

亚临界水萃取技术应用于中药挥发油提取的研究

高荫榆^{1,2}, 赵强¹, 张彬¹

(1. 南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

2. 生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047)

摘 要 综述了近十几年国内外迅速发展起来的亚临界水萃取(sub-critical water extraction, SWE)技术在中药挥发油提取方面的研究和应用, 主要包括原理、装置、影响因素的研究和技术的应用。与其它传统的挥发油提取方法相比较表明, 亚临界水萃取技术萃取能力强、快速, 挥发油回收率高、油质干净纯正、便于成分分离, 是一种对中药生产现代化具有重要意义的新型技术。

关键词: 亚临界水萃取; 挥发油; 应用

Sub-critical Water Extraction and Application on Extraction of Essential Oils

GAO Yin-yu^{1,2}, ZHAO Qiang¹, ZHANG Bin¹

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Engineering Research Center of Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang 330047, China)

Abstract: In this paper, the research and application of sub-critical water extraction (SWE) to extraction of essential oils are summarized in recent years, mainly including the research on the principle, devices and the effects of experimental parameters. Compared with the conventional methods used in extraction of essential oils, the SWE method is better than any other methods in terms of efficiency, rapidity, the yield, cleanliness and easiness in separating the composition of the extraction. As a new extraction technology, the SWE is important to the modernization of traditional Chinese medicine.

Key words: SWE; essential oils; application

中图分类号: TQ420.66

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)01-0379-04

挥发油是植物中一类具有芳香气味, 在常温下可挥发, 并能随水蒸汽蒸馏与水不相混溶的油状液体的总称, 在植物界分布很广, 仅我国就有 56 科, 136 属, 约 300 种植物中含有挥发油。中药挥发油是一类重要的活性成分, 具有多种药理活性及在医学方面的应用越来越普遍^[1]。目前国内中药挥发油的提取方法主要有传统的水蒸汽蒸馏法、有机溶剂萃取法及新兴的超临界 CO₂ 萃取技术等。传统方法各自存在着较多的缺点, 如回收率低、杂质多、高温引起热敏性成分的破坏、溶剂残留等等。

近十几年国内外迅速发展起来的亚临界水萃取技术, 是一种较新的不使用或少使用有机溶剂的绿色萃取技术, 应用于中药挥发油的提取, 对中药生产现代化

具有重要意义。本文介绍了亚临界水萃取技术的原理、装置、特点、影响因素, 在挥发油提取方面的应用, 以及与其它挥发油提取方法的对比, 并对其在挥发油提取方面的应用前景进行了展望。

1 亚临界水萃取技术

1.1 原理

水是一种对环境无害的萃取溶剂。常温常压下, 水是极性很大的溶剂, 随着温度的升高, 水的极性会降低, 对中性性和非极性有机物的溶解能力也会增加^[2-3]。亚临界水也称之为高温水、超加热水、高压热水或热液态水, 是指在一定压力下, 将水加热到 100℃ 以上临界温度 374℃ 以下的高温, 水体仍然保持在液体状态^[4-5]。

收稿日期: 2007-10-31

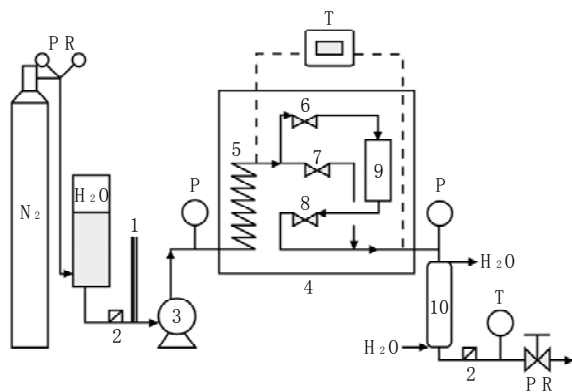
基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0540)

作者简介: 高荫榆(1940-), 女, 教授, 主要从事食物(含生物质)资源开发与利用研究。E-mail: yygaoncu@163.com

研究表明,亚临界流体物理、化学特性的改变,主要与流体微观结构的氢键、离子水合、离子缔合、簇状结构的变化有关,随着温度的增加,亚临界水的氢键被打开或减弱了^[6]。水在250℃时介电常数为27^[7],介于常温常压下乙醇($\epsilon=24$)和甲醇($\epsilon=33$)之间,这表明亚临界水应对中极性和非极性有机物具有一定的溶解能力。通过对亚临界水温度和压力的控制可以改变水的极性、表面张力和黏度,温度升高,极性降低,亚临界水对有机物的溶解能力大大增加。亚临界水萃取技术首次成功用于玫瑰精油的提取后^[8],将其用于提取分离中药挥发油迅速成为研究热点^[9-10]。

1.2 装置

亚临界水萃取装置的提取系统如下图1^[11]。其组成类似于超临界流体萃取或是溶剂加速萃取装置,尽管这两种萃取可以用到亚临界水萃取装置上^[12]。相比于超临界CO₂萃取装置,SWE更方便:(1)易于处理湿物料;(2)水较CO₂易于操作,CO₂需要制冷液化。然而,SWE实验条件比较苛刻,水需要消毒,排除溶解在其中的氧气,并且在高温时本身具有强腐蚀性。亚临界水萃取通常还与液-液萃取或固相微萃取等富集步骤装置相连,再与GC-MS、GC-FID、HPLC等分析仪器联用,达到分离分析连续操作的要求。



1. 液位计; 2. 过滤器; 3. 泵; 4. 萃取装置; 5. 预热器; 6. 进水口; 7. 循环蒸汽; 8. 出水口; 9. 萃取釜; 10. 热交换器; P. 压力表; T. 温度计; P R 调节阀。

图1 亚临界水萃取装置的提取系统

Fig.1 Extraction system device of sub-critical water extraction

1.3 亚临界水萃取的影响因素

1.3.1 萃取温度

亚临界水萃取技术的最主要影响因素是温度。调整亚临界水的温度,就可选择性地萃取无机或有机物质、极性或非极性有机物质^[13]。萃取温度对萃取的速度、效

率、选择性都有很大的影响^[12]。对于一些物理特性,如溶解速度、较低的黏性、较低的表面张力,在某种程度上与超临界CO₂萃取基本一致,但要提高提取效率,就只需提高蒸汽压和加速热量传递;另外,高温可以显著的改变水的极性,其性质更接近于有机溶剂,使室温下难溶于水的有机物溶解度增加。而且温度不同的亚临界水对极性不同的有机物的萃取效率均不同,因此可以通过调节温度提取不同种类的成分。当从相同的基体中萃取标准加入的不同极性的有机物质时,对于极性物质,100℃时就可基本回收完全,而对于中等极性和非极性物质,必须在更高的温度下才能得到较高回收率^[14]。

一般来说,随着温度的升高,有机物分解或水解,氧化的强度会增强,很多植物来源的化合物都对高温敏感。不同的提取物,其最佳的萃取温度范围一般都不相同,这就要取决考虑提取效率,提取率,还是某些性质的要求如抗氧化性质^[12]。

1.3.2 萃取压力

亚临界水萃取技术对压力的要求较低,它主要受温度的影响,只要适当的压力(小于4MPa)使亚临界水保持在液体状态即可^[15]。文献报道的亚临界水萃取压力一般为5MPa。Dirk^[16]等采用SWE提取薄荷油时,压力对萃取效率影响不大,通过实验选择的萃取压力为1~2MPa。因此,SWE系统很容易在装置上实现。

1.3.3 萃取时间

亚临界水萃取时间短,一般小于1h。Rovio等^[17]发现用亚临界水从丁香中提取丁香酚和丁香醋酸酯,萃取条件为125℃时80min,100%的回收率,但250℃或是300℃用15min有同样的结果。结果表明随着温度升高,萃取时间减少回收率升高,同时,低温和时间的延长有时会导致回收率降低。

1.3.4 萃取溶剂的改良

亚临界水萃取溶剂主要是纯水,但也有关于改良萃取溶剂的研究,根据萃取对象的不同,尝试着往纯水里加入一些改良剂。Curren和King^[18]采用15%~30%的乙醇(V/V)改良剂提取阿特拉津(一种除草剂),在100℃时回收率为100%。

2 亚临界水萃取技术在中药挥发油提取中的应用

亚临界水萃取技术在国内外的研究、应用报道还比较少,主要应用于分析化学、环境样品预处理、杀虫剂、芳香精油等天然产物提取、工业分析、生化分析

表1 亚临界水萃取技术在中药挥发油提取中的应用
Table 1 Application of sub-critical water extraction technique in essential oils

被分析物	中药材	提取条件	分析方法	参考文献
茴香精油	茴香	150℃, 50bar, 30min	GC-MS	[22]
牛至油	牛至	125℃, 2MPa, 24min	GC-FID, GC-MS	[23]
芳香物	酸橙皮	100~140℃, 50bar, 15min	GC-FID, GC-MS	[24]
桉树油	桉树叶	50~200℃, 15~150bar	GC-MS	[25]
丁子香酚, 丁子香醋酸酯	丁香	125~300℃, 25~150kg/cm ²	GC-MS	[17]
月桂油	月桂	50~150℃, 15~150bar	GC-MS	[19]

等领域^[12, 19-21]。

亚临界水萃取技术用于中药挥发油的研究在近几年得到了快速的发展, 是一种非常有前景的分离提取纯化技术。用于茴香精油^[22]的提取, 相比于水蒸汽蒸馏法、液液分离法、溶剂法更快速、得率高、清洁、易于操作。Rogelio Soto Ayala^[23]采用亚临界水萃取技术萃取牛至油, 压力2MPa, 125℃, 1ml/min, 24min, 相比于水蒸汽结果是更快速、更高效、省能源省原料、油质更好。亚临界水萃取技术在中药挥发油提取中的应用情况见表1。

3 亚临界水萃取技术与其它提取方法的对比

中药挥发油的常见提取方法主要有: 水蒸汽蒸馏法、溶剂法、超临界CO₂萃取法。亚临界水萃取技术(SWE)是一种近十几年发展起来的较新的不使用或少使用有机溶剂的绿色萃取技术, 应用于中药挥发油的提取, 与这些常用的提取方法相比具有以下优点^[12, 21-24]: 设备简单、易于操作、快速、得率高、清洁、油质好, 通过改变萃取温度, 就可以改变水的极性, 从而可以选择性的萃取样品基体中的不同极性的有机化合物, 而且它是采用纯水取剂, 不用或很少用有机溶剂, 因此它对环境没有污染或污染很少。

4 展 望

亚临界水萃取技术应用于中药挥发油, 以其设备简单、易于操作、快速、得率高、油质好, 无毒无害、回收率高、选择性好、灵敏度高等优点受到国外研究者的广泛重视, 在分析化学、环境样品预处理、杀虫剂工业分析、生化分析等领域更是得到了长足的发展, 而在国内, 类似的研究应用报道较少。亚临界水萃取技术由于技术的优越性及其实验条件比较简单, 与其它分离分析仪器联用技术的进一步发展, 在不久的将来其必将在我国环境监测、污染治理、中药的生产和分析等众多领域得到广泛的应用, 有着很好的发展前景。

参考文献:

- [1] 滑艳, 邓雁如, 汪汉卿. 各种挥发油的药理活性及在医学方面的应用[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 14(5): 467-470.
- [2] YANG Y, BELGHAZI M, LAGADEC A, et al. Elution of organic solutes from different polarity sorbents using subcritical water[J]. J Chromatogr A, 1998, 810(1): 149-159.
- [3] 陈赞, 田景奎, 程翼宇. 中草药挥发油提取新技术——亚临界水萃取[J]. 化学工程, 2006, 34(8): 59-62.
- [4] LI B, YANG Y, GAN Y X, et al. On-line coupling of subcritical water extraction with high-performance liquid chromatography via solid-phase trapping[J]. J Chromatogr A, 2000, 873: 175-184.
- [5] AUDREY E, GOWIN M, ADOM K K, et al. Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction[J]. Chemosphere, 2001, 45: 857-864.
- [6] YAMAGUCHI T. Structure of subcritical and supercritical hydrogen-bonded liquids and solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 1998, 78: 43-50.
- [7] 吴仁铭. 亚临界水萃取在分析化学中的应用[J]. 化学进展, 2002, 14(1): 32-36.
- [8] BASILE A, JIMENEZ-CARMONA M M, CLIFFORD A A. Extraction of rosemary by superheated water[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 5205-5209.
- [9] ONG E S, CHEONG J S H, GOH D. Pressurized hot water extraction of bioactive or marker compounds in botanical and medicinal plant materials[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1112: 92-102.
- [10] SMITH R M. Extraction with superheated water: Review[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 975: 31-46.
- [11] EIKANI M H, GOLMOHAMMAD F, ROWSHANZAMIR S. Sub-critical water extraction of essential oils from coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.) [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80: 735-740.
- [12] KRONHOLM J, HARTONEN K, RIEKKOLA M L. Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(5): 396-412.
- [13] HARTONEN K A, INKALA K A, KANGAS M A, et al. Extraction of polychlorinated biphenyls with water under subcritical conditions[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 785(1-2): 219-226.
- [14] 邵秀梅, 王琳玲, 黄卫红, 等. 亚临界水萃取技术应用于环境样品预处理的研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(8): 614-617.
- [15] HAWTHORNE S B, GRABANSKI C B, HAGEMAN K J, et al. Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 814(1-2): 151-160.
- [16] DIRK C, AMMANN H A, ADDLEMAN R S, et al. Superheated water extraction, steam distillation and SFE of peppermint oil[J]. Fresenius J

- Anal Chem, 1999, 364: 650-653.
- [17] ROVIO S, HARTONEN K, HOLM Y, et al. Extraction of clove using pressurized hot water [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2000, 14(6): 399-404.
- [18] MEREDITH S, CURREN S, KING J W. Ethanol-modified subcritical water extraction combined with solid-phase microextraction for determining atrazine in beef kidney [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2175-2180.
- [19] FERNANDEZ-PEREZ V, JIMENEZ-CARMONA M M, CASTRO M D L. An approach to the static-dynamic subcritical water extraction of laurel essential oil: comparison with conventional techniques [J]. Analyst, 2000, 125: 481-485.
- [20] SUYAMA K, KUBOTA M, SHIRAI M, et al. Degradation of crosslinked unsaturated polyesters in sub-critical water [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 317-322.
- [21] JIMENEZ-CARMONA M M, MANCLFIS J J, MONTROY A, et al. Sub- and supercritical fluid extraction of trichloropyridinol from soil prior to immunoassay [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 785: 329-336.
- [22] GAMIZ-GRACIA L, CASTRO M D L. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques [J]. Talanta, 2000, 51: 1179-1185.
- [23] AYALAL R S, CASTRO M D L. Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils [J]. Food Chemistry, 2001, 75: 109-113.
- [24] CHIENHAVORN O, INSUAN W. Superheated water extraction of lime peel: a comparison with conventional methods [J]. Analytical Letters, 2004, 37(11): 2393-2409.
- [25] O' KEEFFE M J, O' KEEFFE M, GLENNON J D, et al. Supercritical fluid extraction of clenbuterol from bovine liver tissue [J]. Analyst, 1998, 123(12): 2711-2715.

调查显示，在我国农村剩余劳动人口大量涌入城市谋生的今天，日渐壮大的城市打工群体及其子女的生活条件和就学环境仍相对艰苦。针对这一现状，中国疾病预防控制中心于2007年6月发起了“打工子弟学校学生营养改善项目”，通过对打工子弟学校进行营养宣教和营养干预，探索解决打工人群孩子们营养问题的可行途径，并借此提高打工人群的营养意识，从而帮助改善这一特殊人群的整体营养状况。该项目已得到了社会有关方面的高度重视和支持。部分国际组织及优秀企业积极以项目合作伙伴的身份参与，并向试点学校免费提供各类营养强化产品。

调查显示，在我国农村剩余劳动人口大量涌入城市谋生的今天，日渐壮大的城市打工群体及其子女的生活条件和就学环境仍相对艰苦。针对这一现状，中国疾病预防控制中心于2007年6月发起了“打工子弟学校学生营养改善项目”，通过对打工子弟学校进行营养宣教和营养干预，探索解决打工人群孩子们营养问题的可行途径，并借此提高打工人群的营养意识，从而帮助改善这一特殊人群的整体营养状况。该项目已得到了社会有关方面的高度重视和支持。部分国际组织及优秀企业积极以项目合作伙伴的身份参与，并向试点学校免费提供各类营养强化产品。

中国疾病预防控制中心食物强化办公室副主任霍军生研究员表示，“改善城市打工群体及其子女的营养状况，并借此带动全社会对公众营养问题的关注是一项长期而艰巨的任务。我们需要更多像帝斯曼这样的优秀企业大力支持，以其专业的知识及创新性产品来共同促进公众营养事业的发展，从而提高国民整体的生活品质。”

2007年12月13日由中国疾病预防控制中心发起的“打工子弟学校学生营养改善项目”正式在北京启动。作为该项目的支持者之一，荷兰帝斯曼公司将通过旗下的营养促进项目(NIP)，为该项目试点北京蒲公英打工子弟学校免费捐赠为期8个月，累计32吨含有营养米颗粒“维力米”的强化大米，帮助改善该校学生的整体营养状况，同时积极协助疾控中心进行营养干预方面的研究，推进中国公众营养事业的发展。

无锡维力米业有限公司总经理唐大为先生表示，“以专长回馈社会、促进国民健康水平的提高是帝斯曼长久以来的心愿。参与‘打工子弟学校学生营养改善项目’，并向试点学校捐赠帝斯曼和布勒集团合作研发生产的创新营养强化主食类产品维力米，是我们坚持以‘主食强化’改善全民营养健康状况理念的延续。我们期待着与疾控中心和业界伙伴们紧密合作，通过不懈努力，切实提高国人的膳食营养水平，使更多的中国百姓受益。”