

和大奎,朱文学,于斌,等.地黄浸膏超声真空干燥特性和动力学研究[J].江苏农业科学,2017,45(13):157-164.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.13.045

地黄浸膏超声真空干燥特性和动力学研究

和大奎,朱文学,于斌,黄敬

(河南科技大学食品与生物工程学院,河南洛阳 471023)

摘要:地黄浸膏具有黏性大、透气性差、对热敏感等特点,难以实现快速高品质干燥。利用自制超声真空干燥装置对地黄浸膏进行干燥,对干燥产品的形态结构和指标成分(梓醇、毛蕊花糖苷)进行分析,以期探讨干燥温度、超声功率、真空度对地黄浸膏干燥效率的影响,并进行超声真空干燥模型研究,确定不同干燥条件下地黄浸膏的有效水分扩散系数并建立数学模型。结果表明,超声真空干燥方法能明显提高地黄浸膏的干燥速率,且干燥产物疏松多孔,粉体性质优良,主要指标成分含量较高。Page 模型能准确描述地黄浸膏超声真空干燥过程。有效水分扩散系数 D 在 $(1.87 \sim 5.65) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内随着干燥温度、超声功率、真空度的升高而增大,干燥过程中水分的平均活化能为 32.729 kJ/mol 。

关键词:超声波;真空技术;干燥;地黄浸膏

中图分类号: S567.23+4.09; R282.710.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2017)13-0157-08

地黄系著名“四大怀药”之一,其药理作用广泛,对免疫、血液、内分泌、心脑血管等方面均有一定的作用。目前,已明确地黄的主要成分为苷类、糖类及氨基酸^[1-2]。地黄提取物中同样富含多糖,可作为黏稠物料的典型代表,其黏度随水分减少而逐渐增大,传热和传质阻力也随之增大。由于地黄难以干燥,目前在中药制剂中,只使用地黄浸提后的真空浓缩物,而非干燥产品,使其使用范围受到很大限制。

黏稠物料的干燥技术主要有热风、真空、冷冻、喷雾、真空带式干燥等^[3]。热风干燥简单易行,适用性强,但存在热量

消耗大、热效率较低(热能利用率大都低于40%)易造成物料结块等缺点。冷冻干燥在保持黏稠物料有效成分的稳定性方面具有较大的优势,不足之处在于设备复杂、耗能大、干燥成本高。喷雾干燥速度快、产品纯度高,可获得 $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 的粒状产品^[4-5]。对于黏稠物料,尤其是中药浸膏,喷雾干燥的最大难题是出现黏壁现象。真空带式干燥技术适合干燥易氧化、高黏度的黏稠物料,但是设备比较复杂、操作困难,对于一些流动性稍强的黏稠物料的涂布效果差。

超声波作用于物料时可以产生空化效应、机械效应等^[6-7]。空化效应产生强大冲击波,造成水分子的湍流扩散,形成微细通道,提高水分扩散速率^[8-9];在超声波机械作用下,物料内部结构反复受到压缩和拉伸,形成海绵效应,使水分的表面附着力减小,有效降低水分迁移阻力^[10];在靠近固体表面产生微射流,使水分子与固体表面分子之间的结合键断裂,活化固体表面,避免表面硬化。同时降低传热传质边界

收稿日期:2016-03-24

基金项目:国家自然科学基金(编号:31171723)。

作者简介:和大奎(1990—),男,河南焦作人,硕士,主要从事农产品加工方面的研究。E-mail:hnjzhd@163.com。

通信作者:朱文学,博士,教授,博士生导师,主要从事天然产物化学和功能性食品研究。E-mail:zxw@mail.haust.edu.cn。

[3] Miwa N, Nio N, Sonomoto K. Effect of enzymatic deamidation by protein-glutaminase on the textural and microstructural properties of set yoghurt[J]. International Dairy Journal, 2014, 36(1): 1-5.

[4] Yong Y H, Yamaguchi S, Gu Y S, et al. Effects of enzymatic deamidation by protein-glutaminase on structure and functional properties of α -zein[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(23): 7094-7100.

[5] Motoki M, Seguro K, Nio N, et al. Glutamine-specific deamidation of α S1-casein by transglutaminase[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1986, 50(12): 3025-3030.

[6] Kato A, Tanaka A, Lee Y, et al. Effects of deamidation with chymotrypsin at pH 10 on the functional properties of proteins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1987, 35(2): 285-288.

[7] Yamaguchi S, Yokoe M. A novel protein-deamidating enzyme from *Chryseobacterium proteolyticum* sp. nov., a newly isolated bacterium from soil[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(8): 3337-3343.

[8] 张艳芳,贾彩凤,何灿,等.蛋白质谷氨酰胺酶产生菌的分离筛选和鉴定[J].食品工业科技,2015,36(1):170-176.

[9] 张艳芳.产蛋白质谷氨酰胺酶菌株的筛选及酶的鉴定[D].上海:华东师范大学,2014.

[10] 戚文福,王兴为,梁军,等.苯酚次氯酸盐试剂管法测定水中氨氮[J].军队卫生,1984(4):21-26.

[11] 何秋云,杨志伟.马铃薯中 γ -氨基丁酸快速测定方法的研究[J].食品科技,2010(10):262-266.

[12] 康立.蛋白质谷氨酰胺酶的发酵纯化及其应用的初步研究[D].上海:华东师范大学,2014.

[13] 郭玮婷,张慧,查东风,等.产耐高温谷氨酰胺转氨酶菌株的快速筛选方法[J].中国生物工程杂志,2015,35(8):83-89.

[14] Salazar O, Sun L. Evaluating a screen and analysis of mutant libraries[J]. Directed Enzyme Evolution: Screening and Selection Methods, 2003: 85-97.

[15] 李向红,周小玲,刘永乐,等.蛋白质谷氨酰胺酶对米谷蛋白功能性质的影响[J].食品科学,2010,31(17):192-196.

层厚度,提高水分蒸发速率^[11-12]。真空技术可提供低温低压的干燥环境,采用真空技术协同超声技术对膏体进行干燥,有望解决低温低压状态下膏体物料的质热传递缓慢的难题^[13],实现黏稠性、热敏性、氧敏性物料的高品质干燥,但膏状物料的真空-超声联合干燥技术的理论与应用,目前未见相关报道。

本试验拟利用自制的超声真空干燥设备研究地黄浸膏的真空干燥过程,并用扫描电子显微镜和高效液相色谱分析法(high performance liquid chromatography,简称 HPLC)分别检测干燥产物的微观结构和有效成分(梓醇、毛蕊花糖苷)含量以评价干燥效果。通过考察超声真空干燥温度、超声功率和真空度对地黄浸膏干燥过程的影响,对试验数据进行拟合,比较、筛选常见薄层干燥模型,建立地黄浸膏薄层干燥动力学模型,求出不同干燥条件下的有效水分扩散系数 D 和活化能(activation energy,简称 E_a),以期较准确地预测地黄浸膏干燥过程中水分变化规律,验证超声真空干燥提高地黄浸膏干燥效率的可行性,为地黄干燥加工提供指导。

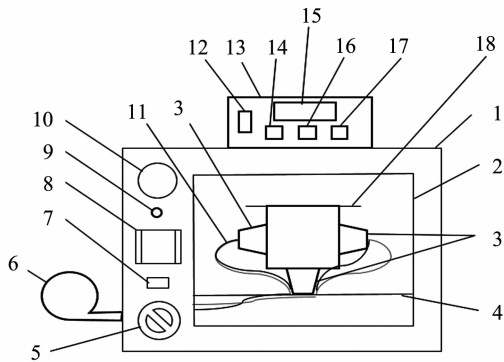
1 材料与方法

1.1 试验仪器与设备

超声真空干燥试验装置,由上海精宏设备有限公司生产的 DZF - 6050 型真空干燥箱和深圳市科美达超声波设备有限公司的 KMD I 型超声波发生装置改装而成,结构如图 1 所示。装置主要由超声波、真空控制部分组成。箱内的不锈钢物料槽尺寸为 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$,底部和 2 个侧面各装有 1 个超声波振子,超声功率、频率、时间由箱体外的超声波发生器控制;真空干燥箱干燥室尺寸为 $415\text{ mm} \times 370\text{ mm} \times 345\text{ mm}$,加热功率可调节,装有智能控温仪,具有设定、测定温度双数字显示和比例 - 积分 - 微分控制 (proportion - integral - differential coefficient,简称 PID) 自整定功能,可根据试验要求设定、测量箱内温度;真空泵为 2XZ - 4 型旋片式;干燥室压力由真空阀、放气阀控制;物料温度由温度传感器测量。FA1004 型电子天平 (上海上平仪器公司)、高效液相色谱仪 (安捷伦 1260 型,美国安捷伦公司)、101 型电热鼓风干燥箱 (北京科伟永兴仪器有限公司)、JSM - 5610LV 扫描电子显微镜 [日本电子株式会社 (JEOL)]。

1.2 材料与试剂

1.2.1 地黄浸膏的制备 从冰箱中取出提前已备好的鲜地黄(购于河南省焦作市温县董凌智生地种植中心),放入水中清洗至表面无泥沙污垢,拿出并切细片,切好的地黄片选取适量放入组织粉碎机(DS-200 北京恒奥德仪器仪表有限公司)内,倒入适量的蒸馏水至刚好浸没地黄切片,开启开关至切片完全被打碎,用纱布过滤,滤液倒入锥形瓶中并用保鲜膜密封备用。滤渣回收后用蒸馏水浸泡 24 h,浸泡期间经常晃动广口瓶以使地黄与试剂充分接触,然后过滤合并滤液。将锥形瓶中物料倒入烧瓶中,注意每次只能倒入不超过烧瓶 1/3 处,进行旋蒸(旋转蒸发仪由 SHB-Ⅲ 郑州长城科工贸有限公司提供),水浴温度为 60 ℃,当烧瓶瓶壁开始出现固体物质挂壁,且冷凝器不再有液体滴下时,停止蒸馏,关闭旋转蒸发仪,倒出烧瓶内物料,然后放入真空干燥箱干燥至干基含水量 2.0 g/g 左右,贴上标签,放入冰箱待用,由此制得地黄浸膏。



1—箱体；2—内胆；3—超声波换能器；4—支架；
5—真空阀；6—真空泵；7—真空干燥箱电源开关；
8—温度设定和显示面板；9—放气阀；10—真空表；
11—导线；12—超声波发生器电源开关；13—超声波
发生器；14—功率调节按钮；15—显示器；16—时间
设定按钮；17—扫频开关；18—多孔滤网

图1 超声真空干燥试验装置

1.2.2 试剂 梓醇标准品(98%) 20 mg, 购自上海源叶生物科技有限公司; 毛蕊花糖苷标准品 15~20 mg, 由中国药品生物制品检定所提供; 乙腈(色谱纯), 由美国 Merck 公司提供; 甲醇(分析纯), 购自天津市永大化学试剂有限公司; 磷酸(分析纯), 由广东化学试剂厂提供; 纯水。

1.3 试验方案

将制好的地黄浸膏倒入超声干燥容器中,并置于真空干燥箱内。分别设定真空度为 -0.1 、 -0.09 、 -0.08 MPa,干燥温度为 35 、 45 、 55 、 65 $^{\circ}\text{C}$,超声波功率密度为 0 、 0.5 、 1.0 、 2.0 W/cm^2 (表1),超声波频率为 28 kHz。干燥过程中,每 30 min 将超声干燥容器取出称质量,记录数据后迅速放回继续干燥,直至连续 2 次称得的质量差值小于 1% 时,干燥结束。

表 1 真空超声干燥方案

试验序号	干燥温度 (℃)	超声功率密度 (W/cm ²)	真空度 (MPa)
1	35	2.0	-0.10
2	45	2.0	-0.10
3	55	0	-0.10
4	65	2.0	-0.10
5	55	0.5	-0.10
6	55	1.0	-0.10
7	55	2.0	-0.10
8	55	2.0	-0.09
9	55	2.0	-0.08

1.4 试验指标计算

1.4.1 干基含水量及干燥速率的测定 超声真空干燥过程中物料的干基含水量($M, \text{g/g}$)采用下式计算:

$$M = \frac{m - m_d}{m_d} \circ \quad (1)$$

式中: m 为干燥过程中不同时间下物料的质量, g ; m_d 为绝干物料的质量, g 。

干燥过程中的干燥速率(drying rate, 简称 DR)利用式

(2) 计算:

$$DR = \frac{M_t - M_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad (2)$$

式中: M_t 、 $M_{t+\Delta t}$ 分别表示时刻 t 、 $t + \Delta t$ 对应的物料干基含水量, g/g; Δt 为时间间隔, h。

1.4.2 水分比 (moisture ratio, 简称 MR) 根据水分比定义, 得

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

式中: M_t 表示 t 时刻物料干基含水量, g/g; M_e 表示物料干燥平衡时干基含水量, g/g; M_0 表示物料初始干基含水量, g/g。

1.4.3 有效水分扩散系数 Fick 第二定律被广泛应用于描述水分扩散过程, 当具有相同初始含水量的样品进行较长时间的干燥试验时, Fick 扩散方程可以简化成下式:

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (4)$$

式中: L 表示物料层厚度, m; D 为有效水分扩散系数; t 为干燥时间, h。

对式(4)两边取对数得

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

以水分比的对数 $\ln MR$ 对干燥时间 t 作图可得 1 条直线, 从直线的斜率可求得有效水分扩散系数 D ^[14]。

1.4.4 活化能 E_a 有效水分扩散系数 D 与温度 T 的相关性遵循 Arrhenius 关系, 即

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

式中: D_0 表示 Arrhenius 方程的指数前因子, m^2/s ; E_a 表示活化能, kJ/mol; R 表示气体常数, kJ/(mol · K); T 表示绝对温度, K。

对式(6)两端取对数得

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

对 $\ln D$ 与 $1/T$ 进行线性拟合, 由拟合直线的斜率 $-E_a/R$ 计算出活化能^[15]。

梓醇和毛蕊花糖苷的提取与检测采用文献[16]的方法。

1.5 数据处理

应用 Origin 8.5 软件对地黄浸膏不同干燥条件下的干燥曲线进行非线性拟合, 采用 DPS 7.05 软件进行模型待定参数的多元线性逐步回归。

2 结果与分析

2.1 地黄浸膏干燥形态

地黄浸膏在 55 °C 下分别进行热风干燥、超声真空(超声功率密度 2 W/cm²、真空度 -0.01 MPa 条件, 下同)干燥后的表观形态如图 2-a、图 2-b 所示。从图 2-a、图 2-b 可以看出, 地黄浸膏经热风干燥后表面较平整, 干后裂纹和孔洞较少, 质地密实, 表面硬化和“结皮”现象较为严重, 较难从容器中分离出来; 作为对比, 超声真空干燥后孔隙和裂纹比较密集, 表面粗糙, 质地疏松, 没有产生表面硬化或“结皮”现象, 内部水分蒸发不受阻碍, 而且间接增大了水分蒸发面积, 减少

了浸膏内部水分向表面迁移的阻力。

图 2-c、图 2-d 分别为地黄浸膏在 55 °C 热风干燥、超声真空干燥后的扫描电子显微镜图像。可以看出, 地黄浸膏经热风干燥后表面较平整, 仅有少许裂纹, 质地密实, 不利于干燥后期传热传质; 超声真空干燥后孔隙和裂纹比较多, 表面粗糙, 质地疏松, 利于干燥后期内部水分的扩散, 易于粉碎和后续加工。所以超声联合真空干燥使地黄浸膏在干燥过程中的形态和水分扩散方式都发生了很大的变化^[17], 前期试验表明, 相同温度和物料量情况下, 超声真空干燥比普通热风干燥完成时间平均缩短 35% ~ 45%。

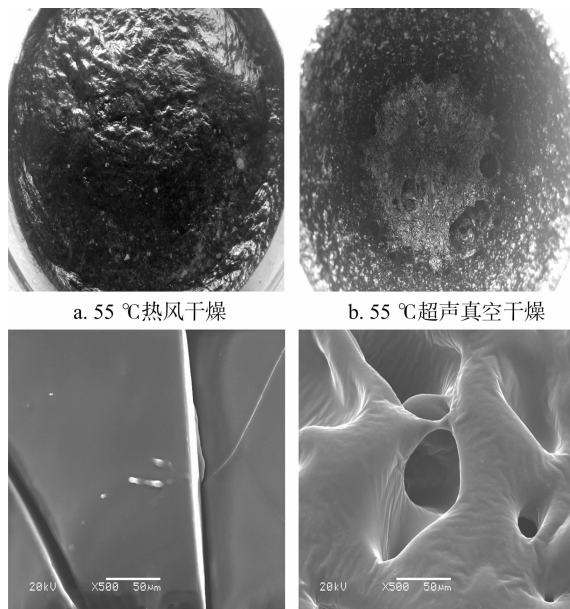


图 2 地黄浸膏干燥后形态

2.2 干燥产品指标成分分析

梓醇是生地黄质量控制的指标性成分之一^[18], 是生地黄中多种环烯醚萜苷类有效成分中含量最高的 1 种。从图 3 可以看出, 梓醇的含量随着温度的升高而逐渐降低, 但由于相同温度下超声真空干燥速率明显大于热风干燥, 使前者干燥产品中梓醇含量高于后者, 也说明超声波作用并没有对梓醇造成明显的破坏, 试验得到超声真空干燥产品中的梓醇含量平均比热风干燥的高 11.8%。

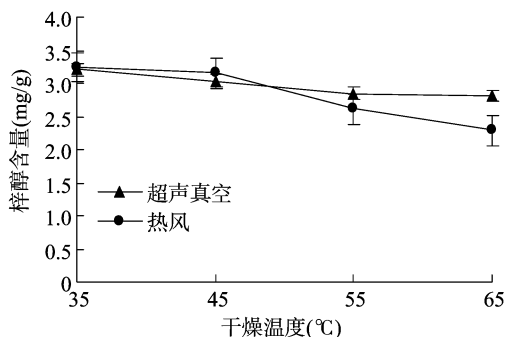


图 3 干燥产品中梓醇含量对比情况

毛蕊花糖苷是一种较稳定的化学成分, 可作为地黄类药材特别是熟地黄质量控制的指标性成分^[2,16]。由图 4 可知,

干燥产品中毛蕊花糖苷含量随温度变化较梓醇小,特别在超声真空干燥过程中受温度影响很小,超声真空干燥过程中形成的微细孔道提高了水分蒸发速率,而水分蒸发吸热会带走部分热量,加上超声的扰动作用,避免了干燥过程中物料局部过热的问题,从而有效地保护了浸膏中的有效成分。超声真空干燥后的产品毛蕊花糖苷含量为 0.487 5 mg/g,高于热风干燥后的毛蕊花糖苷含量(0.457 5 mg/g)。

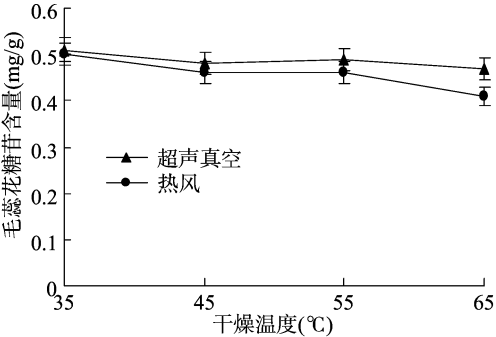
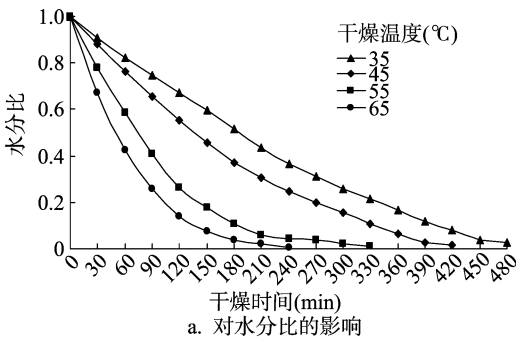


图4 干燥产品中毛蕊花糖苷含量对比情况

2.3 地黄浸膏超声真空干燥特性

2.3.1 干燥温度对干燥特性的影响 从图 5 可以看出,在干



燥温度较高条件下(55、65 ℃),干燥前期的水分比下降快,干燥速率高,而到了后期的水分比下降缓慢,干燥速率低。这是因为干燥温度较高时,物料表面水分蒸发速度快,干燥为内部扩散控制。前期地黄浸膏含水量较高且具有较多的自由水,内部水分向表面扩散快。随着干燥的继续进行,地黄浸膏含水量逐渐降低,自由水大幅减少;同时,由于物料中的结合水较难析出,干燥过程变得缓慢。干燥温度较低时(35、45 ℃),干燥速率变化较为平缓,主要是由于在较低温度时,物料表面水分未达到 1 000 Pa 压力下的沸点,干燥过程为表面汽化控制,到干燥后期,干燥速率随着地黄浸膏含水量的下降逐渐降低。

不同温度条件下,干燥温度越高、水分比下降速率就越大,干燥所需时间就越短,65 ℃ 条件下的干燥时间仅相当于 35 ℃ 下的 50%、45 ℃ 下的 57%。通常温度是决定干燥速度的主要因素,温度越高,干燥过程中所能达到的最高干燥速率越大,在干燥温度 35、45、55、65 ℃ 时,初始干燥速率分别为 0.36、0.48、0.88、1.32 g/h,虽然总体上干燥速率随干燥温度的升高而增大,但温度过高会带来的表面结壳效应更加明显。表面结壳导致浸膏内部水分扩散速率下降,使干燥速率减小,且会使地黄浸膏中的热敏成分分解变化,所以干燥温度应控制在 50 ~ 70 ℃ 之间。

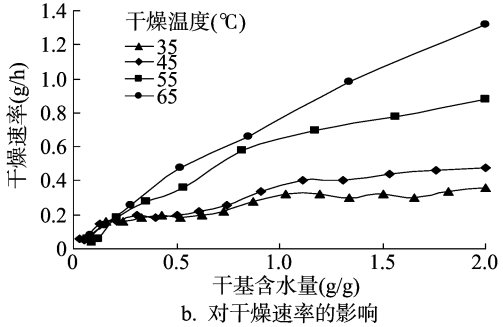


图5 干燥温度对干燥特性的影响

2.3.2 超声功率对干燥特性的影响 由图 6 可知,提高超声功率有利于缩短干燥时间、提高干燥速率。当超声功率密度分别为 0.5、1.0、2.0 W/cm² 时,干燥时间比没有超声强化时的分别缩短 18.2%、27.3%、27.3%。根据干燥速率曲线,可知在超声波强化作用下,干燥速率随着超声功率的增加而上升,尤其在干燥过程的前期更加明显,而在干燥的后期阶段,干燥速率的差异明显减小。由于干燥开始至物料干基含水量降至 1.0 g/g,超声功率密度为 0.5、1.0、2.0 W/cm² 时对应

的平均干燥速率分别为 0.96、1.09、1.18 g/h,与不经过超声强化干燥的 0.79 g/h 相比,分别增加 21.5%、38.0%、49.4%;而物料干基含水量从 1.0 g/g 至干燥结束,超声功率密度为 0.5、1.0、2.0 W/cm² 时对应的平均干燥速率分别为 0.22、0.24、0.25 g/h,与不经超声强化干燥的 0.2 g/h 相比,分别增加 10%、20%、25%;可见在干燥过程中,随着物料含水量的不断降低,超声波的强化效应明显下降,这可能是由于随着干燥过程的进行及物料水分含量的降低,物料与超声干

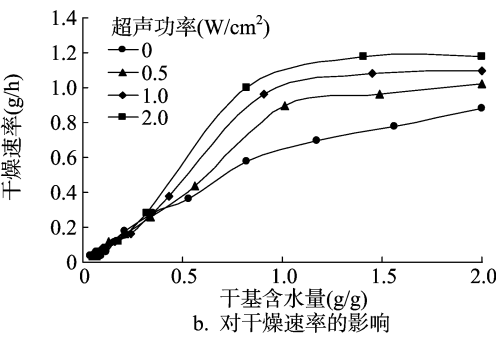
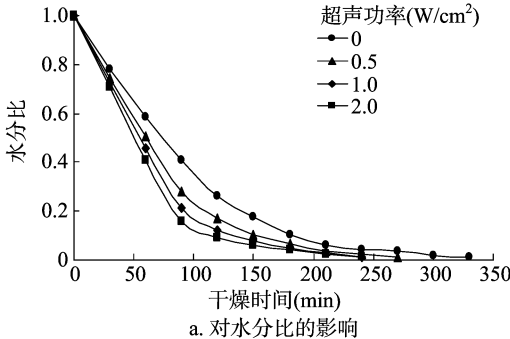


图6 超声功率对浸膏干燥特性的影响

干燥容器的接触面由于水分的不断迁移产生了海绵状多孔结构,声阻抗不断降低,导致超声波由换能器到物料的传播越来越困难,从而导致超声波对干燥速率的影响变小。

2.3.3 真空度对干燥特性的影响 由图 7 可以看出,在 55 ℃ 干燥温度条件下,较高真空度(0.10、0.09 MPa)时,地黄浸膏水分比下降快,干燥速率高;真空度较低时,水分比下降缓慢,干燥速率低。因为同一干燥温度下,真空度越高,物料表面水分蒸气压差越大,蒸发速度越快。在 55 ℃ 条件下,当真空度大于 0.09 MPa 时,物料中的水分温度已达到沸点,干燥速率比 0.08 MPa 时明显加大。但到了干燥后期,真空度

的影响逐渐减弱,主要是由于随着自由水的不断蒸发,结合水的比例逐渐增大,而气压对结合水移动和蒸发影响有限,所以干燥后期干燥速率趋于一致。

由图 7-a 可以看出,真空度 0.10、0.09 MPa 时,干燥时间比 0.08 MPa 时的 420 min 分别减少 14.3%、21.4%。在真空度 -0.10、-0.09、-0.08 MPa 时,初始干燥速率分别为 0.88、0.74、0.54 g/h,平均干燥速率分别为 0.33、0.31、0.28 g/h(图 7-b)。与 -0.08 MPa 时相比,-0.10、-0.09 MPa 时的初始干燥速率和平均干燥速率分别增加 63%、37%,18%、11%。真空度和温度的影响效果有相似之处。

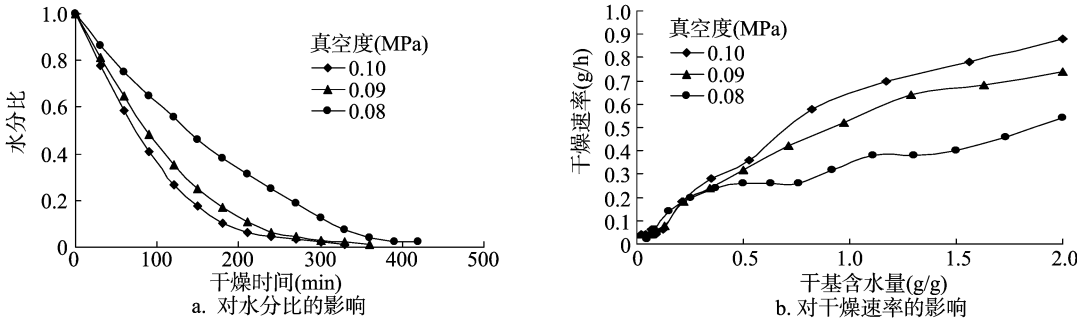


图7 真空度对浸膏干燥特性的影响

2.4 干燥模型选择

薄层干燥模型有很多种,表 2 为 7 个有代表性的薄层干燥模型,利用数据处理软件 Origin 8.5 将试验值与模型进行非线性拟合,用决定系数(R^2)、卡方(χ^2)及均方根误差(root mean square error,简称 RMSE)来评价数学模型的预测值与试验值的拟合程度,最后选取最符合该试验值的干燥模型,拟合的结果见表 3。

由表 3 可以看出,所有模型拟合的 R^2 均值都大于 0.96,

χ^2 、RMSE 均值分别小于 0.007 73、0.065 53,说明地黄浸膏的超声真空干燥过程比较符合薄层干燥的经验和半经验方程,其中 Page 方程 R^2 在 0.992 89 ~ 0.999 56 之间,均值为 0.997 15,为 7 个模型中最大值, χ^2 、RMSE 分别小于 0.000 74、0.025 30,均值分别为 0.000 312、0.014 73,均为 7 个模型中的最小值,且形式简单、参数较少,所以 Page 模型可以较好地描述地黄浸膏超声真空干燥过程。

表 2 薄层干燥模型

模型序号	模型名称	模型方程	参考文献
1	Page	$MR = \exp(-kt^n)$	[19]
2	Midilli	$MR = a \exp(-kt^n) + bt$	[20]
3	Logarithmic	$MR = a \exp(-kt) + c$	[21]
4	Two-term Model	$MR = a \exp(-k_1t) + b \exp(-k_2t)$	[22]
5	Wang and Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	[19]
6	Approximation of Diffusion	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	[23]
7	Henderson and Pabis	$MR = a \exp(-kt)$	[24]

表 3 薄层干燥模型的拟合结果

模型	试验序号	模型常数	R^2	χ^2	RMSE
Page	1	$k = 0.000\ 496; n = 1.395\ 03$	0.994 42	0.000 559	0.022 22
	2	$k = 0.001\ 32; n = 1.277\ 89$	0.996 21	0.000 387	0.018 33
	3	$k = 0.003\ 23; n = 1.255\ 29$	0.999 43	0.000 064	0.007 28
	4	$k = 0.007\ 42; n = 1.163$	0.999 56	0.000 052	0.006 37
	5	$k = 0.003\ 80; n = 1.279\ 02$	0.998 87	0.000 134	0.010 34
	6	$k = 0.003\ 52; n = 1.330\ 88$	0.997 37	0.000 329	0.015 99
	7	$k = 0.003\ 08; n = 1.393\ 91$	0.996 22	0.000 476	0.019 24
	8	$k = 0.002\ 43; n = 1.269\ 71$	0.999 40	0.000 066	0.007 50
	9	$k = 0.001\ 24; n = 1.294\ 54$	0.992 89	0.000 738	0.025 30
平均			0.997 15	0.000 312	0.014 73

续表 3

模型	试验序号	模型常数	R^2	χ^2	RMSE
Midilli	1	$a = 1.065\ 7; b = 0; k = 0.003\ 88; n = 1.026\ 28$	0.967 37	0.003 27	0.050 00
	2	$a = 1.053\ 26; b = 0; k = 0.005\ 6; n = 1.008\ 32$	0.978 60	0.002 19	0.040 00
	3	$a = 0.995\ 45; b = 0.000\ 008\ 1; k = 0.003\ 03; n = 1.268\ 8$	0.999 32	0.000 08	0.007 08
	4	$a = 1.061\ 47; b = 0; k = 0.060\ 04; n = 0.705\ 38$	0.935 11	0.007 73	0.065 53
	5	$a = 0.999\ 5; b = 0.000\ 055\ 7; k = 0.003\ 29; n = 1.316\ 4$	0.998 99	0.000 12	0.008 47
	6	$a = 0.999\ 53; b = 0.000\ 102; k = 0.002\ 76; n = 1.396\ 01$	0.997 86	0.000 27	0.012 20
	7	$a = 0.999\ 02; b = 0.000\ 116\ 2; k = 0.002\ 33; n = 1.469\ 2$	0.997 24	0.000 35	0.013 90
	8	$a = 1.050\ 11; b = 0; k = 0.008\ 77; n = 1.016\ 89$	0.987 35	0.001 39	0.031 07
	9	$a = 1.046\ 84; b = 0; k = 0.005\ 37; n = 1.018\ 03$	0.972 77	0.002 83	0.045 56
	平均		0.981 62	0.002 02	0.030 42
Logarithmic	1	$a = 1.546\ 94; k = 0.002\ 2; c = -0.533\ 45$	0.998 74	0.000 13	0.010 20
	2	$a = 1.260\ 12; c = -0.246\ 62; k = 0.003\ 86$	0.999 16	0.000 09	0.008 29
	3	$a = 1.083\ 88; c = -0.055\ 51; k = 0.009\ 72$	0.993 99	0.000 67	0.022 40
	4	$a = 1.056\ 53; c = -0.047\ 02; k = 0.013\ 7$	0.998 44	0.000 19	0.011 16
	5	$a = 1.075\ 95; c = -0.046\ 43; k = 0.012\ 25$	0.991 16	0.001 05	0.027 10
	6	$a = 1.075\ 9; c = -0.044\ 91; k = 0.013\ 82$	0.986 21	0.001 72	0.033 90
	7	$a = 1.066\ 66; c = -0.033\ 34; k = 0.015\ 65$	0.981 37	0.002 35	0.039 55
	8	$a = 1.111\ 01; c = -0.082\ 69; k = 0.007\ 79$	0.995 31	0.000 52	0.019 92
	9	$a = 1.292\ 84; c = -0.287\ 38; k = 0.003\ 68$	0.998 10	0.000 20	0.012 57
	平均		0.993 61	0.000 77	0.020 56
Two - term Model	1	$a = 0.538\ 38; k_1 = 0.004\ 7; b = 0.538\ 37; k_2 = 0.004\ 7$	0.965 59	0.003 45	0.051 36
	2	$a = 0.529\ 69; k_1 = 0.006; b = 0.529\ 69; k_2 = 0.006\ 09$	0.979 07	0.002 14	0.039 62
	3	$a = 0.522\ 02; k_1 = 0.011\ 21; b = 0.522\ 18; k_2 = 0.011\ 21$	0.987 40	0.001 40	0.030 55
	4	$a = 0.510\ 38; k_1 = 0.015\ 5; b = 0.510\ 38; k_2 = 0.015\ 5$	0.993 18	0.000 81	0.021 24
	5	$a = 0.520\ 58; k_1 = 0.013\ 8; b = 0.520\ 48; k_2 = 0.013\ 8$	0.985 06	0.001 77	0.032 60
	6	$a = 0.520\ 43; k_1 = 0.015\ 48; b = 0.520\ 43; k_2 = 0.015\ 48$	0.978 88	0.002 64	0.038 28
	7	$a = 0.520\ 3; k_1 = 0.017\ 07; b = 0.520\ 09; k_2 = 0.017\ 07$	0.974 37	0.003 23	0.042 35
	8	$a = 0.525\ 68; k_1 = 0.009\ 52; b = 0.525\ 67; k_2 = 0.009\ 52$	0.985 51	0.001 60	0.033 24
	9	$a = 0.528\ 06; k_1 = 0.006\ 18; b = 0.528\ 1; k_2 = 0.006\ 18$	0.972 33	0.002 88	0.045 92
	平均		0.980 15	0.002 21	0.037 24
Wang and Singh	1	$a = -0.003\ 12; b = 0.000\ 002\ 217\ 3$	0.999 30	0.000 070 45	0.007 90
	2	$a = -0.004\ 23; b = 0.000\ 004\ 521\ 3$	0.999 15	0.000 086 77	0.008 68
	3	$a = -0.007\ 55; b = 0.000\ 142\ 3$	0.993 20	0.000 755 6	0.025 10
	4	$a = -0.010\ 42; b = 0.000\ 026\ 92$	0.988 36	0.001 39	0.032 83
	5	$a = -0.009\ 3; b = 0.000\ 021\ 57$	0.989 76	0.001 21	0.031 18
	6	$a = -0.010\ 48; b = 0.000\ 027\ 35$	0.987 17	0.001 6	0.035 31
	7	$a = -0.011\ 15; b = 0.000\ 030\ 38$	0.979 03	0.002 64	0.045 33
	8	$a = -0.006\ 51; b = 0.000\ 010\ 695\ 4$	0.997 55	0.000 269 9	0.015 11
	9	$a = -0.004\ 26; b = 0.000\ 004\ 534\ 8$	0.999 28	0.000 075 16	0.008 07
	平均		0.992 53	0.000 900	0.023 278
Approximation of Diffusion	1	$a = 1.899\ 35; k = 0.006\ 54$	0.991 63	0.000 839 0	0.027 21
	2	$a = 1.818\ 26; k = 0.008\ 17$	0.995 29	0.000 481 9	0.020 43
	3	$a = 1.810\ 51; k = 0.015\ 07$	0.999 29	0.000 078 66	0.008 10
	4	$a = 1.682\ 52; k = 0.019\ 83$	0.999 51	0.000 058 73	0.006 76
	5	$a = 1.854\ 94; k = 0.019\ 1$	0.999 18	0.000 097 14	0.008 82
	6	$a = 1.916\ 37; k = 0.022\ 16$	0.998 06	0.000 242 3	0.013 74
	7	$a = 1.978\ 56; k = 0.025\ 19$	0.997 01	0.000 376 2	0.017 09
	8	$a = 1.820\ 51; k = 0.012\ 78$	0.998 95	0.000 115 3	0.009 88
	9	$a = 1.819\ 6; k = 0.008\ 3$	0.991 34	0.000 900 06	0.027 93
	平均		0.996 69	0.000 354	0.015 55
H and P	1	$a = 1.076\ 81; k = 0.004\ 7$	0.970 18	0.002 99	0.051 36
	2	$a = 1.059\ 4; k = 0.006\ 09$	0.982 29	0.001 81	0.039 62
	3	$a = 1.044\ 21; k = 0.011\ 21$	0.989 92	0.001 12	0.030 55
	4	$a = 1.020\ 75; k = 0.015\ 5$	0.995 13	0.000 58	0.021 24
	5	$a = 1.041\ 08; k = 0.013\ 8$	0.988 80	0.001 33	0.032 60

续表 3

模型	试验序号	模型常数	R^2	χ^2	RMSE
	6	$a = 1.040\ 88; k = 0.015\ 48$	0.984\ 91	0.001\ 88	0.038\ 28
	7	$a = 1.040\ 42; k = 0.017\ 07$	0.981\ 69	0.002\ 31	0.042\ 35
	8	$a = 1.051\ 37; k = 0.009\ 52$	0.988\ 15	0.001\ 31	0.033\ 24
	9	$a = 1.056\ 2; k = 0.006\ 18$	0.976\ 59	0.002\ 43	0.045\ 92
	平均		0.984\ 18	0.001\ 75	0.037\ 24

由表 3 可知,模型参数 k 和 n 的值均随试验条件的改变而变化,即在不同的干燥温度 (T)、功率密度 (W_d) 及真空度 (P_v) 条件下,它们的值也随之发生变化,因此,干燥常数 k 、 n 是 T 、 W_d 及 P_v 的函数。根据试验数据,用 DPS 7.05 软件对 k 、 n 进行回归分析,得到参数的估计值(表 4)与回归方程的显著性分析结果(表 5)。

表 4 Page 方程回归参数估计

变量	k	n
常量	-0.023 5	1.914 4
T	0.000 2	-0.007 1
W_d	-0.000 6	0.080 4
P_v	0.152 8	-2.839 5

表 5 方差分析结果

参数	R^2	df	F 值	$F_{0.01}$
k	0.954 22	(3,5)	16.658	12.06
n	0.979 29	(3,5)	38.991	12.06

由参数估计量可以获得 k 、 n 与 T 、 W_d 、 P_v 的关系模型:
 $k = -0.023\ 5 + 0.000\ 2\ T - 0.000\ 6\ W_d + 0.152\ 8\ P_v$;
(11)

$n = 1.914\ 4 - 0.007\ 1\ T + 0.080\ 4\ W_d - 2.839\ 5\ P_v$ 。(12)

由表 5 可知,Page 模型参数 k 和 n 均有 $F > F_{0.01}$,说明方程回归效果显著。为了验证模型的精确性,将温度 50 ℃、超声功率密度 1 W/cm²、真空度 0.09 MPa 条件下的试验数据与

模拟值进行比较,结果如图 8 所示。可以看出,在整个干燥过程中,Page 模型预测值与试验值拟合较好,任意时刻的预测值与试验值相对偏差(相对偏差 = |试验值 - 预测值|/试验值)均小于 5.6%,说明 Page 模型能较准确地描述地黄浸膏在薄层干燥过程中的水分变化规律。

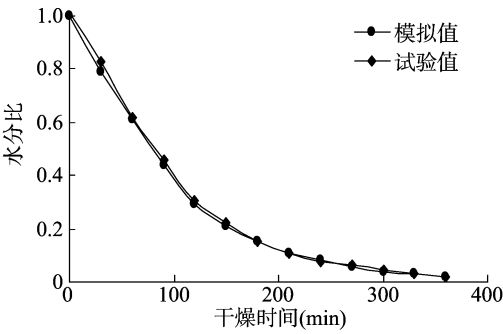


图8 Page 模型的验证结果

2.5 有效水分扩散系数和活化能

有效水分扩散系数对深入分析物料内部水分扩散过程及优化干燥工艺具有重要意义,主要包括液相扩散、水蒸气扩散以及其他可能的质量传递现象,与物料成分、结构、温度和含水量等因素有关^[25]。

将 9 组试验数据转换为 $\ln MR = at + b$ 形式并作图,然后进行线性拟合,根据拟合方程的斜率,结合式(5),计算出有效水分扩散系数 D (表 6)。

表 6 不同干燥条件下地黄浸膏的有效水分扩散系数

试验号	线性拟合方程	R^2	速率常数 K (s ⁻¹)	有效水分扩散系数 D ($\times 10^{-8}$ m ² /s)
1	$\ln MR = -0.000\ 115t + 0.405\ 6$	0.911\ 5	0.000\ 115	1.866\ 20
2	$\ln MR = -0.000\ 15t + 0.424\ 8$	0.913\ 6	0.000\ 150	2.434\ 18
3	$\ln MR = -0.000\ 232t + 0.229\ 9$	0.991\ 6	0.000\ 232	3.759\ 45
4	$\ln MR = -0.000\ 348t + 0.336\ 6$	0.971\ 3	0.000\ 348	5.652\ 70
5	$\ln MR = -0.000\ 268t + 0.150\ 4$	0.997\ 0	0.000\ 268	4.354\ 47
6	$\ln MR = 0.000\ 293t + 0.117\ 9$	0.995\ 2	0.000\ 293	4.760\ 17
7	$\ln MR = -0.000\ 3t + 0.007\ 6$	0.987\ 9	0.000\ 300	4.868\ 35
8	$\ln MR = -0.000\ 213t + 0.329\ 5$	0.985\ 9	0.000\ 213	3.461\ 94
9	$\ln MR = -0.000\ 157t + 0.438\ 7$	0.937\ 0	0.000\ 157	2.542\ 36

将 D 与 T 、 W_d 、 P_v 用 DPS 软件进行多元线性回归分析,得到 D 的回归方程:

$10^{-8} D = 10.557 + 0.128\ 61 + 0.432\ 45 W_d + 75.987 P_v$
($r = 0.979\ 8$)。(13)

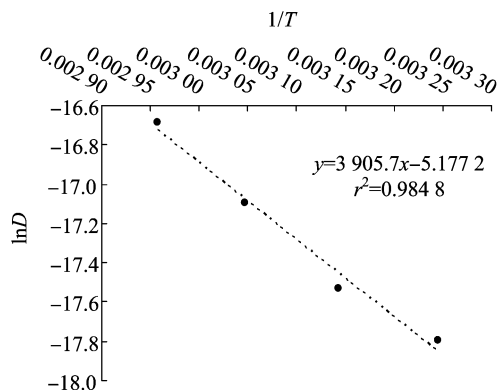
由回归方程可知,方程的相关系数较高,可用于有效水分扩散系数的简化计算。试验计算得到的地黄浸膏有效水分扩散系数在 $(1.87 \sim 5.65) \times 10^{-8}$ m²/s 之间变化,这个结果与张绪坤等报道的污泥薄层干燥过程中测得的有效扩散系数

$(1.19 \sim 4.08) \times 10^{-8}$ m²/s^[26]十分相近。

用 Excel 2013 将 $\ln D$ 与 $1/T$ 的曲线进行线性拟合,其中 55 ℃时的 $\ln D$ 求均值,如图 9,根据拟合直线率 $-E_a/R$,计算出地黄浸膏干燥的活化能 $E_a = 32.729$ kJ/mol。

3 结论

由地黄浸膏干燥表观形态和电子扫描电镜图像分析可以得出,超声真空干燥能促进水分子的湍流扩散,形成微细通道

图9 $\ln D$ 与 $1/T$ 之间的线性关系

和海绵效应,活化固体表面,避免表面硬化,有效降低水分迁移阻力,提高水分扩散速率,使地黄浸膏在干燥过程中的形态和水分扩散方式都发生了很大的变化。干燥试验结果表明,地黄浸膏超声真空干燥是内部水分扩散控制的降速干燥过程,恒速干燥阶段很短暂,干燥过程为内部水分扩散速率控制,超声和真空环境可以明显改善内部水分扩散条件,同时也有效保留了地黄浸膏中的有效成分。

利用试验数据对 7 种常见的薄层干燥模型进行非线性拟合,其中 Page 方程 R^2 在 0.992 89 ~ 0.999 56 之间, χ^2 、 $RMSE$ 分别小于 0.000 74、0.025 30,均为 7 个模型中的最小值,且形式简单、参数较少,更加适合描述地黄浸膏超声真空干燥过程中水分比与干燥时间之间的关系。结果表明,Page 模型能较好地描述地黄浸膏超声真空干燥过程中水分比和干燥速率的变化规律。

地黄浸膏超声真空干燥过程的有效水分扩散系数 D 随着干燥温度、超声功率和真空度的升高而增大。干燥过程中的平均活化能 E_a 为 32.729 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 刘卫欣,卢究伟,杜海涛,等. 地黄及其活性成分药理作用研究进展[J]. 国际药学研究杂志,2009,36(4):277-280.
- [2] 周倩. 地黄标准物质及熟地黄质量评价标准的研究[D]. 开封:河南大学,2014.
- [3] 邱志芳,陈勇,王龙虎,等. 中药浸膏干燥技术研究进展[J]. 世界科学技术(中医药现代化),2008,10(2):122-126.
- [4] Akpınar E K, Bicer Y. Mathematical modelling of thin layer drying process of long green pepper in solar dryer and under open sun[J]. Energy Conversion and Management,2008,49(6):1367-1375.
- [5] Ferraza A C O, Mittal G S, Bilanski W K, et al. Mathematical modeling of laser based potato cutting and peeling[J]. Bio Systems, 2007,90(3):602-613.
- [6] Chen Z G, Guo X Y, Wu T. A novel dehydration technique for carrot slices implementing ultrasound and vacuum drying methods[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2016,30:28-34.
- [7] do Nascimento E M G C, Mulet A, Ascheri J L R, et al. Effects of high-intensity ultrasound on drying kinetics and antioxidant properties of passion fruit peel[J]. Journal of Food Engineering, 2016,170:108-118.

- [8] Thompson L H, Doraiswamy L K. Sonochemistry: science and engineering[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999,38(4):1215-1249.
- [9] 马空军,黄玉代,贾殿赠,等. 超声空化泡相界面逸出时相间传质的研究[J]. 声学技术,2008,27(4):486-491.
- [10] Deng Y, Zhao Y Y. Effect of pulsed vacuum and ultrasound osmopretreatments on glass transition temperature, texture, microstructure and calcium penetration of dried apples(Fuji)[J]. LWT - Food Science and Technology,2008,41(9):1575-1585.
- [11] Cai J, Huai X L, Yan R S, et al. Numerical simulation on enhancement of natural convection heat transfer by acoustic cavitation in a square enclosure[J]. Applied Thermal Engineering, 2009,29(10):1973-1982.
- [12] Loh B G, Hyun S, Ro P I, Kleinstreuer C. Acoustic streaming induced by ultrasonic flexural vibrations and associated enhancement of convective heat transfer[J]. Journal of the Acoustical Society of America,2002,111(2):875-883.
- [13] 杨飞,何正斌,赵阳,等. 超声波-真空协同干燥自由水迁移速率[J]. 东北林业大学学报,2012,40(12):103-107.
- [14] 关志强,王秀芝,李敏,等. 荔枝果肉热风干燥薄层模型[J]. 农业机械学报,2012,43(2):151-158.
- [15] 张绪坤,苏志伟,王学成,等. 污泥过热蒸汽与热风薄层干燥的湿分扩散系数和活化能分析[J]. 农业工程学报,2013,29(22):226-235.
- [16] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:中国医药科技出版社,2010.
- [17] Zuo Y Y, Hébraud P, Hemar Y, et al. Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012,19(3):421-426.
- [18] 张科,郭建华,田成旺,等. 不同处理方法及影响因素对地黄中梓醇量的影响[J]. 中草药,2013,44(7):896-899.
- [19] Taherigaravand A, Rafiee S, Keyhani A. Study on effective moisture diffusivity, activation energy and mathematical modeling of thin layer drying kinetics of bell pepper. [J]. Australian Journal of Crop Science,2011,5(2):128-131.
- [20] Midilli A, Kueuk H, Yapar Z. A new model for single-layer drying[J]. Drying Technology,2002,20(7):1503-1513.
- [21] Karathanos V T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. [J]. Journal of Food Engineering, 1999,39(4):337-344.
- [22] Henderson S M. Progress in developing the thin layer drying equation[J]. Transactions of the ASAE,1974,17(6):1167-1172.
- [23] Henderson S M, Pabis S. Grain drying theory: II. Temperature effects on drying coefficients[J]. Journal of Agricultural Engineering Research,1961,44(2):1111-1122.
- [24] Yaldiz O, Ertekin C, Uzun H I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes[J]. Energy,2001,26(5):457-465.
- [25] Pillai M G. Thin layer drying kinetics, characteristics and modeling of plaster of paris[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013,91(6):1018-1027.
- [26] 张绪坤,孙瑞晨,王学成,等. 污泥过热蒸汽薄层干燥特性及干燥模型构建[J]. 农业工程学报,2014,30(14):258-266.