

丹参热风干燥特性及动力学模型研究

杜利平^{1,2}, 刘伟¹, 王晓¹, 耿岩玲¹, 崔莉^{1*}¹山东省中药质量控制技术重点实验室山东省分析测试中心, 济南 250014;²山东农业大学 食品科学与工程学院, 泰安 271018

摘要: 研究丹参的热风干燥特性、动力学模型及不同干燥条件下丹参中主要功效成分丹酚酸 B 和丹参酮 II A 的含量变化。方法: 在不同温度(50、60、70 和 80 °C)下对不同直径(1.12、0.84 和 0.46 cm)的丹参进行热风干燥, 得出相应的干燥曲线、干燥速率曲线, 建立丹参不同干燥条件下的动力学模型, 采用高效液相色谱法测定分析不同温度对干燥成品中丹酚酸 B 和丹参酮 II A 含量的影响。结果: 降速阶段为丹参热风干燥的主要阶段; Page 模型对丹参干燥过程的拟合性较好, 模型的预测值与实验值吻合性好, 可以用来描述和预测丹参的热风干燥失水过程; 通过费克第二定律求出干燥过程中的水分有效扩散系数(D_{eff}) 在 $5.08389 \times 10^{-10} \sim 2.54195 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内, 且随着温度的升高而增大; 通过阿伦尼乌斯方程计算出平均活化能为 49.0967 kJ/mol; 热风干燥温度宜选择 50~70 °C, 此时干燥成品的丹酚酸 B 和丹参酮 II A 含量较高。结论: 丹参热风干燥的主要阶段为降速阶段, Page 模型适于预测和描述其失水过程, 该研究结果对丹参实际生产具有一定的指导意义。

关键词: 丹参; 热风干燥; 动力学模型

中图分类号: TS255

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.S.023

Hot-air drying characteristics and drying kinetics of *Salvia miltiorrhiza* BungeDU Li-ping^{1,2}, LIU Wei¹, WANG Xiao¹, GENG Yan-ling¹, CUI Li^{1*}¹Key Laboratory of TCM Quality Control Technology, Shandong Analysis and Test Center Jinan 250014, China;²College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China

Abstract: To study the hot-air drying characteristics, drying kinetics mathematical models and the effect of different drying condition on the effective constituent, which included salvianolic acid B and tanshinone II A of *Salvia miltiorrhiza* Bunge. Methods: The experiment was carried out at different hot-air drying temperatures (50, 60, 70 and 80 °C) and at different diameters (1.12, 0.84 and 0.46 cm). The drying characteristics were detected and the drying kinetics mathematical model was established. Meanwhile, salvianolic acid B and tanshinone II A were detected by high-performance liquid chromatography (HPLC). Results: The drying process occurred in falling rate periods; According to statistical parameters, the Page model predicts and describes the drying process more accurately than others. There was a good agreement between the experimental and predicted values of *Salvia miltiorrhiza* Bunge; The Fick's second law of diffusion was employed to calculate the value of moisture effective diffusivity (D_{eff}), which ranged from $5.08389 \times 10^{-10} \sim 2.54195 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, and increased with the increasing of drying temperature; The activation energy determined from Arrhenius equation was 49.0967 kJ/mol; The content of salvianolic acid B and tanshinone II A is higher when the temperature rang 50 to 70 °C. Conclusion: The drying process of *Salvia miltiorrhiza* Bunge only contained deceleration stage. The Page model was the best suitable for predicting moisture ratio. The research results of *Salvia miltiorrhiza* Bunge has a certain guiding significance to practical production.

Key words: *Salvia miltiorrhiza* Bunge; hot-air drying; kinetic modeling

丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bunge)系唇形科植物, 以干燥的根和根茎入药, 是一种常用的中药, 具有活

血去瘀, 消肿止痛, 抗动脉粥样硬化, 保护心肌等多种功效^[1-3]。干燥是中药材加工中不可或缺的重要环节, 经过干燥的中药材, 不仅药性可以得到保持, 且不易腐败变质, 有利于运输和贮藏。目前, 鲜丹参多采用户外晾晒或烘房烤制等传统干燥工艺, 存在干燥周期长, 易受气候影响等缺点, 此外对干燥产品

收稿日期: 2016-09-27 接受日期: 2016-10-25

基金项目: 山东省重点研发计划(2015GSF119021); 山东省三院联合基金项目(ZR2016YL006); 山东省泰山学者岗位专家支持项目; 山东省科技先导项目

* 通信作者 E-mail: cui0617@163.com

品质也缺乏系统考察。目前国内对丹参的干燥研究主要集中在工艺条件优化方面,范开等^[5]、邓寒霜等^[6]针对不同干燥方式对丹参有效成分的影响进行了研究,张仲欣等^[7]对丹参干燥工艺参数进行了研究,但对指导干燥的基础理论研究相对较少,国外尚未见相关研究的报道。

热风干燥是应用较广的现代干燥技术,与传统的干燥方式如晾晒干燥相比,具有效率高、产品品质好等特点,且操作简单,易于推广。因而本研究拟采用热风干燥技术对丹参进行干燥,研究不同干燥温度和丹参直径大小对丹参干燥特性的影响,建立丹参热风干燥数学模型,同时采用高效液相色谱法测定不同干燥温度下丹参酮 II A 及丹酚酸 B 的含量。以期能较准确地预测丹参干燥过程中水分变化规律和干燥速率,为丹参干燥加工提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

新鲜丹参于 2015 年 12 月采自山东省莱芜市。将采回鲜丹参除去泥土及地上部分后剪成长约十厘米的小段,直径分别为 1.12 ± 0.04 , 0.84 ± 0.04 , 0.46 ± 0.04 cm。文中所有水分含量都以干基含水率作为计算标准,测试方法及单位均按国家标准 GB/T 5009.3-2010^[8] 执行。

BAS124S 万分之一天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];游标卡尺(精度 0.02 mm,成都成量工具有限公司);GZX-9140 MBE 型数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂);Agilent 1120 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);超声提取机(宁波新芝生物科技股份有限公司)。

试剂:甲醇(分析纯)、乙醇(分析纯)、乙腈(色谱纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 湿基含水量测定^[8]

将新鲜丹参放置于 105 °C 的烘箱中进行干燥,

直至重量不再变化为止,得到丹参初始含水量为 $70 \pm 2\%$ (湿基含水量)。

1.2.2 干燥实验过程

烘箱干燥采用电热鼓风干燥箱,每次试验取出三种不同直径 (1.12 ± 0.04 , 0.84 ± 0.04 , 0.46 ± 0.04 cm) 的丹参分装在 3 个培养皿中。在不同的温度 (50、60、70、80 °C) 下进行烘箱干燥试验,在前 3 h 内每隔 0.5 h 取一次样进行称量,4 ~ 12 h 内每隔 1 h 取一次取样进行称量,在后面的干燥时间内每隔 2 h 取一次样。当前、后两次取样测得的质量差小于 0.1 g 时,认为达到此干燥条件下的平衡含水率 M_e ,停止干燥。每组试验重复 3 次,取平均值作为结果。

1.2.3 有效成分测定

分别称取不同温度干燥的丹参各 0.5 g,研磨成粉,加入 50 mL 60% 甲醇提取水溶性成分丹酚酸 B,加入 50 mL 70% 乙醇提取脂溶性成分丹参酮 II A,分别置于 50 mL 离心管中超声提取 30 min,过滤,作为待测液。色谱条件:色谱柱为 Inertsil-ODS-RP (250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相:(A)0.2% 甲酸溶液,(B)乙腈;水溶性成分梯度洗脱:0 ~ 35 min, 5% ~ 35% B;35 ~ 36 min, 35% ~ 100% B;36 ~ 40 min, 100% ~ 5% B;40 ~ 45 min, 5% B;检测波长 280 nm;脂溶性成分梯度洗脱:0 ~ 35 min, 65% B;35 ~ 36 min, 65% ~ 100% B;36 ~ 41 min, 100%;检测波长 270 nm;流速 1 mL/min;柱温 25 °C,进样量 20 μL。

对照品制备:准确称取 0.0029 g 丹酚酸 B 标准品,用 60% 甲醇溶解定容于 10 mL 的容量瓶中,过 0.45 μm 微孔滤膜滤后备用。准确称取丹参酮 II A 0.0020 g 标准品,用 70% 乙醇溶解定容于 50 mL 的容量瓶中,过 0.45 μm 微孔滤膜滤后备用。分别精密吸取对照品 2、4、6、8、10、12 μL 按上述色谱条件进样,测定峰面积,绘制标准曲线(表 1)。

表 1 标样的标准曲线方程及 R^2

Table 1 Standard curve equations and R^2 of different standard samples

对照品 Standard	标准曲线方程 Regression equation	R^2
丹酚酸 B Salviolic acid B	$y = 999.37x + 44.827$	1
丹参酮 II A Tanshinone II A	$y = 1978.7x - 1.9164$	0.9996

1.3 实验指标计算方法

1.3.1 干基含水率

不同干燥时间点丹参的干基含水率按式(1)计算:

$$W_t = (m_t - m_d) / m_d \quad (1)$$

式中, W_t ——t 时刻丹参的干基含水率, g/g 干物料; m_t ——丹参干燥至 t 时刻的总质量, g; m_d ——丹

参用 105 °C 烘箱恒重法干燥测定的干物料质量, g。

1.3.2 干燥速率 $DR^{[9]}$

不同干燥时刻丹参的干燥速率的计算按式(2):

$$DR = (M_t - M_{t+dt}) / dt \quad (2)$$

式中, M_t ——t 时刻丹参的干基含水率, g/g 干物料; M_{t+dt} ——t + dt 时刻丹参的干基含水率, g/g 干物料。

1.3.3 水分比

在一定的干燥条件下水分比 (moisture ratio, M_R) 可用来表示物料还有多少水分未被干燥去除, 同时还可以反映物料干燥速率的快慢, 计算公式见

式(3)^[10]:

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

式中: M_t ——t 时刻的干基含水量, g/g; M_e ——平衡干基水分含量, g/g; M_0 ——初始干基含水量, g/g。

因丹参的平衡干基含水量 M_e 远小于 M_t 和 M_0 , 可将(3)简化成式(4)进行计算:

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

2 结果与分析

2.1 丹参热风干燥特性

2.1.1 不同温度对丹参热风干燥特性的影响

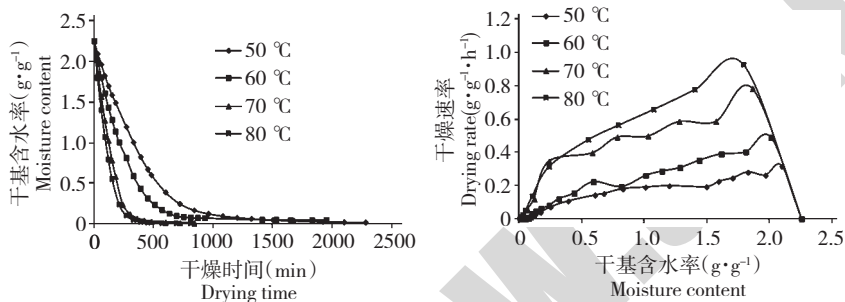


图1 不同热风温度对丹参干基含水率和干燥速率的影响(丹参直径为 1.12 cm)

Fig. 1 Effect of hot-air drying temperature on the moisture content and drying rate of *S. miltiorrhiza*

图1为在丹参直径为 1.12 cm 时,不同干燥温度对丹参热风干燥过程的干基含水率和干燥速率的影响。随着干燥的进行,丹参水分含量呈现逐渐下降趋势;干燥温度对丹参的干燥速率影响较大,温度越高,干燥速率越快。从图中可以看出,丹参的热风干燥过程没有恒速干燥阶段,整个干燥过程为降速干燥阶段。这是由于干燥开始后,不同热风温度下,随着热量的传递,丹参表层水分快速散失,干燥速率

在第一个测量时间点 30 min 处达到最大,随后丹参内部水分迁移逐渐困难,干燥进入降速阶段,水分的汽化面从丹参表面逐渐转移到内部深处,使水分的迁移路径加长。此阶段会产生低蒸汽压,即其蒸汽压低于同温度下纯水的饱和蒸汽压,使得丹参干燥过程中内部传质推动力逐渐降低,扩散阻力增大,干燥速率逐渐减小,直至干燥完成。

2.1.2 不同直径对丹参热风干燥特性的影响

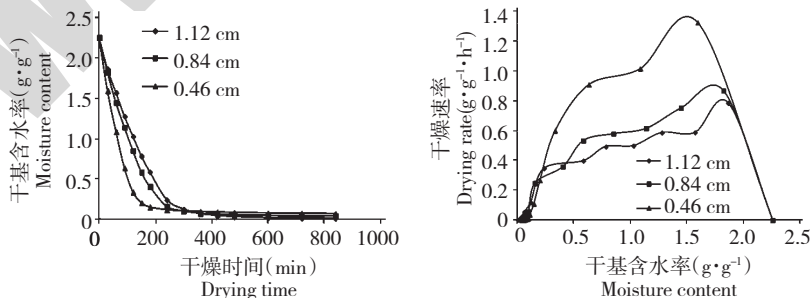


图2 不同粗细对丹参干基含水率和干燥速率的影响(干燥温度为 70 °C)

Fig. 2 Effect of diameters on the moisture content and drying rate of *S. miltiorrhiza*

图2为干燥温度 70 °C 下,不同粗细的丹参热风干燥过程的干基含水率和干燥速率曲线图。在丹参

直径分别为 1.12, 0.84, 0.46 cm 的条件下,干燥时间分别为 840、600 和 480 min。丹参粗细对干燥速

率有影响,随着丹参直径的降低,干燥时间缩短。从图 2 干燥速率曲线可以看出,干燥主要由降速阶段控制,基本没有恒速阶段,原因同 2.1.1 所述。

2.2 丹参干燥动力学数学模型

2.2.1 干燥模型的确定

薄层干燥常见的数学模型如表 2 所示。

表 2 用于干燥曲线分析的数学模型

Table 2 Mathematical models for drying kinetics

模型序号 No.	模型名称 Name	模型 Model	参考文献 Reference
1	Lewis	$MR = \exp(-kt)$	Bruce(1985) ^[11]
2	Page	$MR = \exp(-kt^n)$	Page(1949) ^[12]
3	Henderson and Pabis	$MR = a \exp(-kt)$	Henderson and Pabis(1961) ^[13]
4	Logarithmic	$MR = a \exp(-kt) + c$	Togrul and Pehlivan (2002) ^[14]
5	Simplified Fick's diffusion	$MR = a \exp(-ct/L^2)$	Diamante and Munro (1991) ^[15]

不同模型的拟合结果如表 3 所示,Page 干燥模型拟合程度最好,其 R^2 值最大,均值达 0.9968, χ^2 和 $RMSE$ 值最小,均值分别为 3.8164×10^{-4} 、0.006083,且形式简单,参数较少,所以 Page 模型能够较好地描述丹参热风干燥过程。在三七主根、怀山药、胡萝

卜等根类材料的热风干燥动力学模型研究时也发现 Page 模型拟合效果最好,但何首乌薄层干燥研究显示 Midilli 模型为最佳模型^[15],可能是由于其内部组织结构及成分组成不同等造成失水规律的不同。

表 3 各种薄层干燥模型的统计结果

Table 3 Statistical results obtained from different thin-layer drying models

模型序号 No.	T/ °C	直径 Diameter (cm)	干燥常数 Parameter	R^2	χ^2	$RMSE$	
1	50	1.12	$k = 0.0026$	0.99588	5.00295×10^{-4}	0.01151	
	50	0.84	$k = 0.00451$	0.99757	2.51118×10^{-4}	0.00578	
	50	0.46	$k = 0.00477$	0.98925	0.00102	0.02356	
	60	1.12	$k = 0.00398$	0.9968	3.23668×10^{-4}	0.00777	
	60	0.84	$k = 0.00514$	0.99514	4.27129×10^{-4}	0.01025	
	60	0.46	$k = 0.00797$	0.99598	3.32557×10^{-4}	0.00765	
	70	1.12	$k = 0.00729$	0.98871	0.0013	0.01825	
	70	0.84	$k = 0.00853$	0.99179	8.74221×10^{-4}	0.01224	
	70	0.46	$k = 0.01367$	0.98774	9.96818×10^{-4}	0.01505	
	80	1.12	$k = 0.00899$	0.994	6.76829×10^{-5}	0.0088	
	80	0.84	$k = 0.01459$	0.99683	2.97671×10^{-4}	0.00387	
	80	0.46	$k = 0.01915$	0.9957	3.75264×10^{-4}	0.00488	
	2	50	1.12	$k = 0.0027 \quad n = 1.13071$	0.99878	1.47702×10^{-4}	0.00325
		50	0.84	$k = 0.00286 \quad n = 1.08436$	0.9987	1.34259×10^{-4}	0.00295
50		0.46	$k = 0.00312 \quad n = 1.08043$	0.98952	9.98473×10^{-4}	0.02197	
60		1.12	$k = 0.0025 \quad n = 1.08373$	0.99815	1.87076×10^{-4}	0.0043	
60		0.84	$k = 0.00501 \quad n = 1.00472$	0.99492	4.4647×10^{-4}	0.01027	
60		0.46	$k = 0.00372 \quad n = 1.15575$	0.99885	9.51718×10^{-4}	0.00209	
70		1.12	$k = 0.00212 \quad n = 1.2483$	0.99749	2.89255×10^{-4}	0.00935	
70		0.84	$k = 0.0031 \quad n = 1.21041$	0.99742	2.74962×10^{-4}	0.00357	

模型序号 No.	T/ °C	直径 Diameter (cm)	干燥常数 Parameter		R^2	χ^2	RMSE	
3	70	0.46	k = 0.0059	n = 1.19064	0.99043	8.382×10^{-4}	0.0109	
	80	1.12	k = 0.00358	n = 1.19308	0.99922	8.82398×10^{-5}	0.00167	
	80	0.84	k = 0.00768	n = 1.14727	0.99889	1.04716×10^{-4}	0.00126	
	80	0.46	k = 0.00855	n = 1.19505	0.99864	1.18636×10^{-4}	0.00142	
	50	1.12	k = 0.0027	a = 1.02896	0.99669	4.01723×10^{-4}	0.00884	
	50	0.84	k = 0.0046	a = 1.01643	0.99772	2.35445×10^{-4}	0.00518	
	50	0.46	k = 0.00491	a = 1.02307	0.98928	0.00102	0.02247	
	60	1.12	k = 0.00407	a = 1.02021	0.99709	2.94147×10^{-4}	0.00677	
	60	0.84	k = 0.00519	a = 1.00793	0.99499	4.40299×10^{-4}	0.01013	
	60	0.46	k = 0.00823	a = 1.03035	0.9966	2.81482×10^{-4}	0.00619	
	70	1.12	k = 0.00761	a = 1.04143	0.98976	0.00118	0.01537	
	70	0.84	k = 0.00885	a = 1.03546	0.99354	7.94252×10^{-4}	0.01033	
	70	0.46	k = 0.01399	a = 1.02431	0.98742	0.01432	0.01432	
	80	1.12	k = 0.00929	a = 1.03189	0.99462	6.07514×10^{-4}	0.00729	
4	80	0.84	k = 0.01486	a = 1.01925	0.99696	2.85283×10^{-4}	0.00342	
	80	0.46	k = 0.01945	a = 1.01743	0.99567	3.78162×10^{-4}	0.00546	
	50	1.12	k = 0.00265	a = 1.0339	c = -0.00738	0.99666	4.04946×10^{-4}	0.0085
	50	0.84	k = 0.00462	a = 1.01544	c = 0.00462	0.99763	2.45461×10^{-4}	0.00515
	50	0.46	k = 0.00543	a = 1.00134	c = 0.03549	0.99577	4.03249×10^{-4}	0.00847
	60	1.12	k = 0.00414	a = 1.01667	c = 0.00591	0.99708	2.94724×10^{-4}	0.00648
	60	0.84	k = 0.00563	a = 0.994	c = 0.02699	0.9986	1.23283×10^{-4}	0.00271
	60	0.46	k = 0.00827	a = 1.02921	c = 0.00175	0.99646	2.92979×10^{-4}	0.00615
	70	1.12	k = 0.00716	a = 1.05971	c = -0.02545	0.99088	0.00105	0.01263
	70	0.84	k = 0.00882	a = 1.03642	c = -0.00133	0.99193	8.59696×10^{-4}	0.01032
	70	0.46	k = 0.01495	a = 1.00576	c = 0.02448	0.99073	8.11687×10^{-4}	0.00974
	80	1.12	k = 0.00892	a = 1.04348	c = -0.01612	0.99515	5.47651×10^{-4}	0.00602
	80	0.84	k = 0.01501	a = 0.99679	c = 0.0039	0.99679	3.01327×10^{-4}	0.00331
	80	0.46	k = 0.01958	a = 1.01527	c = 0.00263	0.99534	4.07355×10^{-4}	0.00448
5	50	1.12	a = 1.029	c = 0.00158	L = 0.76555	0.99653	4.20852×10^{-4}	0.00884
	50	0.84	a = 1.01647	c = 0.0047	L = 1.01059	0.99762	2.46656×10^{-4}	0.00518
	50	0.46	a = 1.02312	c = 0.02619	L = 2.30925	0.98877	0.00107	0.02247
	60	1.12	a = 1.02025	c = 0.00405	L = 0.99743	0.99696	3.07517×10^{-4}	0.00677
	60	0.84	a = 1.00807	c = 0.0215	L = 2.03799	0.99476	4.65051×10^{-4}	0.01013
	60	0.46	a = 1.03041	c = 0.01052	L = 1.13079	0.99644	2.94885×10^{-4}	0.00619
	70	1.12	a = 1.04155	c = 0.00329	L = 0.6578	0.98891	0.00128	0.01537
	70	0.84	a = 1.03551	c = 0.00524	L = 0.7689	0.99192	8.60439×10^{-4}	0.01033
	70	0.46	a = 1.02434	c = 0.03327	L = 1.54194	0.98638	0.00119	0.01432
	80	1.12	a = 1.03197	c = 0.00661	L = 0.84309	0.99413	6.62743×10^{-4}	0.00729
	80	0.84	a = 1.01928	c = 0.01899	L = 1.13058	0.99669	3.11218×10^{-4}	0.00342
	80	0.46	a = 1.01746	c = 0.0535	L = 1.65863	0.99528	4.1251×10^{-4}	0.00454

2.2.2 丹参热风干燥 Page 模型的确定

为了解丹参热风干燥温度和粗细对 Page 模型参数 k, n 的影响,利用 spss18.0 统计软件分别对模型中待定的 k, n 与干燥温度(T)和直径(L)进行一元非线性回归拟合:

直径为 1.12 cm 时,

$$k = 3 \times 10^{-7}T^3 - 6 \times 10^{-5}T^2 + 0.0037T - 0.0697 (R^2 = 1) \quad (5)$$

$$n = -7 \times 10^{-5}T^3 + 0.014T^2 - 0.8903T + 19.636 (R^2 = 1) \quad (6)$$

温度为 70 °C ,

$$k = 0.0059L^2 - 0.015L + 0.0116 (R^2 = 1) \quad (7)$$

$$n = 0.1262L^2 - 0.112L + 1.2155 (R^2 = 1) \quad (8)$$

2.2.3 丹参热风干燥 Page 模型的验证

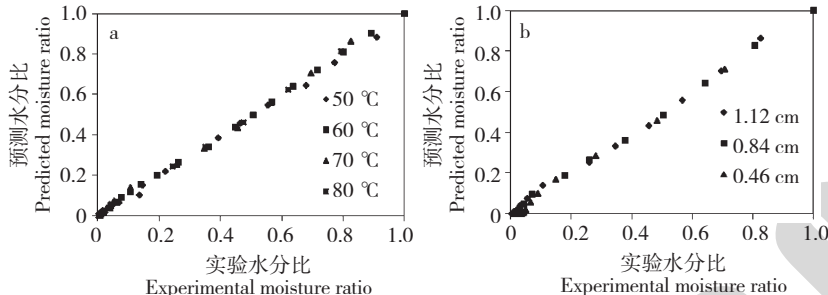


图3 Page 预测水分比和实验水分比的线性回归分析 (a 直径为 1.12 cm, b 温度为 70 °C)

Fig.3 Comparison of experimental and predicted moisture ratios from the Page model

图3 中丹参不同干燥温度(50、60、70 和 80 °C)和直径(1.12,0.84 和 0.46 cm)条件下的实验 MR 值和经 Page 模型预测的 MR 值进行线性回归分析,可以看出回归曲线与坐标轴基本呈 45°角,且通过线性回归分析发现其 R² 值均大于 0.9967,说明实验水分比与预测水分比吻合性较好,所以 Page 数学模型能够较好地预测丹参热风干燥过程规律。

2.3 丹参热风干燥过程中有效扩散系数的变化

丹参的降速干燥过程受内部扩散的控制,所以内部水分扩散系数是其干燥过程数学模型中的重要参数。Fick 扩散方程经常用来描述生物产品降速阶段的干燥特性。当具有相同初始含水率的样品进行较长时间的干燥试验时,Fick 扩散方程的解可以简

化成如下形式^[16]:

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L_0^2} \quad (9)$$

式中: D_{eff}——有效水分扩散系数, m² · /s; L₀——样品厚度的一半, m。

在不同的干燥条件下,用试验数据拟合 lnMR-t 直线方程,根据直线方程的斜率算 D_{eff}。

$$\text{斜率} = -\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L_0^2} \quad (10)$$

将试验数据带入式(10),通过曲线拟合,可求出丹参不同温度下的有效水分扩散系数 D_{eff}, 结果见表 4。

表4 不同干燥条件下丹参的有效水分扩散系数

Table 4 Values of effective diffusivities obtained for *Salvia miltiorrhiza* Bunge at different temperatures

温度 Temperature (°C)	直径 Diameter (cm)	线性拟合方程 Regression equation	相关系数 R ²	水分扩散系数 D _{eff} (m ² /s)
50	0.80	lnM _R = -4 × 10 ⁻⁵ t - 0.119	0.99641	5.08389 × 10 ⁻¹⁰
60	0.80	lnM _R = -7 × 10 ⁻⁵ t - 0.0025	0.9843	8.89681 × 10 ⁻¹⁰
70	0.80	lnM _R = -1 × 10 ⁻⁴ t - 0.1913	0.9436	1.276097 × 10 ⁻⁹
80	0.80	lnM _R = -2 × 10 ⁻⁴ t + 0.0654	0.9093	2.54195 × 10 ⁻⁹

由此可以看出,在丹参直径为 1.12 cm,温度为 50 ~ 80 °C 内,丹参有效扩散系数为 5.08389 × 10⁻¹⁰ ~ 2.54195 × 10⁻⁹ m²/s。随着温度的增加,其 D_{eff} 值不断增加,这是由于当外部温度提高后,丹参内部温度也

随之提高,从而造成蒸汽压梯度使湿分扩散到表面并同时使液体湿分迁移^[17]。此结果也与种翠娟等^[21]对胡萝卜的研究中有效水分扩散系数 8.4 × 10⁻¹⁰ ~ 6.69 × 10⁻⁹ m²/s 吻合。

2.4 丹参热风干燥过程中的活化能

干燥过程中的活化能表示干燥除去单位摩尔的水分所需要的能量,即活化能越大说明物料越难干燥。通过阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation)来表示干燥过程中物料的水分有效扩散系数 D_{eff} 和温度 T_a 之间的关系,公式如下^[18]:

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_a}\right) \quad (11)$$

式中: D_0 ——Arrhenius 方程的指数前因子, m^2/s ; E_a ——活化能, KJ/mol ; R ——气体常数, $KJ/(mol \cdot K)$; T_a ——绝对温度, K 。

将式(11)两边取对数可得: $\ln D_{eff} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT_a}$, 将 $\ln D_{eff}$ 与 $1/T_a$ 的曲线进行线性拟合, 根据拟合直线的斜率 $-\frac{E_a}{R}$ 计算得到 E_a , 二者的关系如图 5 所示。

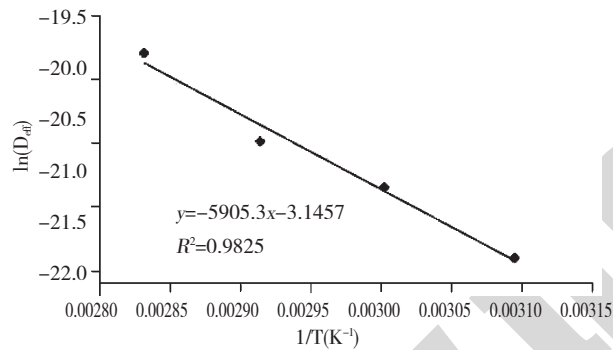


图 4 水分有效扩散系数与干燥温度的关系曲线

Fig. 4 The relation curves of moisture effective diffusion coefficients and drying temperatures

不同干燥温度下的直线回归方程为 $Y = -5905.3X - 3.1457$ ($R^2 = 0.9825$), 经计算得其活化能 E_a 为 $49.0967 KJ/mol$ 。通过与文献比较, 丹参热风干燥过程的活化能明显高于荔枝果肉 ($29.939 kJ/mol$)、双孢菇的菇柄 ($27.274 kJ/mol$) 和姜片 $35.23 kJ/mol$ 等, 与茯苓块 ($40.09 kJ/mol$)^[28] 和红枣 ($54.51 kJ/mol$)^[19] 较接近, 低于葡萄 ($67.29 kJ/mol$)^[20] 等。

2.5 不同干燥温度对丹参有效成分的影响

不同干燥方式对丹参有效成分的影响如表 5 所示。从表中可以看出, 热风干燥温度为 $60^\circ C$ 时, 丹参水溶性成分丹酚酸 B 和脂溶性成分丹参酮 II A 的含量均最高, 分别为 51.374 和 $12.532 mg/g$ 。温度为 $80^\circ C$ 时有效成分含量最低, 说明高温破坏了其有效成分。所以, $60^\circ C$ 时丹参中的有效成分保留最

表 5 不同干燥条件对丹参有效成分的影响

Table 5 Effect of different drying condition on the effective constituent of *Salvia miltiorrhiza* Bunge

	丹酚酸 B Salvianolic acid B (mg/g)	丹参酮 II A Tanshinone II A (mg/g)
$50^\circ C$	47.169	7.287
$60^\circ C$	51.374	12.532
$70^\circ C$	42.482	7.443
$80^\circ C$	37.272	6.812

好, 50 和 $70^\circ C$ 时次之, 不宜采用 $80^\circ C$ 以上进行干燥。

3 结论

3.1 本实验在确定了恒定的风速 ($1.2 m/s$) 的条件下, 得到不同热风干燥温度 ($50, 60, 70$ 和 $80^\circ C$) 和不同直径 ($1.12, 0.84$ 和 $0.46 cm$) 的丹参的干燥曲线和干燥速率曲线。结果表明, 丹参的热风干燥是内部水分扩散控制的降速干燥过程, 无恒速干燥阶段。温度越高, 干燥速率越大; 直径越大, 干燥速率越慢。

3.2 Page 模型对丹参的热风干燥过程拟合程度最好, 其 R^2 值最大, 均值达 0.9968 , χ^2 和 $RMSE$ 值最小, 均值分别为 3.8164×10^{-4} 、 0.006083 , 且形式简单, 参数较少。

3.3 直径为 $1.12 cm$ 时, 水分有效扩散系数随着干燥温度的升高而增大, 其范围为 $5.08389 \times 10^{-10} \sim 2.54195 \times 10^{-9} m^2/s$; 丹参平均活化能 E_a 为 $49.0967 KJ/mol$ 。

3.4 丹参干燥温度宜选择在 $50 \sim 70^\circ C$ 之间, 此时干燥成品的丹酚酸 B 和丹参酮 II A 含量较高, 不宜采用 $80^\circ C$ 以上进行干燥。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2010. Vol I, 11.
- 2 Wang H (王虹), Gao XM (高秀梅), Zhang BL (张伯礼), et al. Influence of different component of danshen on the proliferation in vessel smooth muscle cell. *Tianjin J Tradit Chin Med* (天津中医药), 2004, 21: 231-233.
- 3 Fan YC (范英昌), Jin SM (金树梅), Zhao GF (赵桂峰). Effect of Tanshinone II A on Vessel Diastolic and Systolic Factor s of ECV304 Cell. *J Tianjin Univ Tradit Chin Med* (天津中医药大学学报), 2006, 25: 215-218.