

分程变温对不同商品等级党参干燥特性及动力学模型的影响

刘书斌^{1,2}, 杨晓玲³, 李成义^{1*}, 贾妙婷¹, 李旭¹, 强正泽¹, 张军文⁴, 马诚⁵(1.甘肃中医药大学, 兰州 730101; 2.甘肃省中医院, 兰州 730050; 3.甘肃中医药大学附属医院, 兰州 730020; 4.甘肃奥凯农产品干燥装备工程研究院有限公司, 兰州 730000; 5.甘肃省煤炭工业技工学校, 甘肃 白银 730900)

摘要: 目的 比较不同干燥方式对党参的干燥特性、水分有效扩散系数以及偏倚活化能的影响, 明确 3 种分程变温(45-55-60, 60-55-45, 60-45-60 °C)和 3 种恒温(45, 55, 60 °C)对不同商品等级党参干燥特性曲线的影响。方法 以 R^2 、 χ^2 和 RMSE 为评价指标, 选用 10 种典型干燥动力学模型对党参的干燥曲线进行拟合, 并计算不同干燥方式下有效水分扩散系数和偏倚活化能。结果 Midilli 模型能较好地描述不同商品等级的党参药材的干燥过程, 党参的水分比呈现指数下降的趋势。若初始干燥温度>55 °C, 能在 2 h 内达到最大干燥速率。商品等级和温度对党参有效水分扩散系数有一定影响, 同一温度条件下, 党参干燥过程中水分迁移的平均速度: 一等品>二等品>三等品, 其 D_{eff} 依次为 $10.433\ 9\times 10^{-8}$, $5.545\ 2\times 10^{-8}$, $2.249\ 6\times 10^{-8}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}$ 。计算党参的偏倚活化能在 $2.943\times 10^4\sim 4.378\times 10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 不同干燥方式的偏倚活化能排序为 60-55-45 °C 变温<60-45-60 °C 变温<45-55-60 °C 变温<55 °C 恒温<60 °C 恒温<45 °C 恒温, 说明分程变温干燥与恒温干燥相比, 药材中水分更容易溢出, 耗能更少, 尤其 60-55-45 °C 分程变温的偏倚活化能仅为其他 2 种变温干燥的 77.54%和 81.86%, 是 3 种恒温干燥的 67.22%, 75.13%和 74.26%。结论 干燥过程中运用分程变温中的降温模式更省时节能, 可为党参干燥技术的提升和干燥工艺优化提供实验依据。

关键词: 党参; 等级; 变温; 干燥动力学; 水分有效扩散系数; 偏倚活化能

中图分类号: R282.7 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2023)24-3341-11

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.20223758

引用本文: 刘书斌, 杨晓玲, 李成义, 等. 分程变温对不同商品等级党参干燥特性及动力学模型的影响[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(24): 3341-3351.

Effects of the Process of Variable Temperature on Drying Characteristics and Kinetic Models of Different Commercial Grades of Codonopsis Radix

LIU Shubin^{1,2}, YANG Xiaoling³, LI Chengyi^{1*}, JIA Miaoting¹, LI Xu¹, QIANG Zhengze¹, ZHANG Junwen⁴, MA Cheng⁵(1.Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730101, China; 2.Gansu Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730050, China; 3.Affiliated Hospital of Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730020, China; 4.Gansu Aokai Agricultural Products Drying Equipment Engineering Research Institute Co., Ltd., Lanzhou 730000, China; 5.Gansu Coal Industry Technical School, Baiyin 730900, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To compared the effect of different drying methods on drying characteristics, water effective diffusion coefficient and biased activation energy of Codonopsis Radix and to definite 3 different drying methods of varying temperature(45-55-60, 60-55-45, 60-45-60 °C) and 3 constant temperature(45, 55, 60 °C) on drying characteristic curves of different commercial grades of Codonopsis Radix. **METHODS** Used R^2 , χ^2 and RMSE as evaluation indexes, 10 typical drying kinetic models were selected to fit the drying curve of Codonopsis Radix, and the effective moisture diffusion coefficient and biased activation energy under different drying method were calculated. **RESULTS** It was found that the Midilli model could well describe the drying process of different commercial grades of Codonopsis Radix, the water ratio of Codonopsis Radix showed an exponential downward trend. If the initial drying temperature was set above 55 °C, the maximum drying rate could be reached within 2 h. And commercial grades temperature had certain influence on the effective water diffusion coefficient of Codonopsis Radix. Under the same temperature condition, the average speed of moisture migration during drying of Codonopsis Radix was: first-class> second-class>third-class, and the D_{eff} were $10.433\ 9\times 10^{-8}$, $5.545\ 2\times 10^{-8}$, $2.249\ 6\times 10^{-8}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}$, respectively. The calculated bias activation energy of Codonopsis Radix was $2.943\times 10^4\sim 4.378\times 10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, the order of bias activation energy of different drying methods was as follows: 60-55-45 °C variable temperature<60-45-60 °C variable temperature<45-55-60 °C

基金项目: 国家自然科学基金项目(82160730); 甘肃省重点研发计划-社会发展类(21YF5FA133); 甘肃省教育厅双一流科研重点项目(GSSYLXM-05)

作者简介: 刘书斌, 男, 博士生, 主管中药师 E-mail: liushubinstudy@126.com *通信作者: 李成义, 男, 教授 E-mail: gslchengyi@163.com

variable temperature<55 °C constant temperature<60 °C constant temperature <45 °C constant temperature, which indicated that the moisture in the medicinal materials was more likely to evaporate and overflow and consumes less energy than the constant temperature drying. In particular, the bias activation energy of 60-55-45 °C drying method was 77.54% and 81.86% of the other 2 variable temperature drying methods, which were 67.22%, 75.13% and 74.26% of the 3 kinds of constant temperature drying.

CONCLUSION The use of cooling mode in the drying process can save more time and energy, and can provide experimental basis for the improvement of drying technology and optimization of drying process of *Codonopsis Radix*.

KEYWORDS: *Codonopsis Radix*; commercial grades; process of variable temperature; drying kinetics; effective diffusion coefficient of water; bias activation energy

党参为中国常用中药材^[1], 种植范围较广, 分布在华北、西北和西南等地区, 因其采挖后的鲜品水分和含糖量较高, 不易保存运输。产地干燥一般以自然晾晒为主, 干燥周期长达 10~40 d, 容易发霉变质, 成品获得率较低。近年来, 产地加工多采用热风干燥和空气源低温热泵技术对党参进行干燥, 热风干燥技术可明显缩短干燥时间, 缺点是温度过高会严重影响党参外观品质; 空气源低温热泵技术作为近几年推广较普遍的一种干燥技术, 采用逆卡诺原理, 以加热的空气作为干燥介质, 与热风干燥相比, 对物料的干燥更温和、节能, 能最大程度地保留药材有效成分, 被广泛地应用于稻谷、罗非鱼、有机肥料等食药及化工产品的干燥中, 但目前中国对党参低温热泵的干燥动力学及其干燥中的传质传热机制的研究鲜有报道^[2]。

热泵设备采用恒定温度和变换温度干燥 2 种方式对物料进行干燥。课题组前期研究发现, 分程变温干燥优于恒定温度干燥, 具有以下优势: 空气源热泵更贴合物料水分溢出的规律, 能促进传热效率; 提高热质交换, 不易造成药材表皮过度干燥导致药材中心部分出现“白心”影响药材品质, 具有干燥速度快、能耗低、干燥品质好的特点^[3-4]。但干燥过程中仍存在对物料的干燥终点进行人为主观判定不合理的情况。本研究采用 6 种干燥方式对不同商品等级的党参进行干燥处理, 基于多个干燥动力学模型、有效水分扩散系数和偏倚活化能等指标来探究温度变化对不同商品等级党参的干燥曲线和干燥速率的影响, 为党参干燥工艺优化和产地机械化加工技术提升提供支持和理论依据。

1 材料

1.1 药材

试验药材于 2021 年 10 月采集于甘肃文县石鸡坝乡, 经甘肃中医药大学李硕副教授鉴定为素花党参 *Codonopsis pilosula* Nannf.var.*modesta* (Nannf.)L.T.Shen, 选择外表无损伤、无腐烂, 条形均一的党参鲜品作为试验材料。以初始含水量

为 70%, 鲜品以芦下直径大小进行商品等级划分, 一等品的直径 ≥ 3 cm, 三等品的直径 <1.2 cm, 二等品的直径介于 1.2~3 cm, 同时对党参药材进行清洗、去杂等处理。

1.2 仪器

KOS-KHR-55IICD 型空气源热泵烘房(东莞市科信新能源设备有限公司); SQP 型电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司); 希玛 AT 380 红外测温仪(西安博汇仪器仪表有限公司); QH-20 全自动真空保鲜机(绍兴市锦涛电子有限公司); HTC-1 数字温湿度计(山东仁科测控技术有限公司); DL92150 游标卡尺(宁波得力工具有限公司)。

2 方法

2.1 干燥方法与参数设计

在 3 种恒温 45 °C(低), 55 °C(中), 60 °C(高)和 3 种变温 45-55-60 °C(低 $\rightarrow$ 中 $\rightarrow$ 高, 即升温模式), 60-55-45 °C(高 $\rightarrow$ 中 $\rightarrow$ 低, 即降温模式), 60-45-60 °C(高 $\rightarrow$ 低 $\rightarrow$ 高, 即维温模式)的干燥方式下, 采用空气源低温热泵对党参药材进行干燥。每次试验开始前将低温热泵干燥烘房调整至试验设定温度预热 30 min。以干基含量(固含量)500 g 为标准确定鲜品的取样量, 按鲜品:干品=10:3 比例, 计算每份鲜品的取样量, 至少保证 2 kg 为宜, 将其平铺在烘床上, 进行干燥试验, 其间每隔 1, 2, 3, 6 h 测定一次药材的质量, 直至样品含水率降至 $<16\%$ 停止试验, 每组试验重复 3 次, 取平均值作为结果。干燥后的产品冷却至室温后将其放入保鲜袋中抽真空密封贮存, 然后进行下一组试验。

2.2 测定指标及方法

2.2.1 含水率测定 参照中国药典 2020 年版四部 0832 第二法烘干法^[5], 经过反复恒重后, 通过干燥前后的质量差来计算样品的含水率。

2.2.2 干基含水率 干燥过程中党参的干基含水率计算按公式(1)计算:

$$M_t = \frac{m_0 - m_t}{m_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_t 为干基含水率(%); m_t 为 t 时刻党参

药材的质量(g); m_0 为党参干物质的质量(g)。

2.2.3 水分比(moisture ratio, MR) MR 用于表示一定干燥条件下物料未被干燥除去的水分, 用来表示物料干燥的速率。干燥过程中 MR 计算按公式(2)计算:

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (2)$$

式中: MR 为党参药材的水分比, M_0 、 M_t 、 M_e 分别表示党参初始干基含水率、 t 时刻的干基含水率和干燥达到平衡时的干基含水率(g/g), 因 M_e 远远小于 M_0 和 M_t , 所以公式(2)可以简化为公式(3)进行计算:

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

2.2.4 干燥速率(drying rate, DR) 干燥过程中 DR 按公式(4)计算:

$$DR = \frac{M_{t_1} - M_{t_2}}{t_2 - t_1} \quad (4)$$

式中: DR 为党参药材的干燥速率; t_1 、 t_2 为任意干燥时刻(h); M_{t_1} 、 M_{t_2} 为 t_1 、 t_2 时刻党参药材的干基含水率(%)。

2.2.5 水分有效扩散系数(moisture effective diffusion coefficient, D_{eff}) D_{eff} , 即传质系数, 描述干燥过程中的物料水分迁移特点, 可由 Fick 第二扩散定律计算得到, 见公式(5):

$$\ln MR = \ln(8/\pi^2) - \pi^2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t / L^2 \quad (5)$$

式中 MR 为干基含水率, D_{eff} 为物料有效水分扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); L 为党参横切面半径(mm); t 为干燥至规定含水率的时间(s)。

可见, D_{eff} 可由 $\ln MR$ 与时间 t 线性关系的斜率(k)求得, 见公式(6):

$$k = \pi^2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t / L^2 \quad (6)$$

2.2.6 干燥偏倚活化能 在实际干燥过程中, 药材中的水分子只有达到纯自由水的活化能以上的能级才能气化并从药材脱离到干燥介质中, 超出纯自由水气化时的这部分活化能称为偏移活化能, 用 ΔE_v 表示。 ΔE_v 反映了水分子的汽化能级会出现偏离非结合水分子活化能的趋势。由于在空气源低温热泵抽湿气的环境下, 小规模试验过程中的水蒸气被迅速抽走, 干燥箱内的相对湿度可忽略不计, 其公式可简化为:

$$\Delta E_v = -RT_s \ln \left(\frac{-m_s \cdot \frac{dX_{wa}}{d_t}}{D_{\text{eff}} \cdot A_d \cdot \rho_{v, \text{sat}}} \right) \quad (7)$$

公式(7)中 $\frac{dX_{wa}}{d_t}$ 为干燥速率 $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由实

验获得, m_s 为干基质量, 即药材中绝干物质的质量(kg); A_d 为药材表面积(cm^2); T_s 为实验温度(K)。已知 $R=8.313 \ 846 \ 2 \approx 8.314 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\rho_{v, \text{sat}}$ 由查表可得。

2.2.7 干燥动力学数学模型的选择与建立 干燥过程实质上是一个典型的传热传质耦合过程, 具有复杂性与多变性的特点^[6]。为了对党参干燥过程水分扩散情况进行描述与预测, 选择 10 种干燥模型对党参干燥曲线进行拟合, 见表 1, 并从中筛选出最合适的描述党参干燥的干燥动力学模型。其中, 模型参数 a , k , b , k , c , k , n , α , β 等为不同模型的干燥常数, 与物料种类及干燥介质状态有关, 是物料含水量、温度和几何尺寸以及介质湿度、温度和黏度的函数。

表 1 筛选的 10 种干燥动力学模型及参数

Tab. 1 Ten drying kinetics models and parameters selected

类型	模型名称	模型方程	模型参数
理论	Henderson and Pabis	$MR=a \exp(-kt)$	a, k
半理论	Three term	$MR=a \exp(-k_1 t)+b \exp(-k_2 t)+c \exp(-k_3 t)$	a, k_1, b, k_2, c, k_3
半经验	Lewis	$MR=\exp(-kt)$	k
	Page	$MR=\exp(-k t^n)$	k, n
	Logarithmic	$MR=a \exp(-kt)+b$	a, k, b
	Diffusion approximation	$MR=a \exp(-kt)+(1-a) \exp(-kat)$	a, k
经验	Parabolic	$MR=a+bt+ct^2$	a, b, c
	Midilli and Kucuk	$MR=a \exp(-k t^n)+bt$	a, k, n, b
	Sigmoid	$MR=a+b/[1+e^{k(t-c)}]$	a, b, e, k, c
	Weibull	$MR=\exp[-(t/\alpha)^\beta]$	α, β

确定系数 R^2 是筛选样品干燥曲线最佳干燥模型的首要因素, 除确定系数外, χ^2 是统计样本的实际观测值与预测推测值之间的偏离程度, 反映数据间的实际差异; 均方根误差(root mean square error, RMSE)反映一个数据集的离散程度, 越低越好。一般认为 R^2 越大, χ^2 和 RMSE 越小, 说明模型拟合效果越好。这些统计量分别根据公式(8)~(10)进行计算。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{\sum_{i=1}^N (\bar{MR}_{\text{exp}} - MR_{\text{pre},i})^2} \quad (8)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N - n} \quad (9)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N MR_{\text{pre},i} - MR_{\text{exp},i}}{N}} \quad (10)$$

式中: $MR_{\text{exp},i}$ 表示第 i 个试验得到的水分比;

$MR_{\text{exp},i}$ 表示第 i 个预测的水分比;

N 表示试验得到数据的组数;

n 表示试验模型常数的个数。

2.3 数据处理与分析

采用 Origin 2021 对试验数据进行线性/非线性回归拟合, 并分析其拟合度。

3 结果与分析

3.1 党参一等品的干燥动力学分析

随着干燥时间的延长, 党参药材的水分比呈现指数下降的变化趋势。空气源低温干燥以热空气为干燥介质, 采用对流循环的方式与物料进行湿热交换, 干燥温度为 45, 55, 60 °C 恒温和 45-55-60, 60-55-45, 60-45-60 °C 分程变温时党参达到干燥终点所需的时间分别为 26, 16, 13, 23, 18, 16 h, 这是因为温度越高, 水分子动能越大, 传热和传质速率加快, 有利于水分蒸发, 能显著缩短干燥时间^[7]。结果见图 1a。

60-55-45, 60-45-60 °C 分程变温及 55 °C 和 60 °C 恒温干燥分别与 45 °C 恒温相比, 能更快将水分析出, 与 45 °C 恒温干燥的 26 h 相比, 干燥时间缩短了近一半, 这是因为干燥初期, 温度越高, 药材与干燥介质形成的湿度差越大, 此时药材含水量较高, 且以自由水为主, 较易去除; 随后干燥速率呈现下降趋势, 未经明显的恒速阶段, 而是直接进入降速过程, 这可能与取样间隔时间过大有关; 在降速干燥阶段, 由于药材表面水分蒸发速率大于内部水分扩散速率, 表皮由于先脱水干燥而发生皱缩结壳使得干燥介质逐渐由液-液态变为液-固态^[8], 药材内部水分扩散至表面的阻力增大, 因此水分扩散呈现降速趋势。结果见图 1b。

3.2 党参二等品的干燥动力学分析

不同干燥温度下党参二等品的水分比与干燥

时间曲线见图 2a, 当干燥时间相同时, 干燥温度越高, 其水分比含量越低; 与一等品相比, 在同一个温度条件下, 二等品的干燥时间略有缩短, 且干燥曲线变化更为迅速。由图 2b 可知, 受初始温度的影响, 初始干燥温度 > 55 °C, 党参均在 2 h 达到最大干燥速率, 不同干燥方式的恒速干燥阶段不明显, 直接由加速干燥段进入降速干燥段。但初始干燥温度在 45 °C 时, 干燥 8 h 后干燥速率才到最大值 7.74%·h⁻¹, 是 60 °C 干燥速率的 1/3, 24 h 后降到最低 0.64%·h⁻¹, 后上升至 1.90%·h⁻¹, 呈“S”形趋势变化, 这可能由于 45 °C 恒温干燥总体抑制药材水分的溢出, 大部分水分在 24 h 内未得到有效扩散, 24 h 后细胞张力降低, 进而使内部自由水大量排出有关。

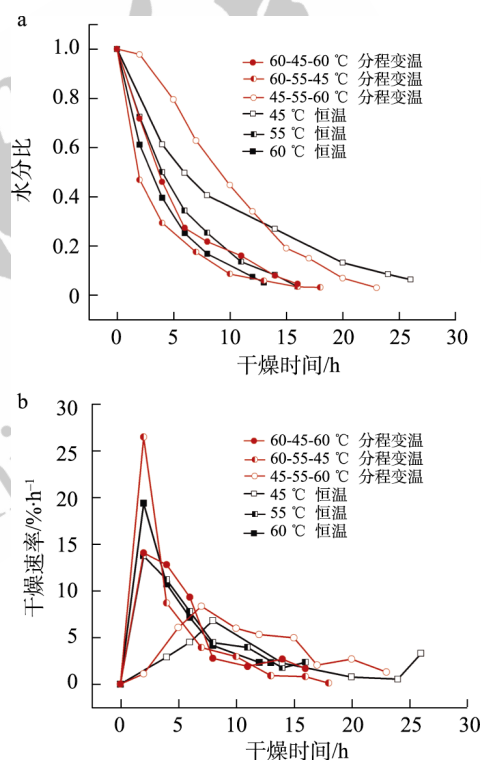


图 1 党参一等品的干燥特性和干燥速率曲线

a—干燥水分比与干燥时间的变化曲线; b—干燥速率与干燥时间的变化曲线。

Fig. 1 Drying characteristics and drying rate curve of first-class of Codonopsis Radix

a—variation curve of drying water ratio and drying time; b—variation curve of drying rate and drying time.

3.3 党参三等品的干燥动力学分析

党参三等品干燥水分比随时间变化曲线呈现先快速下降后缓慢下降的趋势, 这与中药枸杞^[9]和香菇^[10]的干燥曲线相似, 结果见图 3a。同时, 温度变化对三等品的影响较一等品、二等品显著

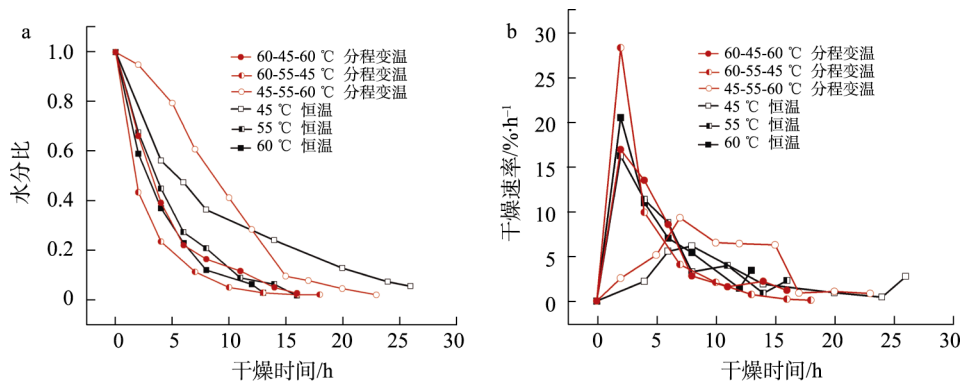


图2 党参二等品的干燥特性和干燥速率曲线

a-干燥水分比与干燥时间的变化曲线；b-干燥速率与干燥时间的变化曲线。

Fig. 2 Drying characteristics and drying rate curve of second-class of Codonopsis Radix

a-variation curve of drying water ratio and drying time; b-variation curve of drying rate and drying time.

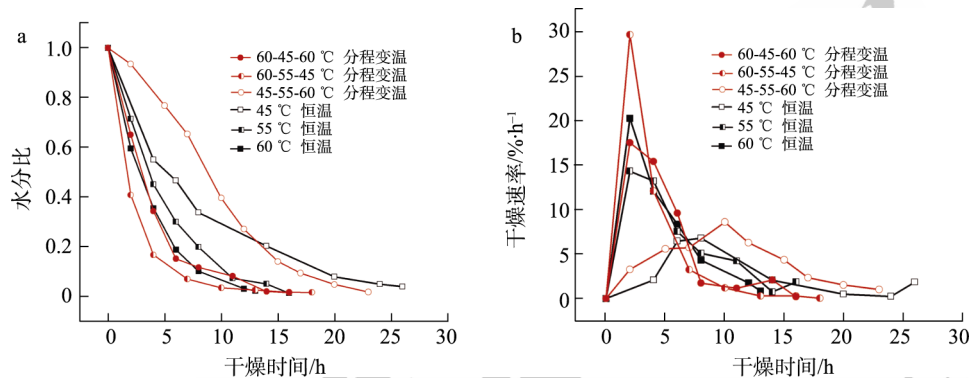


图3 党参三等品的干燥特性和干燥速率曲线

a-干燥水分比与干燥时间的变化曲线；b-干燥速率与干燥时间的变化曲线。

Fig. 3 Drying characteristics and drying rate curve of third-class of Codonopsis Radix

a-variation curve of drying water ratio and drying time; b-variation curve of drying rate and drying time.

增加,这可能是因为商品等级(芦下直径)越小,药材对温度的变化越敏感导致。可以看出,温度越高,商品等级越低,芦下直径越小,这与李波等^[11]认为等级即直径对当归药材干燥曲线和干燥特性影响较大的结果一致。罗寅珠等^[12]和徐磊等^[13]在进行半夏和天麻干燥时也得到同样的结果。这是因为缩短干燥厚度强化了物料干燥过程中热传递行为从而加快干燥速率。由图 3b 发现在 44-55-60 °C 分程变温干燥下,三等品的干燥速率为 9.54%·h⁻¹,是同时段一等品(8.35%·h⁻¹)的 1.14 倍,是二等品(7.05%·h⁻¹)的 1.35 倍。干燥速率随着干燥的进行先增加到峰值再逐渐减缓,说明在同等温度条件下,药材直径越小,其干燥速率越大。

3.4 党参不同干燥方式干燥模型的研究

运用 Origin 2021 对不同商品等级党参水分比和干燥时间的干燥曲线进行非线性回归分析。认为 R^2 越接近 1, χ^2 和 RMSE 越小,则干燥曲线拟合相关性越好,不同商品等级党参在不同干燥方式下的具体拟合结果分别见表 2~4。由于数据较

多,文中仅列举 R^2 越接近 1, χ^2 和 RMSE 较小的前 6 种模型。

10 种模型中 Midilli、Three Term 和 Page 的 R^2 最高,均>0.993,其 χ^2 分别在 0.000 0~0.001 0, 0.000 1~0.002 2 和 0.000 0~0.000 8 内变化, RMSE 分别在 0.008 5~0.031 1, 0.008 1~0.046 8 和 0.007 0~0.028 4 内变化,3 个模型的拟合精度要明显高于其他模型,说明采用 Midilli、Three Term 和 Page 模型能够描述党参一等品的干燥过程中物料水分比的变化情况。结果见表 2。

10 种模型中 Midilli 和 Three Term 的 R^2 最高,均>0.996,其 χ^2 分别在 0.000 0~0.000 6 和 0.000 0~0.001 5 内变化, RMSE 分别在 0.004 1~0.025 5 和 0.003 4~0.038 8 内变化,2 个模型的拟合精度明显高于其他模型,说明采用 Midilli 和 Three Term 模型来能够较好地描述党参二等品干燥过程中水分比的变化情况。结果见表 3。

10 种模型中 Midilli、Sigmoid 和 Weibull 的 R^2 最高,均>0.994 0,其 χ^2 分别在 0.000 0~0.000 9,

表 2 党参一等品的干燥数学模型拟合结果

Tab. 2 Fitting results of drying mathematical model of first-class of Codonopsis Radix

模型	温度/℃	模型参数	R^2	χ^2	RMSE
Lewis	45	$k=0.107\ 9$	0.992 6	0.000 7	0.027 4
	55	$k=0.174\ 8$	0.998 6	0.000 2	0.012 7
	60	$k=0.229\ 4$	0.999 0	0.000 1	0.011 0
	45-55-60	$k=0.088\ 4$	0.932 4	0.009 1	0.095 5
	60-55-45	$k=0.303\ 3$	0.981 5	0.002 0	0.045 0
	60-45-60	$k=0.188\ 9$	0.993 9	0.000 7	0.026 3
Page	45	$k=0.143\ 4, n=0.875\ 6$	0.997 5	0.000 3	0.009 4
	55	$k=0.157\ 3, n=1.056\ 6$	0.999 3	0.000 1	0.009 4
	60	$k=0.255\ 0, n=0.934\ 7$	0.999 9	0.000 0	0.004 0
	45-55-60	$k=0.015\ 0, n=1.724\ 0$	0.998 7	0.000 2	0.014 2
	60-55-45	$k=0.463\ 0, n=0.697\ 9$	0.999 6	0.000 0	0.007 0
	60-45-60	$k=0.186\ 9, n=1.005\ 8$	0.993 9	0.000 8	0.028 4
Midilli	45	$a=1.000\ 5, k=0.173\ 7, n=0.738\ 2, b=-0.003\ 1$	0.999 0	0.000 2	0.013 7
	55	$a=1.001\ 5, k=0.162\ 4, n=1.027\ 0, b=-8.733\ 4\times 10^{-4}$	0.999 4	0.000 1	0.010 7
	60	$a=0.999\ 9, k=0.258\ 1, n=0.920\ 5, b=-5.139\ 6$	0.999 9	0.000 0	0.004 6
	45-55-60	$a=1.013\ 4, k=0.016\ 7, n=1.687\ 0, b=2.517\ 7\times 10^{-5}$	0.998 9	0.000 2	0.014 8
	60-55-45	$a=0.999\ 8, k=0.466\ 2, n=0.689\ 8, b=-2.053\ 7$	0.999 6	0.000 1	0.008 5
	60-45-60	$a=1.004\ 7, k=0.173\ 1, n=1.090\ 8, b=0.002\ 5$	0.995 1	0.001 0	0.031 1
Logarithmic	45	$a=0.949\ 4, k=0.116\ 6, b=0.038\ 1$	0.995 3	0.000 7	0.026 0
	55	$a=1.032\ 2, k=0.164\ 7, b=-0.028\ 7$	0.999 4	0.000 1	0.010 0
	60	$a=0.975\ 6, k=0.239\ 8, b=0.019\ 8$	0.999 5	0.000 1	0.009 0
	45-55-60	$a=1.665\ 1, k=0.045\ 6, b=-0.595\ 2$	0.985 2	0.002 6	0.050 8
	60-55-45	$a=0.933\ 5, k=0.353\ 4, b=0.052\ 7$	0.993 1	0.001 1	0.032 6
	60-45-60	$a=0.991\ 8, k=0.201\ 1, b=0.020\ 7$	0.994 5	0.000 9	0.029 6
Three Term	45	$a=0.426\ 1, k_1=0.091\ 5, b=0.134\ 5, k_2=0.658\ 8, c=0.439\ 3, k_3=0.091\ 5$	0.998 1	0.000 7	0.026 0
	55	$a=0.336\ 6, k_1=0.176\ 5, b=0.336\ 6, k_2=0.176\ 5, c=0.336\ 6, k_3=0.176\ 5$	0.998 7	0.000 5	0.022 4
	60	$a=0.873\ 2, k_1=0.207\ 6, b=0.085\ 3, k_2=0.435\ 7, c=0.041\ 4, k_3=3.309\ 6\times 10^{10}$	0.999 9	0.000 1	0.008 1
	45-55-60	$a=-402.485\ 5, k_1=0.261\ 2, b=217.851\ 6, k_2=0.250\ 8, c=185.635\ 3, k_3=0.271\ 8$	0.999 1	0.000 3	0.017 0
	60-55-45	$a=0.609\ 7, k_1=0.183\ 2, b=4.446\ 75\times 10^{-6}, k_2=-0.436\ 4, c=0.390\ 2, k_3=1.065\ 3$	0.999 8	0.000 1	0.009 4
	60-45-60	$a=0.494\ 9, k_1=0.201\ 4, b=0.495\ 2, k_2=0.201\ 4, c=0.022\ 4, k_3=0.004\ 4$	0.994 5	0.002 2	0.046 8
Parabolic	45	$a=0.935\ 3, b=-0.074\ 9, c=0.001\ 6$	0.976 8	0.003 3	0.057 5
	55	$a=0.970\ 9, b=-0.126\ 7, c=0.004\ 4$	0.993 2	0.001 1	0.033 0
	60	$a=0.957\ 7, b=-0.161\ 9, c=0.007\ 2$	0.988 3	0.002 0	0.045 1
	45-55-60	$a=1.073\ 0, b=-0.073\ 8, c=0.001\ 1$	0.988 1	0.002 1	0.045 5
	60-55-45	$a=0.847\ 0, b=-0.131\ 0, c=0.004\ 9$	0.913 3	0.013 3	0.115 4
	60-45-60	$a=0.965\ 7, b=-0.135\ 3, c=0.005\ 0$	0.981 2	0.054 5	0.003 0

0.000 1~0.001 1 和 0.000 0~0.000 8 内变化, RMSE 分 别 在 0.009 4~0.029 3, 0.009 0~0.032 7 和 0.006 4~0.027 6 内变化, 3 个模型的拟合优度明显高于其他模型, 说明采用 Midilli、Sigmoid 和 Weibull 模型能够较好地描述党参三等品干燥过程中物料水分比的变化情况。结果见表 4。

3.5 水分有效扩散系数的分析

干燥过程是一个热量、质量和能量传递的过

程。当低温物料从干燥介质中吸收热量后, 热量从药材外部传向内部; 另一方面, 药材的水分则从内部向外部传递。达到临界含水量后, 干燥过程结束, 药材内部热量以热传导的形式传递, 水分则通过扩散传递^[14]。为了简化计算结果, 液态扩散理论常用在食品物料干燥过程中^[15], 过程中不考虑扩散的推动力, 将所有动力的影响计入扩散系数中, 采用有效水分扩散系数 D_{eff} 来表征干燥

表 3 党参二等品的干燥数学模型拟合结果

Tab. 3 Fitting results of drying mathematical model of second-class of Codonopsis Radix

模型	温度/℃	模型参数	R^2	χ^2	RMSE
Lewis	45	$k=0.119\ 9$	0.988 1	0.001 2	0.034 6
	55	$k=0.205\ 8$	0.998 2	0.000 2	0.014 5
	60	$k=0.253\ 3$	0.999 0	0.000 1	0.011 1
	45-55-60	$k=0.099\ 2$	0.918 5	0.012 1	0.109 9
	60-55-45	$k=0.373\ 2$	0.993 7	0.000 7	0.026 9
	60-45-60	$k=0.227\ 5$	0.995 9	0.000 5	0.021 8
Page	45	$k=0.176\ 1, n=0.826\ 1$	0.997 2	0.000 3	0.013 8
	55	$k=0.190\ 5, n=1.044\ 4$	0.998 6	0.000 2	0.013 8
	60	$k=0.263\ 0, n=0.975\ 8$	0.999 1	0.000 1	0.011 5
	45-55-60	$k=0.010\ 9, n=1.926\ 2$	0.997 9	0.000 4	0.018 7
	60-55-45	$k=0.493\ 9, n=0.768\ 4$	0.999 8	0.000 0	0.005 3
	60-45-60	$k=0.223\ 4, n=1.011\ 1$	0.995 9	0.000 6	0.023 5
Midilli	45	$a=1.000\ 2, k=0.217\ 6, n=0.676\ 2, b=-0.003\ 2$	0.998 8	0.000 2	0.014 3
	55	$a=1.000\ 7, k=0.194\ 0, n=1.027\ 4, b=-4.687\ 7$	0.998 7	0.000 3	0.016 6
	60	$a=0.999\ 4, k=0.266\ 9, n=0.957\ 4, b=-6.226\ 1$	0.999 2	0.000 2	0.014 5
	45-55-60	$a=0.993\ 1, k=0.009\ 7, n=1.980\ 1, b=4.845\ 4$	0.998 0	0.000 4	0.020 9
	60-55-45	$a=0.999\ 9, k=0.483\ 0, n=0.794\ 4, b=5.073\ 2$	0.999 9	0.000 0	0.004 1
	60-45-60	$a=1.003\ 2, k=0.210\ 2, n=1.078\ 8, b=0.001\ 8$	0.996 8	0.000 6	0.025 5
Logarithmic	45	$a=0.936\ 6, k=0.134\ 0, b=0.049\ 5$	0.993 4	0.000 9	0.030 6
	55	$a=1.019\ 1, k=0.198\ 4, b=-0.016\ 4$	0.998 6	0.000 2	0.015 2
	60	$a=0.994\ 1, k=0.254\ 2, b=0.002\ 7$	0.999 0	0.000 2	0.013 4
	45-55-60	$a=1.565\ 4, k=0.055\ 2, b=-0.489\ 5$	0.973 3	0.005 1	0.071 2
	60-55-45	$a=0.963\ 8, k=0.404\ 8, b=0.029\ 4$	0.997 7	0.000 4	0.019 2
	60-45-60	$a=0.995\ 0, k=0.238\ 3, b=0.014\ 6$	0.996 3	0.000 6	0.024 5
Three Term	45	$a=0.412\ 7, k_1=0.095\ 5, b=0.411\ 6, k_2=0.095\ 5, c=0.175\ 6, k_3=2\ 867\ 306.464$	0.998 0	0.000 7	0.026 7
	55	$a=0.335\ 5, k_1=0.207\ 1, b=0.335\ 5, k_2=0.207\ 1, c=0.335\ 5, k_3=0.207\ 1$	0.998 3	0.000 7	0.026 6
	60	$a=0.030\ 54, k_1=1.064\ 51\times 10^{-8}, b=0.482\ 6, k_2=0.245\ 7, c=0.486\ 8, k_3=0.245\ 7$	0.999 2	0.000 6	0.024 7
	45-55-60	$a=-1\ 343.831\ 1, k_1=0.342\ 5, b=695.301\ 8, k_2=0.331\ 7, c=649.530\ 0, k_3=0.353\ 6$	0.997 4	0.000 8	0.029 1
	60-55-45	$a=0.399\ 0, k_1=0.908\ 5, b=0.600\ 9, k_2=0.245\ 0, c=6.655\ 92\times 10^{-5}, k_3=-0.295\ 4$	1.000 0	0.000 0	0.003 4
	60-45-60	$a=0.496\ 9, k_1=0.238\ 4, b=0.497\ 7, k_2=0.238\ 4, c=0.014\ 9, k_3=0.001\ 5$	0.996 3	0.001 5	0.038 8
Weibull	45	$\alpha=8.183\ 8, \beta=0.826\ 3$	0.997 2	0.000 3	0.018 1
	55	$\alpha=4.889\ 5, \beta=1.044\ 5$	0.998 6	0.000 2	0.013 8
	60	$\alpha=3.929\ 9, \beta=0.975\ 8$	0.999 1	0.000 1	0.011 5
	45-55-60	$\alpha=10.400\ 5, \beta=1.926\ 3$	0.997 9	0.000 4	0.018 7
	60-55-45	$\alpha=2.503\ 8, \beta=0.768\ 3$	0.999 8	0.000 0	0.005 3
	60-45-60	$\alpha=4.402\ 3, \beta=1.010\ 4$	0.995 9	0.000 6	0.023 5
	60-55-45	$a=0.029\ 4, b=21\ 722.178\ 1, e=2.861\ 5, k=0.385\ 0, c=-24.756\ 3$	0.997 7	0.000 6	0.024 8
	60-45-60	$a=0.036\ 3, b=3.005\ 2, e=1.250\ 3, k=1.387\ 3, c=-2.404\ 7$	0.997 0	0.000 8	0.028 8

过程中水分迁移的平均速度。

将不同干燥方式下党参的 $\ln MR$ 与干燥时间 t 进行线性拟合, 决定系数 R^2 在 0.935 2~0.999 3, 表现出较好的拟合。通过公式(6)计算出有效水分扩散系数 D_{eff} , 结果见表 5。党参一等品干燥的有效水分扩散系数 D_{eff} 均值为 $10.433\ 9\times 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,

二等品 D_{eff} 均值为 $5.545\ 2\times 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 三等品 D_{eff} 均值为 $2.249\ 6\times 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 符合物料干燥有效水分扩散系数 D_{eff} 在 $10^{-10}\sim 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 数量级范围。同时发现商品等级对党参有效水分扩散系数影响大于温度对药材干燥的因素, 同一温度条件下, 党参干燥过程中水分迁移的平均速度: 一等品>二等

表 4 党参三等品的干燥数学模型拟合结果

Tab. 4 Fitting results of drying mathematical model of third-class of Codonopsis Radix

模型	温度/℃	模型参数	R^2	χ^2	RMSE
Page	45	$k=0.162\ 5, n=0.900\ 3$	0.997 2	0.000 4	0.012 7
	55	$k=0.155\ 7, n=1.151\ 3$	0.998 9	0.000 2	0.012 7
	60	$k=0.240\ 9, n=1.078\ 1$	0.999 7	0.000 0	0.006 4
	45-55-60	$k=0.012\ 7, n=1.856\ 2$	0.998 8	0.000 2	0.014 0
	60-55-45	$k=0.503\ 0, n=0.875\ 6$	0.998 8	0.000 2	0.013 1
	60-45-60	$k=0.205\ 5, n=1.171\ 3$	0.994 8	0.000 8	0.027 6
Midilli	45	$a=0.999\ 7, k=0.189\ 9, n=0.794\ 3, b=-0.001\ 8$	0.998 2	0.000 3	0.018 7
	55	$a=1.001\ 5, k=0.159\ 7, n=1.129\ 2, b=-5.666\ 8$	0.999 0	0.000 2	0.015 0
	60	$a=1.001\ 5, k=0.159\ 7, n=1.129\ 2, b=-5.666\ 8$	0.999 0	0.000 2	0.015 0
	45-55-60	$a=0.987\ 9, k=0.010\ 8, n=1.923\ 0, b=3.973\ 7$	0.999 0	0.000 2	0.014 9
	60-55-45	$a=1.000\ 4, k=0.478\ 7, n=0.937\ 8, b=0.937\ 8$	0.999 6	0.000 1	0.009 4
	60-45-60	$a=1.002\ 9, k=0.193\ 1, n=1.242\ 3, b=0.001\ 6$	0.996 1	0.000 9	0.029 3
Logarithmic	45	$a=0.972\ 0, k=0.135\ 7, b=0.017\ 6$	0.995 8	0.000 6	0.025 3
	55	$a=1.060\ 3, k=0.183\ 6, b=-0.048\ 7$	0.998 0	0.000 4	0.018 8
	60	$a=1.024\ 2, k=0.257\ 7, b=-0.021\ 3$	0.999 5	0.000 1	0.009 5
	45-55-60	$a=1.574\ 1, k=0.053\ 1, b=-0.508\ 4$	0.978 3	0.004 0	0.063 3
	60-55-45	$a=0.980\ 7, k=0.465\ 6, b=0.019\ 1$	0.999 7	0.000 0	0.006 9
	60-45-60	$a=1.023\ 7, k=0.265\ 1, b=-0.005\ 3$	0.992 1	0.001 4	0.037 3
Three Term	45	$a=0.442\ 3, k_1=0.114\ 6, b=0.441\ 5, k_2=0.114\ 6, c=0.116\ 0, k_3=2\ 976.343\ 5$	0.997 8	0.000 8	0.028 9
	55	$a=0.340\ 6, k_1=0.206\ 7, b=0.340\ 6, k_2=0.206\ 7, c=0.340\ 6, k_3=0.206\ 7$	0.995 5	0.002 0	0.044 3
	60	$a=0.335\ 7, k_1=0.272\ 5, b=0.335\ 7, k_2=0.272\ 5, c=0.335\ 6, k_3=0.272\ 5$	0.998 9	0.000 9	0.029 4
	45-55-60	$a=-2.108\ 8, k_1=0.245\ 7, b=11.061\ 4, k_2=0.217\ 8, c=-7.970\ 9, k_3=0.244\ 9$	0.993 5	0.002 1	0.045 8
	60-55-45	$a=0.474\ 2, k_1=0.488\ 7, b=0.474\ 2, k_2=0.488\ 7, c=0.052\ 2, k_3=0.073\ 5$	0.999 8	0.000 1	0.008 1
	60-45-60	$a=0.339\ 8, k_1=0.268\ 9, b=0.339\ 8, k_2=0.268\ 9, c=0.339\ 8, k_3=0.268\ 9$	0.992 1	0.003 5	0.059 2
Weibull	45	$\alpha=7.524\ 2, \beta=0.900\ 1$	0.997 2	0.000 4	0.018 8
	55	$\alpha=5.028\ 4, \beta=1.151\ 5$	0.998 9	0.000 2	0.012 7
	60	$\alpha=3.743\ 7, \beta=1.078\ 3$	0.999 7	0.000 0	0.006 4
	45-55-60	$\alpha=10.506\ 0, \beta=1.855\ 8$	0.998 8	0.000 2	0.014 0
	60-55-45	$\alpha=2.191\ 6, \beta=0.875\ 3$	0.998 8	0.000 2	0.013 1
	60-45-60	$\alpha=3.860\ 6, \beta=1.170\ 5$	0.994 8	0.000 8	0.027 6
Sigmoid	45	$a=0.017\ 9, b=513.307\ 1, e=1.292\ 8, k=0.529\ 6, c=-46.070\ 3$	0.996 0	0.001 1	0.032 7
	55	$a=-0.008\ 7, b=2.777\ 1, e=2.059\ 6, k=0.353\ 4, c=-2.181\ 4$	0.998 8	0.000 3	0.018 5
	60	$a=-0.020\ 6, b=109.695\ 2, e=1.156\ 0, k=1.789\ 9, c=-17.978\ 1$	0.999 6	0.000 2	0.013 2
	45-55-60	$a=0.008\ 3, b=1.086\ 6, e=0.914\ 2, k=1.078\ 3, c=8.066\ 8$	0.999 5	0.000 1	0.011 4
	60-55-45	$a=0.019\ 1, b=1\ 537.137\ 9, e=3.652\ 5, k=0.359\ 6, c=-15.791\ 6$	0.999 7	0.000 1	0.009 0
	60-45-60	$a=0.031\ 3, b=1.569\ 4, e=2.365\ 7, k=0.542\ 8, c=1.034$	0.997 0	0.001 0	0.031 8

品>三等品。经皮尔逊相关性分析,温度与 D_{eff} 极显著相关($P<0.01$),这与李波等^[1]的研究结果一致。

3.6 干燥偏倚活化能的分析

活化能 E_s 一般认为物料在蒸发 1 mol 水时需要的启动总能量, E_s 为 E_a 和 ΔE_v 之和,其中药材中所含的水分子首先需要吸收一定的能量来提高自身内能为 E_a ,水分子才能由液态转化为气态的能量为 ΔE_v 。 E_s 并不能完全代表每组试验的实际吸收能量,故在实际干燥试验过程中先恒定试验温度 30 min,假使 $E_a \approx 0\text{ J}$,笔者引入偏倚活化能 ΔE_v 更准确表示药材中的水分子达到纯自由水的活化能变成气态并从药材脱离到干燥介质中的活化能,称为偏移活化能,用 ΔE_v 表示。 ΔE_v 越大说明水分子的汽化能级会出现偏离非结合水分子活

化能的趋势越大,说明干燥越难以进行。

随着一等品的干基含水量降低, ΔE_v 也逐渐降低,这与图 1b 研究的结果相对应。尤其是 45-55-60℃变温的偏倚活化能呈先升高后下降的趋势特别显著,由于基含水率 292.74%时的 $4.192 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 升至 188.17%的 $5.403 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$,再下降 9.81%的 $3.564 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$,这是由于此时是 55℃升温引起的,形成尖锐的“倒 V”形,说明该干燥方式(温度由低到高)对商品等级较高的样品不适用,因其偏倚活化能在整个阶段表现较高,不容易干燥,但 60-55-45℃变温使偏倚活化能整体下降趋势更为明显,尤其是干基含水率为 36.33%以后,其偏倚活化能短时间内就达到 $2.802 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$,为所有温度条件中的最低偏倚

活化能,说明由高到低降温的分程变温会使药材更容易干燥。结果见图4。

表5 不同商品等级党参的ln MR与干燥时间t线性拟合结果及D_{eff}值

Tab. 5 Linear fitting results and D_{eff} values of ln MR and drying time of different commercial grades of Codonopsis Radix

商品等级	干燥条件/℃	线性拟合方程	R ²	D _{eff} /×10 ⁻⁸ m ² ·s ⁻¹
一等品	45	ln MR = -0.070 0 - 2.741 2 × 10 ⁻⁵ t	0.993 0	6.115 3
	55	ln MR = -0.141 52 - 5.541 3 × 10 ⁻⁵ t	0.984 1	12.151
	60	ln MR = -0.064 8 - 5.952 0 × 10 ⁻⁵ t	0.997 6	13.185
	45-55-60	ln MR = -0.617 44 - 4.438 0 × 10 ⁻⁵ t	0.963 1	8.831 9
	60-55-45	ln MR = -0.545 52 - 4.67 59 × 10 ⁻⁵ t	0.984 1	11.149
	60-45-60	ln MR = -0.040 96 - 4.998 6 × 10 ⁻⁵ t	0.982 7	11.171
二等品	45	ln MR = -0.123 2 - 2.854 2 × 10 ⁻⁵ t	0.990 0	2.911 8
	55	ln MR = -0.190 05 - 6.678 0 × 10 ⁻⁵ t	0.960 8	6.800 2
	60	ln MR = -0.013 1 - 7.103 3 × 10 ⁻⁵ t	0.976 2	7.231 3
	45-55-60	ln MR = -0.727 41 - 5.354 4 × 10 ⁻⁵ t	0.970 1	4.532 0
	60-55-45	ln MR = -0.715 36 - 5.447 8 × 10 ⁻⁵ t	0.953 2	5.752 2
	60-45-60	ln MR = -0.049 88 - 5.974 8 × 10 ⁻⁵ t	0.982 4	6.043 8
三等品	45	ln MR = -0.042 5 - 3.453 0 × 10 ⁻⁵ t	0.994 5	1.200 6
	55	ln MR = -0.386 85 - 7.703 4 × 10 ⁻⁵ t	0.958 5	2.745 6
	60	ln MR = -0.155 65 - 8.602 5 × 10 ⁻⁵ t	0.999 3	2.876 6
	45-55-60	ln MR = -0.776 38 - 5.411 7 × 10 ⁻⁵ t	0.959 5	1.749 5
	60-55-45	ln MR = -0.956 16 - 5.730 4 × 10 ⁻⁵ t	0.935 2	2.298 8
	60-45-60	ln MR = -0.033 06 - 7.630 2 × 10 ⁻⁵ t	0.971 1	2.626 3

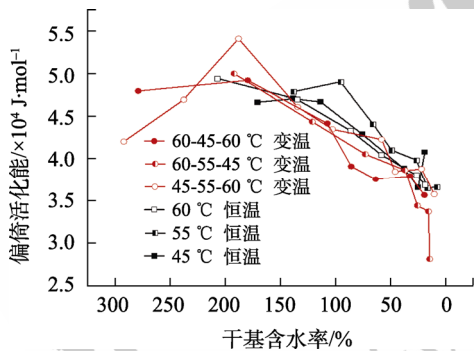


图4 党参一等品偏倚活化能的变化
Fig. 4 Change of biased activation energy of first-class of Codonopsis Radix

随着干基含水量的降低, ΔE_v 也逐渐降低。60-45-60 °C与 60-55-45 °C分程变温的偏倚活化能均低于同温度条件下的其他恒温干燥。与一等品的表现趋势一致, 60-55-45 °C变温的偏倚活化能下降趋势更为彻底, 其干基含水量为 10.23%的偏倚活化能为 $2.914 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与其他干燥方式相比更容易干燥。结果见图5。

党参三等品在 45-55-60 °C分程变温下的干基含水量从 529.72%到 8.66%, 其偏倚活化能为 $4.156 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 最高, 干燥时间>23 h, 说明偏倚活化能数值越高, 干燥时间越长, 耗能越大。而

同等条件下 60-55-45 °C变温的偏倚活化能仅为 $3.113 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是同等耗能条件下 45-55-60 °C变温的 3/4, 说明 60-55-45 °C分程变温与其他变温相比, 其对水分子的汽化能级到偏离非结合水分子的活化能需要更少, 所以更容易溢出水分子, 使党参干燥。结果见图6。

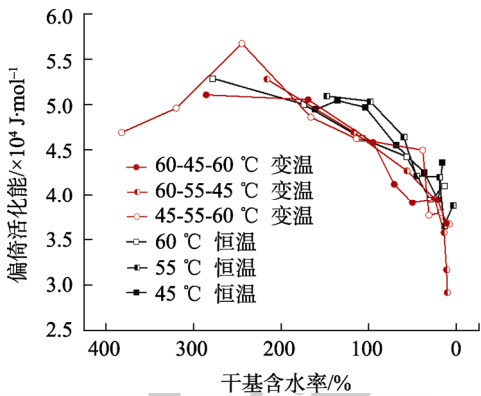


图5 党参二等品偏倚活化能的变化
Fig. 5 Change of biased activation energy of second-class of Codonopsis Radix

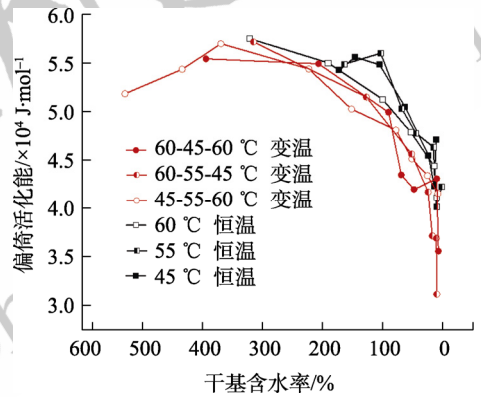


图6 党参三等品偏倚活化能的变化
Fig. 6 Change of biased activation energy of third-class of Codonopsis Radix

利用公式(7)计算出党参一等品、二等品和三等品的偏倚活化能平均值分别为 $3.551 8 \times 10^4$, $3.764 3 \times 10^4$, $3.979 7 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明不同商品等级的党参, 因芦下直径大小的不同, ΔE_v 具有显著差异, 有研究^[16]表明活化能主要与物料的品种、内部成分和组织状态等有关, 在某种程度上也代表了该物料的耗能大小。此外, 不同干燥方式对 ΔE_v 也有一定的影响, 45-55-60, 60-55-45, 60-45-60 °C分程变温的偏倚活化能分别为 3.796×10^4 , 2.943×10^4 , $3.595 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远远低于 45, 55, 60 °C恒温干燥的均值 4.378×10^4 , 3.917×10^4 , $3.963 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明分程变温干燥与恒温干燥相比, 党参干燥更容易, 更节能、省时。尤其是

60-55-45 °C分程变温的偏倚活化能仅为其他变温干燥 77.54%和 81.86%，是其他 3 种恒温干燥的 67.22%，75.13%和 74.26%。

4 讨论

本研究采用空气源热泵对不同商品等级的党参药材进行干燥，探讨了不同干燥温度条件下党参的干燥特性及干燥动力学的变化情况。

4.1 党参热泵的干燥特性和干燥速率曲线

党参药材的干燥过程一般可分为加速干燥阶段、恒速干燥阶段和降速干燥阶段 3 个阶段。尤其是在初始干燥温度 ≤ 45 °C时，3 个阶段表现较为明显。当初始干燥温度为 55 °C及 60 °C时，在 2 h 之内干燥速率由 0 瞬间增加到最大值，恒速干燥阶段不明显，直接由加速干燥期进入降速干燥期。以上 3 个不同干燥阶段的出现与药材中的商品等级大小、初始含水量、自身结构、水分存在状态(按脱水从易到难依次为自由水、物理化学结合水)以及表面硬化结壳等现象有关。所以，笔者认为党参干燥是一个降速干燥为主的干燥过程，药材内部以水分受热传递占主导。温度越高，水分溢出速率越快，干燥速率越快，党参干燥所需的时间越短，该结果与地黄^[17]、白术^[18]等其他药材的干燥特性相似。

4.2 干燥动力学模型筛选

Midilli 模型可以很好地对不同商品等级党参药材的干燥过程进行描述，说明随着干燥时间的延长，党参的水分比呈现指数下降的趋势。Midilli 是基于 Fick 第二定律建立的描述水分子运动的经验模型^[19]，与 Three Term 半理论模型相比，都是由 Henderson 和 Pabis 模型修订得到的，因为 Midilli 函数中 a 和 b 为模型常数， k 为干燥速率常数，故该模型在本研究拟合最优，符合党参药材干燥过程中的水分溢出的动力学规律。

Weibull 函数是基于牛顿冷却定律建立的描述水分子运动的模型^[20-21]，在试验中与 Page 模型拟合结果基本一致，是基于试验数据建立起来的，由表 4 可知，三等品的干燥温度从 45 °C升高到 60 °C，尺度参数 α 由 7.52 降低到 3.74，由此可知尺度参数 α 与干燥温度或干燥方式有关，同一干燥方式下尺度参数 α 随着温度的升高而减少；而形状参数 β 与物料的干燥速率和自身特性有关，形状参数 β 在 0.90~1.15 时，表明物料在干燥过程中主要为降速干燥，形状参数 $\beta > 1.5$ 时，物料在干

燥前期出现干燥速率先升高而后下降的趋势，参数能与干燥工艺、物料特性结合起来，该模型被广泛用于描述等药材干燥动力学^[22-23]。Sigmoid 模型仅适用于三等品的原因是，该模型在 Henderson 和 Pabis 模型上增加了一个经验项 b 和 c ，降低了模型中尺度变化参数的影响所致^[24-25]。

4.3 最佳干燥工艺优选

笔者发现干燥温度和商品等级对党参的 D_{eff} 的影响显著，温度越高， D_{eff} 越大。不同干燥温度下的党参的有效水分扩散系数 D_{eff} 在 $1.201 \times 10^{-8} \sim 13.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外，在同一温度条件下，党参干燥过程中水分迁移的平均速度：一等品 $>$ 二等品 $>$ 三等品，说明在同一干燥方式下，商品等级对党参有效水分扩散系数有影响，这与唐欣等^[26]认为芦下直径也是影响党参干燥效率的主要因素结论相一致。不同干燥方式对 ΔE_v 影响显著，60-55-45 °C分程变温的偏倚活化能为 $2.943 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，仅为其他变温干燥 77.54%和 81.86%，是其他 3 种恒温干燥的 67.22%，75.13%和 74.26%，说明温度由高到低的降温分程变温干燥方式所需能量更低，更容易干燥党参。有研究认为 ΔE_v 可估算出干燥能耗，说明 ΔE_v 的大小也与能耗相关^[27]。实验发现，45, 55, 60 °C恒温 and 45-55-60, 60-55-45, 60-45-60 °C分程变温时，烘干相同数量党参分别用电量为 231.2, 200.1, 186.3 和 227.7, 172.5, 158.7 kW·h(以上参数在环境温度 18 °C, 湿度 15 °C 时测定)，分程变温平均用电量为 186.3 kW·h 远低于恒温干燥平均用电量为 205.85 kW·h，由此，分程变温干燥比恒温干燥更节能。

降温模式具有更省时更节能的特点。具体如下：①发现公式(6)中 D_{eff} 可看作是时间 t 的线性拟合函数， D_{eff} 越小，所需干燥时间 t 越小。该干燥方式下的一等品、二等品、三等品的有效水分扩散系数 D_{eff} 分别为 11.149×10^{-8} , $5.752 2 \times 10^{-8}$, $2.298 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，与其他初始温度一致的 4 种干燥方式相比，60-55-45 °C分程变温的 D_{eff} 较小，干燥所需时间较少，说明更省时；②依据公式(7)推导，偏倚活化能受温度变化影响较大，也与能耗正相关。该干燥方式下 ΔE_v 仅为 $2.802 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，约为其他 5 种干燥方式的 75%，说明同一商品等级下， ΔE_v 越小，其对水分子的汽化能级到偏离非结合水分子的活化能需要更少，所以更节能。建议空气源低温热泵干燥党参时，采用 60-55-45 °C分程变温

进行干燥,即由高温到低温度的分程变温进行干燥。其次,为了提高干燥效率,不同商品等级党参应提前分类,再采用分程变温的方式进行干燥加工。

REFERENCES

- [1] ZHANG H Q, YANG H Y, ZHANG H X, et al. Study on fingerprint chromatograms and quality standard for Codonopsis Radix standard decoction[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2022, 39(22): 2921-2926.
- [2] YIN Y D, ZHU D S, LIU S J, et al. Study on heating integrated part load value[IPLV(H)] of heat pumps with dual-cylinder rotary compressors[J]. J Chem Eng Chin Univ(高校化学工程学报), 2020, 34(2): 342-349.
- [3] YANG Y J, TIAN Y Q, ZHU H, et al. Effects of different drying processes and slice thickness on the quality of *Gastrodia elata*[J]. Farm Prod Process(农产品加工), 2022(12): 30-33.
- [4] BI W Y, WEI L, SHI T Y. Effects of different variable temperature drying processes on rice processing and eating quality[J]. Cereals Oils(粮食与油脂), 2022, 35(1): 21-24, 34.
- [5] 中国药典. 四部[S]. 2020: 104.
- [6] GUI C, TAO L R, YANG W F, et al. Numerical simulation of heat and mass transfer during sublimation drying of porcine aorta[J]. Dry Technol, 2022, 40(11): 2260-2273.
- [7] WANG D D, LIN S J, BAI S X, et al. Optimization of spray-drying process for Liange Xiaoke extract based on the multi-index comprehensive scoring method[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2022, 39(15): 1962-1966.
- [8] CHEN G Y, SONG Y T, LIU Y J, et al. Optimization of low-temperature spray-drying process of sea-buckthorn strengthening tea granules by response surface methodology[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2019, 36(12): 1516-1521.
- [9] JU H Y, ZHAO S H, ZHAO H Y, et al. Vacuum pulsed drying characteristics of Lycii Fructus based on Weibull distribution model[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2018, 49(22): 5313-5319.
- [10] LI X Y, ZHANG Y, XIE Y K, et al. Effects of relative humidity on the exterior quality of shiitake mushrooms (*Lentinus edodes*) during hot air drying[J]. Trans Chin Soc Agric Eng(农业工程学报), 2020, 36(24): 281-291.
- [11] LI B, QIANG Z Z, HE J G, et al. Study on low temperature moisture regain drying characteristics of different grades of Angelicae Sinensis Radix based on Weibull distribution function[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2019, 44(18): 4009-4014.
- [12] LUO Y Z, LIU Y, HUANG B S, et al. Effects of different drying methods on drying characteristics and appearance and components of Pinelliae Rhizoma[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2021, 52(19): 5845-5853.
- [13] XU L, XIONG Y, CUI X M, et al. Study on the variation of dry characteristics and active components of *Gastrodia elata* in vacuum freeze drying process and its quality evaluation[J]. J Chin Med Mater(中药材), 2018, 41(7): 1678-1683.
- [14] LI K. Study on dehydration dynamics model and characteristic mechanism for Chinese medicinal materials of rhizome by hot air drying[D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2020.
- [15] CHENG X Y, QIAN Y H, LU L X. Modeling of moisture diffusion in two components food of rice made wafer with impermeable package[J]. Food Mach(食品与机械), 2019, 35(9): 147-150, 236.
- [16] OKONKWO C E, OLANIRAN A F, ADEYI O, et al. Drying characteristics of fermented-cooked cassava chips used in the production of complementary food: Mathematical and Gaussian process regression modeling approaches[J]. J Food Process Eng, 2021, 44(7): e13715.
- [17] WU M M, ZHANG Y, WU M H, et al. Characterization of drying process of Rehmanniae Radix decoction pieces based on drying kinetics combined with LF-NMR/MRI and TA-HD plus[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2022, 53(15): 4645-4652.
- [18] GUO H L, XU M T, WU Z F, et al. Kinetics and variation of volatile components of Atractylodis Macrocephalae Rhizoma during hot-air drying[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2022, 47(4): 922-930.
- [19] WEI G D, GAO S. Study on hot-air drying characteristics and catalpol content for Radix Rehmanniae slices[J]. Farm Products Process(农产品加工), 2022(14): 18-23.
- [20] WANG X C, KANG C C, WU Z F, et al. Simulation of drying process of single Liuwei Dihuangwan and analysis of its dynamics based on weibull function[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2019, 25(12): 133-139.
- [21] WANG Y, WU L G, SUN L P, et al. Drying characteristics of *Fritillaria* by hot-wind based on Weibull function[J]. J Agric Mech Res(农机化研究), 2022, 44(5): 249-254.
- [22] HUANG B, LI G, LUO S M, et al. Study on microwave vacuum drying characteristics and kinetics model of pineapple slice[J]. J Anhui Agric Sci(安徽农业科学), 2022, 50(10): 161-163, 168.
- [23] ZHANG F J, XIN L D, LI L X, et al. Characteristics and quality analysis of main roots of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen by microwave vacuum-hot air segmented drying[J]. Jiangsu J Agric Sci(江苏农业学报), 2022, 38(1): 214-222.
- [24] WANG X L, ZHOU G Y, LIU G Q. Unstructured kinetic models for production of polysaccharides and D-mannitol by *Cordyceps militaris* in submerged fermentation[J]. Mycosystema(菌物学报), 2016, 35(10): 1250-1257.
- [25] PAN D Y. Study on the submerged fermentation of triterpenes from *Sanghuangporus lonicericola*[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2019.
- [26] TANG X, LI Y H, XIE H, et al. Discussion of causes, influencing factors and research strategies of surface crusting behavior of traditional Chinese medicine extracts during vacuum drying[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2022, 53(2): 619-626.
- [27] WU J N, CHEN X T, PAN N, et al. The drying characteristic and mathematical modeling of various drying method of seahorse[J]. Mod Food Sci Technol(现代食品科技), 2020, 36(12): 133-142.

收稿日期: 2022-11-05
(本文责编: 陈怡心)