

山茱萸真空干燥模型建立与工艺优化^{*}

刘云宏^{1,2} 朱文学² 马海乐¹

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013; 2. 河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471003)

【摘要】 以山茱萸为试验原料,考察了真空干燥加热温度、干燥室压力对山茱萸干燥特性的影响,并建立了干燥时间和马钱苷质量分数与加热温度和干燥室压力之间的数学模型。利用多目标非线性优化方法,确定了山茱萸真空干燥的最优工艺参数。结果表明,回归模型具有良好的拟合性,当加热温度为 68.1℃、压力为 1 kPa 时,综合优化分值最高时所对应的干燥时间为 248 min,马钱苷质量分数为 1.19%。

关键词: 山茱萸 真空干燥 数学模型 工艺优化

中图分类号: TQ028.6⁺73; S567.23⁺9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)06-0118-05

Model Establishment and Process Optimization of Vacuum Drying of *Cornus officinalis*

Liu Yunhong^{1,2} Zhu Wenxue² Ma Haile¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. Food & Bioengineering Department, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract

The influence of drying temperature and pressure in the chamber on the drying characteristics of vacuum drying on *Cornus officinalis* was studied. The regression mathematical models of drying time and content of loganin versus drying temperature and pressure were established. The optimal combination of the parameters for vacuum drying of *Cornus officinalis* was obtained through nonlinear optimization method with multiple targets. The results showed that the regression mathematical models agreed well with the experimental data, and under the conditions of drying temperature 68.1℃ and pressure 1 kPa, the optimal integrative values were obtained as drying time 248 min and content of loganin 1.19%, respectively.

Key words *Cornus officinalis*, Vacuum drying, Mathematical model, Process optimization

引言

山茱萸(*Cornus officinalis* Sib. et Zucc)是一种常用的中药材^[1],其主要活性成分为马钱苷、熊果酸、齐墩果酸、莫诺苷等^[2]。其中,马钱苷(Loganin)是山茱萸中水溶性有效成分之一,为山茱萸药材品质控制指标。

为便于保藏、贮运和进一步的炮制,山茱萸采摘后需要去核^[3]干燥。目前,山茱萸的干燥主要是晒

干和烘干,晒干受天气的影响很大,如果天气不好则很容易霉变和褐变,而烘干则操作参数不易调节,成本也较高。真空干燥具有传热均匀、干燥温度低、无氧干燥、水分易于除去等优点^[4],能够减少干燥时间,并较好地保证物料的色、形、味和有效防止物料中有效成分的变性,是一种很有发展前景的技术,目前已有蕨菜、荔枝、香蕉和萝卜等真空干燥的研究^[5-9],但未见山茱萸真空干燥研究的报道。

本文以山茱萸为原料,利用真空干燥机进行干

燥试验,研究加热温度、干燥室压力对干燥过程和有效成分马钱苷质量分数的影响,以建立干燥时间和马钱苷质量分数的数学模型,并进行优化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜山茱萸,购于河南省洛阳市洛龙区龙门镇山茱萸种植园,要求新鲜饱满、色泽鲜红、成熟。将2 kg 水煮沸,把1 kg 山茱萸放入,等水再次沸腾,将山茱萸捞出,立刻放入凉水降温,取出沥水后手工去核,果肉用于试验。试验用山茱萸肉的干基含水率为3.2 kg/kg。

1.2 试验设备与仪器

真空干燥试验装置的结构示意图如图1所示。干燥室容积为45 cm×45 cm×45 cm,箱内顶部安有一个称量传感器,传感器下面吊起一个支架,另一头则连接到称量显示器。支架上放有一个可拆卸加热板,加热板通过软电线连接到电源,加热板内有一个温度传感器,温度传感器连接到温度控制器,以显示和控制加热板温度。物料盘放于加热板上,物料在干燥过程中的质量变化由称量传感器检测并将信号传到称量显示器,称量精度为0.2 g,物料温度变化则由一个Pt100型温度传感器传递到温度显示器。真空泵为2XZ-4型旋片式真空泵,干燥室内压力由真空泵、电磁阀、真空计和压力控制器自动控制。

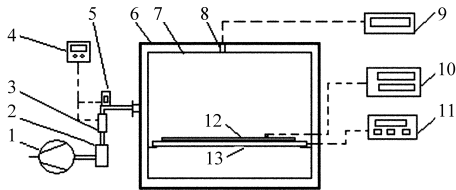


图1 真空干燥箱示意图

Fig.1 Schematic diagram of vacuum dryer

1. 真空泵 2. 干燥罐 3. 真空电磁阀 4. 压力控制器 5. 真空计 6. 箱体 7. 支架 8. 称量传感器 9. 称量显示器 10. 温度显示器 11. 温度控制器 12. 物料盘 13. 加热板

Agilent1100型全自动进样高效液相色谱仪,美国Agilent公司,包括G1312A四元梯度泵、G1313A自动进样器、G1316A柱温箱、G1315A二极管阵列检测检测器和Chemstation 6.01色谱工作站。

AB104L型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;KQ-200KDB型数控超声波提取仪,江苏昆山超声仪器有限公司。

1.3 主要试剂

马钱苷对照品,购于中国药品生物制品检定所。乙腈为色谱纯,美国Fisher公司;甲醇为色谱纯;水为纯水。

1.4 试验方法

1.4.1 真空干燥试验

按试验要求设定好真空干燥箱的加热温度和压力值,等加热板温度稳定后,称取150 g山茱萸平铺到物料盘中,将物料盘放到加热板上,开始试验。定期记录数值,直到物料干基含水率降到0.08 kg/kg为止。

选取加热温度为50、60、70和80℃,干燥室压力为1、3、9和30 kPa,进行了二因素四水平的16组试验,考察加热温度和干燥室压力对山茱萸干燥特性的影响,并建立干燥时间 t 和马钱苷质量分数 C 的数学模型。

1.4.2 马钱苷的测定

(1) 色谱条件

色谱柱: Diamond C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:乙腈-水(15:85);流速1.0 mL/min;柱温25℃;检测波长240 nm;进样量10 μL。

(2) 对照品溶液的制备

精确称取马钱苷对照品4.6 mg置入20 mL容量瓶中,加甲醇溶解并定容至刻度,摇匀,即得质量浓度为0.23 mg/mL的马钱苷对照品溶液。

(3) 供试品溶液的制备

将山茱萸干燥品粉碎后过40目筛,精确称量0.5 g,置锥形瓶中,加入甲醇25 mL,超声提取30 min,抽滤,重复提取一次,合并滤液并定容至50 mL容量瓶中,为供试品溶液。

(4) 标准曲线绘制

精确吸取对照品溶液5、10、15、20、25 μL进样测定,以对照品质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,马钱苷的标准曲线回归方程为 $Y = 157.8X + 20.69$, $R = 0.9996$,线性范围0.14~0.70 μg。峰面积的相对标准偏差(RSD)为0.4% ($n = 5$),平均回收率为99.7%,RSD为1.3% ($n = 5$)。

2 结果与分析

2.1 单因素试验与分析

2.1.1 加热温度对干燥特性的影响

在干燥室压力为3 kPa时,不同加热温度下干燥曲线和干燥速率曲线如图2、3所示。由图2可知,在干燥室压力相同的情况下,加热温度越高,山茱萸的含水率降低得越快,达到干燥终点的时间越短。图3的干燥速率曲线表明,山茱萸的真空干燥分为3个阶段,即升速阶段、恒速阶段和降速阶段,且加热温度越高,传递给物料的热流量越大,干燥速率越大。

图4为不同加热温度下,干燥过程中物料上表

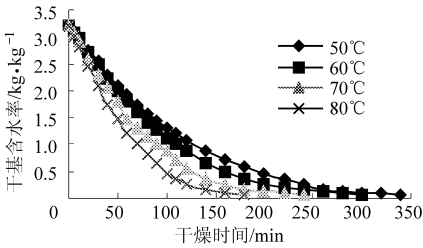


图 2 不同加热温度下山茱萸干基含水率变化曲线

Fig.2 Effect of heating temperature on moisture content curve of *Cornus officinalis*

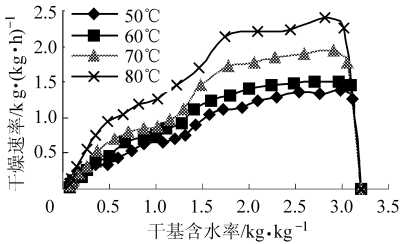


图 3 不同加热温度下干燥速率曲线

Fig.3 Effect of heating temperature on drying rate curve of *Cornus officinalis*

面温度的变化曲线。加热温度越高,物料升温越快,干燥结束时的物料温度也越高。当开始干燥时,从常压降到设定压力的降压过程中,物料中的水分不断蒸发而被抽走,带走物料本身的大量热量,热量的散失大于加热板提供的热量,导致物料温度降低。进入到稳压阶段,加热板提供的热量和物料中水分蒸发带走的热量基本平衡,因此物料温度缓慢增加,对应的干燥阶段则是恒速阶段。当干燥进行到中期,物料中的水分扩散不能满足物料表面的水分蒸发,从而进入到降速阶段,对应的物料温度则以较快的速度上升。干燥后期,由于物料的温度已经较高,物料和加热板的温差不大,所以加热板传给物料的热量不断减少,导致物料升温变慢,同时物料中的水分较少,干燥速率很低,对应的干燥曲线的变化很慢。

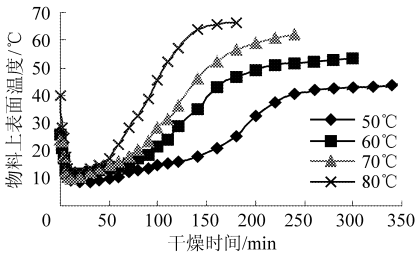


图 4 不同加热温度下物料上表面温度变化曲线

Fig.4 Effect of heating temperature on sample's upper temperature

2.1.2 干燥室压力对干燥特性的影响

在加热温度为 80℃ 的条件下,不同压力时物料干燥曲线、干燥速率曲线和物料温度曲线分别如

图 5~7 所示。由图可知,干燥室压力越低,含水率下降速度越快,干燥速率越大,物料到达的最低温度越低,但物料的终温相差不大,温度的变化规律也相差不多。干燥室压力决定了物料表面水分蒸气压和干燥室内蒸气压的压差,所以也影响着物料表面水分的蒸发速率。压力越低,水的沸点降低,传热温差越大,同时物料中水分蒸气压和干燥室内蒸气压分压的压差越大,水分越容易蒸发并被抽走。压力仅在干燥过程的前半段对干燥速率有影响,而在干燥后半段,由于物料表面水分不再充足,内部扩散阻力的影响越来越大,压力对干燥速率的影响已非常小,导致物料含水率较低时其干燥速率相差不多。由两组图比较可知,压力对干燥时间、干燥速率和物料温度的影响不如温度的影响显著。

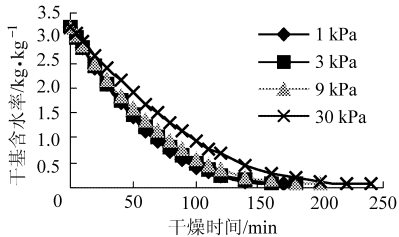


图 5 不同压力下山茱萸含水率变化曲线

Fig.5 Effect of pressure on moisture content curve of *Cornus officinalis*

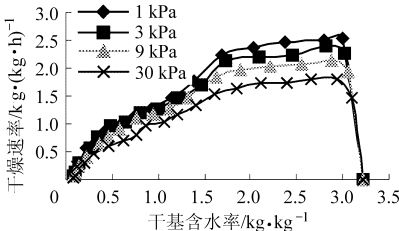


图 6 不同压力下山茱萸干燥速率曲线

Fig.6 Effect of pressure on drying rate curve of *Cornus officinalis*

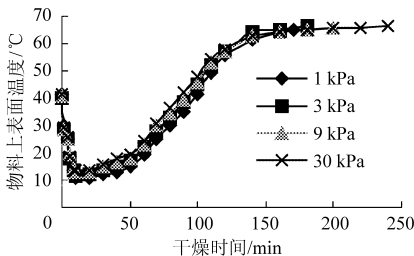


图 7 不同压力下物料上表面温度变化曲线

Fig.7 Effect of pressure on sample's upper temperature

2.2 山茱萸真空干燥模型的建立

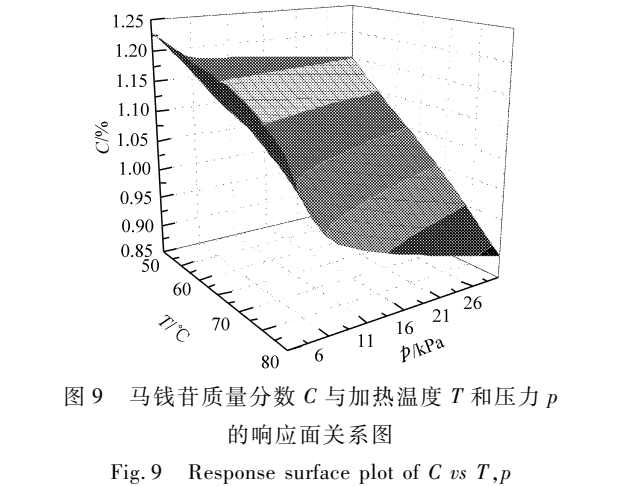
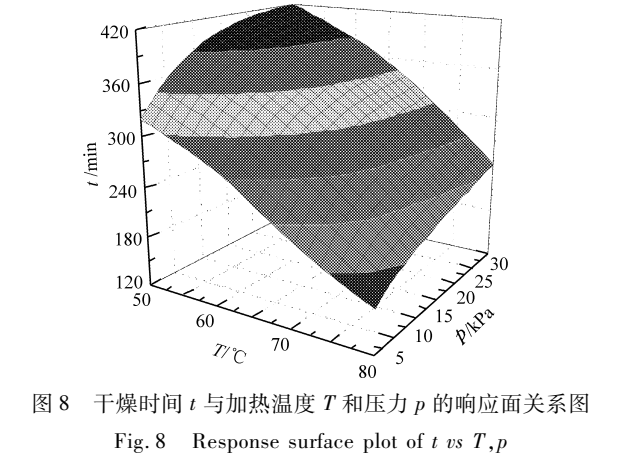
不同加热温度和压力下,山茱萸真空干燥的干燥时间 t 和马钱苷质量分数 C 如表 1 所示。利用 Origin 8.0 软件中的 Plot 3D Surface 功能,绘制了干燥时间 t 和马钱苷含量 C 与温度 T 、压力 p 的三维关系图,如图 8、9 所示。由图 8 可知,加热温度上升,

干燥压力下降,则干燥时间缩短,在加热温度为 80℃和压力 1 kPa 时,干燥时间最短。由图 9 可知,加热温度上升,马钱苷质量分数下降,压力低时温度的影响比压力高时要小。马钱苷属于环烯醚萜苷类化合物,具有一定的热敏性,温度低时受影响不大,温度高时易水解和变性,温度越高则影响越大。本研究还进行了压力为 3 kPa 的条件下,干燥温度为 90℃和 100℃的真空干燥试验。虽然 90℃和 100℃下的干燥时间分别为 140 min 和 90 min,和温度较低时相比大幅缩短,但同时马钱苷质量分数分别降为 0.79 %和 0.31 %,100℃时的马钱苷质量分数已经远低于文献[1]规定的最低值。另外,90℃和 100℃干燥时,有部分物料发生不同程度的颜色发黑,从整体上来看感观品质有明显下降。因此,山茱萸的真空干燥的加热温度最好控制在 80℃以下。此外,压力上升,则马钱苷质量分数下降,压力低时变化较明显,压力高时则变化趋缓。压力对马钱苷质量分数的影响,一方面是因为不同的压力对应山茱萸不同的干燥时间,导致了马钱苷的不同受热时间,另一方面是不同的压力对应不同的干燥室内水蒸气分压,影响物料表面的水分活度和物料的脱水速率,从而影响马钱苷在干燥过程中的存在环境,最终导致马钱苷降解速度不同。温度为 50℃和压力为 1 000 Pa 时,马钱苷的质量分数最高。

表 1 干燥时间和马钱苷质量分数的试验值和模型值

Tab.1 Experimental and modeling values of drying time and loganin content

试验 序号	温度 <i>T</i> /℃	压力 <i>p</i> /kPa	干燥时间 <i>t</i> /min		马钱苷质量分数 <i>C</i> /%	
			试验值	模型值	试验值	模型值
1	50	1	320	325	1.23	1.23
2	50	3	340	339	1.20	1.20
3	50	9	380	375	1.18	1.18
4	50	30	420	419	1.15	1.15
5	60	1	280	289	1.21	1.21
6	60	3	300	302	1.16	1.17
7	60	9	340	337	1.11	1.12
8	60	30	380	377	1.07	1.07
9	70	1	220	231	1.18	1.17
10	70	3	240	245	1.12	1.11
11	70	9	280	278	1.06	1.05
12	70	30	320	313	0.99	0.99
13	80	1	170	153	1.12	1.13
14	80	3	180	166	1.05	1.05
15	80	9	200	197	0.97	0.97
16	80	30	240	228	0.89	0.89



采用 Nonlinear Surface Fit 功能中的 Poly 2D 模块对图 8 中的干燥时间 *t* 进行非线性拟合,得回归方程

$$t = 179.9186 + 8.0397T + 0.0087p - 2.149 \times 10^{-5}Tp - 0.1058T^2 - 1.4131 \times 10^{-7}p^2$$

$(R^2 = 0.9958)$

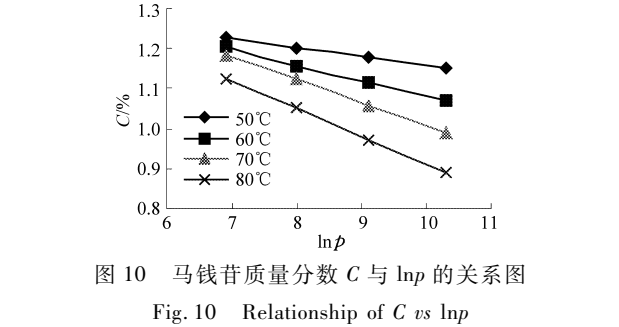
(1)

作出不同加热温度下马钱苷质量分数 *C* 与 $\ln p$ 的关系图,如图 10 所示,可得 *C* 与 $\ln p$ 为线性关系。因此对 Nonlinear Surface Fit 功能中的 Poly 2D 模块进行相应改动并进行 *C* 的非线性拟合,得回归方程

$$C = 0.7819 + 0.0501\ln p + 0.0158T - 0.0015T\ln p - 6.8 \times 10^{-5}T^2$$

$(R^2 = 0.9920)$

(2)



两个模型的计算值列于表 1 中。比较试验值和模型值,可知 *t* 和 *C* 的数学模型的计算精度均较高。

2.3 参数的优化与分析

干燥时间越短越好,马钱苷质量分数越高越好,若综合考虑干燥时间和马钱苷质量分数两个目标,应采用加权综合评分法^[9]进行综合优化。由于各指标的量纲不同,可先变换成无量纲参数,再计算加权综合评分值。可令

干燥时间

$$y_1 = 1 - \frac{t - t_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}} \tag{3}$$

马钱苷质量分数

$$y_2 = \frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \tag{4}$$

在相同数量级下利用公式 $y = \lambda_1 y_1 + \lambda_2 y_2$ 计算综合加权评分值,其中 λ_1 、 λ_2 为 y_1 、 y_2 的加权系数。本试验设定首要考虑目标为马钱苷质量分数,因此设定 λ_1 、 λ_2 分别为 0.4 和 0.6。在回归试验的参数范围内进行综合优化分析,得到综合优化分值最高时的参数条件为温度 68.1℃ 和压力 1 kPa,对应的干燥时间为 248 min,马钱苷质量分数为 1.19%。在该参数条件下进行了验证试验,所得的干燥时间

为 250 min,马钱苷质量分数为 1.18%。

3 结论

(1) 山茱萸真空干燥的试验结果表明,加热温度上升,干燥室压力下降,则干燥时间缩短,干燥速率变大。物料温升速度和终温随加热温度的上升而加快和变高,但受压力的影响较小。温度和压力上升,马钱苷质量分数有所降低。

(2) 利用二因素四水平的 16 组试验,建立了干燥时间和马钱苷质量分数的数学模型,分别为

$$t = 179.9186 + 8.0397T + 0.0087p - 2.149 \times 10^{-5}Tp - 0.1058T^2 - 1.4131 \times 10^{-7}p^2$$
$$C = 0.7819 + 0.0501\ln p + 0.0158T - 0.0015T\ln p - 6.8 \times 10^{-5}T^2$$

适用范围:50℃ ≤ T ≤ 80℃,1 kPa ≤ p ≤ 30 kPa。

(3) 利用加权综合评分法进行了优化,得到综合优化分值最高时的参数条件为温度 68.1℃ 和压力 1 kPa,对应的干燥时间为 248 min,马钱苷质量分数为 1.19%。

参 考 文 献

1 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

2 杨晋,陈随清,冀春茹,等. 山茱萸化学成分的分离鉴定[J]. 中草药,2005,36(12):1780~1782.
Yang Jin, Chen Suiqing, Yi Chunru, et al. Separation of chemical components in *Cornus officinalis*[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2005, 36(12):1780~1782. (in Chinese)

3 周莉莉,刘志强,吴国光,等. 山茱萸炮制过程中环烯醚萜类成分的质谱研究[J]. 化学学报,2008,66(24):2712~2716.
Zhou Lili, Liu Zhiqiang, Wu Guoguang, et al. Analysis on iridoid glycosides in crude and processed extracts from *cornus officinals* by liquid chromatography-electrospray ionization mas spectrometry[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(24):2712~2716. (in Chinese)

4 潘永康,王喜忠,刘相东. 现代干燥技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

5 车刚,李成华,汪春. 蕨菜真空干燥的试验研究[J]. 农业工程学报,2006,26(5):165~168.
Che Gang, Li Chenghua, Wang Chun. Experimental study on *Pteridium aquilinum* vacuum drying[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 26(5):165~168. (in Chinese)

6 徐凤英,李长友,陈震. 荔枝在不同红外辐射源下真空干燥优化试验[J]. 农业机械学报,2009,40(4):147~150,106.
Xu Fengying, Li Changyou, Chen Zhen. Optimization test of Litchi vacuum drying under different infrared radiation sources [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(4):147~150,106. (in Chinese)

7 陈人人,王娟,龚丽,等. 真空带式、真空冷冻及热风干燥香蕉浆的比较[J]. 农业机械学报,2006,37(8):159~162.
Chen Renren, Wang Juan, Gong Li, et al. Comparison of vacuum belt, freeze and air-drying methods of processing banana puree[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2006, 37(8):159~162. (in Chinese)

8 Lee Junho, Kim Huijeong. Vacuum drying kinetics of Asian white radish (*Raphanus sativus* L.) slices [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(1):180~186.

9 刘云宏,朱文学,马海乐. 地黄真空红外辐射干燥模型[J]. 农业机械学报,2010,41(1):122~126.
Liu Yunhong, Zhu Wenxue, Ma Haile. Model of vacuum infrared radiation drying on *Rehmanniae* [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(1):122~126. (in Chinese)

10 王俊,许乃章. 远红外热风干燥香菇的研究[J]. 农业工程学报,1993,9(2):95~101.
Wang Jun, Xu Naizhang. Research on far-infrared and hot airflow drying of xianggu mushroom [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 1993, 9(2):95~101. (in Chinese)