

# 络合萃取技术在食品与发酵工业中的应用

林朝朋 许晓春

(韶关学院食品工程系, 韶关 512005)

**摘 要** 综述了络合萃取技术在食品分析、氨基酸发酵液分离、柠檬酸废水处理、乳酸发酵液分离和丙酸发酵液分离中的应用特点和研究进展。

**关键词** 络合萃取, 食品, 发酵, 应用

络合萃取技术是基于可逆络合反应的萃取分离技术, 它对于极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性。近年来, 国内外研究者对其进行了大量的研究工作, 使其成为分离领域研究的重要方向。与此同时, 络合萃取技术在食品分析与发酵工业的应用研究也取得了较大的进展。

## 1 络合萃取技术的基本原理及特征

萃取分离可分为物理萃取和化学萃取两大类。选择物理萃取溶剂的首要原则是“相似相溶”规则, 即在不形成化合物的条件下, 2 种物质的分子大小、组成、结构愈相似, 它们之间的相互溶解度就愈大。然而, 对于极性有机物稀溶液分离体系, 溶质和水都是极性物质。若选择极性大的溶剂, 提高溶质的物理萃取分配系数  $D$ , 则萃取溶剂在水中溶解度也就大, 工艺过程中会出现较大的溶剂损失或加重萃残液脱溶剂的负荷。因此, 物理萃取分离方法对于极性有机物稀溶液分离体系常常似不理想。

化学萃取是溶质与萃取剂之间伴有化学反应的传质过程。为解决极性有机稀溶液的分离问题, King 等人<sup>[1]</sup>提出了一种新的分离方法——基于可逆络合反应的萃取分离方法。可逆络合反应萃取分离工艺(简称络合萃取技术)的过程是: 溶液中的待分离溶质与含有络合剂的萃取溶剂(由络合剂、助溶剂、稀释剂组成)相接触, 络合剂与待分离溶质反应形成络合物, 使其转移到萃取溶剂相内达到分离的目的。然后通过温度变化或 pH 值变化等方式, 即摆动效应<sup>[2]</sup>, 使反应逆向进行, 使萃取剂可再生循环使用, 溶质得以回收。

利用通常的萃取平衡分配系数为参数进行比较, 络合萃取法在低溶质浓度下可以提供非常高的分配系数值, 而溶质浓度越高, 络合剂就越接近化学计量

饱和。因此, 络合萃取法可以实现极性有机物在低浓度区的完全分离<sup>[3]</sup>。

## 2 络合萃取剂

络合萃取溶剂体系一般由络合剂、助溶剂和稀释剂组成。

络合剂应具有相应的官能团, 能与待分离溶质络合形成具有一定大小的缔合键能, 便于形成络合物, 实现相转移。这种缔合键能也不能过高, 以使络合物容易完成第二步逆向反应, 使络合剂易再生。络合剂在发生络合反应、分离溶质的同时, 其萃水量应尽量少或容易实现溶剂中水的去除。络合萃取过程中应无其他副反应, 络合剂应是热稳定的、不易分解和降解的, 以避免不可逆损失。络合反应在其正负反应方向上均应在不同条件下具有足够快的动力学机制, 以便使生产过程中设备的体积不致过大<sup>[2]</sup>。常用的络合剂按其组成和结构特征, 可分为中性含磷类萃取剂、酸性含磷类萃取剂和胺类萃取剂。

在络合萃取过程中, 助溶剂和稀释剂的作用十分重要的<sup>[2]</sup>。助溶剂可以作为络合剂的良好溶剂, 一些过程中络合剂本身可能是络合物的不良溶解介质, 此时助溶剂作为络合物的溶剂促进络合物的形成和相间转移。稀释剂的主要作用是调节形成的混合萃取剂的粘度、密度及界面张力等, 使液液萃取过程便于实施。

## 3 络合萃取技术在食品与发酵工业中的应用研究进展

### 3.1 在食品分析中的应用研究

络合萃取技术目前在食品分析中的应用研究, 主要集中在食品无机元素的测定方面, 近年来的研究表明, 络合萃取-原子吸收法用于测定食品中的无机元素, 具有快速、准确、灵敏度高等特点。

张晓东等人<sup>[4]</sup>测定液体食品的痕量铬时, 以邻

第一作者: 硕士研究生, 助教。

收稿时间: 2004-09-23, 改回时间: 2004-11-29

苯二甲酸氢钾-氢氧化钠为缓冲溶液,吡咯烷二硫代甲酸铵溶液(APDC)为络合剂,甲基异丁基酮(MIBK)为稀释剂,弃去水相,加入硫酸钠,分离有机相后,用石墨炉原子吸收进行分析。用该法测定汇泉啤酒、金汇啤酒、木瓜饮料和橙汁饮料中的铬含量时,回收率在95%~105%,准确度符合分析技术要求。

李迎丽等人<sup>[5]</sup>测定水中镉含量时,以溴酚蓝为指示剂,将样品溶液pH值调节至2.5,然后以吡咯烷二硫代甲酸铵溶液(APDC)为络合剂,甲基异丁基酮(MIBK)为稀释剂,弃去相,将萃取液通过脱脂棉滤于干燥的具塞试管中,用火焰原子吸收法进行分析,回收率在95%~105%,该法抗干扰性好,以试液中的50倍质量的杂质元素Fe、Mn、Cu、Zn和5倍质量的杂质元素Pb、Sn、Al、As测定,都不干扰镉的测定。

陆德胜等人<sup>[6]</sup>采用消化-络合-萃取法进行大米中Pb、Zn、Cu、Cd的回收试验,结果表明,二硫腙-醋酸丁酯法回收范围在92.1%~97.9%;APDC-MIBK法在93.1%~96.8%;DDTC-MIBK在91.7%~97.5%,8-羟基喹啉在92.8%~96.2%之间。以二硫腙-醋酸丁酯直接络合萃取法对味精样品中铅、锌进行测定,结果10 $\mu$ gPb标准回收范围为96.6%~101%,20 $\mu$ gPb回收率为96.8%~100.4%,3 $\mu$ gZn回收率为96.1%~98.0%,5 $\mu$ gZn回收率为97.2%~99.0%。Pb、Zn 10次测定的标准差分别为0.02和0.1,变异系数分别为1.43%和2.41%。用APDC-MIBK直接萃取法对硬化油中Pb、Cu、Ni进行测定,结果Pb、Cu、Ni 5 $\mu$ g回收率分别为97.0%、98.1%和98.9%。

### 3.2 在氨基酸发酵液分离的应用研究

在发酵工艺中,主要的限制条件是产物对反应的抑制性和下游过程中发酵主产物的分离费用。将主产物连续地移出,使主产物在发酵液中的浓度维持在较低的水平上,有利于发酵反应的进行和分离费用的降低;另外,在发酵工业生产中经常产生的大量的低浓度副产物也需要除去。应用络合萃取技术处理发酵稀溶液中的主产物和副产物,具有处理量大、设备简单、操作容易、成本低等优点。

氨基酸是一种重要的生物制品,广泛应用于医药、食品、饲料、日用化工以及其他领域,大部分氨基酸的生产是由微生物发酵完成的。在氨基酸生产中,分离、浓缩和纯化氨基酸产品的下游过程更具复杂性。氨基酸产物分离过程中,往往需要调节发酵母液的pH值,利用阳离子或者阴离子交换方法分离氨基

酸。这一过程的实现导致大量的物耗和对环境的污染。采用络合萃取技术可降低生产成本和能耗,提高产品的纯度和收率。

刘阳生等人<sup>[7]</sup>对L-苯丙氨酸稀溶液进行络合萃取。L-苯丙氨酸为中性氨基酸,实验研究中,将纯化的二(2-乙基己基)磷酸(P204)溶于正辛烷中,通过硫酸和氢氧化钠溶液调节pH值,由硫酸钠的水溶液调节离子强度,所有的实验均在超级恒温水浴摇床中进行,然后分离出水相。结果表明,在实验研究所涉及的范围(1.0<pH<5.0)内,分配系数D随着pH值的增加而增大,但在3<pH<5区域,pH值对D的影响较小,D还随着二(2-乙基己基)磷酸浓度的增加而增大,苯丙氨酸初始浓度对D略有影响,并且证实了该萃取过程中存在质子转移。刘阳生等人用同样的方法对L-异亮氨酸稀溶液<sup>[8]</sup>和L-色氨酸稀溶液<sup>[9]</sup>进行了络合萃取研究,为萃取分离荷电中性分子开辟了新的工艺途径。

### 3.3 在处理发酵工业柠檬酸废水的应用研究

柠檬酸是一种重要的有机合成原料和酸味剂,柠檬酸及其多种盐类被广泛的用于食品药品及工业方面。在发酵工业生产中经常会产生大量的低浓度柠檬酸废水。目前工业生产中常用的处理方法是采用活性污泥法,该方法虽然可以脱除废水中的柠檬酸,但不能回收利用柠檬酸,同时对废水的性质有较高要求。

Filimana Poposka<sup>[10]</sup>采用三辛胺为萃取剂,氯仿甲基异丁基酮为助溶剂,正庚烷为稀释剂测定了络合萃取柠檬酸稀溶液的相平衡数据及动力学数据,并建立了实验数据的关联式,同时对萃合物的组成进行了探讨。

管国锋等人<sup>[11]</sup>采用Lewis碱类萃取剂磷酸三丁酯(TBP)三烷基胺(7301)对柠檬酸稀溶液进行络合萃取,并系统研究柠檬酸初始浓度、pH值、温度等条件对络合萃取平衡的影响,同时利用红外光谱测定了负载有机相中萃合物的结构,并探讨了三烷基胺络合萃取柠檬酸稀溶液的机理。

### 3.4 在乳酸发酵液分离的应用研究

乳酸是一种重要的化工原料,乳酸及其盐类和衍生物在医疗、农业和许多工业部门都有广泛的用途。乳酸的产品主要以发酵法获得,其优势在于原料的利用及转化率较高。乳酸发酵液中除乳酸和葡萄糖外,还有醋酸、丁二酸、酒石酸和柠檬酸等常见的有机酸副产物,其中乳酸含量约为3.5%,醋酸为1.0%。

在产品的提纯过程中,传统的钙盐法流程较长,操作不便,且有废盐生成,乳酸的分离费用一般约为总成本的 50%~60%。采用络合萃取技术有利于克服这些问题。

张英等人<sup>[12]</sup>选择三辛胺为络合剂、正辛醇为稀释剂、乳酸和醋酸为被萃溶质,系统地研究了水相 pH 值及络合剂含量对单组分乳酸、醋酸及其混合物萃取特性的影响,在适当假设条件的基础上,建立了考虑络合萃取及物理萃取的单组分及双组分体系的相平衡分配系数表达式。研究表明,随络合剂含量的升高,乳酸、醋酸的单组分及其混合物中各组分相平衡分配系数皆升高,分离因子  $\beta$  增大;随水相平衡 pH 值的升高,相平衡分配系数均降低,分离因子也呈下降的趋势。

柴金岭<sup>[13]</sup>研究了伯胺 N1923-CCl<sub>4</sub> 溶液对乳酸的萃取平衡,还探讨了稀释剂、温度及盐析剂等对萃取的影响。结果表明,萃合物的组成为 N1923·2/3HA,萃取平衡常数  $K_{ex,2/3}$  为 26.3,稀释剂苯-CHCl<sub>3</sub> 萃取性能强于环己烷-CCl<sub>4</sub>,萃取操作宜在常温下进行,加入 NaCl、NaNO<sub>3</sub> 和乳酸钠等盐类,与不加相比,萃取分配比基本没有变化,但分相性能明显改善。

### 3.5 在丙酸发酵液分离的应用研究

丙酸可用于制备香料用丙酸酯,并用作硝酸纤维素溶剂和增塑剂等,其生产工艺正逐渐由成本较低的生物发酵法取代化学合成法。针对发酵液中丙酸含量低的特点,开展丙酸稀溶液分离提纯研究具有实际应用价值。采用可逆络合萃取技术对丙酸稀溶液的分离具有高效性和高选择性,常用的萃取剂主要为胺类化合物。

李振宁等人<sup>[14]</sup>以三辛胺(TOA)为萃取剂,正辛醇为稀释剂,进行了负载丙酸有机相红外谱图的研究,计算了丙酸与 TOA 之间的离子对反应生成物(萃合物)的百分率( $I$ )和表观的反应平衡常数  $K_{11}$ ,并与两相萃取平衡数据进行了比较和讨论。结果表明, $I$  值与丙酸和 TOA 之间的离子对缔合能力,TOA 的浓度及萃合物对丙酸的物理溶解性有关,采用红外谱图法求取  $K_{11}$  值可行,可以反映萃取平衡实验的化学负载率( $Z$ )的变化规律,初步揭示丙酸萃取机理的本质规律。

符钰等人<sup>[15]</sup>以丙酸为被萃溶质,三烷基胺(Alamine336)、三烷基氧磷和磷酸三丁酯为萃取剂,分别以正辛醇、异辛醇和正己烷为稀释剂,开展了萃

取平衡特性的实验研究。结果表明,萃取剂对丙酸萃取分配系数( $D$ )的影响与稀释剂种类有关;Alamine336 在辛醇溶液中存在协萃效应, $D$  值随萃取剂浓度的升高先增大后减小;而磷氧类萃取剂的  $D$  值随萃取剂浓度的升高而增大,且 TRPO 比 TBP 萃取丙酸的能力强。因辛醇与磷氧类萃取剂之间的氢键作用,在萃取剂的化学计量饱和前,正己烷为稀释剂的萃取效果更佳。根据稀释剂类型建立的基于界面反应和有机相反应的描述萃取平衡的数学模型,可以较好地预测萃取平衡特性,计算精度令人满意。

罗学辉等人<sup>[16]</sup>以丙酸稀溶液为分离溶质,三烷基胺(7301)为萃取剂,正辛醇和煤油的混合物为稀释剂,采用恒界面池法考察了萃取剂和溶质浓度、搅拌速率、两相接触面积、温度等操作参数对丙酸萃取动力学的影响。结果表明,7301 萃取丙酸为准一级反应萃取过程,且萃取发生在相界面,即界面反应萃取机制,表观活化能为 28.5 kJ/mol,萃取速率受温度的影响不显著;经计算,在一般的萃取塔操作条件下,该体系的萃取过程为反应和传质过程的混合控制。

## 4 展 望

基于可逆络合反应的萃取技术对食品与发酵工业的分离纯化是很有意义的。络合萃取方法的高效性和高选择性已使一些颇有前途的工艺过程得到开发。可以相信,随着络合萃取技术的深入发展,如能将其进一步应用于食品组分和其他发酵产物的分离,必将在食品与发酵工业中展现广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- King C J. Separation process based upon reversible chemical complexation. In: Rousseau R W, ed. Handbook of Separation Process Technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987. 760~774
- 张 瑾,戴猷元. 络合萃取的“摆动效应”及应用[J]. 现代化工, 1999, 19(3): 8~11
- 张 瑾,戴猷元. 络合萃取技术及其应用[J]. 现代化工, 2000, 20(2): 19~22
- 张晓东,孙 峰. 络合萃取-原子吸收法测定液体食品中的痕量钨[J]. 预防医学文献信息, 2000, 6(2): 160~161
- 李迎丽,梁晶辉. 络合萃取-火焰原子吸收法测定水中镉[J]. 中国卫生工程学, 2004, 3(1): 26
- 陆德胜,于 村. 络合萃取火焰原子吸收法测定食品中无机元素的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(3):

288 ~ 290

- 7 刘阳生,戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-苯丙氨酸[J]. 化工学报,1999,50(3):289~295
- 8 刘阳生,张瑾等. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-异亮氨酸的研究[J]. 高校化学工程学报,2000,14(5):419~425
- 9 刘阳生,戴猷元. 二(2-乙基己基)磷酸萃取 L-色氨酸[J]. 化工学报,2001,52(3):216~221
- 10 Filimana Poposka Kinetics, mechanism and mathematical modeling of extraction of citric acid with isodecanol/n-paraffins solutions of trioctylamin[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(18):3 227~3 237

- 11 管国锋,马晓龙. 柠檬酸稀溶液的络合萃取研究[J]. 高校化学工程学报,2001,15(4):378~382
- 12 张英,秦炜. 三辛胺萃取分离乳酸-醋酸[J]. 化工学报,2001,52(2):141~145
- 13 柴金岭. 伯胺 N1923 萃取乳酸的研究[J]. 山东科学,1999,12(3):26~28.37
- 14 李振宁,秦炜. 三正辛胺与丙酸的萃取机理[J]. 应用化学,2001,18(11):861~864
- 15 符钰,秦炜. 化学萃取丙酸平衡特性的研究[J]. 清华大学学报(自然科学版),2002,42(S1):15~18
- 16 罗学辉,秦炜. 三烷基胺萃取丙酸的动力学特性[J]. 化学工程,2003,31(4):8~11

## Application – oriented Research on Complexation – extraction Technique in Food and Fermentation Industry

Lin Chaopeng Xu Xiaochun

(Department of Food Engineering, Shaoguan University, Shaoguan, 512005, China)

**ABSTRACT** This paper is focused on reviewing the present application-oriented research of extraction technique based on chemical complexation in food analyzing, separating of amino acid fermented liquid, disposing of citric liquid waste, separating of lactic acid fermented liquid and separating of propionic acid fermented liquid.

**Key words** extraction technique based on chemical complexation, food, fermentation, application

信息窗

### 美国研制成功新型食品用阿拉伯胶产品

最近,美国研制成功一种适用于喷雾干燥胶囊化香精生产的阿拉伯胶(Acacia)产品。据悉,香精胶囊化是喷雾干燥加工应用中最成功的工艺。其加工方法是先将香精、喷雾干燥 Acacia 胶体和水或油混合配制成乳浊液,然后将混合物快速干燥以除去水分。胶囊香精可广泛应用于饮料、休闲食品、汤料、焙烤食品的混合配料中。

由于香料被包埋在胶膜中,在贮存时具有防止氧化蒸发等保护作用。该公司专门选择特种的 Acacia 产品用于喷雾干燥,产品颗粒大小及组成成分均匀,而且具有低黏性、低成本、易使用的优点。

### 苏州大学研制成功可降解高分子包装薄膜

日前,苏州大学材料工程学院的科研人员研制成功一种新型可降解高分子包装薄膜。它的外观和强度与人们在日常生活中看到的塑料包装薄膜并无不同,但当把这种高分子包装薄膜投放到水中时,薄膜会在水中迅速缩小,50 s 后即踪影全无。据有关方面人士介绍,苏州大学研制开发成功的可降解高分子包装薄膜是一种实用性很强的环保材料,应用范围广泛,具有很大的市场潜力。

### 北京研制出纯天然虾精粉

近日,北京圣伦食品有限公司利用虾头和虾肉,采用生物工程中的酶解技术、美拉德反应技术和微胶囊包埋技术,生产出耐高温的纯天然调味料产品——虾精粉、虾精膏。

利用生物工程中的酶解技术,可以把虾头中的蛋白质降解成肽、氨基酸类的小分子及其他海鲜呈味的生理活性物质。虾蛋白质的降解,其营养成分发生了特殊的变化,容易被人体消化吸收。在水解液中,除了呈味肽、氨基酸以外,还含有谷氨酸钠、琥珀酸、鸟苷酸、核苷酸、癸二烯三醇、二甲基硫醚等海鲜呈味物质。水解液具有虾的浓厚滋味。

虾头的酶解液与葡萄糖等物料参与非酶解褐变的美拉德反应,既保留了水解液中的呈味物质,又增加了虾的特殊风味。它可以增强虾肉的香气,产生出有特殊海虾风味的物质。据报道,其香气成分可达千种以上。由于虾精粉是海鲜食品配料的基础原料,所以保证虾精粉的质量至关重要。北京圣伦食品有限公司生产的虾精粉(膏)产品,提高了我国海鲜调味料的品种和档次,促进了虾养殖业、海鲜水产品加工业的发展。