亚临界水及超声强化亚临界水提取植物有效成分的动力学模型

郭娟[1]，杨日福[2]，范晓丹[3]，丘泰球[3]
（1.广东药学院食品科学学院，广东广州 510002）（2.华南理工大学理学院，广东广州 510640）
（3.华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510640）

摘要：本文依据传质理论和质量守恒原理，对天然植物中有效成分从固相向液相转移的传质过程进行合理的假设，以 Fick 第二扩散定律为基础建立了亚临界水提取(SWE)和超声强化亚临界水提取(USWE)天然植物有效成分的动力学模型；确立了用于估算亚临界水提取和超声强化亚临界水提取植物有效成分得率的方法；并以提取肉桂中代表性成分肉桂醛为例，以影响肉桂醛得率的重要因素---温度为考察指标，进行了不同温度下亚临界水提取和超声强化亚临界水提取肉桂醛的动力学模型验证实验。提取的动力学模型为 $E = E_\infty(1-e^{-kt})$，通过模型检验证明了该动力学模型能很好的拟合提取的实验数据，且超声强化亚临界水提取的 E_∞ 和 k 值明显大于亚临界水提取，表明了超声对亚临界水提取过程有强化效应。该模型的建立为亚临界水提取和超声强化亚临界水提取植物有效成分的工业化应用和技术的推广提供了理论依据。

关键词：超声；亚临界水提取；有效成分；动力学模型

文章篇号：1673-9078(2015)1-142-146 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.026

Kinetic Model of Subcritical Water Extraction and Ultrasound-assisted Subcritical Water Extraction of the Active Ingredients of Natural Plants

GUO Juan[1], YANG Ri-fu[2], FAN Xiao-dan[3], QIU Tai-qiu[3]
(1.College of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510002, China)
(2.College of Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)
(3.College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper, based on the mass transfer theory and the principle of conservation of mass, a reasonable assumption was made regarding the mass transfer process, wherein the active ingredients in natural plant were transferred from solid phase to liquid phase. The kinetic models of the subcritical water extraction (SWE) and ultrasound-assisted subcritical water extraction (USWE) of the active ingredients of natural plants were established based on Fick's second law of diffusion. A method for estimating the yield of active ingredients from SWE and USWE was established. The extraction of cinnamaldehyde (the principal component) from cinnamon was used as an example. Temperature,the most important factor affecting the cinnamaldehyde yield, was used as the indicator for conducting the experimental validation of the kinetic models of the SWE and USWE of cinnamaldehyde at different temperatures. The kinetic model of the extraction was $E = E_\infty(1-e^{-kt})$. The model validation proved that this kinetic model fitted well with the experimental data from the extraction. The E_∞ and k values of USWE were higher than those of SWE, showing that ultrasound could enhance the extraction efficiency of SWE. The kinetic model provided a theoretical reference for the SWE and USWE of active ingredients from plants for industrial applications and for expanding the scope of SWE and USWE applications.

Key words: ultrasound; subcritical water extraction; active ingredients; kinetic model

近年来，随着对天然植物有效成分功效研究的进一步深入，许多从植物中提取的有效成分被确认为是疾病防治、强身健体的物质基础，因此，探索有效成分提取的新技术，及提高有效成分提取率的理论依据已经成为研究的热点之一。亚临界水提取作为一种新技术，以价廉、无污染的水作为提取剂，在提取植物有效成分中具有提取时间短、效率高、能耗低、产品质量高等优点，自问世以来，在食品、环境保护、化工等领域备受关注[1~4]，被称为一项绿色环保、前景广阔的变革性技术。超声波是频率为 2×10^4~10^9 Hz 的声

收稿日期：2014-06-08
基金项目：国家自然科学基金资助项目(20776047)
作者简介：郭娟（1978-），女，博士，讲师，主要从事天然产物分离纯化新技术的研究

波，由一系列疏密相间的纵波组成，在液体介质中传播时所特有的空化效应，加上超声波传播产生的机械振动、微射流、微声流等多极效应，使活性物质能在较低的温度下更容易被提取出来，从而达到提高活性成分提取率的目的。所以，近年来超声技术常被作为一种强化手段应用在提取中[5~6]。

本课题组在前期的研究中，尝试性地将超声能量引入到亚临界水提取过程中，在提高有效成分提取率方面取得了明显的效果，为此，本文根据亚临界水密闭提取系统的特点，以 Fick 第二扩散定律为基础，以球形颗粒为假设模型，依据传质理论和质量守恒原理，根据质量衡算微分模型采用分离变量法建立亚临界水提取及超声强化亚临界水提取植物有效成分的动力学模型，不仅有利于揭示提取过程的机理，进一步了解提取过程中的传质特性、有效成分浓度随时间的变化情况，以便于指导实验条件的选择，优化提取参数，而且还可以揭示超声对亚临界水提取过程的影响，为其工程放大和技术的推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要原料

肉桂，购于广州黄沙清平药材市场，为去皮卷筒肉桂，产地广西，符合 2010 版中华人民共和国药典要求；提取剂：水，经 Milli-Q 脱气单元处理的去离子水；肉桂醛标准品（纯度>99.5%），水杨酸甲酯标准品：中国药品生物制品检定所。

1.2 主要设备仪器

1L 亚临界水提取装置及内插式超声装置（自制）；纯水系统，美国 Millpore 公司；Agilent6890 气相色谱仪，美国惠普公司。

1.3 分析测试

肉桂油中代表性物质肉桂醛的含量采用气相色谱内标法测定，以水杨酸甲酯为内标物。

$$肉桂醛得率(mg/g)=\frac{M_1}{M_0}$$

注：M_1-肉桂醛质量/mg；M_0-肉桂原料的质量/g。

2 结果与讨论

2.1 动力学模型的建立

2.1.1 提取植物有效成分过程分析

在参考相关文献[7~9]的基础上，结合本实验情况，溶质从固相向液相转移的传质过程可以假设按如下过程进行：

（1）亚临界水的提取剂水分子通过和颗粒表面结合的界面进入颗粒表面；（2）水分子通过在颗粒孔隙中的扩散进入多孔基质内部；（3）溶质在孔隙中的亚临界水中溶解；（4）溶质通过颗粒孔隙中的扩散进入颗粒表面；（5）溶质通过颗粒和流体的界面进入外部主流体中。整个提取过程中，步骤（4）和（5）称为控速步骤，决定了提取过程的快慢，对于亚临界水来说，由于其扩散系数比一般液体要大，因此可以忽略步骤（5）的影响，认为步骤（4）（内扩散）是主要控速步骤。

2.1.2 模型的假设及建立

为便于建立提取过程的动力学模型，根据本实验的实际情况，提出以下假设：

（1）植物颗粒的大小和形状相同；（2）粉碎后的植物颗粒为多孔的球形颗粒；（3）提取在颗粒内独立进行；

假设植物颗粒的半径为 r，固相外溶液体积为 V，渗入植物细胞内的溶液体积为 V'，在提取过程中，t 时刻颗粒内距球心为 r'处的溶质质量浓度为 c，液相主体溶质质量浓度为 C，内扩散系数为 D_s，ε 为植物孔隙率，根据 Fick 扩散第二定律有：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D_s\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r'^2}+\frac{2\partial c}{r'\partial r'}\right) \quad (1)$$

令 $u=cr'$，则

$$\frac{\partial u}{\partial t}=D_s\frac{\partial^2 u}{\partial r'^2} \quad (2)$$

边界条件为：

$$r'=0,\ u=0 \quad (3)$$

$$r'=r$$

$$-SD_s\varepsilon\left(\frac{\partial c}{\partial r'}\right)_{r'=r}=\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)V \quad (4)$$

注：S 为植物颗粒与溶剂的接触面积。

若 t=0 时间，植物颗粒内溶质平均质量浓度为 c_0''；则初始条件为：

$$t=0,\ u=c_0''r',\ C=C_0 \quad (5)$$

此外，$t>0$，$u=cr'$ (6)

$$t=\infty,\ C_\infty=K'c_\infty \quad (7)$$

注：c_0' 为物料内可提溶质总质量浓度，C_0 为预浸泡后溶液中溶质的平均质量浓度；c'、c 和 C 分别为提取过程中物料中心、距物料中心为 r' 处以及溶液主体中的溶质平均质量浓度；c_∞ 和 C_∞ 分别为溶质扩散达平衡时物料内和溶液主体中的溶质平均质量浓度。

对式（2）采用分离变量法可得：

$$\frac{c-c_\infty}{c_0''-C_0}=-\frac{2}{3}\frac{ar}{r'}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{[1+a(1+\frac{am_i^2}{9})]\sin m_i}\exp(-\frac{m_i^2D_st}{r^2})\sin(\frac{m_ir'}{r}) \quad (8)$$

注：m_i 为（9）式的根。

$$\mathrm{tg}m_i=\frac{1}{1+\frac{a}{3}m_i^2} \quad (9)$$

a 为物料外、内的溶液比，即

$$a=\frac{V}{V'}$$

由于 $C_\infty=K'c_\infty$，$r'=r$ 处，$C=K'c$，于是式（8）可写为：

$$\frac{C-C_\infty}{c_0''-C_0}=-\frac{2}{3}K'a\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{[1+a(1+\frac{am_i^2}{9})]}\exp(-\frac{m_i^2D_st}{r^2}) \quad (10)$$

根据质量守恒得：

$$c_0'V'=c_0''V'+C_0V=c_\infty V'+C_\infty V \quad (11)$$

由式（11）可得出：

$$c_0''-C_0=(a+\frac{1}{K'})C_\infty-(a+1)C_0 \quad (12)$$

假定物料与溶液主体之间有无数毛细管相通，并且物料颗粒内的溶质在足够的时间内都有可能扩散至溶液主体，则植物颗粒周边与溶液的分界面处的浓度变化是连续的，此时有 $K'\approx1$，式（12）可写为：

$$c_0''-C_0=(a+1)(C_\infty-C_0) \quad (13)$$

将式（13）代入式（10）中得：

$$\frac{C_\infty-C}{C_\infty-C_0}=\frac{2}{3}a(a+1)\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{[1+a(1+\frac{am_i^2}{9})]}\exp(-\frac{m_i^2D_st}{r^2}) \quad (14)$$

植物颗粒内部结构是极其复杂的，溶质由物料颗粒中心向颗粒表面扩散所经过的路径比颗粒半径要大。因此，可假定溶质是通过半径为 $K''r$ 的理想球体直线向外扩散的，其中 K'' 为孔隙的形状因子，于是（14）可修正为：

$$\frac{C_\infty-C}{C_\infty-C_0}=\frac{2}{3}a(a+1)\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{[1+a(1+\frac{am_i^2}{9})]}\exp(-\frac{m_i^2D_st}{K''^2r^2}) \quad (15)$$

式（15）还可进一步简化。令 $y=\mathrm{tg}m_i$，则由（9）式可得：

$$y=\frac{1}{1+\frac{a}{3}m_i^2}$$

$$\frac{C_\infty-C}{C_\infty-C_0}=\frac{2}{3}a(a+1)\frac{1}{[1+a(1+\frac{am_1^2}{9})]}\exp(-\frac{m_1^2D_st}{K''^2r^2}) \quad (16)$$

当 $t=0$ 时，$C=C_0$，于是：

$$\frac{2}{3}a(a+1)\frac{1}{[1+a(1+\frac{am_1^2}{9})]}=1 \quad (17)$$

从而

$$\frac{C_\infty-C}{C_\infty-C_0}=\exp(-\frac{m_1^2D_st}{K''^2r^2}) \quad (18)$$

对式（18）取对数得：

$$\ln\frac{C_\infty-C_0}{C_\infty-C}=kt \quad (19)$$

注：k 为速率常数，其值为

$$k=\frac{m_1^2D_s}{K''^2r^2} \quad (20)$$

在超声强化亚临界水提取过程中，由于超声波所产生的机械波动效应和高速射流效应，会引起液流的宏观湍动、固体粒子的高速碰撞和固体内深层微孔介质的微扰动效应，都使得涡流扩散显著加强，大大加快内扩散速度。因此，与没附加超声的提取过程相比，其涡流扩散系数不可忽略。另外超声产生的热效应也能强化分子扩散。黄可龙等人[10]据此提出了超声强化中药有效成分提取的动力学模型，但是该模型没有考虑超声频率对涡流扩散系数的影响。超声所产生的作用效应不仅与超声功率有关，还与超声频率有关。由声学公式：$I=\frac{1}{2}\rho cf^2A^2$ 可知[11]，当换能器作用面积（A）和超声功率一定时，由于 ρ、c 为常数，因此频率 f 和振幅 A 成反比，即频率越小，振幅越大，因而引起的涡流扩散系数增幅就越大。因此需对黄等人所建立的模型基础上另外引入超声频率参数，对其进行修正，以期更符合实际提取实验结果。由于实验提取采用的恒温提取方式，超声所产生的热效应对分子扩散的影响可以忽略。

超声辅助提取时，扩散系数包括分子扩散系数和涡流扩散系数两部分，即：

$$D_s=D_M+D_E \quad (21)$$

注：D_M 为分子扩散系数，是浓度与温度的函数

扩散系数与溶质浓度和温度的关系可表示为：

$$D_M = Ke^{-\frac{E}{RT}}C^n \quad (22)$$

注：K 中包括指前因子 A 在内的一些影响因素系数，E 是扩散活化能，仅与扩散体系有关，n 是参数。D_E 为涡流扩散系数，与溶液的湍动程度有关，类似于超声场对毛细管内物质扩散系数的影响[12]，与温度、超声功率和频率的关系可表示为：

$$D_E = k_4(k_1T + k_2W + \frac{k_3}{f})D_M \quad (23)$$

注：W 为超声功率，f 为超声频率，k_1、k_2、k_3及 k_4 为温度、超声功率、超声频率及三者相互作用对扩散系数影响系数

溶质提取得率 E 可表示为：$E = CV/M$，其中 C 是在溶质在溶液中的质量浓度，M 是原料的质量，由于在每个实验中，V、M 是定值，因此有：

$$\frac{C_\infty - C}{C_\infty - C_0} = \frac{E_\infty - E}{E_\infty - E_0} \quad (24)$$

将式（24）代入（19）中可得：

$$\ln\frac{E_\infty - E_0}{E_\infty - E} = kt \quad (25)$$

对于提取，E_0=0，式（25）变为：

$$E = E_\infty(1 - e^{-kt}) \quad (26)$$

式（26）是超声强化亚临界水提取植物有效成分的动力学模型，由于该模型是建立在普遍成立的微元质量守恒原理的基础上，因此也可以用于亚临界水提取过程的描述。

对于亚临界水提取不同的强化方法，E_∞ 值是不同的。这是因为超声的加入会对固体颗粒中有效成分的相平衡产生影响[13]，影响有效物质在固体颗粒中的吸附－脱附平衡。

为了求得 E_∞ 和 k 值，需要对实验数据进行数值模拟。数值模拟的目标是使不同条件下得到的目标成分提取率与数学模型计算出来的提取率存在最小的偏差。为此，本论文以提取肉桂中代表性成分肉桂醛为例，在前期研究的基础上，以影响肉桂醛得率的重要因素--温度为考察指标，进行亚临界水提取及超声强化亚临 提取肉桂醛的动力学实验研究，并通过不同温度下的动力学数据对所得的模型进行验证实验，结果如下。

2.1.3 模型的验证

采用式（26）对肉桂醛提取动力学数据运用 Origin Pro 7.5 软件进行非线性回归，得到方程参数值。结果如图 1 和 2 所示，方程拟合参数值如表 1 所示。

从图 1 及图 2 可以看到，不同温度下亚临界水提取及超声强化亚临界水提取肉桂醛得率的模型计算结果与实验数据拟合的较好，说明方程 26 能很好地拟合不同温度下肉桂醛提取的动力学数据。

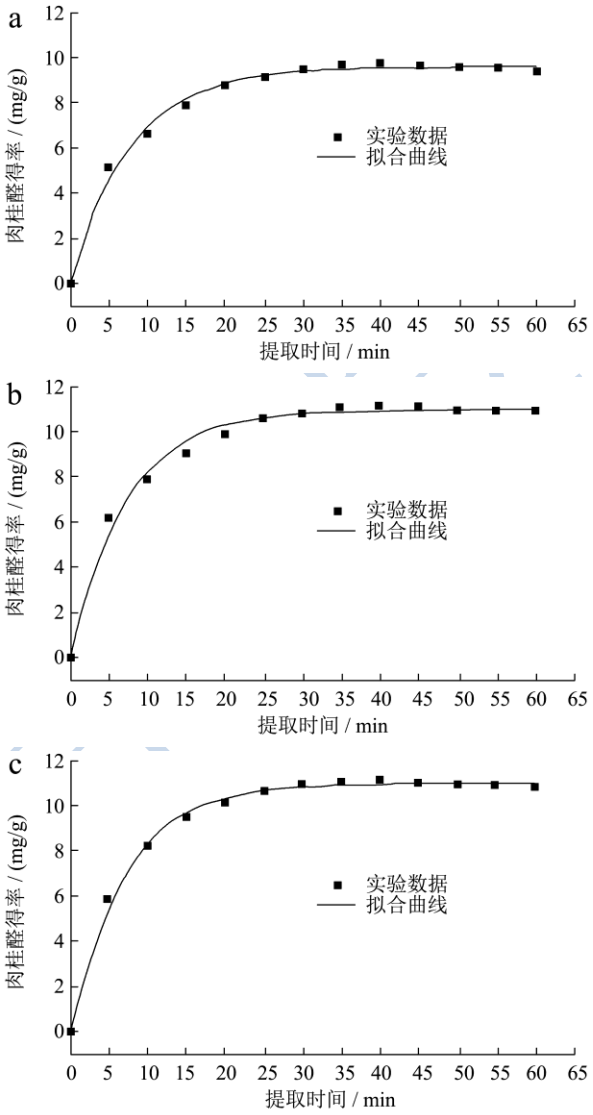


图1 不同温度下亚临界水提取动力学方程参数的回归

Fig.1 Regression curves of the parameters in the dynamic equation of SWE at different temperatures

注：a: 100 ℃，b: 120 ℃，c: 140 ℃。

从表1的数据可以看出，亚临界水提取法及超声强化亚临界水提取法随着温度的升高，E_∞ 和 k 不断地增大，即肉桂醛的得率随着温度的增加而增加，这与温度升高加速了分子运动的速率，溶质能更快的扩散到溶剂中相吻合；比较表1中的数据可知，超声强化提取比不加超声的 k 值明显要大，说明超声作用能够增大原料内部溶质的扩散系数，另外，超声对溶质在固相与流体相界面之间的吸附/解吸平衡产生作用，E_∞ 也明显增大，说明此时超声作用使得平衡向解吸方向倾斜。E_∞ 和 k 的同时增大，总的效果就是超声强化亚临界水的提取率要比亚临界水的提取率要高，即超声能够强

化亚临界水的提取。

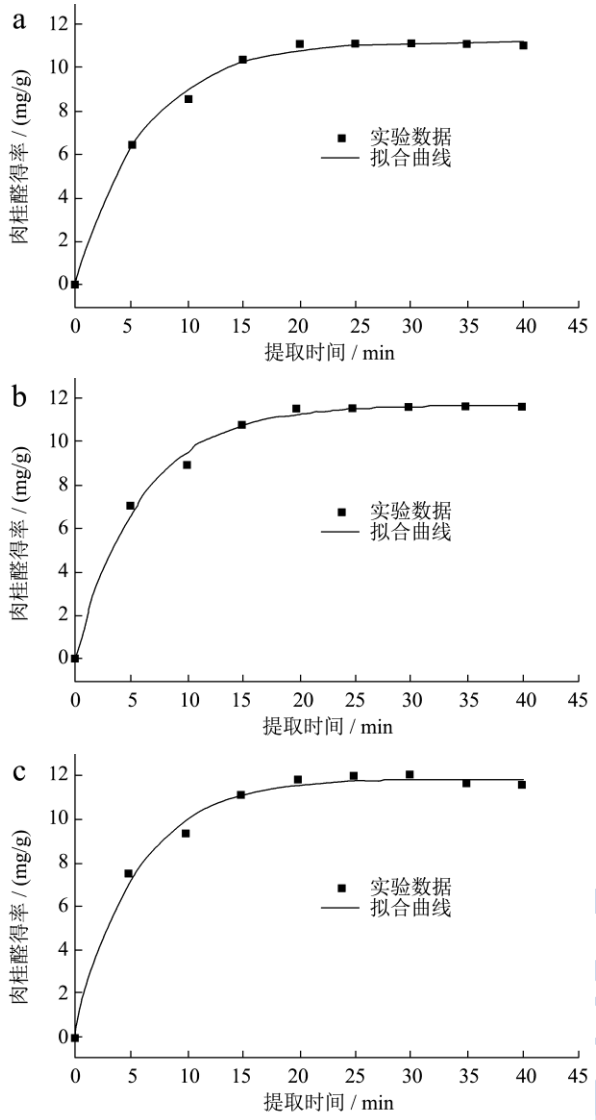


图2 不同温度下超声强化亚临界水提取动力学方程参数的回归

Fig.2 Regression curves of the parameters in the dynamic equation of USWE at different temperatures

注：a: 120 ℃，b: 130 ℃，c: 140 ℃。

3 结论

以 Fick 第二扩散定律为基础，根据质量衡算微分模型采用分离变量法建立了亚临界水提取和超声强化亚临界水提取的动力学模型：$E = E_{\infty}(1-e^{-kt})$；通过实验检验证明该模型能较好的拟合提取的实验数据，能估算 SWE 和 USWE 的产物得率，同时从E_{∞}和k值可以说明，超声对亚临界水提取具有明显的强化作用。

表1 亚临界水提取和超声强化亚临界水提取动力学的拟合参数值

Table 1 Correlated parameters in the dynamic equations for SWE and USWE

提取方法	温度/℃	参数名称	参数值	标准差	R^2
SWE	100	E_{∞}	9.5665	0.0940	0.9930
		k	0.1286	0.0065	
	120	E_{∞}	10.9476	0.1195	0.9908
		k	0.1367	0.0080	
	140	E_{∞}	10.9598	0.0529	0.9982
		k	0.14155	0.0037	
USWE	120	E_{∞}	11.1873	0.1143	0.9967
		k	0.1644	0.0080	
	130	E_{∞}	11.7478	0.1358	0.9957
		k	0.1684	0.0094	
	140	E_{∞}	11.8626	0.1612	0.9936
		k	0.1830	0.0127	

参考文献

[1] Eikani M H, Golmohammad F, Rowshanzamir S. Subcritical water extraction of essential oils from coriander seeds (*Coriandrum sativum* L) [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80: 735-740

[2] Yang Yu, Kayan B, Bozer N, et al. Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1152(1/2): 263-264

[3] Cacace J E, Mazza G. Pressurized low polarity water extraction of lignans from whole flaxseed [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(4): 1087-1095

[4] Markom M, Hasan M, Daud W R W, et al. Extraction of hydrolysable tannins from phyllanthus niruri linn: effects of solvents and extraction methods [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 52: 487-496

[5] 贲永光,丘泰球,李金华.双频超声强化对三七总皂苷提取的影响[J].江苏大学学报(自然科学版),2007,28(1):12-16
BI Yong-guang, QIU Tai-qiu, LIN Jin-hua. Effects on extracting sapon in from panax notoginseng assisted by dual-frequency ultrasound [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2007, 28(1): 12-16

[6] 贲永光,孔繁晟,钟红茂,等.双频超声协同强化提取黑米黑色素的试验研究.农业工程学报,2012,28(5):339-344
BI Yong-guang, KONG Fan-sheng, ZHONG Hong-mao,et al. Experiment on dual-frequency ultrasound extraction of black rice melanin. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(5): 339-344

[7] Sovova H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation [J]. Journal of Supercritical Fluids. 2005, 33(1): 35-52

[8] Al-Jabari M. Kinetic models of supercritical fluid extraction

[J]. Journal of Separation Science, 2002, 25(8): 477-489

[9] Zizovic I, StameniÄÄ M, OrloviÄÄ A, et al. Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of Lamiaceae family species: mathematical modelling on the micro-scale and process optimization [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(23): 6747-6756

[10] 黄可龙,李进飞,刘素琴.超声场强化中药有效成分提取动力学模型[J].化工学报,2004,55(4):646-648
HUANG Ke-long, LI Jin-fei, LIU Su-qin. Kinetic model for ultrasonic enhancement of extraction progress of Chinese traditional medicine [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(4): 646-648

[11] Swamy K M, Narayana K L. Intensification of leaching process by dual-frequncy ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8: 341-346

[12] 秦炜,张英,戴猷元.超声场对毛细管内电解质扩散系数的影响[J].清华大学学报,2001,41(6):41-43
QIN Wei, ZHANG Ying , DAI You-yuan. Effect of ultrasound on diffusivities of electrolyte in a capillary [J]. J Tsingh ua Univ (Sci & Tech), 2001, 41(6): 41-43

[13] Sawada K, Oshima M, Sugimito M, et al. Microemulsions in supercritical CO_2 utilizing the polyethyleneglycol dialkylglycerol and their use for the solubilization of hydrophiles [J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(1): 67-74

现代食品科技