

综 述

超临界流体萃取的基本原理及其 在食品工业中的应用

王海鸥

(食品科学与工程系)

0 前 言

早在 1879 年, Hanny 和 Hogarth 就报道了超临界流体能增溶低蒸汽压化合物^[1], 但有关超临界流体萃取的研究报道则出现在本世纪 70 年代后期。关于这项技术应用于食品和药品的生产, 最早来自 K. Zosel 1964~1977 年期间的许多专利。值得一提的是, 1978 年 1 月 5 日在原西德 Essen 举行的首次研讨会, 堪称现代超临界流体技术的里程碑^[2]。在此后的 10 多年间, 该技术已逐步由实验室规模扩大到工厂规模。实际上, 超临界流体技术之所以如此迅速发展, 主要是由于: 各国尤其是发达国家的政府对食品、药物等的溶剂残留、污染制定了严格的控制法规; 消费者日益关心食品生产中化学物质的过多使用; 传统加工技术不能满足高纯优质产品的要求, 能耗大。目前, 德国至少有 2 个年产 15000t 咖啡的工厂, 美国也有年产 12000t 咖啡厂使用该技术进行脱咖啡因^[3,4]。在澳大利亚, 啤酒厂用超临界 CO₂ 萃取啤酒花^[5]。在原苏联, 集中发展从天然产物中萃取芳香化合物, 特别是啤酒花^[6]。欧洲^[7]的一些公司也建厂用于脱咖啡因、萃取香精油和风味物质、加工啤酒花^[8]。超临界流体还应用于: 从各种动植物油中萃取各种脂肪酸; 从奶油和鸡蛋中去除胆固醇; 从植物中萃取风味物质, 如胡椒、姜、迷迭香、鼠尾草叶子、丁香花等; 食品色素的萃取; 从天然产物中提取药用有效成分等。许多研究表明^[9]: 超临界流体具有较高的扩散性, 从减小了传质阻力, 对多孔疏松的固态物质和细胞材料中的化合物的萃取特别重要; 对改变操作条件(如压力、温度)特别敏感, 这就提供了操作上的灵活性和可调性; 可在低温下进行, 对分离热敏性物料尤为有利; 具有低的化学活泼性和毒性。由此可见, 超临界流体萃取技术最适用于分离价值高、难于用常规方法分离的生物化合物。

1 超临界流体萃取的基础

1.1 超临界流体的概念和性质

收稿日期: 1994-06-21

一种物质的临界温度(T_c)是指该物质气态时处于无论多高压下均不能被液化时的温度,而与该温度相对应的压力称为临界压力(p_c),这可在纯物质的压-温图中表示出(见图1)。在压-温图中,高于临界温度 T_c 和临界压 p_c 的区域称为超临界区。如果流体被加热或压缩至高于其临界点时,则该流体即成为超临界流体。

大多数超临界流体是介于其气态和液态性质之间的(见表1)。可见,超临界流体有似液体的密度,其扩散性系数高于典型的液态扩散系数,粘度也大大低于其液态的粘度。所以显示出较大的溶解能力和较高的传递特性。Zosel^[10]认为超临界流体萃取既有蒸馏的过程特性,又有萃取的过程特性。蒸馏分离基于物料各组分间蒸汽压的差异,萃取分离则基于各组分间分子性质的不同。

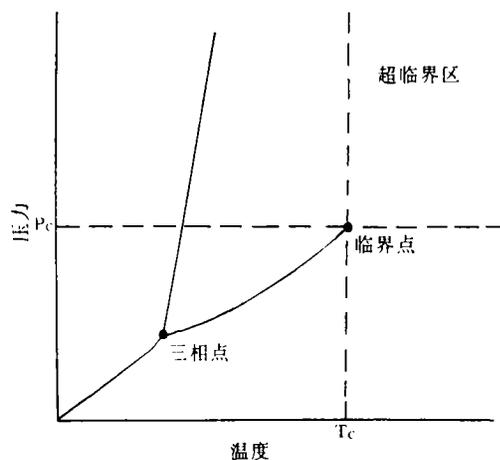


图1 纯物质的压-温图

表1 气体、液体和超临界流体的物理性质比较

	密度 (kg/m^3)	粘度 ($\text{MPa}\cdot\text{s}$)	扩散性 (m^2/s)
气体 $p = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ $T = 288 \sim 303 \text{K}$	0.6~2.0	$(1 \sim 3) \times 10^{-4}$	$(0.1 \sim 0.4) \times 10^{-4}$
液体 $T = 288 \sim 303 \text{K}$	600~1600	$(0.2 \sim 3.0) \times 10^{-2}$	$(0.2 \sim 2.0) \times 10^{-9}$
超临界流体			
$T = T_c, P = P_c$	200~500	$(1 \sim 3) \times 10^{-4}$	0.7×10^{-7}
$T = T_c, P = 4P_c$	400~900	$(3 \sim 9) \times 10^{-4}$	0.2×10^{-7}

不同的物质有不同的临界温度、分子大小和极性(见表2)。超临界流体的分子结构和性

表2 某些超临界流体的临界性质数据

物 质	$T_c(\text{K})$	$p_c(\text{MPa})$	$D_c(\text{kg}/\text{m}^3)$	物 质	$T_c(\text{K})$	$p_c(\text{MPa})$	$D_c(\text{kg}/\text{m}^3)$
甲烷	190.6	4.60	162	丁烷	408.2	3.75	228
戊烷	269.8	3.75	232	乙醚	467.7	3.64	265
乙烯	282.4	5.03	218	正戊烷	469.6	3.37	231
氟氯烷	302.0	3.92	579	丙酮	508.1	4.70	278
二氧化碳	304.2	7.38	468	甲醇	512.6	8.09	272
乙烷	305.4	4.88	203	苯	562.6	4.89	302
二氧化物	309.7	7.17	450	甲苯	591.7	4.11	292
丙烯	365.0	4.62	233	吡啶	620.0	5.63	312
丙烷	369.8	4.42	217	水	647.3	22.00	322
氨	405.6	11.30	235				

质决定了萃取过程中选用和使用其操作条件。在食品工业中,由于食品成分的复杂性、热敏

性及安全性等特殊要求,超临界流体的选择格外重要。

超临界流体的使用可以是单一的,也可以是复合的。添加适当的共沸物,可以降低所需的操作温度和压力,可以增加产量,缩短加工时间,可以明显地影响溶剂的选择性和溶质的溶解性,增加分馏的级数。

1.2 热力学原理及过程设计依据

对于合理设计一个超临界萃取过程而言,最重要的依据是其相行为。近些年来,已经发表了一些有关超临界流体相行为研究的文章^[11~13],发现了一些状态方程,并将其应用于相平衡模型,其中最常用的状态方程是 Peng-Robinson 方程和 Redlich-Kwong 方程。

常见的状态方程

Van der Waals

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Carnahan-Starling-Van der Waals

$$p = \frac{RT \cdot \zeta}{b} \cdot \frac{(1 - \zeta + \zeta^2 - \zeta^3)}{(1 - \zeta)^3} - \frac{a}{V^2}$$

Redlich-Kwong

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)}$$

Carnahan-Starling-Redlich-Kwong

$$p = RT \cdot \frac{\zeta}{b} \cdot \frac{(1 - \zeta + \zeta^2 - \zeta^3)}{(1 - \zeta)^3} - \frac{a}{\sqrt{T}V(a+b)}$$

Peng-Robinson

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(a+b)}$$

Peng-Robinson

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$$

在应用方程时,参数的估算是个问题。对于生物分子而言,其临界温度、临界压力、沸点等物理参数尤其缺乏。这些参数少数情况可从文献中查到,但也可以根据其他最相近物质的物性参数值来估算。

要估算混合物的相平衡,必须将状态方程和“混合规则”结合起来求算。关于混合规则的选用,Pransnitz 有详细的论述^[14]。至于对实际工业有意义的复杂混合物,大量相符参数的推荐值很少。Redlich 所用的是一组广泛使用的混合规则。^[15]

超临界流体中的传质速率可借助自然对流而得到进一步提高。自然对流现象决定于 Grashof 准数 (Gr), 并与 Sherwood 准数 (Sh) 相关, $Sh = f(Re, Sc, Gr)$ 。Sherwood 准数是一个与传质系数 k_c 相关的无因次准数。由于超临界流体在其临界点附近粘度较低,密度较大,所以这时 Grashof 准数就很大(据报道其值可达 3.25×10^7)^[16]。据 Lim 等人报道,在临界点附近的最大传质系数与最大 Grashof 准数相关^[17]。他们提出如下关系式

$$\frac{Sh}{(Sc \cdot Gr)^{1/4}} = 1.692 \left(\frac{Re}{Gr^{1/2}} \right)^{0.356}$$

1.3 超临界流体萃取工艺系统及操作特征

超临界过程可以采用不同操作方式来实现,取决于原料性质、操作条件以及超临界溶剂。

通常超临界流体萃取系统主要由四部分组成:(1)溶剂压缩机(即高压泵);(2)萃取器;(3)温度、压力控制系统;(4)分离器和吸收器。其他辅助设备包括:辅助泵、阀门、背压调节器、流量计、换热器等。图2是常见的三种超临界萃取流程示意图。图a是控制系统温度

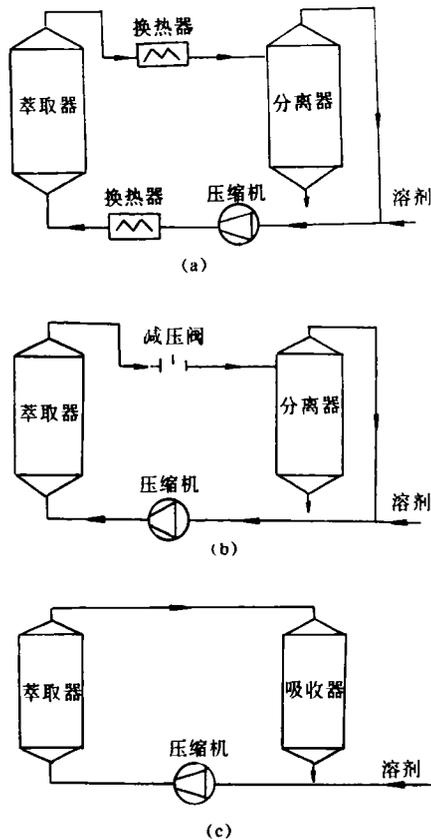


图2 超临界流体萃取设备流程示意图

以达到理想的萃取和分离。超临界萃取是在产品溶质的溶解度最大时的温度下进行。然后溶液通过热交换器,将温度调节至溶质在超临界相中溶解度最小。这样,溶质就可以在分离器中加以收集,溶剂可经再压缩进入萃取器循环使用。图b是控制系统的压力。富含溶质的萃取液经减压阀降压,溶质亦可在分离器中分离收集,溶剂也经再压缩循环使用或者径直排放。图c即吸附方式,它包括在定压绝热条件下,溶剂在萃取器中萃取溶质,然后溶剂借助合适的吸附材料如活性炭等加以吸收。实际上,这三种方法的选用取决于分离的物质及其相平衡。三种方式之外,尚有同时控制温度和压力的方式。

大多数食品的化学复杂性和热敏性等特性决定了在采用超临界流体萃取时,要仔细选用作为溶剂的物质。选择溶剂主要考虑它对所提取的物质要有较高的溶解度,对人体和原料应完全惰性。此外,理想的溶剂还必须具有适当的临界压力以减少压缩费用,有较低的沸点以利于去除。 CO_2 是食品工业上应用最普遍的溶剂,按照 CO_2 的密度不同,物质在其中的溶解度也不同。一些物质在液态 CO_2 中的溶解度见表3。用这些数据可以推断超临界 CO_2 的萃取行为。由于 CO_2 分子是非极性的,所以高密度超临界 CO_2 是亲油性有机物和酯类、醚、内酯的良好溶剂,一般言,烃类和羟类会降低物质在超临界 CO_2 中的溶解度,极性的物质如糖、氨基酸是不溶的,大分子如纤维和蛋白质也是难溶的。一些物质如蜡、树脂和颜料,溶解度则随超临界 CO_2 密度的增大而升高。物质的溶解度还受溶质分子间力的影响,属于同族的化学物质可按其沸点增加的顺序溶解。

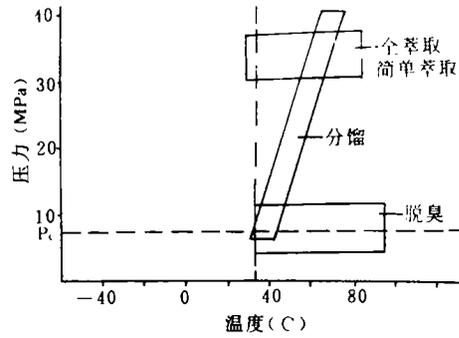
用 CO_2 进行超临界萃取时,其操作压力和温度条件随被萃取物质不同而有较大差异。食品工业中应用的典型温度、压力范围如图3所示。在压力较高的超临界区域内,有所谓简单萃取和全萃取区。简单萃取是为了去除某一组分,而全萃取则是去除一组组分。根据研究结果,溶质的溶解度随操作压力和温度的升高而增大,但温度上限受被萃取物料热敏性的限

溶液通过热交换器,将温度调节至溶质在超临界相中溶解度最小。这样,溶质就可以在分离器中加以收集,溶剂可经再压缩进入萃取器循环使用。图b是控制系统的压力。富含溶质的萃取液经减压阀降压,溶质亦可在分离器中分离收集,溶剂也经再压缩循环使用或者径直排放。图c即吸附方式,它包括在定压绝热条件下,溶剂在萃取器中萃取溶质,然后溶剂借助合适的吸附材料如活性炭等加以吸收。实际上,这三种方法的选用取决于分离的物质及其相平衡。三种方式之外,尚有同时控制温度和压力的方式。

大多数食品的化学复杂性和热敏性等特性决定了在采用超临界流体萃取时,要仔细选用作为溶剂的物质。选择溶剂主要考虑它对所提取的物质要有较高的溶解度,对人体和原料应完全惰性。此外,理想的溶剂还必须具有适当的临界压力以减少压缩费用,有较低的沸点以利于去除。 CO_2 是食品工业上应用最普遍的溶剂,按照 CO_2 的密度不同,物质在其中的溶解度也不同。一些物质在液态 CO_2 中的溶解度见表3。用这些数据可以推断超临界 CO_2 的萃取行为。由于 CO_2

表3 一些化合物在液态 CO₂ 中的溶解度

完全互溶	部分互溶 (w%)	不溶
H ₂ S, SO ₂	水	0.1 β-胡萝卜素
萘烯	碘	0.2 脲
苯	油酸	2.0 甘氨酸
乙酸	乳酸	0.5 柠檬酸
乙醇	丙三醇	0.05 抗坏血酸
苯甲醛	二羟基丁醇	11.0 蔗糖

图3 超临界 CO₂ 的应用范围示意图

制, 压力则受设备投资和安全以及生产成本的限制。因此, 必须在优质高产与系统安全性、经济性之间谋求平衡。在靠近临界点附近的超临界区, 称为脱臭区。混合物的脱臭可视为全萃取的一种变型, 因为萃取过程中, 操作条件保持不变。温度和压力维持在溶剂临界点附近, 而不是在最大溶解度下操作。在这些条件下, 挥发性高的组分, 即通常带特殊气味的物质, 可从混合物中顺利地除去。因此, 此法有两种用途, 一是从所需产品中去除不理想的芳香化合物, 另一是萃取有用的芳香物, 作为配制食品加工之用。在超临界区域内的中压区, 即所谓分馏区, 当多组分体系进行超临界萃取时, 利用溶剂对各组分选择程度的差异而产生分馏。因此, 此法适用分离相对挥发性有明显差异的组分。分馏的另一方法是先行全萃取, 然后通过压力或温度不同的一系列分离罐, 使之逐步完成分离。

2 超临界流体萃取在食品工业中的应用

2.1 脱咖啡因

超临界流体萃取技术的最早大规模工业化应用是从天然咖啡豆中脱咖啡因。1978年德国建立了第一座这种加工厂。其生产过程大致为^[18]: 先用机械法清洗咖啡豆, 去除灰尘和杂质; 接着加蒸汽和水预泡, 提高其水分含量达 30%~50%; 然后将预泡过的咖啡豆装入萃取罐, 不断往罐中送入 CO₂ (操作温度 70~90°C, 压力 6~20 MPa, 密度 0.40~0.65 × 10³ kg/m³), 咖啡因就逐渐被萃取出来。带有咖啡因的 CO₂ 被送往清洗罐, 使咖啡因转入水相。然后水相中咖啡因用蒸馏方法加以回收, CO₂ 则循环使用。提取后的咖啡仍保留其特有的芳香物质。

此后, 脱咖啡因的加工过程有许多变化, 主要是: 用活性炭代替水来吸收溶解的咖啡因; 粒状活性炭可装入分离罐, 也可直接同咖啡豆一起装入萃取罐。最后一种设备配置的优点在于毋需溶剂清洗罐及超临界溶剂循环。这样, 炭粒占据咖啡豆之间的空隙。萃取罐密封之后, 充以约 75°C、180 MPa 的 CO₂, 咖啡因被炭粒吸收。萃取完毕后, 用筛将炭粒和咖啡豆分开。虽然这两种基本技术的改进都要求另加从炭粒中回收咖啡因的过程, 但它们仍是值得考虑的节能措施。

2.2 啤酒花萃取

超临界流体萃取技术最早工业上应用于啤酒花萃取也在德国。常规萃取过程使用溶剂

(如二氯甲烷),用蒸馏法提出所需的啤酒花浸膏,这样溶剂残留就是一个问题。

采用超临界流体萃取啤酒花浸膏时^[19],首先把啤酒花磨成粉状,使之更易与溶剂接触。然后装入萃取罐,密封后通入超临界 CO₂,操作温度 35~80℃,压力 8~30MPa。达到萃取要求后,浸出物随 CO₂ 一起被送至分离罐,经过降压分离得到含浸膏 99% 的黄绿色产物。

2.3 动植物的萃取分离

自 70 年代以来,许多学者采用超临界流体技术进行了动物脂肪和植物油萃取分离的研究^[20]。Hubert 和 Vitzthum, Dakovic 等报道了用超临界 CO₂ 萃取大豆油和米糠油的研究结果。萃取大豆油的操作条件为 40~80℃, 8~61MPa。与常规的溶剂萃取法相比,得到的大豆油产品油色清亮,铁磷等杂质含量低,不需再经精炼。

F. Temelli 等^[21]在 40~70℃, 8.3~12.4MPa 范围内研究了柑桔香精油的萃取分离,去除了大部分产生苦味的萜烯化合物。在 70℃, 8.3MPa 下操作,可得到柑桔风味浓厚的柑桔香精油。Calame 等研究了从柠檬皮中萃取香精油。在 40℃, 30MPa 条件下得到产量为 0.9% 的高品质产品。而 Robey 和 Sunder 则进一步在 60℃, 10.3MPa 下对柠檬香精油进行萃取浓缩,得到风味物含量高的产品。Japikse 等已有从桔汁中萃取桔香精油的专利,萃取条件为临界温度 100℃, 萃取压力与临界压力之比为 0.56~1.31。

制作酒的原料米中的脂质含量对酒的品质影响较大。今村等^[22]研究了用超临界 CO₂ 进行原料米的脱脂,能去除 40% 左右的粗脂质。米的利用率均提高。

植物油在超临界 CO₂ 中的溶解通常压力范围在 34.5~55.0MPa 之间。萃取率随温度提高而增大的影响仅在压力高于 34.5MPa 时才产生,这也许与超临界 CO₂ 的密度有关。在临界压力和 41.4MPa 之间,CO₂ 是高度可压缩的,而高于 41.4MPa 时,压力变化对萃取的影响便不显著。因此,在该区,可借提高温度以增强溶解性。

Aral 等^[19]采用超临界 CO₂ 分馏乳脂肪。萃取条件为 50~70℃, 10.0~35.0MPa 时,发现在液态馏份中富含胆固醇。根据该结果,可以生产低胆固醇的乳脂。类似的报道还有 Kaufmann 等在 80℃, 20MPa, Kankare 等在 50℃, 10~40MPa, Bradley 在 80℃, 16.0~41.4MPa 和 Shishikura 等在 40~60℃, 15~35MPa 下对乳脂肪进行萃取分离的研究。Kinsella, Froning 等主要研究从鱼类萃取脂肪酸和从蛋黄中分离胆固醇,其条件为 40~50℃, 14.0~34.5MPa, 可得到不饱和脂肪酸及胆固醇。

2.4 香料的萃取分离

J. P. Calame 和 R. Steiner^[23]在 60℃, 30MPa 下萃取黑胡椒,然后在 20℃, 5.5MPa 下分离得到含胡椒碱(胡椒刺激性香味的主要成分)约 98% 的黄色浆糊状物。另外,在 40℃, 60MPa 下萃取干杏仁,加入共沸剂乙醇,以此分离得到富含所有香料成分的萃取物。紫丁香在 34℃, 9MPa 下萃取,在 14℃, 3.5MPa 下分离,可得到紫丁香风味浓郁的萃取物。David A. Mogler 等^[24]对杜松子进行超临界 CO₂ 萃取,结果得到比水蒸汽蒸馏提取物风味高两倍的产品。

3 未来的研究方向及应用前景

过去的 10 多年里,超临界流体萃取技术在许多领域取得长足的进展。然而,在工业应用方面,仍受成本高的限制(与常规溶剂萃取相比)。因此,研究如何降低该系统的制造成本及操作成本是研究工作的目标之一。在基础理论研究方面,关于 2~3 组分混合物相平衡过程

的论述尽管多见,而多组分体系的最佳操作条件的选择仍需进一步探讨。总之,有关革新超临界流体萃取技术的基础研究,有关超临界过程所涉及的新概念、新理论、新技术定义的研究,都成为今后研究工作的迫切任务。

参 考 文 献

- 1 Hannay J B, Hogarth J. On the Solubility of Solids in Gases. London:Proceedings of the Royal Society,1879,29:324~326
- 2 Schneider G M, Stahl E, Wilke G. Extraction with Supercritical Gases. Verlag Chemie, Deerfield Beach, Fla. 1980
- 3 Novak R A, Robey R J. Supercritical Fluid Extraction of Flavoring Materials, Resin and Economics. Paper Presented at the AIChE 1988 Annual Meeting in Washington, D. C. 1988
- 4 Zosel K. Separation with Supercritical Gases. Practical Applications, in G. M. Schneider, Stahl E, Wilke G, eds. Extraction with Supercritical Gases, Verlag Chemie, Deerfield Beach, Fla. 1980
- 5 Hubert P, Vitzthum O G. Fluid Extraction of Hops, Spices, and Tobacco with Supercritical Gases, in G M Schneider, E. Stahl, and G. Wilke, eds. Extraction with Supercritical Gases. Verlag Chemie, Deerfield Beach, Fla. 1980
- 6 Prokopcuk A F. Izv Piscevaja Tehnologija,1974,3(7)
- 7 Clark B J, Meizel A. Brewers Guardian, 1981,110(10):13
- 8 Calame J P, Steiner R. Eur. Patent Appl. EP
- 9 Theodore W, Randolph. Supercritical fluid extractions in biotechnology. Tibtech-March,1990,8:78~82
- 10 Zosel K. Separation with Supercritical Gases. Practical Application, in G. M. Schneider, E. Stahl, and G. Wilke, eds. Extraction with Supercritical Gases, Verlag Chemie, Deerfield Beach, Fla. 1980
- 11 Eckert C A, Van Alsten J G, Sliocicos T. Environ. Sci, Technol. 1986,20:319~325
- 12 Brennecks J K, Eckert C A. Am. Inst. Chem. Eng. J. 1989,35:1409~1427
- 13 Rizvi S S H, Benado A L, Zollweg J A, et al. Food Technol, 1986,40:55~65
- 14 Prausnitz J M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentics-Hall. 1969
- 15 Redlich O, Ackerman F J, Gunn R D, et al. Ind, Eng. Chem. Fund. 1965,4:369~375
- 16 Debenedetti P G, Reid R G. Am. Inst. Chem. Eng. J. 1986,32:2034~2046
- 17 Lim G B, Holder g D, Shah Y T. Am. Chem. Soc. Symposia Series, 1989,97:379~395
- 18 Katz S N. Decaffeination of Coffee.
19. Rizvi S S H, et al. Supercritical Fluid Extraction, Operating Principles and Food Applications. Food Technology, 1986
- 20 Hierro M T G, Santa-Maria G. Supercritical Fluid Extraction of Vegetable and Animal fats with CO₂, Food Chemistry, 1992,42:189~192
- 21 Temelli F, et al. Supercritical Fluid Extraction in Citrus Oil Processing. Food Technology, 1988
- 22 今村等. 超临界炭酸力”ス抽出技術の食品への应用. New Food Industry. 1992,34(2)
- 23 Calame J P, Steiner R. Chem. Ind. 1982,12:399
- 24 Lawrence B M, Mookherjee B D, Willis B J. Flavors and Fragrances. A World Perspective Proceedings of the 10th International Congress of Essential Oils. Fragrances and Flavors, Washington, DC, U. S. A. 1986. 16~20