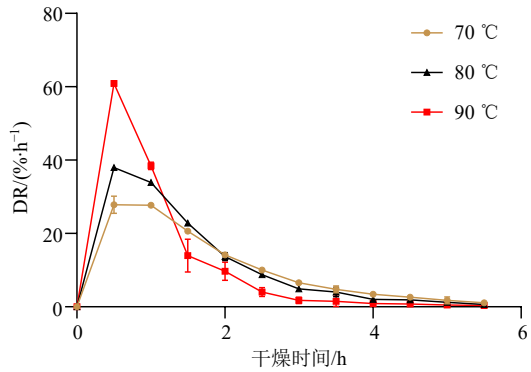



**图 2　不同干燥温度的地黄饮片干燥速率变化曲线（$\bar{x} \pm s$，$n = 3$）**

**Fig. 2　Changes of drying rate of *Rehmanniae Radix* decoction pieces under different drying temperatures ($\bar{x} \pm s$, $n = 3$)**

燥温度越高，干燥速率越大。由于水分蒸发量大，1 h 后干燥温度越高，干燥速率越小。且干燥温度越低，在干燥升速期和降速期的速率变化越小，表现为干燥特性曲线较为平缓。

**3.1.3**　不同干燥温度对水分比的影响　以干燥时间为横坐标，水分比为纵坐标绘制曲线，结果见图 3。可见，干燥前 4 h，干燥温度越高，干燥水分比越低，这是由于在同一个时间点，干燥温度高的药材干基含水率低。4 h 后，各温度药材含水量皆较少，水分比无明显差别。

**3.1.4**　地黄饮片的干燥动力学模型的建立与验证　利用 Page 模型模拟经过不同干燥温度处理的地黄饮片干燥曲线，结果如表 1 所示。由表 1 可知，模型的决定系数 $R^2$ 均大于 0.992，残差平方和（SSE）均小于 0.008，均方根误差（RMSE）均小于 0.028、卡方（$\chi^2$）均小于 0.014。可见其拟合程度较好，故选用 Page 模型对地黄饮片干燥过程进行模拟。为了

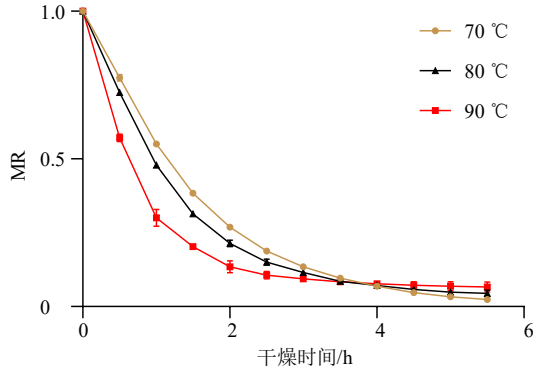



**图 3　不同干燥温度的地黄饮片干燥水分比变化曲线（$\bar{x} \pm s$，$n = 3$）**

**Fig. 3　Changes of drying moisture ratio of *Rehmanniae Radix* decoction pieces under different drying temperatures ($\bar{x} \pm s$, $n = 3$)**

进一步验证模型拟合的准确性，对不同干燥温度地黄饮片干燥的预测值和实测值进行比较，结果见图 4。可见，MR 值随干燥时间延长逐渐减小，地黄饮片的 Page 模型预测值与实测值的拟合度良好。表明此模型能够预测地黄饮片在干燥任意时刻、温度条件下的水分变化规律，为进一步利用 Page 模型对干燥过程的分析提供了基础条件。由模型可知，4 h 后，

**表 1　不同干燥温度下 Page 模型的统计分析结果**

**Table 1　Statistical analysis results of Page model under different drying temperatures**

| 干燥温度/℃ | 模型参数 | | $R^2$ | SSE | RMSE | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k$ | $n$ | | | | |
| 70 | 0.586 | 1.130 | 0.999 | 0.001 | 0.009 | 0.014 |
| 80 | 0.721 | 1.002 | 0.997 | 0.002 | 0.017 | 0.006 |
| 90 | 1.055 | 0.746 | 0.992 | 0.008 | 0.028 | 0.002 |

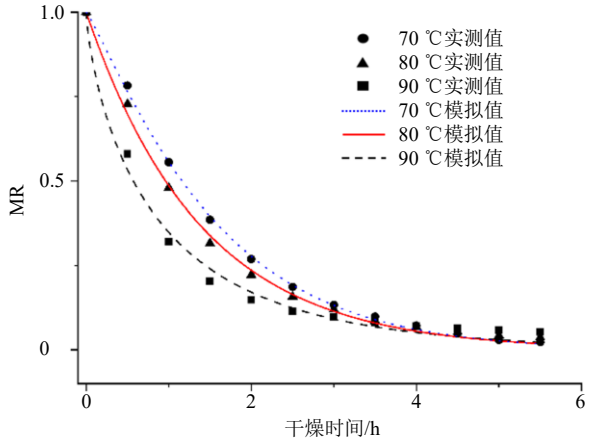



**图 4　不同干燥温度条件下 Page 模型预测值与实测值比较（$n = 3$）**

**Fig. 4　Predicted values of Page model compared with measured values at different drying temperatures ($n = 3$)**

MR 下降不明显，药材已达到干燥要求。

### 3.2 地黄干燥过程水分迁移分析

**3.2.1** 横向弛豫时间（$T_2$）测定 弛豫时间分布的个数可以表明在药材组织结构中存在水分群的个数，$T_2$ 谱中的 3 个峰分别对应 3 种状态的水：$T_{21}$（0.01～1 ms）对应的是束缚水，$T_{22}$（1～100 ms）对应的是不易流动水，$T_{23}$（＞100 ms）对应的是自由水，积分面积 $A_{21}$、$A_{22}$、$A_{23}$ 分别代表 3 种状态水的相对含量，$A_{总}$代表总峰面积，峰面积越大则总含水量越高。横向弛豫时间 $T_2$ 可以表明水分的自由度，$T_2$ 越短说明水分与底物结合越紧密或自由度越小，在 $T_2$ 谱上峰位置较靠左；反之，$T_2$ 越长说明水分越自由，在 $T_2$ 谱上峰位置较靠右[19]。

地黄干燥过程中的横向弛豫时间检测结果见表 2 和图 5。可知，地黄干燥过程中，以 3 个弛豫时间为主，表明地黄内部含有 3 个水分群。干燥初始，内部所含水分几乎均为自由水。前 4 h，随着干燥时间的延长，自由水含量急剧降低，首先大部分转化为不易流动水，随后不易流动水转化为束缚水。过程中，占比大的水分组的 $T_2$ 不断减少。4 h 后，各部分水分占比变化不明显，同时大部分水分的 $T_2$＜10，信号幅度也很小，说明地黄已基本干燥，最终只剩下和底物的结合紧密的部分水分残留。整个过程中，随着干燥进行，总峰面积也不断减少，说明总含水量不断减少。当 4 h 干燥基本完成时，其自由水比例由干燥开始时的 93.667%减少至 0.329%，束缚水比例由 0.985%增加至 92.966%。之后，水分比例未发生显著变化。

**3.2.2** 地黄干燥过程中 MRI 图像变化 MRI 成像技术可以直观的观察样品内部水分信息，H 质子数量可以代表样品中的水分含量[20]。地黄干燥过程的 MRI 图像见图 6，不同颜色代表不同的含水量，黄色代表水分含量高，蓝色代表水分含量低。由图 6 可知，地黄初始状态时成像完整，水分几乎分布于整个药材。随着干燥进行，药材水分含量明显减少，黄色部分面积越来越小，水分由外而内层均匀散失，同时干燥过程中药材不断皱缩。4 h 药材后，地黄中检测不到水分，说明药材已基本干燥。

表 2 地黄干燥过程中弛豫时间 $T_2$ 和峰面积的变化

Table 2 Changes of $T_2$ and peak areas of *Rehmanniae Radix* at different drying time

| 干燥时间/h | $T_{21}$/ms | $T_{22}$/ms | $T_{23}$/ms | $A_{总}$ | $A_{21}$ | $A_{21}$ 比例/% | $A_{22}$ | $A_{22}$ 比例/% | $A_{23}$ | $A_{23}$ 比例/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.000 | 62.328 | 614.976 | 2 072.542 | 20.415 | 0.985 | 110.829 | 5.347 | 1 941.298 | 93.667 |
| 1 | 0.756 | 65.793 | / | 993.324 | 61.444 | 6.186 | 931.880 | 93.814 | / | / |
| 2 | 0.310 | 19.544 | 533.670 | 664.974 | 139.975 | 21.050 | 523.963 | 78.794 | 1.036 | 0.156 |
| 3 | 0.285 | 9.732 | / | 511.816 | 271.133 | 52.975 | 240.683 | 47.025 | / | / |
| 4 | 0.870 | 5.337 | 351.119 | 310.119 | 284.344 | 91.689 | 25.238 | 8.138 | 0.538 | 0.173 |
| 5 | 0.046 | / | 402.702 | 305.900 | 303.962 | 99.367 | / | / | 1.938 | 0.633 |
| 6 | 0.376 | 9.326 | 204.771 | 191.359 | 179.345 | 93.722 | 10.386 | 5.427 | 1.629 | 0.248 |
| 7 | 0.433 | 6.136 | 174.753 | 240.630 | 220.360 | 91.576 | 17.293 | 7.187 | 2.977 | 1.237 |
| 8 | 0.498 | 10.175 | 200.923 | 170.287 | 158.309 | 92.966 | 11.418 | 6.705 | 0.560 | 0.329 |

“/” 未检测到

“/” not detected

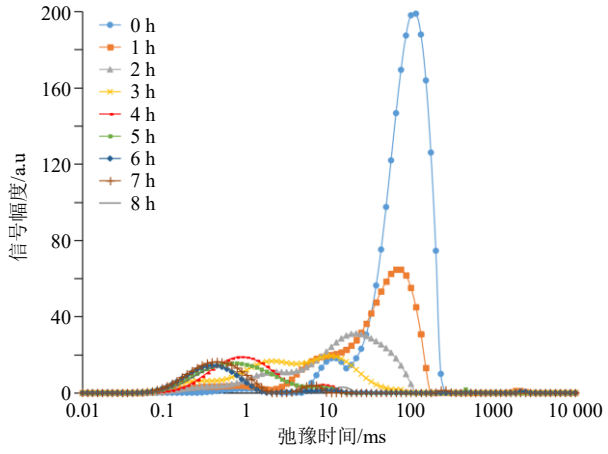



图 5 不同干燥时间地黄的 $T_2$ 谱图

**Fig. 5 $T_2$ distributions and changes of *Rehmanniae Radix* at different drying time**

### 3.3 地黄干燥过程质构特性分析

地黄在干燥过程中样品性状、硬度、压缩循环功、黏力、黏性、胶着性测定结果见表 3；同时，以穿刺时间为横坐标（$X$），穿刺针移动过程中的硬度为纵坐标（$Y$），绘制质构曲线，结果见图 7。可见，干燥前 4 h，地黄各物性指标均较小，硬度随干

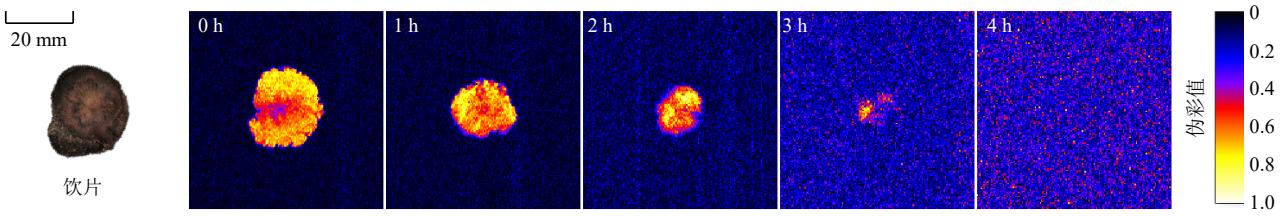



图 6　不同干燥时间地黄 MRI 图像变化

**Fig. 6　MRI images of *Rehmanniae Radix* at different drying time**

表 3　不同干燥时间地黄的质构变化

**Table 3　Texture changes of *Rehmanniae Radix* at different drying time**

| 干燥时间/h | 性状 | 硬度/(×g) | 压缩功循环/mJ | 黏力/(×g) | 黏性/mJ | 胶着性/(×g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 切面颜色乌黑，质软 | 119 | 11.3 | 59 | 3.8 | 80 |
| 1 | 切面颜色乌黑，略微皱缩，质软 | 122 | 10.1 | 46 | 3.0 | 109 |
| 2 | 切面菊花心颜色略微变淡，皱缩程度加深，质软 | 108 | 8.7 | 53 | 3.2 | 131 |
| 3 | 切面菊花心粉白色，皱缩，质微硬 | 208 | 14.5 | 67 | 3.5 | 268 |
| 4 | 切面菊花心粉白色，外部颜色变棕，皱缩，质微硬 | 261 | 16.1 | 129 | 7.9 | 282 |
| 5 | 切面菊花心粉白色，外部开始变棕，极皱缩，质脆 | 419 | 32.7 | 180 | 8.3 | 381 |
| 6 | 菊花心粉白色，切面外部棕红色，极皱缩，质脆 | 742 | 59.8 | 465 | 24.5 | 730 |
| 7 | 菊花心黄白色，切面外部棕红色，极皱缩，质脆 | 1632 | 115.5 | 712 | 32.6 | 1857 |
| 8 | 菊花心黄白色，切面外部棕红色，极皱缩，质脆 | 2955 | 215.8 | 1818 | 72.2 | 2300 |

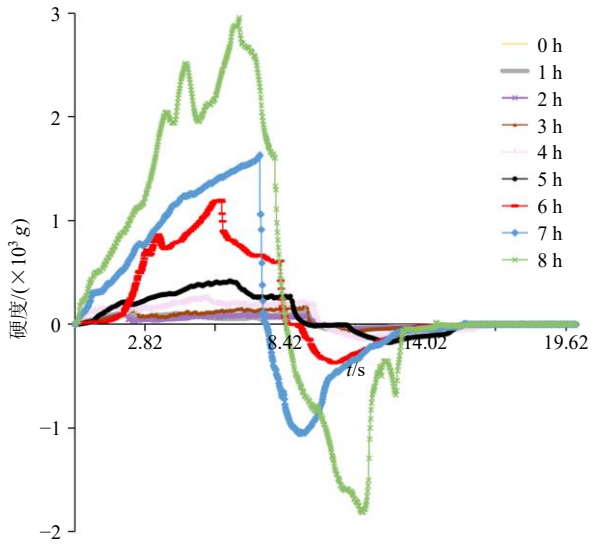



图 7　不同干燥时间地黄的质构曲线图

**Fig. 7　Texture curves of *Rehmanniae Radix* at different drying time**

燥时间增加缓慢增加。干燥 4 h 时，硬度为 261×*g*，压缩循环功为 16.10 mJ，此时药材含水量为 5.59%，已经达到干燥要求。4 h 后，继续干燥，各参数出现明显上升，硬度增大，脆性增加。

### 3.4　地黄干燥过程中指标成分变化

地黄干燥过程中，指标成分含量变化情况见表 4。可知，随着干燥进行，地黄饮片中梓醇含量逐渐降低且具有显著性；地黄苷 D 和益母草苷含量变化无显著性差异；松果菊苷、肉苁蓉苷 A 及毛蕊花糖苷因含量较低，在较小的范围内呈现无规律波动，未发现降低趋势。说明地黄饮片中除梓醇外，其他成分在干燥过程中比较稳定。

## 4　讨论

中药饮片的传统加工工艺大多需要经洗净、闷润、切制、干燥后制成饮片，其中干燥是最关键的一步。目前企业生产采用的现代干燥方法与工艺多以饮片的性状、含水量为评价指标，缺少结合干燥动力学模型的干燥机制研究，工艺的合理性缺乏依据。本研究通过测定地黄饮片干燥过程中干基含水率、干燥速率、水分比等干燥参数，分析地黄饮片干燥过程中的动力学变化，阐明了地黄饮片的干燥特性，进一步利用 Page 模型对干燥动力学过程进行了拟合，该模型可准确预测不同干燥时间的水分比，以上研究为干燥机制的阐明提供了依据。通过低场核磁共振和物性分析技术、指标成分含量测定，对干燥过程中的各工艺参数如：水分相态、硬度、黏性、指标成分含量等进行测定，可量化表征干燥过程各参数的变化，与传统感官的判断标准结合则可

表 4 地黄干燥过程中指标成分含量测定结果（$\bar{x} \pm s$，$n = 3$）

**Table 4 Changes of index components content of *Rehmanniae Radix* at different drying time ($\bar{x} \pm s$, $n = 3$)**

| 干燥时间/h | 质量分数/(mg·g$^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 梓醇 | 地黄苷 D | 益母草苷 | 松果菊苷 | 肉苁蓉苷 A | 毛蕊花糖苷 |
| 0 | 19.57±0.25$^{a}$ | 3.61±0.04$^{a}$ | 2.62±0.27$^{ab}$ | 0.53±0.01$^{a}$ | 0.38±0.01$^{a}$ | 0.59±0.00$^{b}$ |
| 1 | 18.60±0.20$^{bc}$ | 3.56±0.07$^{a}$ | 2.38±0.01$^{b}$ | 0.52±0.01$^{b}$ | 0.35±0.00$^{b}$ | 0.59±0.00$^{b}$ |
| 2 | 18.87±0.15$^{b}$ | 3.54±0.06$^{a}$ | 2.55±0.01$^{a}$ | 0.51±0.00$^{c}$ | 0.34±0.00$^{c}$ | 0.56±0.00$^{c}$ |
| 3 | 18.23±0.25$^{c}$ | 3.55±0.31$^{ab}$ | 2.53±0.15$^{a}$ | 0.52±0.01$^{e}$ | 0.34±0.01$^{e}$ | 0.56±0.02$^{d}$ |
| 4 | 17.57±0.35$^{d}$ | 3.46±0.07$^{a}$ | 2.41±0.23$^{b}$ | 0.54±0.01$^{a}$ | 0.36±0.00$^{b}$ | 0.60±0.01$^{a}$ |
| 5 | 17.00±0.30$^{e}$ | 3.56±0.07$^{a}$ | 2.49±0.14$^{b}$ | 0.52±0.00$^{d}$ | 0.34±0.00$^{d}$ | 0.58±0.00$^{d}$ |

使用 SPSS 23.0 软件，采用沃勒-邓肯方法分析，不同字母表示显著性差异（$P<0.05$）；从 a→e 表示质量分数依次减小

SPSS 23.0 software was used for analysis by Waller-Duncan method, and different letters indicated significant difference ($P < 0.05$); the content value decreased from a to e

为干燥终点的判断和干燥参数的优选提供客观的评价指标。

动力学模型及物性等客观表征的研究方法在干燥中应用广泛，已有相关文献采用动力学模型研究干燥过程中各指标的变化情况，采用低场核磁共振方法研究干燥过程中药材水分的变化规律，采用质构仪研究干燥过程中物性特征的变化。已有的文献大多采用以上的 1 至 2 种方法进行研究，如 Chen 等[4]利用 LF-NMR 监测鲜天麻干燥过程中水分相态、空间分布和结构变化；张珍林等[21]基于远红外鼓风干燥和 LF-NMR 技术探索霍山石斛花和铁皮石斛花干燥过程，使用质构分析仪研究石斛干花的感官品质变化规律。张兴盈等[9]研究云当归切片干燥特性，并建立云当归切片干燥动力学模型。以上文献中研究方法都具参考性，但研究方法较单一，因此本研究将干燥过程中动力学变化、指标成分含量变化、低场核磁过程中水分的相态和分布状况、质构特性等结合进行研究。

动力学模型的建立对于药材干燥过程的预测、调控和工艺优化、工业化生产具有重要意义，但药材的品质评价还应包括有效成分含量、药材特性等诸多因素，故进一步开展的低场核磁共振和质构特性研究，可以优化出最佳的地黄现代干燥工艺，为实现地黄干燥过程的工业化生产提供技术支持。

对不同干燥温度下的地黄饮片干燥过程进行动力学拟合，Page 模型预测值与实测值拟合度较高，能很好地反映地黄饮片在 70～90 ℃的干燥过程，也可用于预测不同干燥时间的水分比，为干燥终点的判断提供了客观的依据，也为地黄饮片实际生产干燥终点的判断提供了合理的数学模型，为干燥工艺的智能化升级提供了数据支持。

采用 LF-NMR/MRI 结合物性分析技术可直观表征干燥过程中水分及物性变化特征，研究发现，随着地黄饮片干燥的进行，其水分由外向内不断减少，总含水量明显减少，自由水分所占比例明显下降，束缚水比例相应增加，4 h 后水分相态分布趋于稳定，几乎无自由水分。硬度等物性指标在干燥的前 4 h 内增加缓慢，4 h 后会呈现明显的上升趋势，可见，物性指标的变化与地黄饮片水分相态分布的变化规律密切相关。

本研究中所选的指标成分是目前地黄质量研究的最常用指标。据文献报道[22-23]，地黄中主要含环烯醚萜类和苯乙醇类等化合物，它们是地黄主要活性成分，也是发挥疗效的主要物质基础。其中，环烯醚萜类化合物梓醇是地黄中的主要成分与活性成分，在治疗心脑血管、神经保护、糖尿病及其并发症、骨质疏松等疾病方面显示显著的疗效；地黄苷 D 具有降低血糖的药理作用；益母草苷具有护肝等功效[24]。毛蕊花糖苷、肉苁蓉苷 A、松果菊苷均为苯乙醇类化合物，具有增强免疫、抗氧化、抗炎、抗衰老和神经保护等作用[25]。分析结果表明所选指标成分与地黄的质量和功效有一定关系，干燥过程对指标成分含量的影响可间接反映其对地黄质量和功效的影响。采用 80 ℃对多个指标成分的含量动态考察发现，除梓醇含量会逐渐下降外，其他指标成分均比较稳定，因梓醇是地黄饮片的含量测定指标成分，提示在优选地黄饮片的干燥温度时，应选择 80 ℃以下的温度。此外，在地黄饮片的含量测定结果中指标成分含量与文献报道的结果[18,26]有一定差异，可能是由于本实验所用地黄药材的产地、

采收时间、种植方式、采收加工方法、贮存时间等与文献所用样品不同所致。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

**参考文献**


[1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 129.

[2] 许丹, 张仲欣, 陈力扬, 等. 生地干燥工艺参数优化 [J]. 时珍国医国药, 2015, 26(6): 1387-1389.

[3] 董力, 李保安, 张来林, 等. 地黄干燥特性摸索与烘干生产应用 [J]. 现代食品, 2015(16): 17-22.

[4] Chen Y N, Dong H J, Li J K, *et al*. Evaluation of a nondestructive NMR and MRI method for monitoring the drying process of *Gastrodia elata* Blume [J]. *Molecules*, 2019, 24(2): 236.

[5] 吴梦玫, 叶丽芳, 彭杰, 等. 基于动力学过程的地黄润制科学内涵研究 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(13): 3511-3518.

[6] 段文娟, 李月, 崔莉, 等. 低场核磁共振及成像技术分析白芍炮制过程中水分变化规律 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(11): 2092-2096.

[7] 任永申, 郑尧, 雷蕾, 等. 低场核磁共振及成像技术分析天花粉干燥过程中水分变化规律 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2019, 38(3): 415-419.

[8] 连传运, 徐冰, 赵亚楠, 等. 基于针刺压力传感器的人参润制“药透水尽”科学内涵研究 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(2): 267-273.

[9] 张兴盈, 辛延蓉, 蔡良辉, 等. 云当归干燥特性及动力学研究 [J]. 安徽农业科学, 2017, 45(5): 102-106.

[10] 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, 34(11): 2089-2094.

[11] Wang Y Q, Zhang M, Mujumdar A S. Convective drying kinetics and physical properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets [J]. *J Aquat Food Prod Technol*, 2011, 20(4): 361-378.

[12] 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.

[13] Faal S, Tavakoli T, Ghobadian B. Mathematical modelling of thin layer hot air drying of apricot with combined heat and power dryer [J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(5): 2950-2957.

[14] 林冰, 孙悦, 廖力, 等. 4 种藤类中药材干燥模型、动力学及有效成分稳定性研究 [J]. 中草药, 2018, 49(13): 3001-3008.

[15] 应泽茜, 杜伟锋, 康显杰, 等. 乌药产地鲜切加工热风干燥特性及其动力学研究 [J]. 中华中医药杂志, 2019, 34(12): 5933-5937.

[16] 王勃, 张晓燕, 吕辰子, 等. 多指标-响应曲面法优选酒炖熟地黄最佳炮制工艺 [J]. 中草药, 2019, 50(9): 2065-2073.

[17] Ghosh P K, Jayas D S, Smith E A, *et al*. Mathematical modelling of wheat kernel drying with input from moisture movement studies using magnetic resonance imaging (MRI), Part I: Model development and comparison with MRI observations [J]. *Biosyst Eng*, 2008, 100(3): 389-400.

[18] 王悦, 周巧, 张学兰, 等. HPLC 法同时测定地黄及不同炮制品中 8 种成分的含量 [J]. 中药材, 2021, 44(1): 64-68.

[19] Faal S, Tavakoli T, Ghobadian B. Mathematical modelling of thin layer hot air drying of apricot with combined heat and power dryer [J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(5): 2950-2957.

[20] Lu Z H, Seetharaman K. $^{1}$H nuclear magnetic resonance (NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) studies of water mobility in dough systems containing barley flour [J]. *Cereal Chem*, 2013, 90(2): 120-126.

[21] 张珍林, 殷智超. 石斛花鼓风干燥机理和感官品质变化规律 [J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 129-133.

[22] 陈金鹏, 张克霞, 刘毅, 等. 地黄化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(6): 1772-1784.

[23] 张西强. 近年来地黄的研究概况 [J]. 中国中医药现代远程教育, 2015, 13(16): 136-137.

[24] 田平平, 潘颖, 施维, 等. 地黄中益母草苷对食管癌细胞增殖抑制作用的研究 [J]. 园艺与种苗, 2021, 41(10): 13-15.

[25] 李洋, 洪莉, 刘成, 等. 松果菊苷药理作用研究进展 [J]. 医药导报, 2017, 36(1): 56-60.

[26] 郭晓凯, 薛淑娟, 陈随清. UPLC 指纹图谱及多指标成分含量测定的地黄质量评价 [J]. 中药材, 2021, 44(4): 917-923.


[责任编辑 郑礼胜]