

超临界萃取技术用于生物活性成分提取的研究概况

(南昌大学食品科学教育部重点实验室, 南昌 330047) 梁瑞红 谢明勇

摘 要 综述了超临界萃取技术在我国生物资源活性有效成分提取方面的研究和应用概况, 主要包括溶质溶解度的研究, 萃取传质机理及建立动力学模型研究, 工艺和装置研究以及技术应用等内容。

关键词 超临界萃取 生物资源 活性成分

Abstract In this paper, the results of studies are summarized on the supercritical fluid extraction (SFE) used for the extraction of effective components in biological resources under current conditions in China, mainly including the solubility of solute, mass transfer mechanism and development of mathematical model in the use of SFE, SFE combined with other techniques, SFE equipment and its application.

Key words supercritical fluid extract (SFE); biological resources; effective components

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2003)06-0087-03

综
述

超临界流体萃取(SFE)技术20世纪80年代初引入我国,在食品、医药和化工领域得到较快发展,尤其是用于生物资源活性有效成分的萃取研究比较广泛,有些已实现工业化生产,比如利用该技术从啤酒花中萃取酒花浸膏。与应用研究相比,其基础研究相对薄弱。自1993年我国自行研制的第一台超临界萃取设备问世,超临界萃取装置的研究也取得了一定进展,但与国外设备相比自动化程度不高,工艺参数控制精度不够。目前国内自行设计制造的萃取器的最大内径为0.8m,而国外早已做到2m。总体来说,近些年来我国超临界萃取技术的研究还是取得了不少成绩。本文就我国超临界萃取技术在生物资源活性有效成分提取方面的基础研究、工艺、装置及应用现状作一概述。

1 基础研究

1.1 溶质在超临界流体中的溶解度研究

溶解度的理论计算和实验测试对超临界流体萃

取技术发展具有非常重要的意义。近年来,随着超临界流体萃取技术的发展,溶解度的研究得到重视。目前,在超临界流体中溶解度的计算主要分为两类:一类是利用相平衡理论导出固体或液体在超临界流体中的溶解度,然后选用适当的状态方程和混合规则计算,也称为状态方程模型;另一类是利用溶质分子与超临界流体分子发生缔合作用的物理化学模型导出溶解度计算公式,也称缔合模型法。另外,还有经验计算模型法、活度系数法模型和计算机模拟法。从发表的论文看,溶解度计算式大多以纯态在超临界流体中的溶解过程为基础,而超临界流体萃取实际上都是多组分多相混合体系。因此,对某一产品,非单一成分在超临界流体中的溶解性能研究更具有重要意义。我国的研究者在超临界流体萃取生物资源活性有效成分中,对溶质的溶解度也进行了一些研究工作。李飘英等在用超临界技术萃取八角茴香油中八角茴香油的溶解度研究中,建立了固-气状态方程模型。吴健玲等在用超临界技术萃取分离香茅油的研究中,综合了Kramer A.等的溶解度经验计算公式及Chrastill J.的缔合模型的溶解度计算公式,关联得到香茅油的溶解度计算公式。溶解度的平均误差为4.4%,最大相对误差为11.8%。黄岳元等分析了超临界流体萃取植物中液态组分过程的特点,推导出计算植物中液态组分在SFE中溶解度的渗透-缔合模型,并就文献发表的葵花籽油、黄豆油、棉籽油、菜籽油、甜橙油的溶解度实验数据对模型的适用性进行验算,获得满意结果。吴光红等在超临界CO₂萃取鱼油中EPA和DHA的研究中,测定了鱼油脂肪酸的溶解度,求得EPA乙酯和DHA乙酯的临界参数,并用PR状态方程和SRK状态方程进行关联;从实测值与状态方程计算值的差异来看,PR方程和SRK状态方程在313.15K和323.15K具有较好的关联精度,而在298.15K下,SRK方程优于PR**方程。臧志清等建立了一套测定固态物质在超临界CO₂中溶解度的装置,测定了姜油在超临界CO₂中的溶解度,把姜

收稿日期: 2003-03-02

作者简介: 梁瑞红(1966-),女,副教授,研究方向: 功能食品。

油按化合物类别分为四类组分;根据一个修正的半经验公式,并用 PR 状态方程计算,得到三个组分的关联溶解度计算公式。薛松等在超临界 CO₂ 萃取啤酒花溶解度研究中,选择谭飞的溶解度计算公式,用实验数据对模型进行验算,结果令人满意;同时发现,对于该计算公式,用状态参数温度和压力来关联溶解度比用密度关联的结果好。以上的溶解度计算公式大多数是通过关联得到,只能用内插法计算溶解度,预测范围受到限制。

1.2 萃取过程传质动力学研究

传质机理的研究对工艺参数的选择和萃取装置的设计具有重要的理论指导作用,这将是今后研究的一个方向。据 Reverchon E.所述,目前国外在这方面的研究工作仍然较少。国内研究者更是凤毛麟角,至 20 世纪 90 年代末期,才见极少量相关报道。朱恩俊介绍了国外学者用超临界流体萃取固态物料的收缩核心模型。收缩核心模型的物理意义是:操作刚开始时,超临界流体仅对固体颗粒的外表面进行萃取,萃取物被超临界流体携带,于是产生固态萃取余物层,其内则是未被萃取的固态物料(也称未萃取芯),二者的交界面为萃取界面。超临界流体通过固态萃取余物层扩散至萃取界面,对未萃取芯进行萃取,于是固态萃取余物层不断向颗粒中心扩展,未萃取芯逐渐缩小,萃取界面不断由外向内收缩移动,所以在整个萃取过程中,萃取界面是不断缩小的。收缩核心模型的建立就是基于这样的过程。银建中等就国外学者对超临界流体萃取动力学的研究作了介绍。除了介绍收缩核心模型外,文中还介绍了另两种模型,即基于质量平衡微分方程和分步萃取机理而分别建立的模型。基于质量平衡微分方程的模型将萃取床看作是由许多薄层组成,对于每一个薄层列出质量平衡微分方程,然后在整个床层高度上积分,即可估算出萃取床的萃取情况。分步萃取动力学模型的实质仍是质量平衡微分方程,其先进性在于提出了分步萃取的概念,更接近超临界流体萃取固体物料的实际情况。固体颗粒进行超临界流体萃取时,会分为两个不同的萃取阶段,在萃取的初始阶段,位于颗粒表面的溶质很容易被萃取,在这一阶段萃取过程仅受到溶质在流体相中扩散阻力的影响,萃取速率较快,称为快速段。在萃取后期,溶质在颗粒内部,萃取过程受固体内部扩散阻力控制,称慢速段。分步萃取模型基于这种机理,对于每个阶段分别给出萃取速率的计算表达式,从而对整个萃取过程进行模拟求解。这些模型的有关传质参数仍需要经验估算或比较计算与实验结果来迭代计算。有一定误差。吴卫泽等也对国外学者在超临界萃取动力学方面的研究作了综述,介绍了几种萃取动力学模型。吴卫泽等还研究了从蛋黄粉中用超临界 CO₂ 萃取蛋黄油的机理,建立

了萃取动力学模型。模型是根据分步萃取机理建立的,实验发现,34%的蛋黄油与机体呈弱吸附,属快速段,64%是强吸附,属慢速段。蔡建国等对超临界 CO₂ 萃取四种天然香料过程中溶质浓度的非稳态现象进行了分析。用分步萃取机理解释,其中两种香料的非稳态现象能得到合理的解释。冯耀声等用超临界 CO₂ 进行了茶叶中咖啡因的萃取分离实验,用半流动法考察了压力,预浸润时间和萃取时间对绿茶中咖啡因的影响,提出了一个简化的萃取动力学模型,用于估算萃取收率。银建中等用超临界萃取沙棘油,分别考察了萃取压力、萃取温度以及颗粒大小对萃取率的影响,以质量守恒微分方程对一定实验条件下的实验结果进行了数值模拟,建立萃取动力学模型。银建中等在采用设计的超临界装置萃取沙棘籽油时,将人工神经网络技术用于超临界萃取沙棘籽油的萃取过程动力学模拟。该网络结构为三层 BP 网,以压力、温度、萃取时间为输入信息,以萃取量为输出对网络进行训练。由此得到的网络可以对萃取速率和单位时间床高方向的萃取量进行准确的模拟和预测。

2 工艺和装置

超临界萃取的物料大多为固体物料,目前我国采用的主要是间歇式装置。基本工艺过程是:原料干燥、粉碎,装入萃取器,加高压,调节温度萃取,进入分离器,分离器经过减压或等压变温或在恒温恒压下用吸附剂吸附而达到分离的目的。分离可有多级分离。超临界萃取操作压力大,萃取时间长,对设备要求高,提取能力小。针对这些不足,研究者进行了超临界强化技术研究。与其他技术并用将是超临界萃取技术一个新的发展方向。主要的强化技术包括夹带剂强化 SFE 技术,超声场强化 SFE 技术,电场强化 SFE 技术。

2.1 夹带剂强化 SFE 技术

适当夹带剂的加入可增加某些组分的溶解性和选择性。如采用超临界 CO₂ 流体萃取银杏黄酮,若不加夹带剂,在 30MPa 下黄酮萃取不出来,而加入适量乙醇后在同等条件下黄酮可以被萃取出来。高慧明等的实验表明,以甲醇作夹带剂,可在较低 CO₂ 密度时萃取到更多油脂。这意味着在有夹带剂的情况下,可在较低压力下萃取出油脂。藏志清等的研究认为,以水为夹带剂,对辣椒素萃取夹带效应显著,而以丙酮为夹带剂,则对辣椒红色素萃取的夹带效应显著。夹带剂在超临界萃取中的应用取得了较好的效果,使原来在超临界 CO₂ 下不能萃取出来或萃取率很低的成分,萃取率得到很大提高,使萃取成为可能。但是,有些溶剂作为夹带剂,使超临界 CO₂ 萃取没有溶剂残留的优势受损。因此,对使用的夹带剂种类必须有所选择。

2.2 超声强化 SFE 技术

SFE 具有较好的传质性质,但在萃取天然生物资源活性有效成分的过程中,采用强化措施减少萃取的外扩散阻力往往能取得很好的萃取效果。陈钧等研制了带有超声换能器的萃取器,利用超声强化超临界萃取中的传质过程。方瑞斌等用超声波强化超临界 CO_2 萃取紫杉醇。研究表明,如要完全萃取紫杉醇,未强化超声超临界 CO_2 的萃取时间是强化超声超临界 CO_2 的 3 倍。在对 1.1% 紫杉醇浸膏的萃取实验中,强化超声的超临界 CO_2 很快达到 100% 萃取,而未强化超声的超临界萃取在 3 倍时间及用量条件下只达到 41% 的萃取率,这充分显示了超临界萃取与超声技术并用的优越性。

2.3 电场强化 SFE 技术

高压脉冲电场可显著改善萃取溶质与膜脂等成分的互溶速率及通过细胞壁物质的传质能力,从而提高萃取效率。宁正祥等用高压脉冲电场强化超临界 CO_2 萃取荔枝种仁精油,在 30MPa 以下时,高压脉冲处理可显著改善超临界萃取效率;在萃取率低于 80% 时,高压脉冲电场可显著提高萃取效率。

此外,还有一些强化措施包括搅拌、增加流量或采用移动床等。这些措施都是为了减少萃取中外扩散阻力的目的。

2.4 装置

国产超临界萃取设备主要由高压萃取釜,分离釜,换热器,高压泵或压缩机,温控系统,阀门等组成,萃取器是装置的核心部分。目前,国产萃取器是间歇式静态装置。萃取器有三种顶盖密封装置:一种为螺纹式快开高压自紧密封装置;一种为滑块式快开自紧密封装置;第三种是卡箍式快开高压自紧密封装置。刘华提出对于内径 $\leq 200\text{mm}$ 的高压容器,建议采用螺纹式、滑块式快开高压自紧密封装置;对 $200\text{mm} \leq \text{内径} \leq 800\text{mm}$ 的高压容器,建议采用卡箍

式快开高压自紧密封装置;对内径 $\geq 800\text{mm}$ 的高压容器,建议采用滑块式快开自紧密封装置。目前这三种密封结构在国内都有使用。对于固体物料的进出料,目前国内外都没有很好的装置能真正实现其超临界萃取的连续化生产。国产超临界萃取装置的萃取器和分离器的高压控制由手动阀门控制,精度不高,同时也增加了操作人员的工作量。国内研究者也在尝试超临界萃取压力的自动控制研究。如李建华等用 8031 单片机采用 PID 算法控制系统,控制温度和压力。实践表明,单片机控制系统大大提高了精度,并增强了控制系统的稳定性和抗干扰性。董万福等研究并设计了出口调节阀的智能化,提出并应用模糊参数自寻优 Fuzzg PID 控制器,实现出口调节阀实用过程的粗调和细调。

3 应用

超临界装置用于生物资源活性有效成分的萃取研究已得到迅速发展。如从动植物中提取天然香料、活性保健成分、天然色素,从植物种籽中提取油脂等。此外,从咖啡豆或茶中脱除咖啡因,烟草中脱除尼古丁,奶脂中脱胆固醇等方面的研究和应用也得到发展。但许多研究仍停留在实验室阶段,真正实现工业化生产的很少。主要原因可能是设备和操作费用均比较昂贵。

4 结束语

超临界流体萃取技术用于我国生物资源有效成分的萃取研究和应用取得了一定的成绩,但与国外相比还有较大差距。今后,萃取机理研究必须加强,以便取得合理的工艺参数并为装置的设计提供参考;同时应注重超临界流体萃取技术与强化技术并用以提高萃取效率。此外,使用微机实现全过程的自动控制,是大规模 SFE 装置的发展方向。

参考文献(略)



双层式 (2G)

多层式振动筛选过滤机器

特点: ▲效率特高,设计精巧耐用。任何粉类,粘液均可适用。

▲换网容易,操作简单,清洗方便。

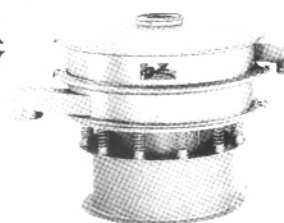
▲网目不堵塞,粉末不飞扬,筛选最细可至 500 目。

▲杂质粗料自动排出,可以自动化作业。

▲体积小,不占空间,移动方便,换网快速只需 3-5 分钟。

用途: 适用于化学合成树脂,涂料制造业,药业、窑业、食品业、金属矿产业,电气磁性材料,公害处理等行业。

维修指南: 本公司有专业人员维修进口及国产振动筛机 (24 小时服务)。



单层式 (1G)

FN 上海飞能机械有限公司

地址:上海市莘朱路 1398 弄 26 号 邮编:201100

电话:021-64550249

传真:021-54298459

手机:013311962178