

超临界萃取技术及其在食品工业中的应用进展

周 强 张富新

(陕西师范大学食品工程系 陕西 西安 710062)

摘要: 本文概述了超临界二氧化碳萃取技术, 简要介绍了其在食品工业中的最新运用动态, 并对超临界二氧化碳萃取技术作了展望。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 食品工业; 运用

中图分类号: TS201.1 **文献标识码:** A

Supercritical fluid extraction and its application in food industry

ZHOU Qiang, ZHANG Fu-xin

(Department of Food Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, Shaanxi, China)

ABSTRACT: In this paper, the technology of supercritical CO₂(SC- CO₂) extraction was summarized, and its new applications in food industry and current trends were briefly reviewed.

Key words: Supercritical CO₂ extraction; Food industry; Application

超临界流体萃取技术^[1]的兴起仅二三十年时间, 但由于这种技术的卓越性能和良好的应用前景, 许多研究者进行了广泛深入的研究, 现已初步实现工业化, 成为超临界流体技术中最成熟、应用最广泛的一种。早期超临界流体技术的研究主要集中在相行为变化和溶剂性质上。到了 20 世纪 60 年代, 随着超临界流体萃取技术的出现和应用, 超临界流体技术的发展进入了一个新的阶段。

1 超临界萃取技术概述

超临界萃取技术也叫做超临界流体萃取技术。超临界流体(Supercritical Fluid)是指处于超过物质本身的临界温度和临界压力状态的流体。这种状态下的流体具有与气体相当的高渗透能力和低粘度, 又兼有与液体相近的密度和对物质优良的溶解能力。

超临界流体萃取技术(Supercritical Fluid Extraction 简称 SFE) 是以超临界状态下的流体作为溶剂, 利用该状态下流体所具有的高渗透能力和高溶解能力萃取分离混合物的过程。超临界流体的溶解能力随体系参数(温度和压力)而发生连续性变化, 因而通过改变操作条件(稍微提高温度或降低压力)便可方便地调节组分的溶解度和萃取的选择性。

超临界溶剂包括 CO₂、NO₂、SO₂、N₂、低链烃等, 而 CO₂ 是最常用的超临界萃取介质, 这是因为它的临界温度(31.1℃)接近室温, 临界压力(7.38MPa)较低, 萃取可以在接近室温下进行, 对热敏性食品原料、生理活性物质、酶及蛋白质等无破坏作用, 同时又安全、无毒、无臭, 因而广泛应用于食品、医药、化妆品等领域中^[3]。具有广泛的适应性。由于超临界状态流体溶解度特异增高的现象是普遍在。因而理论上超临界流体萃取技术可作为一种通用高效的分离技术而应用; 萃取效率高,

过程易于调节。超临界流体兼具有气体和液体特性, 因而超临界流体既有液体的溶解能力, 又有气体良好的流动和传递性能。并且在临界点附近, 压力和温度的少量变化有可能显著改变流体溶解能力, 控制分离过程; 分离工艺流体简单。

超临界萃取只由萃取器和分离器二部分组成, 不需要溶剂回收设备, 与传统分离工艺流程相比不但流程简化, 而且节省耗能^[4]; 分离过程有可能在接近室温下完成(二氧化碳), 特别适用于过敏性天然产物; 必须在高压下操作, 设备及工艺技术要求高, 投资比较大。

2 超临界萃取技术条件控制

2.1 物料的预处理方式

萃取物料的不同, 所需要的预处理方式也有所区别。例如, 萃取生姜、大蒜、洋葱等的新鲜风味物质时, 只需去皮、切分或直接榨汁后萃取; 而乳香黄连木、小豆 A、花椒等, 则要经过焙烤、粉碎等处理^[5]。预处理过程中影响萃取效果的主要因素是物料含水量及粒度。尽管超临界二氧化碳流体(SCF)具有较好的传质性能和较快的扩散速度, 但由于将固体中的溶质最终传递给 SCF 相的控制步骤是溶质在固体中的扩散速率, 它取决于溶质在固体中的扩散系数的大小和固体的尺寸。因而, 原料粒度对萃取过程及效率都有显著影响。

2.2 萃取压力、温度及二者所决定的 CO₂ 密度

超临界流体的密度和介电常数较大, 对物质的溶解度也较大, 并且随着温度和压力的变化急骤变化。因此, 对某些物质溶解能力强且有选择性, 溶剂和萃取物在常温下极易被分离^[6]。超临界流体的溶解能力与密度成正比, 在临界点附近, 压力稍有变化, 其密度将产生相对大的变化。因而, 对于许多固体或液体的溶质而言, 若溶质与溶剂不能无限互溶, 则超临界流体的溶解能力和压力有明显的相关性。不同压力下, 萃取物的范围不同, 低压下萃取低分子精油成分(芳香成分)时, 随压力升高, 可萃取物质的范围随之扩大, 但二者并不成线性关系, 当压力增大至一定程度时, 溶解能力增加缓慢。同时,

作者简介: 周强(1979-), 男, 江西樟树人, 在读硕士, 主要从事

畜产品加工基础研究, E-mail: double@stu.snnu.edu.cn

(收稿日期: 2006-03-10 接受日期: 2006-03-28)

压力要受设备投资、安全及生产成本的限制。因而,实际生产中,也不能仅为提高产率而无限制地升高压力,应考虑产品资源和操作整体参数等综合指标。

2.3 CO₂ 流量、萃取时间及夹带剂

CO₂ 流量可以明显的影响超临界萃取动力学过程,以较低的 CO₂ 流速下,可以达到平衡溶解度,但由于粘度一定时传质系数的限制,故萃取率不高。而当 CO₂ 流量增加时,SO₂-CO₂ 通过料层速度加快,与料液的接触搅拌作用增强,传质系数和接触面积都相应增加,促进了 SO₂-CO₂ 的溶解能力,同时可以相对缩短萃取时间。但流量过大时,SO₂-CO₂ 在釜内的停留时间相对减少,使溶质与溶剂 CO₂ 来不及充分作用,产品提取率的提高受到制约,导致 CO₂ 耗量增加,提高生产成本。所以在实际处理过程中,必须综合考虑,通过一系列实验选择合适的流量。

夹带剂,又称提携剂、共溶剂等^[7]。它的少量加入能明显改变 SCF 体系的相行为,特别是可以增大某些在 SCF 中溶解度很小的物质的溶解度,同时也可降低 SCF 的操作压力或减少 SCF 的用量。但夹带剂的使用会因萃取物中夹带剂的分离及残渣中夹带剂的回收而增加设备及能耗。因而,是否选用夹带剂及添加种类、数量等问题都应慎重决定。

2.4 分离压力及分离温度

萃取过程之后,就必须使 SCF 的密度降低^[8],以选择性地使萃取物在分离器中分离出来,实施此分离,一般有三种调节手段,恒压升温或恒温降压,或者降压升温^[7],具体的优化操作条件必须通过具体实验求得。

在分离压力不变时,随着分离过程温度的升高,CO₂ 携带物质的能力降低,很容易地将萃取物质分离出来,但选择性分离较差,不易得到纯度较高的单一物质,最后产品纯化过程复杂,损失大,导致最终产品收率并不高,而且温度愈高,挥发性强的物质随 CO₂ 散失的可能性越大,亦对热敏性成分不利。为了得到较纯净的萃取物,或含挥发性成分较多的产物,及保护热敏性物质,都需控制比较合适的分离温度。

随着分离工作压力的降低,SC-CO₂ 的密度发生变化,从而使已溶解在其中的萃取物在进入分离釜后因压力的降低而实现分离,但随着工作压力的降低,分离率有趋向平衡之势。分离压力不同,萃取物的化学组分也会有一定的差异。对于用单级分离效果不佳的萃取物,应考虑进行两级甚至多级分离。

3 超临界萃取技术在食品中的运用

3.1 超临界流体萃取在动物油脂工业中的应用

鱼油的传统分离方法有:有机溶剂萃取、高效液相层析、银树脂层析和真空精馏,但鱼油易水解,会把混合的甘油酯变成混合脂肪酸,多烯不饱和和脂肪酸性质不稳定,氧、光、热和氧化剂都易使之发生聚合、降解、氧化、转位和异构化等反应^[10]。因此上述方法就会有高温降解和有机溶剂残留的问题。Hardardottiretal 用 SC-CO₂ 从鱼肉中萃取鱼油,得到 78% 的油脂,而用添加了 10% 乙醇的 SC-CO₂ 萃取得到 97% 的油脂。Mchihat 等^[10] 用 SC-CO₂ 从经冷冻的鲑鱼调味品废料中萃取油脂,得率为 22%,所得的油脂含多种不饱和和脂肪酸,主要为

DHA(22.7%)和 EPA(8.94%),脂肪酸的萃取总量高于用三氯甲烷醇抽提所得的油脂。

由于分子量比较大的脂肪酸在压力较高的条件下被萃取出来,因此 SFE 还可用来进一步分离纯化鱼油中的多不饱和脂肪酸 EPA 和 DHA。另外还广泛运用于蛋黄油的提取。

3.2 超临界流体萃取在植物油脂中的应用

提取植物油脂传统的方法有两种,压榨法和溶剂浸出法。传统的压榨法压榨后的蛋白质已经变性,不好利用,而且冷榨法制得的油质量好,色泽浅,但出油率低,粕内残留油脂高。溶剂浸出法具有产量大,出油率高,蛋白质不变性的优点,但是产品中的溶剂残留较难控制,并且萃取的纯度不高。用 SEF 不仅能克服上述缺点,它萃取率高,选择性好;无溶剂残留,无污染;而且工艺简单,只需控制压力和温度等主要参数即可达到提取混合物中不同组分的目的;萃取剂无毒易回收。

另外,SFE 是在低温下提取,能避免萃取物在高温下的热劣化,保护生理活性物质的活性。同时,SFE 得到的油含磷少,色泽浅,后处理中可省去脱胶脱色;通过工艺调整,除去大部分游离脂肪酸,从而省去脱酸这一步,这不仅简化了工艺还避免了营养成分在精炼过程中的损失。

3.3 超临界二氧化碳萃取技术在不同食品原料有效成份的分离方面的应用研究。

3.3.1 超临界萃取技术在天然食品添加剂领域的应用:从咖啡豆中脱出咖啡因是超临界萃取技术的第一个工业化的项目,咖啡因是含氮的杂环化合物,对人体有害,有超临界技术可以使咖啡因含量从 0.7%~3% 降至 0.02% 以下。德国早在 1978 年就建成了咖啡豆脱咖啡因。同时,又建成了年处理 2×10⁴ 啤酒花工业化装置。Texas 采用 SFE 半连续生产技术每年可从 2.5×10⁴ 咖啡中脱除咖啡因,咖啡豆可直接装入和取出萃取室而无需减压过程,该技术的优点是咖啡豆可直接与新鲜 SC-CO₂ 接触,萃取率特别高。

天然 VE 是植物油脂中普遍存在的一类抗氧化剂,并且是当今发现唯一无毒性的天然抗氧化剂。超临界 CO₂(SC-CO₂) 萃取与有机溶剂萃取和蒸馏法相比,有许多特点:(1) SC-CO₂ 萃取既可按挥发性不同分离混合物,也可按化学性质的差异分离混合物;(2) SC-CO₂ 萃取可在较低温度下实现分离,特别适合分离低挥发性的热敏性物质;(3) SC-CO₂ 的溶解能力可容易地分别随温度、压力改变而进行调节,因此有很好的过程选择性,回收溶剂容易并可循环连续使用^[11];(4) 由于 SC-CO₂ 的化学惰性,不会导致被分离组分化学变性。由于上述特点使 CO₂ 萃取技术在提取浓缩天然 VE 方面有独特的优势,而受到各国学者重视。

3.3.2 超临界流体萃取在天然药物分析中的应用:SFE 在药物分析与分析化学中的应用,是利用其从复杂的基质中制备和预分离分析样品,并可直接与分析技术配合,是近年来形成的一门新技术。在样品制备与分离中,具有省时、用量少、成本低、条件易控制、不分解也不污染样品的优点。由于天然药物热敏性高^[12],易氧化,SFE 内在的特征决定了它是从植物材料中萃取天然药物的理想方法。何春茂等对黄花蒿中提取青蒿素的 SFE 工艺条件的优化研究,萃取物经简单分离得纯度高达 95% 的青蒿素产品。葛发欢等对黄花蒿 SFE 提取研究报告

道: 提取率较传统的汽油和稀乙醇溶剂法提高 11% ~ 59%; 可从黄花蒿中分离得 β - 谷甾醇和十八醇。实际应用证明它耗时短, 选择性好, 易于与多种分析仪器联用实现自动化分析。而且超临界流体 (SF) 的溶解力可随压力和温度变化, 这种可变的溶解力为选择性萃取提供可能, 这对基体复杂的天然产物样品尤为重要。

4 结语

超临界萃取技术在食品工业领域中是一个具有相当发展潜力的高新提取分离方法。在食品工业运用该技术可以对咖啡豆脱咖啡因、烟草脱尼古丁、奶制品脱胆固醇, 从鱼油中提取不饱和脂肪酸 DHA, EPA, 萃取啤酒花中的有效成分, 以及从天然植物中提取食品添加剂如卵磷脂、麦胚油、茶油、食用香料如八角油、茴香油、食用色素如辣椒红、番茄红等, 其中对啤酒花有效成分的萃取、咖啡豆脱咖啡因等已实现了工业化和产业化。

超临界二氧化碳萃取技术应用在食品工业领域中, 存在着许多传统提取方法无法相比的优点, 但对大规模的工业化应用还需深入研究, 尚需研制高效率的耐压装置以降低成本, 推动超临界流体萃取技术由实验研究转化为工业化生产。但目前由于存在缺少生物化合物在超临界 CO₂ 中的溶解度和平衡数据及设备装置投资大等缺点, 实现规模化, 工业化尚存

在一定难度。

参考文献

- [1] 李永安. 超临界二氧化碳萃取技术及其应用[J]. 科技情报开发与经济, 2003, 13(8): 114~ 116
- [2] 曾哲灵. 天然维生素 E 提取工艺研究[J]. 中国畜产与食品, 1997, (1): 27~ 29
- [3] 李少霞. 超临界流体萃取在食品工业中的运用[J]. 食品工程, 2000, (6): 39~ 40
- [4] 宋丽丽. 超临界流体技术在国内外天然药物研制中的应用及展望[J]. 开封医学学报, 2000, 19(3): 59~ 61
- [5] 吴卫生. 超临界流体技术发展动态[J]. 化学工程, 2000, 28(5): 45~ 47
- [6] 任轶错. 超临界技术的研究和应用进展[J]. 天津化工, 2003, 17(3): 14~ 15
- [7] 潘志彦. 聚苯乙烯在超临界二甲苯中的解聚[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(2): 227~ 231
- [8] 廖传华. 超临界 CO₂ 萃取 β - 胡萝卜素的实验研究[J]. 精细化工, 2002, 19(6): 365~ 366
- [9] 韩玉谦. 银杏叶活性成分提取与分离的研究[J]. 中国食品添加剂, 1999, (2): 25~ 27
- [10] 吕维忠. 超临界 CO₂ 萃取大豆磷脂的工艺研究[J]. 食品科学, 2000, (3): 28~ 30
- [11] 马海乐. 小麦胚芽油的超临界 CO₂ 萃取- 精馏的试验研究[J]. 农业工程学报, 1998, (4): 227~ 229

(上接第 48 页)

参考文献

- [1] 陶军, 张树宏, 吴仲梁. 应用“自动荧光酶标免疫测试仪”与常规培养法对冻禽肉中沙门氏菌的检测效果比较试验[J]. 上海畜牧兽医通讯, 1996, 5
- [2] 刘忠民等. 心肌钙蛋白 I 酶联荧光免疫定量检测方法的方法学评价[J]. 热带医学杂志, 2005, 5(1)
- [3] 傅晓琴, 范放. 用微型自动免疫分析仪快速检测出口食品中大肠杆菌 O 157:H7[J]. 现代商检科技, 1997, 7(6)
- [4] 寇运同. 荧光酶标分析系统快速检测食品中的沙门氏菌[J]. 中国动物检疫, 2000, 17(9)
- [5] 陈炜. 脱水蔬菜中沙门氏菌不同检测方法的对比研究[J]. 宁夏农林科技, 2003, 1
- [6] 吴斌. 食品中金黄色葡萄球菌肠毒素的快速检测方法[J]. 微生物学通报, 2004, 31(5)
- [7] 李孝全. 金黄色葡萄球菌所致食源性疾病的病原学研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(3)
- [8] 吴奇志. 一起金黄色葡萄球菌伴蜡样芽胞杆菌食物中毒的实验诊断[J]. 浙江预防医学, 2004, 16(4)
- [9] Anon. Advisory Committee on the Microbiological Safety of Food[J]. Interim report on Campylobacter, London: HMSO, 1993
- [10] 韩伟. 聚合酶链反应与自动荧光免疫酶标检测弯曲菌属的试验[J]. 检验检疫科学, 2003, 13(3)
- [11] 黄玲, 孟冬丽. 利用 mini-VIDAS 和 GB 方法检测食品中沙门氏菌的比较试验[J]. 新疆师范大学学报, 2003, 22(1)
- [12] 王忠诚. 酶联荧光分析法测定血清心肌钙蛋白 I[J]. 国外医学临床生物化学与检验学分册, 2005, 26(7)
- [13] 倪安平. 全自动荧光酶免疫分析仪检测泌尿生殖道衣原体的评价[J]. 中国检验医学杂志, 2001, 24(3)
- [14] 陶凤蓉. 全自动荧光酶免疫分析仪检测沙眼衣原体临床应用评价[J]. 中国医学感染学杂志, 2005, 15(7)
- [15] 焦彦朝, 审时商. 食品中沙门氏菌酶联免疫荧光分析 VIDAS Salmonella (SLM) Assay 筛选方法[J]. 口岸卫生控制, 2001, 6(4)
- [16] 王少玲, 温瑞荣. 应用微型自动荧光酶标分析仪检测食品沙门菌效果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 12(2)
- [17] 顾鸣. 应用自动酶联免疫荧光仪 VIDAS 检测禽类组织中雌二醇水平[J]. 检验检疫科学, 2003, 13(4)
- [18] Dignum Marco, Hoogveld Hans L., Matthijs Hans C. P., et al. Detecting the phosphate status of phytoplankton by enzyme-labelled fluorescence and flow cytometry[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, (48): 29~ 38
- [19] Hadziyannis E, Sholtis W, Schindler S, Yen-Liebman B. Comparison of VIDAS with direct immunofluorescence for the detection of respiratory syncytial virus in clinical specimens[J]. Journal of Clinical Virology, 1999, (14): 133~ 136
- [20] Sewell A. M., Warbuton D. W., Boville A., et al. International Journal of Food[J]. Microbiology, 2003, (81): 123~ 129