

超临界流体萃取技术研究进展

励建荣 夏 明

(杭州商学院食品、生物与环境工程学院, 杭州, 310035)

摘 要 超临界流体萃取(SFE)是使用超临界流体作为溶剂的一种现代分离技术。与传统的方法相比,SFE 具有处理温度低,萃取挥发性成分效果好,不发生氧化变质的优点。它能够用于香精香料、色素、油脂的萃取,在脱咖啡因和食品分析方面也有应用。本文回顾了 SFE 的研究历程,描述了该技术的概况、原理以及在食品工业中的应用。简单介绍了生产设备,并详细讨论了溶剂 CO_2 的特殊价值以及辅助溶剂的重要作用。最后,文章分析了该技术商业应用的主要问题,并对它的前景作了展望。

关键词 超临界流体萃取 食品分离技术 辅助溶剂

超临界萃取(supercritical fluid extraction, SFE)是一种新兴的单元分离技术。尽管早在 1850 年,英国女皇学院的 Thoms Andrews 博士就对 CO_2 的超临界现象进行了研究,1879 年,Harry J B 和 Hograth J 就发现了超临界流体的独特溶解现象,但是直到 20 世纪 60 年代,超临界萃取技术才在石油、化工等领域得到应用。在超临界萃取技术分离石油和煤炭有效成分取得成功的同时,也开始了其在食品行业上的应用研究,1979 年,联邦德国的 HAG 公司首先建成了用超临界萃取技术除去咖啡中咖啡碱的生产线,1985 年,北京化工学院从瑞士引进了我国首台超临界流体萃取机。现在超临界技术已广泛应用于从食品原料中提取香料、油脂、色素、生理活性物质以及除去食品体系中的不良物质^[1~4]。

1 超临界萃取技术原理

超临界流体,是指处于临界温度(T_c)和临界压力(P_c)下的一种物质状态, P_c 和 T_c 称为临界点。在临界点附近的范围内,流体的密度变化非常大,气体与液体之间的区别消失,不会发生冷凝或蒸发,只能以流体的形式存在,处于临界状态的流体,其物理化学

性质与在非临界状态下相比有显著不同,其密度接近于液体,有较大的溶解能力,其扩散系数接近于气体,传质非常快,因而可以作为萃取溶剂。超临界流体温度和压力的轻微改变,都可导致物质物理化学性质如密度、介电常数、扩散系数、粘度、溶解度的巨大变化,导致溶剂和溶质的分离。

表 1 常用萃取溶剂的物理特性^[5,6]

萃取溶剂	临界温度 /℃	临界压力 /MPa	临界密度 /g·cm ⁻³
二氧化碳	31.06	74.76	0.45
二氧化硫	157.6	7.98	0.525
水	374.3	22.40	0.326
氨	132.4	1.14	0.225
乙烷	32.3	4.94	0.203
丙烷	96.9	4.32	0.220
丁烷	152	3.85	0.228
戊烷	296.7	3.42	0.232
正己烷	234.2	3.00	0.234
乙烯	9.9	5.19	0.227
丙烯	92	4.56	0.23
蛇麻烯	96	5.07	0.52
苯	289	4.86	0.30
甲苯	321	4.26	0.30
甲醇	240	8.00	0.27
乙醇	243	6.38	0.28
丙酮	235	4.76	0.28
氟利昂	28.8	34.34	0.578

虽然表 1 中的化合物都可作为超临界流体,但是在食品工业中,以 CO_2 作为超临界流体的应用最为广泛。利用 CO_2 作为萃取剂主要有以下优点:

第一作者:博士,教授。

收稿时间:2001-05-22, 改回时间:2001-08-27

(1)可以在 35~40℃ 的条件下进行提取,能够防止热敏性物质的变质和挥发性物质的逸散。

(2)在 CO₂ 气体笼罩下进行萃取,萃取过程中不发生化学反应;又由于完全隔绝了空气中的氧,因此,萃取物不会因氧化或化学变化而变质。

(3)由于 CO₂ 不具备可燃性,且萃取过程中不使用易燃易爆的有机溶剂,相对安全。

(4)CO₂ 是较容易提纯与分离的气体,因此萃取物几乎无溶剂残留,也避免了溶剂对人体的毒害和对环境的污染。

(5)萃取和分离合二为一,当饱含溶解物流经分离器时,由于压力下降使得 CO₂ 与萃取物迅速分离,成为两相,故能耗较少。

(6)CO₂ 无味、无臭、无毒,价格便宜,纯度高,容易取得,且能够循环使用,降低了成本。

(7)具有杀菌和保鲜的作用。

(8)可以通过改变压力和调节温度来改变溶解性能,对于萃取成分有选择性。

(9)扩散系数大而粘度小,大大节省了萃取时间,萃取效率高。

2 超临界萃取工艺类型及萃取装置组成

超临界流体萃取的工艺流程一般是由萃取(CO₂ 溶解溶质)和分离(CO₂ 和溶质的分离)2步组成,其中萃取步骤大致相同,都是在萃取槽中进行的,而分离析出溶质的方法却有 3 种,即通过压力变化,温度变化或者吸附剂吸附。因此,工艺流程也可分为 3 种^[7,8]。

(1)温度变化法。在等压条件下,超临界的萃取相从萃取槽输送到加热器,随着温度升高,CO₂ 的溶解能力下降,因而在分离槽中与溶质分离,溶剂 CO₂ 冷却后,溶解能力恢复,故可进入萃取槽重复利用。

(2)压力变化法。在等温条件下,超临界的萃取相经膨胀阀进入分离槽,由于压力下降,CO₂ 的溶解能力下降了,因而与溶质分离,分离后的 CO₂,经压缩机压缩,重新变为

超临界流体,再次进入萃取槽进行萃取分离。

(3)吸附法。用这种方法萃取,溶剂 CO₂ 的温度和压力都没有变化,超临界的萃取相从萃取槽流入分离槽,由于吸附剂的吸附作用,溶质与 CO₂ 分离,超临界的 CO₂ 可送入萃取槽重复利用。

超临界萃取装置是由萃取剂供应系统、低温系统、高压系统、萃取系统、分离系统、改性剂供应系统、循环系统组成的,现代化的生产设备,一般还有计算机控制系统,对生产过程实现微机自动监控,以提高系统的安全可靠性,并降低运行成本。

3 超临界流体的辅助溶剂效应

在超临界液体的萃取加工过程中,如果使用单一组分的纯气体,比如 CO₂、二氧化硫、氯氟烃等,往往会遇到物料在超临界态流体中溶解度太低,选择性不高,溶解度对温度、压力变化不敏感等问题,使分离操作的能耗增加,时间延长,产品纯度不高。因此,单一组分作为超临界流体,在实践中表现出很大的局限性。

所以,在实际操作中,往往在超临界流体中添加辅助溶剂(entrainer,又称助溶剂或夹带剂)以提高溶解度,增加物质溶解度的选择性。辅助溶剂可以多方面影响超临界流体的溶解度与选择性,以及其他操作性能。它首先改变了溶剂的密度,一般情况下,少量辅助溶剂对溶剂密度的影响不大^[9,10],但是加入辅助溶剂对临界参数的改变则非常显著。表 2 是几个超临界流体萃取辅助剂的实例^[5,6]。

表 2 常见临界流体萃取辅助剂

被萃取物	超临界流体	辅助剂
咖啡因	CO ₂	水
单甘酯	CO ₂	丙酮
亚麻酸	CO ₂	正己烷
青霉素 G 钾盐	CO ₂	水
乙醇	CO ₂	氯化锂
豆油	CO ₂	己烷、乙醇
菜子油	CO ₂	丙烷
棕榈油	CO ₂	乙醇
EPA, DHA	CO ₂	尿素

在使用辅助溶剂时应当注意,虽然 CO_2 是无毒的,但是有些辅助溶剂如甲醇、丙酮等都是有毒的,如果辅助溶剂残留在产品中,不仅会导致产品中易挥发成分的损失,还会带来产品质量上的问题。因此,在实际操作中,应合理选择辅助溶剂,不要一味追求提高溶解度与萃取效率,有些时候,还需要对辅助溶剂进行分离。

4 超临界萃取技术在食品行业的研究和应用

4.1 咖啡中咖啡因的脱除

超临界流体萃取技术最早应用于食品领域是从咖啡中脱除咖啡因。由于健康理念的改变,西方国家对脱咖啡因的咖啡需求增加了,1979年,西德的 HAG 公司率先建成了处理 2 万 t 的生产线,采用 CO_2 萃取,然后用活性炭吸附以分离咖啡因。与此相类似的还有从烟草中脱除尼古丁,从红茶中脱除咖啡因,从绿茶中脱茶多酚等。

4.2 啤酒花有效成分的提取

1982年,西德 HEG 公司建造的工业规模超临界萃取啤酒花生产线投入生产。用有机溶剂萃取的啤酒花萃取液,色泽暗绿,成分复杂,且残留有机溶剂。如采用 CO_2 超临界萃取,萃取液颜色为橄榄绿色,不仅萃取率高,芳香成分也不被氧化,而且可避免萃取农药。

4.3 植物油脂的萃取

油茶是我国重要的木本食用油料,我国传统的茶油制取一般采用压榨法和浸出法,前者残油率高,后者味差色深。如用超临界 CO_2 萃取,所得油的颜色、外观,理化指标均优于溶剂法,且提取率高,杂质少,水分低,无需精炼^[11]。与此相类似的还有利用超临界萃取豆油、菜籽油、米糠油、棕榈油、茶籽油^[12]、玉米胚芽油^[13,14]、杏仁油^[15]、紫苏油^[16]、花生油^[17]、山苍子油^[18]。另外,采用超临界萃取技术提取微生物油脂也是近年来研究的热点,如孢霉菌丝体油脂提取的研究

已取得进展^[19]。

4.4 生理活性物质的提取

超临界 CO_2 能选择性地溶解卵黄中的中性脂质和胆固醇,却不能溶解磷脂和蛋白质,因此可用于蛋黄中卵黄油的分离,分离得到的卵黄油品质较好,且卵黄蛋白的功能性质也不受影响^[20]。

儿茶素也是一种功能性成分,用超临界技术萃取儿茶素,提取率较高,所得的物质纯度也较高^[21]。

二十碳五烯酸(EPA)对于防止心脏病、动脉硬化及糖尿病有积极疗效。传统方法是用混合溶剂萃取,产品脂肪酸组成较复杂,如用超临界萃取,产品纯度较高^[22]。

4.5 色素的提取

玉米黄色素属于异戊二烯类色素,生理上可作为维生素 A 的来源,超临界 CO_2 萃取的玉米黄色素,性能指标优于有机溶剂法萃取所得产品,萃取率高且不含残留溶剂^[23]。

利用超临界萃取分离的枸杞油,不仅不饱和脂肪酸含量高,亚油酸含量高达 66.2%~67.8%,还能从中分离出枸杞色素,即 β -胡萝卜素,色素提取率达 51.5%^[24]。

超临界 CO_2 还能对马铃薯和番茄榨汁后的副产品进行分离,从中提取出胡萝卜素。在胭脂红等其他植物染料的提取中也有应用^[25~27]。

4.6 香精香料的提取

香荚兰精油是一种天然的食品增香剂,用超临界 CO_2 萃取的香荚兰精油,为淡黄色油状物,香气突出,具有奶香、豆香和膏香,天然感好,无需调和可直接用于食品中^[28]。

采用超临界技术制取茴香油,产率比蒸馏法高 35%,所得产物更具天然香料的芳香味^[29]。

此外,超临界萃取还可用于肉豆蔻、肉桂、胡椒、子丁香、介子胺、生姜油、蒜油、辣椒油等香辛料的提取^[30~32],以及董衣草、鼠尾草、百里香、迷迭香等常用香料的提取^[33]。

4.7 酶制剂工业上的应用

超临界 CO₂ 可用于蒜酶的失活和大蒜中 SOD 的保留,在酸性条件下能够抑制的蒜酶,经超临界 CO₂ 萃取后会失活^[34]。

4.8 在食品分析方面的应用

1988 年,国际上推出了第一台商品化的超临界流体萃取(SFE)仪,超临界萃取在分析化学上的应用也开始了,早期主要着眼于食品分析,如食用香料,脂肪油脂,维生素等,采用超临界技术分析,能节省时间,节约化学试剂,排除溶剂干扰,减少人身伤害^[35]。

紫外(UV)和常压化学解离质谱法(APCIMS)的填充柱超临界流体色谱法(PS-FC),是鉴别和定量测定 β -兴奋剂的通用方法,对于牛肝样品的 β -兴奋剂,该法显示出良好的回收率和较低的交量(RSD<15%),此法还可用于双氯醇胺和柳丁氨醇的测定。

对于农药残留的测定,特别是水中碳硫化合物的测定,超临界萃取法比较迅速^[36]。

对于中药有效成分的分析,超临界萃取也有应用^[37]。

4.9 其他应用

最近有研究表明,超临界萃取还可用于葡萄中糖苷类的提取,不仅节省时间,而且有利于实现自动化^[38]。

5 不足与展望

超临界技术在食品工业上的应用,有着许多传统分离方法所无可比拟的优点。但是,在规模化、工业化的应用上尚存在一些问题。

(1)超临界萃取技术是近几十年才发展起来的一项新技术,技术理论尚不成熟,尤其是还没有公认的萃取过程的热力学模型。

(2)超临界萃取的工艺技术要求较高,但是相关的技术人员还有待培养,经验和技术资料都有待积累。

(3)由于萃取过程在高压下进行,所以对设备以及整个管路系统的耐压性能要求较高,就我国目前而言,设计和制造大型的高压萃取设备还有一定难度,安全保障问题也十

分突出。

(4)传统的食品行业,是一个低投资的行业,而超临界技术要想取得高产出,必须建成大型生产设备,投资风险远高于常规分离技术,这也使许多企业对此持观望态度。

因此,目前超临界萃取技术的应用还仅局限于常规分离技术无法提取的产品,或是产品质量要求高的高附加值产品。所以现在的应用研究,要着重于对我国天然资源的深加工,尤其是在中药现代化领域具有广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 Rizvi S S et al. Food Technology, 1986, 40 (6):55~64
- 2 Rizvi S S et al. Food Technology, 1986, 40 (7):57~64
- 3 随 晓. 中国食品添加剂, 1999, (4):7~10
- 4 朱雪琴. 食品与机械, 1995(6):8~10
- 5 樊明涛. 陕西食品工业, 1997(4):9~13
- 6 毛宗贵. 食品与发酵工业, 1995, 21(1):66~71
- 7 刘文洁. 食品与机械, 1997(5):27~28
- 8 石秉荣, 洪桂秋. 食品科学, 1993(9):32~34
- 9 Dobbs J M, Wong J M. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, (7):26, 56
- 10 Dobbs J M, Wong J M. Chem. Eng. Data, 1986, 31:303
- 11 钟海雁. 食品与机械, 1999(2):13~14
- 12 陈开勋. 中国油脂, 1996(5):30~32
- 13 尹卓容. 中国油脂, 1996(5):34~35
- 14 高彦祥. 食品研究与开发, 1997, 18(2):35~38
- 15 林秀仙. 中药材, 1998, 21(8):403
- 16 武练增. 山西食品工业, 1998(2):2~3
- 17 高德永, 林春绵. 浙江工业大学学报, 1998, 26(4):288~292
- 18 张德权. 食品与发酵工业, 2000, 26(2):54~57
- 19 孙爱农. 农业工程学报, 1997(3):225~229
- 20 Pensabene J W et al. Eng. Food Science,

- 1998, 63(1):25~26
- 21 宓晓黎. 中国茶叶, 1997(6):18~19
- 22 文 震, 于德顺, 吕 晴. 食品科技, 2001, 3:4~6
- 23 林江秀. 粮油食品科技, 1999(6):7~8
- 24 白寿宁. 粮食与油脂, 1999(4):12~14
- 25 Baysat T et al., J. Agric. Food Chem., 2000, 48(11), 5 507~5 512
- 26 Spanos G A et al. J. food Science, 1993, 58 (4):817~821
- 27 Chao R R et al. J. Food Science, 1991, 56 (1):80~84
- 28 焦云英. 食品研究与开发, 1998(1):14~17
- 29 高彦祥. 食品工业, 1996(6):16~19
- 30 林荣英. 中国商办工业, 2000(1):48~51
- 31 臧志清. 中国粮油学报, 1998(3):21~25
- 32 Began G et al. J. Agric. Food Chem., 2000, 48(6):2 189~2 193
- 33 高彦祥. 食品与发酵工业, 1996, 22(6):8 ~12
- 34 张 骊. 食品科学, 1997(4):27~29
- 35 陈淑莲. 食品研究与开发, 2000(1):37 ~39
- 36 Cecilia S et al. J. Agric. Food Chem., 2000, 48(1):5 159~5 165
- 37 吴惠勤. 分析测试学报, 2000(6):70~71
- 38 Zoecklein B W et al. J. Agric. Food Chem., 2000, 48(3), 775~780

The Research Development of Supercritical Fluid Extraction Technology

Li Jianrong Xia Ming

(College of Food Science, Biotechnology and Environment Engineering,
Hangzhou University of Commerce, Hangzhou, 310035)

ABSTRACT Supercritical fluid extraction(SFE)technology is a kind of modern separation technique, using supercritical fluids as extracting solvent. Comparing with conventional methods, SFE has advantages of low treatment temperature, effectively extracting volatility substance and no oxidation deterioration. It can be used in extractions of essence perfume, pigment, oil, and also used in degreasing caffeine and food analysis. This article reviews the research development of SFE, describes its basic situation and technology principle, and discusses its application in food processing. Extraction apparatus are introduced simply, and the special values of solvent carbon dioxide and important factors such as entrainers are also introduced in details. Finally this article put forward the main problem of commercial applications and looks ahead the prospects of this technology in the future.

Key words supercritical fluid extraction, food separation technique, entrainers

1999 年世界葡萄酒前 10 国家年人均消费量 L

国 家	1999 年	名次	1992 年	名次	国 家	1999 年	名次	1992 年	名次
卢森堡	62.80	1	59.70	3	西班牙	39.48	6	39.41	7
法国	58.70	2	66.00	1	阿根廷	38.39	7	51.63	5
意大利	54.15	3	60.74	2	奥地利	37.80	8	33.10	8
葡萄牙	49.90	4	55.00	4	乌拉圭	32.30	9	26.50	11
瑞士	40.55	5	44.47	6	匈牙利	30.20	10	30.00	10