

• 药剂与工艺 •

基于水分活度和水分子流动性的全蝎饮片吸湿特点分析

吴钦伟¹, 孟庆民², 张尧³, 漆凤梅⁴, 韩童童⁴, 刘自强¹, 谌瑞林^{1,4,5*}, 罗晓健^{1,3*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004
2. 北京燕京中发生物技术有限公司, 北京 101300
3. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330004
4. 江中药业股份有限公司, 江西 南昌 330004
5. 经典名方现代中药创制全国重点实验室, 江西 南昌 330004

摘要:目的 从水分活度 (water activity, A_w) 和水分子流动性 2 个角度, 考察中药饮片全蝎的水分吸附特性和热力学性质, 为其干燥和储存提供指导。方法 通过静态称重法测定全蝎饮片在 25、35、45 °C 下的吸附等温线, 采用 6 种常用的水分吸附数学模型 (GAB、Peleg、BET、Smith、Henderson 和 Halsey) 拟合试验数据, 确定最佳模型, 研究其吸附热力学性质, 并结合低场核磁共振 (low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 技术对吸湿平衡状态下全蝎饮片中各状态的水分进行表征, 阐明其吸湿特性。结果 GAB 模型为全蝎饮片吸附的最佳拟合模型, 在 25、35、45 °C 条件下其相对安全含水量分别为 22.72%、22.35% 和 23.06%, 绝对安全含水量分别为 13.21%、12.27% 和 11.71%。全蝎饮片的净等量吸附热 (net equivalent adsorption, q_{st}) 和微分熵 (differential entropy, S_d) 都随着含水量的升高而降低。吉布斯自由能 (Gibbs free energy, ΔG) 为负, 说明吸湿过程是自发的放热反应。样品在不同温度吸湿平衡时, T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 、 T_{24} 均代表样品水分子中质子的峰, 其中 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 还包含了饮片中醛类、酯类等亲脂性成分中质子的信号。 T_{21} 随着 A_w 的升高不断右移转化为 T_{22} 、 T_{23} 、 T_{24} , 说明饮片中水分子流动性逐渐增大, 存在结合水向自由水转化。当 $A_w < 0.6$ 时结合水 ($A_{21} + A_{22}$) 增加趋势并不明显, 但当 $A_w > 0.6$ 时结合水 ($A_{21} + A_{22}$) 大幅度增加。结论 结合吸附等温线、吸附热力学性质和 LF-NMR 技术, 建议以 12% 作为全蝎饮片的干燥终点含水量, 研究结果可为其他中药饮片安全储藏含水量的确定提供参考。

关键词: 全蝎饮片; 含水量; 水分活度; 水分子流动性; 低场核磁共振; 水分吸附特性; 热力学性质; 净等量吸附热; 微分熵; 吉布斯自由能

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)06-1926-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.06.006

Analysis of moisture absorption characteristics of *Scorpio* based on theory of water activity and water molecular mobility

WU Qinwei¹, MENG Qingmin², ZHANG Yao³, QI Fengmei⁴, HAN Tongtong⁴, LIU Ziqiang¹, CHEN Ruilin^{1,4,5}, LUO Xiaojian^{1,3}

1. Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China
2. Beijing Yanjing Found Biological Technology Company, Beijing 101300, China
3. National Engineering Research Center for Manufacturing Technology of Solid Preparations of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China
4. Jiangzhong Pharmaceutical Co., Ltd., Nanchang 330004, China
5. State Key Laboratory for the Modernization of Classical and Famous Prescriptions of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

收稿日期: 2024-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81960715); 国家自然科学基金项目 (82060715); 江西省重点研发计划项目 (20223BBG71001)

作者简介: 吴钦伟, 硕士研究生, 从事中药炮制研究。E-mail: 798694378@qq.com

*通信作者: 谌瑞林, 硕士, 主任药师, 从事中药炮制与中药质量研究。E-mail: 409919538@qq.com

罗晓健, 博士, 教授, 从事中药制剂工艺、中药固体制剂研究。E-mail: luoxj98@126.com

Abstract: Objective The water adsorption characteristics and thermodynamic properties of *Scorpio* were investigated from the perspectives of water activity (A_w) and water molecular fluidity, which provided guidance for their drying and storage. **Methods** The adsorption isotherms of *Scorpio* at 25, 35, and 45 °C were determined by static weighing method. Six commonly used moisture adsorption models (GAB, Peleg, BET, Smith, Henderson and Halsey) were used to fit the experimental data to determine the best model. The thermodynamic properties of the adsorption were studied. Combined with low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), the moisture of each state in the *Scorpio* under the moisture absorption equilibrium state was characterized to clarify its moisture absorption characteristics. **Results** The GAB model was the best fitting model for *Scorpio* adsorption. At 25, 35, and 45 °C, the relative safe water content was 22.72%, 22.35%, and 23.06%, and the absolute safe water content was 13.21%, 12.27%, and 11.71%, respectively. The net isosteric heat of sorption (q_{st}) and differential entropy (S_d) of *Scorpio* decreased with the increase of water content. The Gibbs free energy (ΔG) is negative, indicating that the moisture absorption process is a spontaneous exothermic reaction. When the samples were in moisture absorption equilibrium at different temperatures, T_{21} , T_{22} , T_{23} and T_{24} all represented the peaks of hydrogen protons in the water molecules of the samples, among which T_{21} , T_{22} and T_{23} also contained the signals of hydrogen protons in lipophilic components such as aldehydes and esters in the decoction pieces. With the increase of A_w , T_{21} continuously shifted to the right and transformed into T_{22} , T_{23} and T_{24} , indicating that the fluidity of water molecules in the decoction pieces gradually increased, and there was a conversion from bound water to free water. When $A_w < 0.6$, bound water ($A_{21} + A_{22}$) did not increase significantly, but When $A_w > 0.6$, bound water ($A_{21} + A_{22}$) increased significantly. **Conclusion** Combined with adsorption isotherms, adsorption thermodynamic properties and LF-NMR technology, it is recommended to use 12% as the drying end point water content of *Scorpio*. The research results can provide reference for the determination of safe storage water content of other traditional Chinese medicine decoction pieces.

Key words: *Scorpio*; moisture content; water activity; water molecular fluidity; low-field nuclear magnetic resonance; water adsorption characteristics; thermodynamic properties; net equivalent adsorption heat; differential entropy; Gibbs free energy

微生物的生长繁殖同温度和水分活度 (water activity, A_w) 密切相关, 当 A_w 超出安全限度且温度适宜时, 物料的质量很容易受到微生物的影响, 而吸附等温线能够直观表征二者对物料含水量的影响。由吸附等温线计算得出的热力学参数, 能够评价水分子与物料结合时的能量变化。吸附等温线是确定物料吸湿性、了解物料吸湿机制以及优化干燥工艺的重要工具, 已广泛运用于食品贮藏领域的研究中^[1-3]。近年来吸附等温线也应用于中药饮片安全储藏含水量的研究。韩童童等^[4]绘制了梅花饮片在不同温度下的吸附等温线, 通过 Peleg 拟合模型预测其绝对安全含水量和相对安全含水量。王子千等^[5]考察了生大黄、酒大黄和大黄炭 3 种饮片在不同温度下的水分吸附特点, 确定 GAB 模型为最佳吸湿模型, 并计算了它们的吸附热力学参数。此外, 还有黄芩^[6]、苦杏仁^[7]和甘草^[8]等类似研究报道。上述研究仅涉及植物类饮片, 而动物类饮片的相关研究未见报道, 动物类饮片一般富含蛋白质等营养物质, 在贮藏过程中容易霉变。有研究人员在土鳖虫、九香虫、蜂房中检出的黄曲霉毒素 B₁ 值分别超出限量标准数倍至百倍^[9]。因此, 结合吸附等温线掌握动物类饮片的吸湿特性, 对于控制其霉变具有重要指导意义。

然而, 仅凭吸附等温线并不能较好地表征饮片的吸湿特性, 饮片中水分子流动性明显影响其储藏稳定性, 水分子流动性越强, 水分越容易被微生物利用或参与生化反应。低场核磁共振 (low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 技术是表征物料中水分迁移的有效工具, 具有无损、快速、准确等优点。质子的弛豫类型分为纵向弛豫和横向弛豫, 2 种弛豫时间分别记作 T_1 、 T_2 。其中 T_2 普遍被用作监测材料中的水分迁移, T_2 值越高说明物料内部水分的流动性越强, 反之, 说明物料内部水分的流动性越低^[10]。因此, 基于 A_w 和水分子流动性的饮片吸湿性研究, 能够更好地表征饮片吸湿过程特点、揭示吸湿机制, 为保证饮片储藏稳定性提供理论支撑。

全蝎为钳蝎科正钳蝎属动物东亚钳蝎 *Buthus martensii* Karsch 的干燥体, 具有息风止痉、通络止痛和攻毒散结的功效。全蝎饮片在临床应用时常见的最大问题是微生物超标, 微生物会分解其中的蛋白质、脂肪和糖类等物质而影响药物疗效^[11]。全蝎富含蛋白质、糖类和脂肪油等物质, 可为蛀虫和微生物的生长繁殖提供优秀的营养成分。因此, 《中国药典》2020 年版在全蝎的“贮藏”项下要求防蛀, 并且检测其黄曲霉毒素含量^[12]。水分含量是微生物

生长繁殖的关键因素之一，目前国内外关于全蝎的研究多集中于炮制沿革、化学成分和药理作用3个方面^[13]，未见其水分吸附特性及安全储藏含水量的研究报道。

本研究选择全蝎饮片，采用静态称量法考察其在 25、35、45 °C 下的水分吸附特性，绘制成吸附等温线。采用 6 种模型拟合试验数据，利用最佳拟合模型预测全蝎饮片的安全含水量，并计算分析其净等量吸附热 (isosteric heat of adsorption, q_{st})、微分熵 (differential entropy, S_d) 和吉布斯自由能 (Gibbs free energy, ΔG) 等热力学性质参数，采用 LF-NMR 技术表征平衡状态下全蝎饮片中的水分流动性，分析其吸湿特点，为确定合理的全蝎饮片干燥、储藏工艺提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ML3002E/02 型万分之一电子天平，瑞士梅特勒-托利多集团公司；DKF-6060 型真空干燥箱，上海新苗医疗器械制造有限公司；FGZX101-3BS-II 电热恒温鼓风干燥箱，上海新苗医疗器械制造有限公司；DHS-500 型恒温恒湿培养箱，北京中科环试仪器有限公司；NMI20-025V-I 型低场核磁共振分析仪，上海纽迈电子科技有限公司。

1.2 材料与试剂

全蝎饮片，(购自江西江中中药饮片有限公司，产地为山东省临沂市，批号 210427)，经过江西中医药大学刘勇教授鉴定为钳蝎科正钳蝎属动物东亚钳蝎 *B. martensii* Karsch 的干燥体。氯化锂 (批号 20210114)、溴化钠 (批号 20190801)，国药集团化学试剂有限公司；乙酸钾 (批号 170205)、六水合氯化镁 (批号 190501)、碳酸钾 (批号 151022)、碘化钾 (批号 210424)、氯化钠 (批号 201124)、氯化钾 (批号 200301)，西陇科学股份有限公司；麝香草酚，批号 69024016，国药集团化学试剂有限公司；各试剂均为分析纯；石油醚 (30~60 °C)，批号 20200514，天津市永大化学试剂有限公司。

2 方法与结果

2.1 全蝎饮片干燥样品的制备

取大小基本一致的全蝎饮片适量，放入已恒定质量的称量瓶中干燥 (温度 60 °C，真空度为 -0.09 MPa)。每 24 h 称定质量 1 次，记录数据，直到前后 2 次称定质量差小于 2 mg 时视为达到恒定质量，即得全蝎饮片干燥样品。

2.2 全蝎饮片吸湿数据采集与吸附等温线绘制

2.2.1 吸湿数据采集 采用静态称量法测定 25、35、45 °C 下全蝎饮片的吸湿平衡含水量 (water adsorption equilibrium moisture content, X_e)。取已恒定质量的全蝎饮片干燥样品 (约 1 g) 装入已恒定质量的称量瓶中，置于底部盛有不同过饱和盐溶液的干燥器中；将干燥器置于恒温恒湿箱 [(25±1)、(35±1)、(45±1) °C] 中，每 24 h 称定样品 (+称量瓶) 质量 1 次，直到 2 次称定的质量相差不超过 2 mg，即得吸湿平衡全蝎饮片样品。不同温度下几种饱和盐溶液的 A_w 见表 1。在 A_w 大于 0.7 的饱和盐溶液的干燥器内，放入盛有 0.5 g 麝香草酚的聚丙烯管，以防止样品霉变。最后将样品在 105 °C 烘箱中干燥 10 h，确定样品的 X_e 。每个试验重复 3 次，取平均值。

表 1 8 种饱和盐溶液在 25、35、45 °C 时的 A_w

Table 1 A_w of eight saturated salt solutions at 25, 35, 45 °C

饱和盐溶液	A_w			饱和盐溶液	A_w		
	25 °C	35 °C	45 °C		25 °C	35 °C	45 °C
氯化锂	0.114	0.108	0.103	溴化钠	0.574	0.547	0.523
乙酸钾	0.204	0.186	0.171	碘化钾	0.624	0.608	0.595
氯化镁	0.329	0.318	0.308	氯化钠	0.762	0.743	0.726
碳酸钾	0.432	0.436	0.430	氯化钾	0.855	0.821	0.791

2.2.2 吸附等温线绘制 以 A_w 为横坐标， X_e 为纵坐标绘制全蝎饮片在 25、35、45 °C 时的吸附等温线。全蝎饮片吸附等温线如图 1 所示，根据 Brunauer 等^[16]的分类，全蝎饮片吸附等温线符合 III 型吸附等温线的特点。这是高蛋白质或高盐类食品的典型吸附等温线，与之类似的还有火腿^[17]和牛肉^[18]的吸附等温线。同一温度下，当 A_w 小于 0.6 时，全蝎饮片

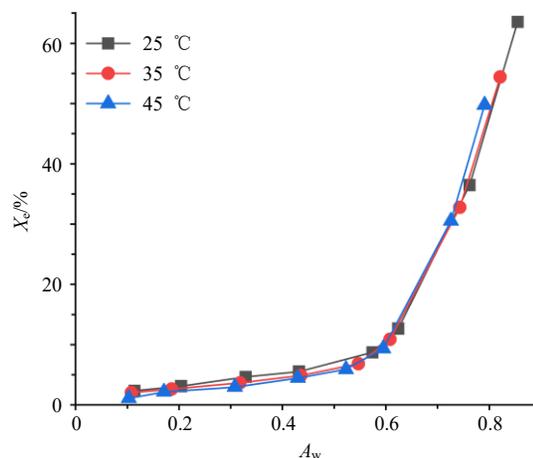


图 1 全蝎饮片在 25、35、45 °C 时的吸附等温线 (n = 3)
Fig. 1 Adsorption isotherms of *Scorpio* decoction pieces at 25, 35, 45 °C (n = 3)

X_e 增加的较为缓慢, 而当 A_w 大于 0.6 时, X_e 大幅增加。当 A_w 一定时, 全蝎饮片 X_e 随着温度的升高而降低。这是因为水分子在温度较高时可从环境中得到更多的能量, 容易摆脱结合位点, 降低水分吸附量。此外, 温度的升高引起的物理化学变化也可能让物料表面的吸附位点减少, 从而降低了物料的 X_e 。

2.3 吸附等温线的模型拟合

本研究选取了 GAB、Peleg、BET、Henderson、Smith 和 Halsey 共 6 个常用的水分吸附数学模型, 拟合全蝎饮片的吸湿数据。其表达式依次为 $X_e = m_0 C k A_w / [(1 - k A_w)(1 - k A_w + k C A_w)]$ 、 $X_e = a_1 A_w^{b_1} + a_2 A_w^{b_2}$ 、 $X_e = m_0 C A_w / \{(1 - A_w)[1 + (C - 1)A_w]\}$ 、 $X_e = [-\ln(1 - A_w)/a]^{1/b}$ 、 $X_e = a - b[\ln(1 - A_w)]$ 、 $X_e = (-a/\ln A_w)^{1/b}$, 式中, m_0 表示单分子层含水量, C 、 k 为模型能量参数, a 、 b 、 a_1 、 a_2 、 b_1 和 b_2 为模型参数。通过决定系数 (R^2)、残差平方和 (residual sum of squares, RSS) 以及 Akaike 信息量准则 (Akaike information criterion, AIC) 评价各模型拟合的优劣程度, 其计算公式如下。 R^2 越接近 1, RSS 越接近 0, AIC 值越小, 说明模型拟合效果越好。式中, X_e 和 X_p 分别为平衡含水率的实验值和预测值, \bar{X}_e 为平衡含水率实验值的平均值, N 是试验值的个数, p 为模型参数个数。

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

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

$$AIC = \ln[\sum_{i=1}^N (X_e - X_p)^2 / N] + 2p \quad (3)$$

采用 IBM SPSS Statistics 21 软件用选定的 6 个数学模型拟合吸湿数据, 结果见表 2。不难看出, Peleg 模型对实验数据的拟合效果最好, 其次为 GAB 模型, Peleg 模型参数没有具体物理意义, GAB 模型中参数的物理意义明确, 可以更好地理解全蝎饮片的水分吸附过程。因此, 选择 GAB 模型作为描述全蝎饮片等温吸附曲线的最佳模型。根据微生物的生长繁殖情况, 一般将饮片在 $A_w = 0.7$ 时的含水量称为相对安全含水量, 在 $A_w = 0.6$ 时的含水量称为绝对安全含水量。根据全蝎饮片 GAB 模型参数, 计算出 25、35、45 °C 条件下的相对安全含水量分别为 22.72%、22.35%、23.06%, 绝对安全含水量分别为 13.21%、12.27%、11.71%。

GAB 模型中的单层含水率 (m_0) 对控制和延长物料保质期具有重要意义, 它代表物料表面单分子层水分吸附位点与水分子完全结合时含水量的水平, 当低于该水平时, 物料吸附的水分参与生化反应和被微生物利用的概率最小。如表 3 所示, 在 25、35、45 °C 条件下 m_0 的值随着温度的升高而减小, 这是因为高温会减少物料表面的吸附位点, 且水分

表 2 全蝎饮片等温吸附曲线模型拟合的评价系数

Table 2 Evaluation parameters of models applied to moisture sorption isotherms of *Scorpio* decoction pieces

模型	表达式	R^2			RSS			AIC		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
GAB	$X_e = m_0 C k A_w / [(1 - k A_w)(1 - k A_w + k C A_w)]$	0.990	0.991	0.993	32.235	23.601	14.711	13.123	12.188	10.770
Peleg	$X_e = a_1 A_w^{b_1} + a_2 A_w^{b_2}$	0.998	0.998	0.999	6.621	3.926	2.453	10.375	8.807	7.396
BET	$X_e = m_0 C A_w / \{(1 - A_w)[1 + (C - 1)A_w]\}$	0.989	0.990	0.994	38.100	23.815	13.560	11.625	10.215	8.525
Smith	$X_e = a - b[\ln(1 - A_w)]$	0.882	0.856	0.836	391.006	360.852	352.867	18.610	18.370	18.302
Henderson	$X_e = [-\ln(1 - A_w)/a]^{1/b}$	0.724	0.670	0.689	918.486	826.796	671.176	21.172	20.857	20.231
Halsey	$X_e = (-a/\ln A_w)^{1/b}$	0.973	0.944	0.950	90.590	141.034	108.121	14.223	15.551	14.754

表 3 全蝎饮片的 GAB 模型参数

Table 3 GAB model parameters of *Scorpio* decoction pieces

温度/°C	m_0	C	k
25	23.692	0.237	0.951
35	20.693	0.208	0.995
45	16.587	0.204	1.054

C 为水分子与全蝎饮片表面吸附位点的结合强度, k 为多层分子相对于散装液体的校正因子。

C is binding strength between water molecules and adsorption sites on surface of *Scorpio* decoction pieces, and k is correction factor of multilayer molecules relative to bulk liquid.

子能级的跃迁也会导致其自身呈现不稳定的状态。此外, 参数 C 决定了水分子与全蝎饮片表面水分子吸附位点的结合强度。 C 值越大, 水分子与饮片表面吸附位点之间的结合越强, 全蝎饮片的 C 值随着温度的升高而下降, 这正好对应了“2.2.2”项下的解释。参数 k 则是相对于自由态水分子而言的多层吸附水分子的校正系数^[19]。

2.4 q_{st} 、 S_d 和 ΔG 的确定

q_{st} 是指在恒定温度和 A_w 时, 单位质量的材料从液体状态变为蒸汽状态所需的能量, 它反映了水

分子与固体基质吸附位点作用力的强弱。 S_d 作为衡量水分吸附过程中物料吸附位点数量变化的重要参数,在特定能级水平下,其与材料单位面积的水分吸附位点数量成正比。 q_{st} 和 S_d 可以通过将实验所得的吸附等温线数据代入 Clausius-Clapeyron 方程(4)来计算^[14]。

$$\ln A_w = -q_{st}/RT + S_d/R \quad (4)$$

T 为绝对温度, R 为气体常数 [8.314 J/(mol·K)]

ΔG 一般被用来评价吸附剂与水之间的亲和力, ΔG 为正值时说明反应是一个非自发吸热过程,而负值则说明反应是一个自发放热的过程。吸附过程 ΔG 的计算公式如下^[15]。

$$\Delta G = RT \ln A_w \quad (5)$$

全蝎饮片 q_{st} 、 S_d 与 X_c 的关系如图 2 所示。可以看出,全蝎饮片的 q_{st} 和 S_d 均随着含水量的增高而降低。当含水量较低时,全蝎饮片表面未与水分子结合的吸附位点较多,水分子能够直接与其结合,形成这类结合所需要的的相互作用力较大,因而对应的 q_{st} 和 S_d 也越大。这表明全蝎饮片在干燥中、后期,应当提升干燥温度,以提高生产效率。随着含水量的增加,全蝎饮片表面未与水分子结合的吸附位点数量显著减少,因而 S_d 也逐渐降低,当多层吸附水开始出现时,水分子与吸附位点相互间的作用力随着水分子层的增加而变弱,使得 q_{st} 逐渐减小,干燥也变得容易。当含水量为 12% 时全蝎饮片 S_d 达到最低,说明此时其表面吸附位点极少,并且此时其 q_{st} 正处于较低水平,因此,从节能和储藏稳定性的角度考虑,建议将全蝎饮片干燥终点的含水量设置为 12%。

全蝎饮片的 ΔG 为负值,说明其吸湿是一个自发的过程,不需要从环境中吸收能量。 ΔG 的绝对值随含水量的增加而降低并逐渐趋于 0,说明水分子与全蝎饮片的亲和力随着含水量的增加而减弱,这是全蝎饮片表面的吸附位点减少所导致^[20] (S_d 降低)。因此,高含水量情况下全蝎饮片的干燥效率也更高,这与根据 q_{st} 变化趋势所得出的结论一致。在一定含水量下, ΔG 的绝对值随温度的升高而降低,但不同温度下的曲线几乎重叠,这说明温度对 ΔG 的影响较弱。

2.5 LF-NMR T_2 图谱

使用 NMI20-025V-I 型低场核磁共振分析仪测定全蝎饮片 T_2 图谱。仪器配有 0.5 T 的永磁体,共振频率为 20 MHz,温度为 32 °C。首先通过自由感

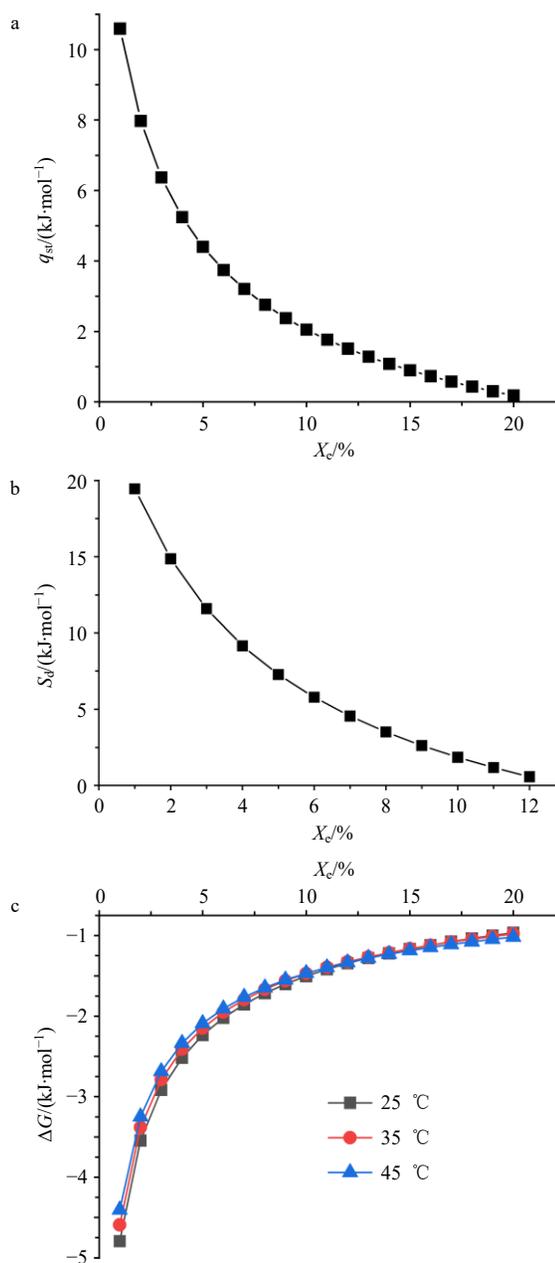


图 2 全蝎饮片 q_{st} (a)、 S_d (b)、 ΔG (c) 分别与 X_c 的关系
Fig. 2 Relationship between q_{st} (a), S_d (b), ΔG (c) and X_c of Scorpio decoction pieces

应衰减 (free induction attenuation, FID) 序列自动寻找得到磁场的中心频率 O1 及脉宽参数,再将吸湿平衡后的样品放入 LF-NMR 玻璃管引入仪器。用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 脉冲序列测定样品 T_2 图谱。CPMG 序列扫描采集核磁信号后,采用同时迭代重建技术 (simultaneous iterative reconstruction technique, SIRT) 算法,迭代 100 000 次进行反演得到全蝎饮片 T_2 谱图。

CPMG 序列主要参数为主频 (SF) 20 MHz、90° 脉宽 (P1) 6 μ s、180° 脉宽 (P2) 12.48 μ s、重复采

样等待时间 (time for waiting, TW) 1 000 ms、回波时间 (time for echo, TE) 0.15 ms、回波数 (NECH) 4 000 个、采样频率 (SW) 200 kHz、重复采样次数 (NS) 8 次。

图 3 为全蝎饮片分别在 25、35、45 °C 达到吸湿平衡时的 T_2 图谱及各质子峰峰面积变化。样品的 T_2 图谱中包含了多个峰, 说明存在多个不同自由度的质子群。根据峰顶点横向弛豫时间的大小, 依次

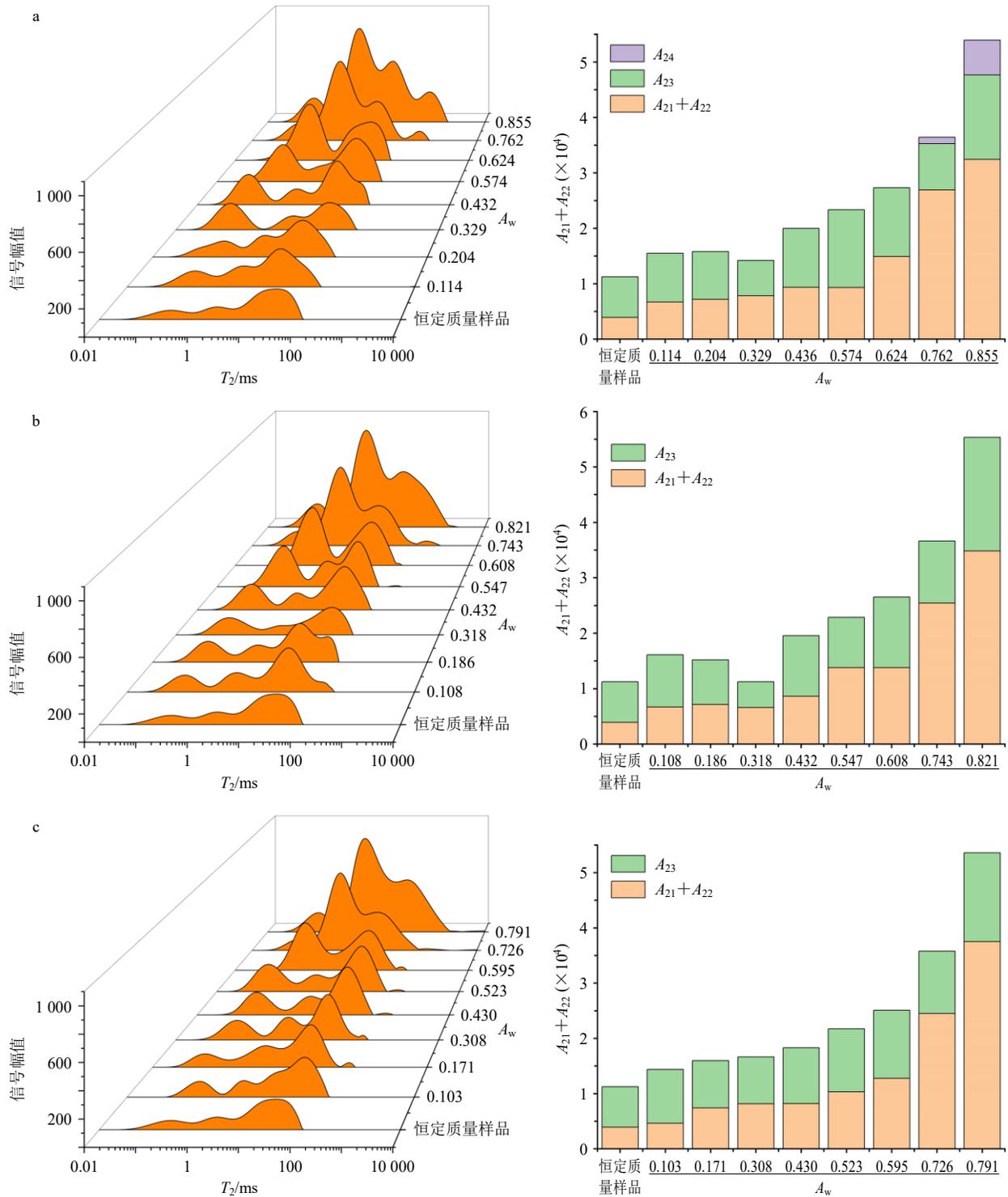


图 3 25 °C (a)、35 °C (b) 和 45 °C (c) 条件下全蝎饮片吸湿平衡 T_2 图谱与其中结合水 ($A_{21}+A_{22}$)、半结合水 (A_{23}) 和自由水 (A_{24}) 的变化 ($n=3$)

Fig. 3 T_2 distributions of moisture absorption equilibrium and changes in bound water ($A_{21}+A_{22}$), semi-bound water (A_{23}) and free water (A_{24}) of *Scorpio* decoction pieces at 25 °C (a), 35 °C (b) and 45 °C (c) ($n=3$)

将弛豫峰记为 T_{21} (0.1~1 ms)、 T_{22} (1~10 ms)、 T_{23} (10~100 ms)、 T_{24} (100~1 000 ms)，峰面积也依次记为 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{24} 。其中 T_{21} 和 T_{22} 分别代表与全蝎饮片中蛋白质等大分子紧密结合的强结合水与弱结合水； T_{23} 为半结合水，主要分布于肌原纤维蛋白网络中； T_{24} 则主要存在于纤维束之间的空隙中，流动性最强，为自由水^[21]。

但 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 和 T_{24} 中除了有水分子中质子信号，也可能存在醛类、酯类等亲脂性成分中质子信号。为验证上述猜测，将全蝎饮片粉碎后过 60 目筛，取粉末 10 g，加入石油醚 100 mL 后经索氏提取器于 60 °C 恒温水浴锅中回流 5 h。挥尽石油醚溶剂，得到全蝎饮片经石油醚提取后的粉末样品。分别取恒定质量前、恒定质量后和经石油醚提取后的全蝎饮片粉末各 1 g 进行 T_2 测定，结果见图 4。对比干燥前后样品峰信号可知，干燥过程中只有 A_{21} 明显减小，说明 T_{21} 中多为水分子中质子的信号。且全蝎饮片粉末经石油醚提取后 A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23} 大幅度降低，可以确定 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 还包含了醛类、酯类等亲脂性成分中质子信号，例如脂类、有机酸及少量游离氨基酸等^[22]，但不同 A_w 下，样品中这些质子的含量一般不发生变化，因此各弛豫峰面积的变化即为各类型水分的变化^[22]。

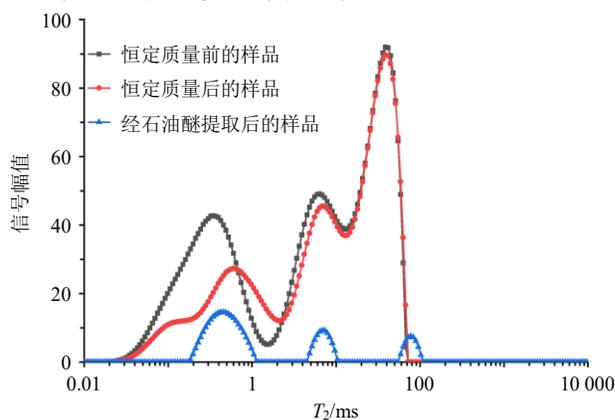


图 4 全蝎饮片恒定质量前、恒定质量后及经石油醚提取后的 T_2 图谱

Fig. 4 T_2 distributions of *Scorpio* decoction pieces before and after drying and after extraction with petroleum ether

如图 3 所示，当温度恒定时，随着 A_w 上升，样品中结合水 ($A_{21}+A_{22}$)、半结合水 (A_{23}) 和自由水 (A_{24}) 3 者的总和呈现增长趋势，说明样品的 X_e 在逐渐增加。其中，结合水 ($A_{21}+A_{22}$) 的量随着 A_w 的上升呈现出增长趋势，相较于半结合水 (A_{23}) 和自由水 (A_{24}) 在总体上变化较明显。当 $A_w < 0.6$ 时，

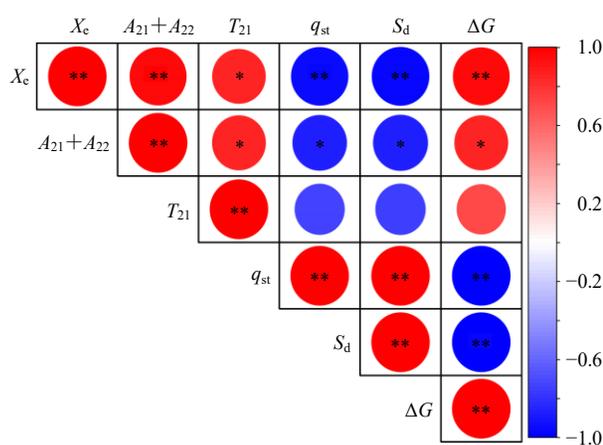
半结合水 (A_{23}) 的变化趋势并不明显，因为此时样品中水分迁移的形式主要为强结合水 (A_{21}) 向弱结合水 (A_{22}) 转化。当 $A_w > 0.6$ 时，半结合水 (A_{23}) 开始出现明显增长，且 25 °C 时还出现了自由水 (A_{24})，此时水分子逐渐摆脱肌原纤维的束缚向肌细胞外的间隙迁移。

2.6 水分结合状态与热力学性质的相关性分析

如图 5 所示，全蝎饮片的 X_e 与 $A_{21}+A_{22}$ 和 ΔG 呈显著正相关，与 T_{21} 呈正相关，与 q_{st} 和 S_d 呈显著负相关，说明随着 X_e 的上升，其中强结合水和弱结合水含量也随之上升，同时水分子的流动性也逐渐变大。 X_e 的上升意味着全蝎饮片表面吸附位点逐渐被水分子占据，使得吸附位点不断减少，水分子与全蝎饮片吸附位点间的作用力逐渐减弱，并且半自由水量增加。

$A_{21}+A_{22}$ 与 T_{21} 和 ΔG 呈正相关，与 q_{st} 和 S_d 呈显著负相关，表明随着结合水含量的逐渐上升，水分子流动性也不断变大，且全蝎饮片表面的吸附位点不断减少，多层吸附的出现也使得外层水分子与吸附位点的结合强度逐渐降低。 T_{21} 与 q_{st} 和 S_d 呈显著负相关，因为随着水分子流动性的减少水分子与吸附位点总的结合强度不断增加。

综上所述，全蝎饮片中水分子的流动性与其热力学性质有着密不可分的联系，意味着通过结合水分子流动性理论和热力学性质，可以很好的预测全蝎饮片的储藏稳定性，为中药饮片的储藏发展提供有力的理论依据。



*有相关关系 ($P < 0.05$)；**有显著相关关系 ($P < 0.01$)。

* There is a correlation ($P < 0.05$)；** There is a significant correlation ($P < 0.01$).

图 5 不同结合状态的水分含量与热力学性质的相关性
Fig. 5 Correlation of moisture content of different binding states and thermodynamic properties

3 讨论

本实验采用静态吸湿法确定了全蝎饮片在 25、35、45 °C 下的吸附等温线, 确定其为 III 型吸附等温线。全蝎饮片的 X_e 随着 A_w 的增加而增加, 随着温度的升高而降低。对比梅花等^[4-8]植物类饮片吸附等温线, 发现当温度和 A_w 相同时, 全蝎饮片的 X_e 明显高于植物类饮片, 可能与全蝎饮片富含蛋白质以及全蝎身体表面覆盖几丁质硬皮有关, 因为这些分子间存在大量的氢键, 使得其较植物类饮片更加容易与水分子结合^[23]。将 GAB 模型作为描述全蝎饮片吸附等温线的最佳模型, 以便了解其水分吸附机理。根据 GAB 模型, 计算全蝎饮片在 25、35、45 °C 条件下的相对安全含水量分别是 22.72%、22.35%、23.06%, 绝对安全含水量分别是 13.21%、12.27%、11.71%。

全蝎饮片的 q_{st} 和 S_d 均随着含水量的增加而降低, 提示在其干燥中、后期更为困难, 应逐渐适当提高干燥温度, 以提高生产效率。 q_{st} 为正, ΔG 为负, 说明全蝎饮片的吸湿过程是自发放热反应。值得注意的是, 饮片干燥终点含水量的确定并不是越小越好, 应平衡节能与储藏稳定性之间的关系, 过低的含水量会导致干燥时耗费更多的能量、饮片破损等问题, 而过高的含水量容易让饮片更快变质。

为了反映全蝎饮片中水分子流动性的变化, 运用 LF-NMR 技术测定了不同温度和 A_w 下全蝎饮片达到吸湿平衡时的 T_2 图谱。发现温度相同时, 随着 A_w 的升高, 全蝎饮片的 X_e 和水分子的流动性也呈现上升趋势。特别当 $A_w > 0.6$ 时, 全蝎饮片 X_e 和水分子的流动性均大幅度升高, 此时更有利于微生物的生长繁殖, 说明以绝对安全含水量作为干燥终点能更好的保障全蝎饮片的储藏稳定性。此外, 全蝎饮片的水分子流动性与其热力学性质也存在密切相关。提示将吸附等温线, 与 LF-NMR 技术相结合, 能够从 A_w 和分子流动性 2 个方面更好表征全蝎饮片的吸湿特点, 阐明吸湿机制, 从而为其储藏稳定性预测提供理论指导。

通过对全蝎饮片吸附等温线、 T_2 图谱和热力学性质的分析, 发现当全蝎饮片的含水量控制在 12% 时, 既近似绝对安全含水量且对应的水分子流动性较低, 这保证了全蝎饮片的储藏稳定性; q_{st} 和 S_d 也处于较低的状态, 这有利于干燥节能。因此, 建议将全蝎饮片的干燥终点控制在含水量 12% 左右。不同产地全蝎饮片水分子迁移和吸湿性是否存在差

异, 后期本课题组将进行进一步研究。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Nayab A K, Valík L, Ačai P. Sorption isotherm modelling of chilgoza pine nuts (*Pinus gerardiana*) [J]. *LWT*, 2023, 174: 114437.
- [2] Hu L N, Bi J F, Jin X, *et al.* Impact of physical changes in mushroom on variation in moisture sorption [J]. *J Food Eng*, 2023, 351: 111506.
- [3] 夏晓霞, 薛艾莲, 寇福兵, 等. 冬枣粉吸湿的色泽、热力学特性及糖物质基础分析 [J]. *食品科学*, 2022, 43(11): 29-38.
- [4] 韩童童, 饶小勇, 漆凤梅, 等. 基于水分活度和水分子流动性理论的梅花饮片安全储藏含水量分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2023, 29(13): 151-156.
- [5] 王子千, 罗晓健, 钟荣生, 等. 3 种大黄饮片的水分吸附及热力学特性分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2020, 26(21): 181-187.
- [6] 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.
- [7] 杨兆阳, 何雁, 罗晓健, 等. 苦杏仁和燻苦杏仁的吸湿特性研究 [J]. *中药材*, 2021, 44(10): 2309-2315.
- [8] 黄慧敏, 张爱玲, 龚明, 等. 甘草饮片及细粉吸湿特性和热力学性质的研究 [J]. *中药材*, 2019, 42(10): 2357-2362.
- [9] 左甜甜, 刘丽娜, 孙磊, 等. 动物药中黄曲霉毒素 B₁ 的定量风险评估探索 [J]. *药物分析杂志*, 2019, 39(7): 1267-1271.
- [10] Luo Y L, Bi Y Z, Du R, *et al.* The impact of freezing methods on the quality, moisture distribution, microstructure, and flavor profile of hand-grabbed mutton during long-term frozen storage [J]. *Food Res Int*, 2023, 173(Pt 1): 113346.
- [11] 马云, 韩振明, 张微, 等. ⁶⁰Co- γ 射线辐照灭菌对全蝎药粉品质的影响研究 [J]. *中国药物警戒*, 2023, 20(5): 519-523.
- [12] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 149.
- [13] 赵呈雷, 何晶晶, 王馨莹, 等. 全蝎-土鳖虫药对抑制 NF- κ B 信号通路减轻胶原诱导关节炎小鼠骨破坏研究 [J]. *中草药*, 2023, 54(17): 5640-5648.
- [14] Hssaini L, Ouaabou R, Charafi J, *et al.* Hygroscopic proprieties of fig (*Ficus carica* L.): Mathematical modelling of moisture sorption isotherms and isosteric heat kinetics [J]. *S Afr N J Bot*, 2022, 145: 265-274.
- [15] Collazos-Escobar G A, Gutiérrez-Guzmán N, Váquiro-Herrera H A, *et al.* Thermodynamic analysis and modeling

- of water vapor adsorption isotherms of roasted specialty coffee (*Coffea arabica* L. cv. *colombia*) [J]. *LWT*, 2022, 160: 113335.
- [16] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, *et al.* On a theory of the van der waals adsorption of gases [J]. *J Am Chem Soc*, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [17] Leonardo Betiol L F, Evangelista R R, Ribeiro Sanches M A, *et al.* Influence of temperature and chemical composition on water sorption isotherms for dry-cured ham [J]. *Lwt*, 2020, 123: 109112.
- [18] Aykın-Dinçer E, Erbaş M. Drying kinetics, adsorption isotherms and quality characteristics of vacuum-dried beef slices with different salt contents [J]. *Meat Sci*, 2018, 145: 114-120.
- [19] Duan S, Geng L K, Li G D, *et al.* Water vapour adsorption isotherms of shales: Thermodynamic properties and microstructure [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2023, 563: 113583.
- [20] Zhang Z S, Li X D, Jia H J, *et al.* Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of tiger nuts: An oil-rich tuber [J]. *LWT*, 2022, 167: 113866.
- [21] Wang X, Xie X R, Zhang T, *et al.* Effect of edible coating on the whole large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) after a 3-day storage at -18 °C: With emphasis on the correlation between water status and classical quality indices [J]. *LWT*, 2022, 163: 113514.
- [22] 费颖昌, 穆宏磊, 陈杭君, 等. 山核桃吸附-解吸等温线及平衡水分研究 [J]. 保鲜与加工, 2023, 23(12): 18-29.
- [23] 刘启顺, 褚德育, 马金晶, 等. 几丁质生物基物质制备含氮生物基化学品进展及挑战 [J]. 化工学报, 2024, 75(11): 4065-4081.

[责任编辑 郑礼胜]