

天然活性物超临界 CO₂ 萃取中破壁和集成技术

平丽娟^{1,2}, 彭 勇^{1,2}, 毛建卫^{1,2}, 毛旻昊³

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023;
3. 浙江大学城市学院 医学与生物科学学院, 杭州 310015)

摘 要: 超临界 CO₂ 萃取技术反应条件温和, 无毒, 被誉为绿色加工技术。萃取中的破壁技术及集成技术对天然活性物的超临界 CO₂ 萃取效率和生产成本有一定影响。破壁技术包括超声破壁、微波破壁、酶法破壁、压差破壁、浸泡破壁和研磨破壁等; 集成技术包括与真空冷冻干燥技术集成, 与分子蒸馏技术集成, 与喷雾干燥技术集成, 与挤压膨化技术集成等。

关键词: 天然活性物; 超临界 CO₂ 萃取; 破壁技术; 集成技术

中图分类号: TS202.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-8798(2009)01-0028-04

Breaking cell wall technology and integration technology in supercritical CO₂ extraction of natural active product

PING Li-juan^{1,2}, PENG Yong^{1,2}, MAO Jian-wei^{1,2}, MAO Yang-hao³

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Products Chemical and Biological Processing Technology of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China; 3. School of Medical and Life Science, Zhejiang University City College, Hangzhou 310015, China)

Abstract: Since the response condition is temperate and non-toxic, the supercritical CO₂ extraction technology is honored as the green process technology. We introduced the breaking cell wall technology and the integration technology to the supercritical CO₂ extraction efficiency and the cost influence for natural active products. The breaking cell wall technology includes the supersonic breaking cell wall, the microwave breaking cell wall, the enzyme law breaking cell wall, the differential pressure breaking cell wall the immersion breaking cell wall, and the attrition breaking cell wall. The integration technology includes integration with the vacuum freeze-drying technology, integration with the molecular distillation technology, integration with the spray drying technology, and integration with extrusion puff technology.

Key words: natural active products; supercritical CO₂ extraction; breaking cell wall technology; integration technology

收稿日期: 2008-11-02

基金项目: 浙江省重大科技专项重点项目(2005C12017); 浙江省教育厅科研项目(Y200804306)

作者简介: 平丽娟(1961—), 女, 浙江杭州人, 讲师, 主要从事超临界流体萃取技术和农产品加工过程工程技术研究。

近年来,由于不断发现合成产品的不安全性,于是,在世界范围内掀起了回归自然的消费热潮,天然活性物以其安全性及合成产品难以替代的感官特点受到广大消费者的偏爱,国际市场的需求量逐年增加。天然活性物的传统提取方法有^[1]:

1) 水蒸气蒸馏和水中蒸馏法,广泛应用于植物组织的提油,如薄荷、柏木、桂皮、香根、山苍籽等。

2) 压榨、冷磨法,主要用于甜橙、柠檬、香柠檬等柑橘果类的提油,这种方法不受热,所得精油香气新鲜。

3) 溶剂浸取法,主要用于鲜花、芳香植物树脂、辛香料的加工,所用挥发性有机溶剂有石油醚、乙醇、丙酮等,视不同原料而选定。

传统方法存在着必须使用和处理大量的有机溶剂,而且存在易燃易爆、安全性低、提取过程繁琐、提取率低、提取时间长、易破坏天然活性物中某些热敏性或不稳定成分等缺点。目前,很多新的萃取技术不断涌现,例如超临界流体萃取技术、膜分离技术、半仿生提取法、固相微萃取和微波萃取技术等^[2],特别是超临界流体萃取技术引起了人们的广泛关注。超临界的流体溶剂常选用 CO₂,由于该技术具有操作条件温和、工艺简单、环保经济等特点,因而被誉为绿色加工技术,非常适合萃取香料、色素和生理活性物质^[3-4]。

影响超临界流体萃取效果的因素主要包括:萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量、夹带剂、萃取时间、填料量与填充密度、颗粒度等,该方面的研究多集中在工艺参数的探讨与优化^[5-8]。除此之外,天然活性物超临界 CO₂ 萃取中破壁技术和工艺集成技术也是十分重要的关键工艺技术,但文献却很少报道。本文结合实例,介绍几种破壁技术及集成技术对超临界 CO₂ 萃取效率的影响。

1 破壁技术

天然植物活性物等的有效成分往往包埋在细胞壁或液泡内,与原料母体之间存在某种物理或化学结合力,例如,胡椒碱、胡椒精油等成分存在于胡椒细胞之中,在胡椒细胞未破裂前,细胞壁的阻力会使萃取速度变慢,油树脂的提取率极低。因而需要通过物理或化学方法消除细胞壁的阻碍,克服待萃取成分与母体间的作用力,使待萃取成分容易从母体的束缚中释放出来^[9-10]。

1.1 超声破壁

超声波是一种弹性波,它能产生并传递强大的能量。大能量的超声波作用在液体里,在振动处于稀疏状态时,声波在植物组织细胞里比电磁波穿透更深,停留时间也 longer,使液体被击成很多的小空穴。这些小空穴一瞬间就闭合,闭合时产生很高的瞬间压力,即产生“空化”作用,使植物细胞破裂。此外,超声波还具有机械振动、乳化扩散、击碎等多级效应,有利于植物中有效成分的转移、扩散及提取。例如,用超声波破碎湿藻粉,再进行超临界 CO₂ 萃取油脂,其最大的油脂萃取率达 85%,萃取率提高 29%。用超声波强化超临界 CO₂ 萃取紫杉醇,如要完全萃取紫杉醇,萃取时间是未超声强化的 1/3。由于超声波的振动频率及能量大小应与被粉碎的细胞壁的破裂强度相匹配,超声振动所产生的能量及强度不能太大,振动强度太大,会使细胞内的某些活性成分被破坏,还会使粉碎场内产生的热量大,系统内升温快,局部温度很高,这也将导致细胞内某些活性成分被破坏。

1.2 微波破壁

微波萃取法具有萃取速度快、萃取效率高的优点,在天然活性物有效成分的提取中具有广泛的应用前景。其机理是微波辐照导致细胞内的极性物质尤其是水分子吸收微波能量而产生大量的热,使细胞内温度迅速升高,液态水经汽化产生的压力可将细胞膜和细胞壁冲破并形成微小孔洞,使细胞外液体易于进入细胞内溶解并释放细胞内产物。例如,将茶叶粉用水浸湿后于微波炉中加热,之后立即进行超临界萃取,能明显提高茶叶中咖啡因的脱除率。该技术也存在不足之处,由于微波萃取是利用极性分子可迅速吸收微波能量来加热,如乙醇、甲醇、丙酮和水等,非极性溶剂不能吸收微波能量,所以在微波萃取中不能使用 100% 的非极性溶剂作为萃取溶剂。

1.3 酶法破壁

当植物中含有大量黏液质、果胶、淀粉时,这些成分一方面影响植物细胞中活性成分的浸出,另一方面也影响提取液的澄清度。如选用恰当的酶,通过酶反应使细胞壁的组成成分和部分液质等杂质成分水解或降解,则可加速有效成分的释放提取,这是一项很有前途的新技术,无需特殊设备,完全适于工业化生产。例如,将各种粒径的辣根粉料分别加入 50℃ 温水翻拌,可以促进酶的分解作用,使挥发物尽

量从组织中释放出来,再进行超临界萃取,得到品质优良的辣根精油。酶法破壁的缺点是酶易失活寿命短,价格昂贵,反应耗时长。

1.4 压差破壁

萃取釜加压至一定设定值后,保持该压力一段时间使 CO_2 流体充分渗透到细胞内,然后打开该容器的气体出口阀,使容器内压力急剧下降,由于细胞壁对流体扩散的阻滞作用,在细胞壁内外形成一个瞬间极大的压差,该压差能轻易地击破植物细胞的细胞壁;同时该压差亦存在于颗粒内外,能使物质结构变得疏松,为流体的顺利出入提供通道。例如,冬虫夏草的细胞壁很坚固,有效活性成分溶出微乎其微,采用物理“压差”破壁技术,可使虫草的有效物质溶出,易于萃取。但压差破壁法由于出口会因压差大会产生一种喷射气流,若使用开放式收集法,通常会有高挥发性组分流失。

1.5 浸泡破壁

预先用高浓度极性溶剂充分浸泡,可以使物料发生膨胀,有利于溶质的传递和待萃取成分的释放。例如,用乙醇浸泡水仙块根后萃取,秋水仙碱的质量分数比原植物中的含量提高近 8 倍。

1.6 研磨破壁

例如,灵芝孢子的外壁非常厚,并且非常结实,即使 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 煮沸 3 h,破壁率也不超过 10%。所以,用开水煮沸没有太大的影响。若采用研磨法,研磨 30 min 就可以使孢子粉破壁率达 20%。又如,干燥的番茄片缩水变形严重,组织紧密,番茄红素吸附在组织上并部分以结晶状态存在,超临界 CO_2 没有能力破坏这种坚硬的结晶。浸泡原料后再进行研磨,番茄组织变松散,番茄红素结晶被破坏,番茄红素处于游离的状态,在超临界 CO_2 萃取时,传质阻力大幅度减低。

2 超临界 CO_2 萃取的集成技术

2.1 与真空冷冻干燥技术集成

天然活性物所含的水分有 3 种不同的类型:游离水、结合水和化合水。化合水和物料内层结合水因与物料结合紧密不具有介质作用,超临界状态下不影响物质的萃取;而游离水和物料的外层结合水具有介质的作用,在超临界状态下可以作为极性夹带剂而影响物质的萃取,并且水的存在可以使物料发生膨胀,有利于溶质的传递过程。但游离水和外层结合水含量较高时,易在物料表面形成水膜而不

利于待萃取成分的溶出和 CO_2 的进入,且易使物料结块。例如,当树兰花水分含量大于 73% 时,树兰花浸膏的浓度趋于零,浸膏萃取率几乎为零。过高的含水量使原料颗粒间形成液膜,障碍传质过程,若集成真空冷冻干燥技术预处理后,不但萃取率提高,且利于保存树兰花中芳香物质。

2.2 与分子蒸馏技术集成

分子蒸馏是一种在高真空中进行的连续蒸馏过程,具有分离程度高、可保护物料稳定、产品耗能少、产品成本低等特点^[11-12]。分子蒸馏技术适用于液体或适当加热即具流动性的半固体物质的分离纯化,可用于高沸点、热敏性物料的提纯分离。例如,利用分子蒸馏技术对超临界 CO_2 萃取所得的干姜油进行分离纯化,姜油中的萜类和姜辣素类组分中姜烯酚类化合物的含量达到 86% 以上,姜酚的含量达到 60% 左右。

2.3 与喷雾干燥技术集成

喷雾干燥器的工作原理是用喷雾的方法将物料喷成雾滴分散在热空气中,物料与热空气呈并流、逆流或混流的方式互相接触,使水分迅速蒸发,达到干燥目的。采用这种干燥方法,可以省去浓缩、过滤、粉碎等单元操作,可以获得 $30\sim 500\ \mu\text{m}$ 的粒状产品,而且干燥时间短,一般干燥时间为 $5\sim 30\ \text{s}$ 。对于香料等易挥发或对热特别敏感或太不稳定易氧化的芯材,将产物与包裹剂(如改性淀粉等)通过乳化、喷雾干燥制成,可以制备耐高温型微胶囊,有防止氧化和挥发损失的特点。例如水溶性的芯材如矿物质、酶、水溶性维生素、酸味剂等,固体芯材如硫酸亚铁、固体风味料等。

2.4 与挤压膨化技术集成

超临界 CO_2 流体可与挤压膨化技术集成,利用超临界 CO_2 流体萃取色素、香料等热敏组分后,进入挤压膨化机的低温膨化腔,作为挤压物料的膨化剂,所生产的膨化食品的品质优于传统的挤压膨化技术。

3 展 望

超临界 CO_2 萃取技术一种安全、卫生、高品质、高效率源的加工方法,可以在常温下运行,特别适合挥发性和热敏性物质的提取,并能保证提取物的“纯天然性”。它在天然活性物提取领域的应用正日益受到重视,从理论和应用上都已经证明了在该领域有着越来越广泛的应用前景。以超临界 CO_2 萃取

技术为基础,通过集成真空冷冻干燥,短程分子蒸馏和喷雾干燥等现代技术,提高天然活性提取物的品质,通过破壁强化等关键技术开发,减少萃取时间,降低生产成本,这对于促进超临界 CO₂ 萃取技术的发展和完善具有深远的意义。

参考文献:

- [1] 张德权,胡晓丹.食品超临界 CO₂ 流体加工技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 李天祥,王静康.超临界 CO₂ 流体萃取技术在天然物提取上的研究进展[J].天津大学学报,2002,4(7):1-3.
- [3] 朱自强.超临界流体技术——原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2000:20-23.
- [4] PARK H S, CHOI H K, LEE S J, et al. Effect of mass transfer on the removal of caffeine from green tea by supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Supercritical Fluids,2007,42(2):205-212.
- [5] 陶清,徐德虚,吕鉴泉.超临界 CO₂ 萃取桂花油的工艺研究[J].食品研究与开发,2007,28(7):57-60.
- [6] PERVA-UZUNALIC A, SKERGET M, KNEZ Z, et

al. Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine[J]. Food Chemistry,2006,96(4):597-605.

- [7] KIM Wan-Joo, KIM Jae-Duck, KIM Jaehoon, et al. Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction[J]. Journal of Food Engineering,2008,89:303-309.
- [8] AHMAD Rajaei, MOHSEN Barzegar, YADDOLLAH Yamini. Supercritical fluid extraction of tea seed oil and its comparison with solvent extraction[J]. Eur Food Res Technol,2005,220:401-405.
- [9] 李艳,阮南.不同破壁方法对提取废啤酒酵母 RNA 的影响[J].食品科学,2008,29(3):204-206.
- [10] 杜晓平,郑明珠.超声波破壁提取松花粉多糖的工艺研究[J].食品科学,2007,28(9):308-311.
- [11] 林君智,罗水忠.分子蒸馏精制乙二醇葡萄糖苷[J].食品工业科技,2008,29(5):173-175.
- [12] 王宝辉,张学佳.分子蒸馏技术研究进展[J].食品与生物技术学报,2007,26(3):121-126.

(上接第27页)

参考文献:

- [1] JONKERA D, KUPERA C F, FRAILEB N, et al. Ninety-day oral toxicity study of lycopene from *Blakeslea trispora* in rats[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology,2003,37(7):396-406.
- [2] WANG Yi-juan, CHIEN Yew-hu, PAN Chih-hung. Effects of dietary supplementation of carotenoids on survival, growth, pigmentation, and antioxidant capacity of characins, *Hyphessobrycon callistus*[J]. Aquaculture,2006,24(11):641-648.
- [3] KATSUYA Abe, HIROAKI Hattori, MORIO Hirano. Accumulation and antioxidant activity of secondary carotenoids in the aerial microalga *Coelastrella striolata* var. *multistriata*[J]. Food Chemistry,2007,100

(1):656-661.

- [4] 谭新国,汪家松,丁滨.三孢布拉霉发酵生产 β 胡萝卜素[J].中南民族学院学报,1997,16(3):28-30.
- [5] 朱芬,陈军,师亮.灵芝三萜高产菌株原生质体紫外诱变选育[J].南京农业大学学报,2008,31(1):37-41.
- [6] 陈合,胡云红,秦俊哲.灵芝菌原生质体融合条件研究[J].食品科学,2007,28(2):175-179.
- [7] 赵超敏,车振明.工业有益微生物育种技术的研究进展[J].食品研究与开发,2008,29(2):172-176.
- [8] 王明兹,王世锋,施巧琴.紫球藻原生质体再生育种[J].福建师范大学学报:自然科学版,2007,23(1):65-68.
- [9] 施巧琴,吴松刚.工业微生物育种学[M].2版,北京:科学出版社,2003:197-325.