

中药有效成分浸提过程的动力学模型分析

李宏燕 续京 (宁夏大学机械学院过程装备控制系, 宁夏银川 750021)

摘要 通过对传统中药浸提过程中主要影响因素和浸提机理的分析, 以传递理论为基础建立了中药浸提过程的动力学模型, 根据数学模型从理论上研究了这些因素与浸出有效成分浓度之间内在的关系。推导所得模型表明: 提高温度, 降低固体颗粒的粒度可提高溶液中有效成分的浓度, 进而提高浸提效率。

关键词 中药; 浸提; 动力学; 模型

中图分类号 TQ461 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)25-10730-02

Analysis of Dynamic Model during Chinese Medicine Extraction

LI Hong-yan et al (School of Mechanical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021)

Abstract By analysis of the factors and principles of Chinese medicine extraction process, an extraction dynamic model was established based on the transport phenomena. The relations of the factors that influenced the extraction process were studied according to the dynamic model. The dynamic model showed that high extraction temperature and small solid material size were benefit to the extraction process.

Key words Chinese medicine; Extraction; Dynamic; Model

中国医药学历史悠久, 资源丰富, 闻名于世的《本草纲目》共收载药物 2 797 种^[1]。随着中医药国际化、全球化的发展, 中药的制备和组分鉴定等中药化学的研究逐渐受到人们的关注。中药的制备一般都需要先将中药中的有效成分提取出来, 经过浓缩、干燥, 再配以辅料制得常见的中药制剂, 如汤、丸、散、膏、丹等。目前, 中药的浸提过程基本上都是以试验为基础的经验操作工艺, 随着现代科学技术的发展和成药工业的技术改造, 原有的经验技术已不能满足当前大批量工业生产的需要, 因此需要对中药浸提机理和药物机理进行深入研究。黄耀洲等对中药体外释放度进行了研究, 通过测定中药制剂的溶出速率, 讨论了药物的吸收速度与药物表面积、药物的溶解度、溶解速度常数呈正比, 同时发现药物颗粒大小对药物吸收有很大影响^[2]。目前, 对中药浸提过程及浸提速率的理论研究较少, 基本上都是通过试验所得数据来定性分析其溶出速率^[3]。为此, 笔者以传递理论为基础, 推导了中药浸提过程的动力学模型, 在此基础上讨论了单因素(浸提温度、配料比、颗粒粒度和浸提时间)对有效成分浸出速率的影响, 旨在为中药加工的产业化生产提供理论指导, 为进一步提高有效成分的收率和降低生产成本提供条件和依据。

1 中药有效成分浸提机理

以溶剂提取中药材中的有效成分, 也就是固体颗粒中的可溶性成分(溶质)不断转移至溶剂的过程。影响浸提过程的因素较多, 不仅包括提取剂体积、提取温度、提取时间和搅拌等宏观操作因素, 而且还包括固体颗粒的基本性质和固液体系的基本性质等微观因素。固体颗粒是悬浮液中的分散相, 固体颗粒在液体介质中的分散与固体颗粒的粒度和形状、固体颗粒表面润湿性、表面电性等有关。另外, 当固体物料与液相介质构成混合体系时, 由于两相间的共存方式及相互作用, 而使整个体系呈现出一系列不同于各相单独存在时的特殊性质, 其中与浸提过程有关的因素有固液体系的稳定性、悬浮液的黏度、液相的赋存状态、两相界面上的润湿性

等。在实际的浸提过程中, 难以做到将以上诸因素都进行考虑, 因此要将过程简化, 抓住过程的主要影响因素, 建立浸提过程的动力学模型, 通过数学模型从理论上研究这些因素与浸出有效成分浓度之间内在的关系。

在中药有效成分浸提过程中, 中药粉颗粒可视为由水分和绝干物质组成。其中, 绝干物质由可溶性溶质和不溶性的组分组成, 以难溶组分为固体颗粒的骨架。在浸泡过程中, 溶剂向固体颗粒内部扩散, 而可溶性成分则溶解于溶剂中并逐步逆向扩散至液相主体中, 即为双向传递过程。整个浸提过程包括: 提取剂由液相主体向液固界面扩散(外扩散过程); 提取剂透过液固界面向固体内部扩散(内扩散过程); 提取剂溶解固体颗粒中的可溶组分(溶质溶解过程); 溶剂化溶质从固体内微孔向液固界面扩散(内扩散过程); 溶剂化溶质脱离固体颗粒表面经液膜向液相主体扩散(外扩散过程)。随着浸提过程的进行, 在固体颗粒中可溶性成分的质量分数逐渐减少, 液相中其质量分数逐渐增加。在给定条件下达到平衡, 固相中可溶组分含量达到平衡含量, 液相中的溶质质量浓度为平衡浓度, 且液相与固相中的可溶性组分浓度在液膜内外表面相等。此时扩散推动力消失, 传质过程达到动态平衡, 净扩散量为零, 浸提过程结束。

在过程的起始阶段即浅表层传质阶段, 溶剂不断由液相主体向固体颗粒内部扩散, 直至将固体颗粒完全浸泡。溶剂在渗透过程中溶解可溶性溶质, 并在浓度差的推动下逆向扩散至溶液主体, 考虑到颗粒内部及界面可溶组分浓度较高, 界面浓度由于外扩散所造成的下降很快得到内扩散补充而维持不变; 同时, 液相主体由于在强制搅拌的作用下, 任一瞬时提取罐中各点浓度可视为均一, 因此传质阻力主要来自于有效成分穿过液膜向液相主体扩散的外扩散阻力。

随着提取过程的进行, 传质过程逐渐由浅表层向固体颗粒内部推进。由于浅表层的可溶性溶质已扩散至液相主体, 而不可溶组分残留在固体颗粒表面, 因此, 固体颗粒的周围被一层由不可溶组分组成的灰层所包围。固体颗粒内可溶组分被溶剂化后, 必须扩散通过这一灰层才可到达传质界面。溶质通过灰层的扩散成为整个过程的控制步骤。

综上所述, 中药浸提过程可分为 2 个阶段: 第 1 个阶段为浸提起始阶段, 外扩散为过程的控制步骤; 第 2 个阶段为

基金项目 宁夏大学青年启动资助项目(QN200708)。

作者简介 李宏燕(1976-), 女, 宁夏银川人, 硕士, 讲师, 从事化学工程及过程开发方面的研究。

收稿日期 2008-06-16

浸提的主要阶段,灰层扩散成为过程的控制步骤。对不同的浸提阶段分别建立其动力学模型。

2 浸提模型的建立

2.1 外扩散控制阶段

2.1.1 模型简化及基本假设。在提取起始阶段,如前所述传质阻力主要来自于有效成分穿过液膜向液相主体扩散的外扩散阻力,对提取过程作如下假设: 颗粒为规整的球体;

溶质的扩散方向沿颗粒的径向进行; 扩散开始时颗粒内各组分均匀分布; 温度场均匀分布; 每个步骤中扩散系数保持不变; 在浸提起始阶段固体颗粒粒度保持不变; 液相主体浓度各点均一; 固体颗粒浅表面溶质浓度恒定,为溶质的溶解度。

2.1.2 浸提模型的建立。在中药有效成分的浸提过程中,溶质由固相不断地传质扩散至液相,因此液相中获得的溶质等于固相中损失的溶质。对提取罐中液固两相溶质作物料衡算^[3-4],得:

液相中获得的溶质= 固相中失去的溶质

其数学表达式为:

$$\frac{dn}{dt} = d^2k(CS - C) \quad (1)$$

由于提取过程中溶剂体积一定,因此得:

$$dn = VdC \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式,得:

$$V \frac{dC}{dt} = d^2k(CS - C) \quad (3)$$

式中, n 为液相中溶质的量; t 为浸提时间; V 为提取剂体积; d 为固体颗粒直径; d^2 为为固体颗粒的表面积; CS 为固体颗粒表面溶质溶解度; C 为提取剂中溶质的瞬时浓度; k 为溶质的传质系数。

对(3)式分离变量得:

$$\frac{dC}{CS - C} = \frac{d^2k}{V} dt \quad (4)$$

边界条件: $t = 0$ 时, $C = 0$ 。

对(4)式积分得浓度随时间的变化关系为:

$$C = CS(1 - e^{-\frac{d^2k}{V}t}) \quad (5)$$

2.1.3 传质系数 k 的确定。由于固体颗粒周围为强制搅拌,所以流-固界面的传质关联式为^[4]:

$$\frac{kd}{D} = 2.0 + 0.6\left(\frac{dv_0}{D}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{L}{D}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

式中, k 为传质系数; d 为固体颗粒直径; D 为溶质扩散系数; v_0 为固体颗粒流速; L 为动力学黏度。

2.2 灰层扩散控制阶段

2.2.1 模型简化及基本假设。随着浸提过程的进行,固体颗粒浅表层逐渐被不可溶组分覆盖。随着浸提时间的延长,不可溶组分的残留厚度逐渐增大,溶剂化溶质必须扩散通过不断增加的灰层才可到达固液界面,因此灰层扩散成为过程的控制步骤。这一传质过程可近似为粒径不变的缩核模型,因此对过程作如下假设^[5]: 颗粒为规整的球体; 溶质的扩散方向沿颗粒的径向进行; 传质过程中颗粒内各组分均

匀分布; 温度场均匀分布; 固体颗粒的有效扩散系数保持不变; 在浸提过程中固体颗粒近似为粒度不变的缩核膜型; 液相主体浓度各点均一; 固体颗粒内部溶质浓度恒定,为溶质的溶解度。

2.2.2 浸提模型的建立。同“2.1.2”,对提取罐中液固两相溶质作物料衡算,得:

$$V \frac{dC}{dt} = 4R^2k(CS - C) \quad (7)$$

式中, R 为固体颗粒半径; k 为传质系数。

$$k = \frac{De}{R - r} \quad (8)$$

式中, De 为溶质通过灰层的有效扩散系数。

$$De = \frac{D}{\tau} \quad (9)$$

式中, τ 为灰层空隙率; τ 为灰层内孔的曲折度。

另参考缩核反应模型^[3],得核半径与时间、扩散系数、固液相溶质浓度的关联式为:

$$r = R - \left(\frac{2DeCt}{CS}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

将(10)式及(8)式代入(7)式,分离变量积分得:

$$CS \times \ln \frac{CS + C}{CS - C} - C = \frac{2 \cdot 2 R^2 DeCS}{V} t \quad (11)$$

式(11)即为所求溶液中溶质浓度随时间的变化关系。若令(5)式等于(9)式,进行数值求解,可求得传质控制过程由外扩散转变为内扩散所需的时间。

3 结论与讨论

(1) 根据传质阻力的不同,中药浸提过程分为外扩散控制和内扩散控制2个阶段,对不同的传质阶段分别建立了传质模型,推导出了溶液中溶质浓度随时间的变化关系。

(2) 从(5)、(6)、(11)式可以看出,随着温度的升高,扩散系数 D 增大,进而提高传质系数 k ,提取率增加。因此,不论是外扩散控制还是内扩散控制,提高温度都可以提高提取率。

(3) 减小固体颗粒粒度,对于外扩散控制可增加固液传质表面积,从而提高传质效率;对于内扩散控制,可减短溶剂和有效成分扩散的路径,相对扩散阻力就小,传质效率相应增大。因此,适当地减小固体颗粒粒度对提高提取率较有利,这也是改进传质过程的途径。但应当指出,当固体颗粒粒度过小时,会增加固液分离的难度,因此应在保证固液分离效率的前提下,减小固体颗粒粒度。

(4) 从(5)、(11)式可以看出,对一定的固体物料,溶剂用量越小,溶液中溶质浓度越高;但另一方面,根据费克定律,传质效率与溶质的浓度梯度呈正比,溶剂用量越大,液相主体中溶质浓度越小,液固两相溶质浓度梯度越大,传质效率越高,相应的操作负荷(蒸发浓缩)增加。因此,应选择合适的物料比。

参考文献

- [1] 李时珍. 本草纲目(校点本)[M]. 北京: 人民卫生出版社,1985.
- [2] 张洪魁, 李华祥. 中药研究进展[M]. 北京: 中国医药科技出版社,1990.
- [3] 柯斯乐 E.L.. 扩散——流体系统中的传质[M]. 北京: 化学工业出版社,2002.
- [4] 蒋维钧. 新型传质分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社,1992.
- [5] 陈涛, 张国亮. 化工传递过程基础[M]. 北京: 化学工业出版社,2002.