

## 真空冷冻干燥在中草药加工中的应用

任迪峰 毛志怀 和 丽

(中国农业大学机械工程学院) (北京科技大学)

**摘要** 介绍了中草药真空冷冻干燥的原理和干燥过程中各阶段的工艺流程;给出了控制中草药质量降解的反应模型,以及反应阶数、速度常数、模型参数的确定方法;指出真空冷冻技术应用于中草药干燥能有效地避免传统干燥方法所造成的中草药性味劣变、药用有效成分损失等缺陷,并针对目前生产成本高等问题进行了探讨,分析了中草药真空冷冻干燥市场发展的前景。

**关键词** 真空冷冻干燥; 中草药; 质量控制; 降解

**中图分类号** R 282.4

### Application of Vacuum Freeze Drying on Chinese Herb Processing

Ren Difeng Mao Zhihui

He Li

(College of Machinery Engineering, CAU) (University of Science and Technology Beijing)

**Abstract** Based on the introduction of the principle and the technical points of vacuum freeze drying on Chinese herb processing, the quality control model in the process was built, and the methods to determine the coefficient of the model were analyzed. It is indicated that the method of vacuum freeze drying can effectively prevent the degradation of cure and taste properties and the losing of biochemical active mass during the traditional drying process of Chinese herb. The market prospect of vacuum freeze drying on Chinese herb processing was forecasted while its limitation such as high cost was also discussed.

**Key words** vacuum freeze drying; Chinese herb; quality control; degradation

随着人们对生活品质要求的日趋提高,中草药作为“健康”、“绿色”的医疗保健品也越来越受到人们的重视和欢迎。最近,在美国召开的“营养协会市场研讨会”上有专家指出:“植物药草”这类改善生活品质的产品,将成为消费者选购“健康类相关营养补充品”的重点,中国的中草药医疗保健品是一个值得开发的宝贵资源<sup>[1]</sup>。但同时传统干燥加工方法造成的中草药的性味劣变、生物活性物质(特别是药用有效成分)损失,以及安全性等问题,也日益被专家和消费者所关注和担忧。加入WTO后,我国中草药行业与日本、韩国等国同行业的竞争会更加激烈,只有将传统中草药与先进技术结合起来,提高产品质量,创立自己的中草药明星品牌,才能在竞争激烈的医疗保健品产业中占有一席之地,与大的跨国制药企业相抗衡。干燥作为我国中草药加工过程中重要却又薄弱的环节正是急需研究和开发的课题。

### 1 真空冷冻干燥原理

真空冷冻干燥是指利用水的升华原理,使预先冻结在物料中的水分不经过融化直接升华

收稿日期: 2001-05-14

任迪峰,北京清华东路17号中国农业大学(东校区)213信箱,100083

为水蒸气除去, 最终得到干燥产品的方法。目前, 国内外已有将其应用于天麻、人参、冬虫夏草、灵芝、地黄等中草药干燥的报道<sup>[2]</sup>。

真空冷冻干燥装置由干燥室、加热系统、真空系统、制冷系统和控制系统组成(图 1)。先进行预冻处理, 使物料中的水变成固态的冰, 然后将物料送入干燥室。干燥室是一个真空密闭容器, 是干燥过程中传热传质的主要场所。物料

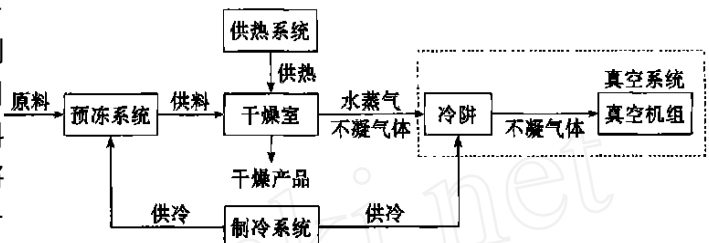


图 1 真空冷冻干燥装置

干燥所需热量由加热系统提供, 供热方式主要有传导、辐射和介电(微波)加热 3 种, 使冰在低于共晶点的温度下升华。随着干燥过程的进行, 物料表面产生大量的水蒸气, 水蒸气和干燥室内不凝气体由真空系统抽出, 以维持干燥室内水分升华所需的真空度。其中水蒸气被冷阱冷凝除去, 冷阱温度一般控制在 $-50 \sim -40$  <sup>[3]</sup>, 以保证升华出来的水蒸气具有足够的扩散动力, 同时避免水蒸气进入真空机组。当干燥室内物料含水率达到平衡含水率时, 干燥过程结束, 得到干燥产品。物料干燥前的预冻处理和干燥过程中冷阱的冷耗均由制冷系统提供, 各系统由控制系统统一控制操作。

## 2 中草药真空冷冻干燥流程及控制

中草药真空冷冻干燥大致包括预处理、冷冻干燥(冻结、升华干燥、解析干燥)、包装、贮藏等几个工艺流程。

预处理是指为了抑制酶的活性, 保证干燥品质和提高干燥速度, 在干燥前对中草药进行漂烫、蒸汽熏蒸等处理。将人参在沸水中漂烫 5~ 10 min, 或者用蒸汽熏蒸数分钟<sup>[4]</sup>就可以有效地钝化人参中酶的活性, 防止活性物质和有效成分分解; 还能使细胞内原生质发生凝固, 产生质壁分离, 有利于传热传质, 提高干燥速度。预处理对中草药中酶的抑制程度, 一般根据分光光度法对固有酶类——过氧化物酶残余活力的测定来判断。

冷冻干燥包括冻结、升华和解析干燥 3 个过程。冻结是冷冻干燥的第 1 步, 是将原料冻结到共晶点温度以下, 使水变成固态冰的过程。冻结过程中, 冰晶的形态和数量由冻结时间决定。时间越短, 形成的晶体颗粒越小, 数量越多, 水分重新分布的现象越不显著, 中草药组织细胞和所含成分受破坏程度也就越小; 因此, 采用合适的降温速度和冻结温度对干燥产品品质影响很大。通常以温度低于共晶点 5~ 10 K 作为结束冻结过程的参照值。

中草药原料完成冻结后进入干燥室, 在适当的真空度和供热条件下, 升华干燥开始。随着干燥过程的进行, 物料内冰晶逐渐消失, 原先为冰晶所占据的空间成为空穴。此时, 若物料固体基质温度较高且达到一定临界值, 致使其刚性不足以维持整个结构, 物料干燥层将会发生塌陷。塌陷一旦发生, 蒸汽扩散通道就会被封闭, 空穴内蒸汽压力升高, 升华界面的温度也将随之升高。当温度上升至物料的共晶点时, 冻结层开始融化。因此升华干燥阶段提供给升华界面的热量应与升华所需的热量基本相等, 以降低干燥室压力, 减少蒸汽流量, 防止干燥层塌陷和冻结层融化。当物料内的冰晶完全消失后, 升华干燥结束。

物料在进入解析干燥阶段(或称第2干燥阶段)后,其残余水分以玻璃态或结合水的形式分布在固体基质内,不能流动,必须通过高温汽化才能释放。随着干燥过程的进行,物料温度逐渐上升,水分蒸发汽化。若物料温度超过一定极限值,中草药中热敏性成分将发生热分解,有效成分裂变,品质降低。因此要以平衡含水率作为干燥终结指标,在中草药物料达到热变性温度之前,停止加热,破坏真空,真空冷冻干燥过程即告结束。合适的平衡含水率有利于干燥产品的保存,实际操作中常采用压力升高法、温度趋势近法或称重法对含水率进行测定。

中草药的有效成分(如地黄梓醇、人参皂甙)、挥发油以及其他热敏性物质随干燥时间的延长而发生降解,其降解程度与底物浓度、反应速度常数、温度以及含水率等密切相关。现行的研究中,一般认为该过程属于化学反应动力学问题,遵循化学反应动力学方程式<sup>[5]</sup>

$$-\frac{dQ}{dt} = K(w, T) \cdot Q^n$$

式中:  $Q$  为物料量浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ ;  $K$  为干燥反应速度常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $w$  为含水率, % (d.b.);  $T$  为绝对温度,  $\text{K}$ ;  $n$  为反应阶数,一般由静态等温、等湿条件的试验数据来确定,  $n$  可以是整数,也可以是小数,绝大部分物料满足  $n=1$  或  $n=0$ ,可用最小二乘法拟和物料质量指标  $Q$  与  $t$  的线性相关程度,即通过相关系数的显著性来确定。零级反应时,  $Q$  与时间  $t$  呈直线关系;一级反应时,  $\ln Q$  与时间  $t$  呈直线关系;直线斜率的绝对值即为该反应的速度常数。

干燥过程中,物料质量降解的速度由反应速度常数  $K$  反映,随温度  $T$  的变化遵循 Arrhenius 方程<sup>[6]</sup>

$$K(w, T) = K_0(w) \cdot \exp(-E(w)/RT)$$

式中:  $K_0$  为频率系数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E$  为质量降解活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。一般情况下,频率系数  $K_0$  和质量降解活化能  $E$  是含水率  $w$  的函数<sup>[6]</sup>

$$K_0 = a_0 \cdot \exp(-a_1/w), \quad E = a_2 + a_3w$$

通过不同干燥温度与不同初始含水率的组合,可获得多组干燥数据,利用最小二乘法进行多元线性回归,确定方程参数,即可得到中草药干燥过程中质量降解的动力学模型。 $K$  与  $-1/T$  呈指数上升关系,随着温度的升高  $K$  增大,使物料降解速度加快。真空冷冻干燥是在低温下进行,故可有效地防止热敏性物质的氧化分解,减少有效成分的损失。

### 3 真空冷冻干燥技术应用于中草药干燥的优点

1) 中草药内部水分要完成冻结并直接由固态转变为气态,其温度和压力至少要控制在水的三相点(0.01 °C, 610.5 Pa)以下,整个干燥过程在低温和非常稀薄的空气中进行,因此可避免常见的干燥加工过程中物料热敏性成分的破坏和易氧化成分的氧化等劣变反应,产品活性物质(特别是药用有效成分)保存率高,芳香物质挥发性降低,产品性味浓厚。

2) 中草药干燥前进行预冻处理,形成了稳定的固体骨架,水分蒸发以后,固体骨架基本保持不变,其收缩率远远低于其他方法干燥的产品,较好地保持了物料的外形,具有较好的外观品质。

3) 中草药预冻之后,内部水分以冰晶的形式存在于固体骨架之间,溶解于水中的无机盐等物质也被均匀分配其中,升华时就地析出,避免了一般干燥过程中物料内部水分向表面迁移时,所携带的无机盐在表面析出而造成的药材表面的硬化。

4) 由于低温下化学反应速率降低以及酶发生钝化, 冷冻干燥过程中几乎没有因色素分解而造成的退色, 及酶和氨基酸所引起的褐变现象, 故经冷冻干燥的中草药产品不需添加任何色素和添加剂, 安全而卫生。

5) 脱水彻底, 质量轻, 保存性好, 适合长途运输和贮藏。在常温下, 采用真空包装, 保质期可达 3~ 5 a<sup>[7]</sup>。

#### 4 存在问题与讨论

真空冷冻干燥技术虽然能较大限度地保证中草药的干燥品质及药用价值, 但目前还存在一些问题, 限制了它的工业化大规模应用。

1) 设备结构复杂, 一次性投资大, 一般 24m<sup>2</sup> 干燥面积的真空冷冻干燥机国际市场价格高达 43 万美元<sup>[7]</sup>;

2) 干燥过程中制冷、加热系统能耗占总能耗的 80% 以上, 生产成本低, 效率低;

3) 干燥产品呈多孔疏松状结构, 暴露于空气中容易吸湿和氧化, 对包装和贮藏条件有特殊的要求。

真空冷冻干燥中草药的主要缺点在于设备昂贵、生产成本较高。但是随着真空冷冻干燥技术水平的提高, 设备的日益完善及国产化, 真空冷冻干燥中草药的生产成本正在逐渐降低, 而其产品的高品质所附带的高价值也得到了市场的认可。在国际市场上, 真空冷冻干燥的中草药的价格比传统干燥产品要高 4 倍左右。1998 年, 我国真空冷冻干燥的东北吉林人参售价高达 6 000~ 6 500 美元·t<sup>-1</sup>, 仅日本进口就达 5 000 t<sup>[8]</sup>。真空冷冻干燥中草药产品具有广阔的国际市场, 这将大大增加我国中草药出口创汇的能力。

从国内市场看, 随着改革开放的深入和收入的增加, 人民生活水平有了很大的提高, 消费水平从温饱型向小康水平发展, 以往人们不敢问津的高档中草药营养保健品已进入寻常百姓家, 需求量正逐渐增加。随着市场经济的进一步完善, 以及中草药采后干燥、加工的国家药典及地方标准的制定, 我国真空冷冻干燥中草药将逐步走向规范化、法制化、标准化。真空冷冻干燥作为保证中草药干燥品质的先进工艺, 将会被十分广泛地应用到生产实际当中去。

#### 参 考 文 献

- 1 赵丽华 海外信息 中药材, 2000, 25(2): 32
- 2 莫志江 中药材干燥方法概述 中国中药杂志, 2000, 14(5): 42~ 43
- 3 赵鹤皋, 林秀城 冷冻干燥技术 武汉: 华中理工大学出版社, 1995 145
- 4 宋承吉 改进人参加工工艺 中药通报, 1999(9): 17~ 19
- 5 Labuza T P. Effects of dehydration and storage Food Technology, 1982, 27(3): 20~ 26
- 6 Saguy I Modeling of quality deterioration during food processing and storage Food Technology, 1980, 20(2): 78~ 85
- 7 张南平 真空系统在冻结干燥技术上的应用 真空, 1999(5): 27~ 28
- 8 张树臣 蓬勃发展的吉林人参业 人参研究, 2000, 12(1): 15