

超临界二氧化碳萃取咖啡因的研究进展

韩佳宾¹ 陈 静² 王静康¹ 封顺祥³

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 河北医科大学研究生院, 河北 石家庄 050017;
3. 河北省科技厅, 河北 石家庄 050000)

摘要:超临界二氧化碳萃取咖啡因高新技术经历了由理论的提出到工业的应用, 由间歇法到半连续法生产的发展历程。我国科技工作者利用此项技术创造性地开发了茶叶综合利用方法, 在提取的不同阶段, 在超临界流体中添加不同的添加溶剂来提取出茶叶中的咖啡因以及茶叶中富含的茶多酚、芳香精油、嘌呤类生物碱等宝贵成分。

关键词:超临界二氧化碳; 萃取; 咖啡因; 茶叶

中图分类号: TQ028.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)03-0025-03

Supercritical carbon dioxide extraction of caffeine

HAN Jia-bin¹, CHEN Jing², WANG Jing-kang¹, FENG Shun-xiang³

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Graduate School of Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China;

3. Science and Technology Department of Hebei Province, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: Supercritical carbon dioxide for extraction of caffeine, which is representative of the high and new technology, developed from the theory to its application in industry and from batch operation to semi-consecutive operation. The Chinese scientific researchers have developed a comprehensive utilization method for tea using the technique. In the different stages of extraction, different additive solvents are added to extract caffeine and other precious composition such as tea polyphenol, essential oil, purine alkaloid from tea.

Key words: supercritical carbon dioxide; extraction; caffeine; tea

咖啡因是茶叶、咖啡豆、可可、可拉果等植物中的主要生物碱, 具有较强的兴奋中枢系统作用, 广泛用于医药、食品、化妆品等领域。目前获取咖啡因的途径包括人工合成法^[1], 以及从植物体中提取天然咖啡因的溶剂萃取法^[2-7]、升华法^[8-11]和超临界流体提取法^[12-20]等。传统工艺如人工合成法、溶剂萃取法和升华法大多存在一些缺点: 产品纯度低, 工艺繁琐, 提取率低, 用有毒物质(如氯仿、氧化铅)作萃取剂或助剂; 用强酸、强碱造成环境污染, 产品中含有大量的醇油和其他烟气成分, 不利于精制, 有的萃取剂(如水蒸气)还会造成芳香成分的损失等。而代表着高新技术的超临界二氧化碳提取咖啡因技术具有许多优点: 极好的选择性, 萃取效率高, 过程易于调节, 分离工艺简单, 不破坏其原有的组织结构,

不会造成其他芳香物质的损失, 因此大大提高了含咖啡因作物的经济价值, 使得超临界二氧化碳提取天然咖啡因技术受到人们的瞩目。

1 国外研究进展

20 世纪 70 年代, 西德率先用超临界二氧化碳流体萃取法脱除咖啡制品中的咖啡因并实现了工业化。Roselius、Vitzhum 和 Huber 等分别获得了利用超临界二氧化碳流体从绿色咖啡豆中提取咖啡因的专利, Zosel 为实现这项技术的工业应用做了大量的努力^[12]。世界各国也纷纷推出了各具特色的超临界流体萃取装置, 其中德国、美国、日本等国走在了超临界流体萃取技术应用研究的前沿^[13]。

超临界二氧化碳流体萃取法可以分为二步法和

收稿日期: 2002-09-27

作者简介: 韩佳宾(1977-), 男, 硕士生; 王静康(1938-), 女, 硕士, 教授, 博导, 中国工程院院士, 主要研究方向为熔融结晶技术开发与工程化、溶液结晶技术与系统工程、反应结晶集成技术与模拟放大等, 通讯联系人, 022-27405754, jkwang@tju.edu.cn。

半连续法(一步法)。德国曾开发了一种提取茶叶中咖啡因的二步法工艺,即先用干燥的超临界二氧化碳除去茶叶中的芳香物质,继而用潮湿的超临界二氧化碳提取茶叶中的咖啡因,将茶叶再次干燥后,把第一个提取步骤中分离出的香料重新掺入到茶叶中。该工艺操作繁琐,投资高,以及通过减压和降温来分离咖啡因,从经济角度上考虑也存在问题,因为在其后续工序中使二氧化碳再次达到超临界范围,需耗费大量能量。针对上述弊端,德国专利(DE 3415844)首次使一步去除茶叶中咖啡因成为可能,其工艺流程为:在 26 ~ 35 MPa 及 50 ~ 70℃ 的条件下,用潮湿的二氧化碳对含水质量分数为 15% ~ 50% 的茶叶进行萃取,然后在同样压力范围内用活性炭从含有咖啡因的二氧化碳中除去咖啡因,然后回收萃取了茶叶上方的不含咖啡因的二氧化碳,并将茶叶与二氧化碳相分离,然后干燥茶叶。改进后的一步法的萃取时间可以大大缩短,使二氧化碳用量显著降低;而且就茶叶味道及芳香味而言,与在空间上分开进行咖啡因提取和用一种吸收剂分离咖啡因而生产的茶叶在实际上毫无差别^[14]。

此后,对脱咖啡因加工过程比较成功的改进是 90 年代美国通用食品公司开发的半连续生产工艺^[15-17]。即将生咖啡预先用水处理,使之含水质量分数为 30% ~ 45%;然后送入萃取器中,从萃取器底部连续不断地输入基本不含咖啡因的超临界二氧化碳流体,随着流体在萃取器的上行,从咖啡豆中

萃取出咖啡因;最后由萃取器顶部排出,并送入水吸收器中,而后基本上不含咖啡因的超临界二氧化碳流体被排出,循环返回到萃取器中;每经过一定周期,便可以卸出基本上脱去咖啡因的部分咖啡豆,同时,将同等卸出量的预装在萃取器顶部吹扬器内已预湿的生咖啡豆装入。其特征是萃取器周期性进出料,使其接近于连续操作,并且在萃取器和吸收器内都有物料与“溶剂”的逆向对流。此工艺提高了操作效率和质量,主要原因是载有咖啡因的超临界二氧化碳流体在即将排出萃取器之前与周期性加入的含有咖啡因的新鲜咖啡豆逆向接触,保持了超临界二氧化碳流体与咖啡豆中咖啡因有着最大的浓度差,使此时超临界二氧化碳流体中所含的咖啡因的浓度至少可达平衡浓度的 40%,较好的可达 70%。

2 国内研究进展

在我国,提取咖啡因的主要原料是茶叶。茶叶内含有 300 多种对人体具有保健医疗作用的成分,大体由 4 部分组成:①萜烯类的芳香精油(如乙醛、 β -苯乙醇、芳樟醇、香叶醇等);②以咖啡因为主的黄嘌呤类生物碱;③以儿茶素、黄酮素、花青素等有机酸为主的茶多酚(俗称单宁);④富集在茶叶中的有机锌、有机硒等微量元素,各种生物活性酶,众多的维生素族,茶叶脂多糖,类胡萝卜素,茶色素,一般的多糖、氨基酸、蛋白质等。茶叶中许多成分的含量大大高于咖啡因,如茶多酚的含量约为咖啡因含量

(上接第 24 页)

加氢机理的研究可以为 α 、 β 不饱和羰基化合物的加氢提供参考,也为进一步揭示催化反应本质、设计发现新催化剂提供理论依据。

参考文献

- [1] 易国斌,王乐夫,吴超,等.[J].化工进展,2001,20(2):37-39.
- [2] Uwe Herrmann, Gerhard Emig.[J].Ind Eng Chem Res,1997,36:2885-2896.
- [3] 李君,蒋毅,程极源,等.[J].天然气化工,1999,24(4):14-17.
- [4] 沈伟,王玉,吴惊涛,等.[J].石油化工,1992,21(9):571-575.
- [5] 陈庚,沈伟,徐华龙.[J].石油化工,2002,31(10):791-794.
- [6] 李君,蒋毅,程极源,等.[J].燃料化学学报,2000,28(2):189-191.
- [7] 卢伟京,卢冠忠,吕光烈,等.[J].催化学报,2002,23(5):408-412.
- [8] 张书笈,赵维君,邓昌慧,等.[J].精细石油化工,1996,(1):10-13.
- [9] 潘曼娟,杨元一,凌雅君,等.[J].石油化工,1992,21(11):747-751.
- [10] 贺德华,李宜文,袁为民,等.[J].工业催化,1997,5(4):21-25.
- [11] 赵永祥,武志刚,许临萍,等.[J].化学学报,2002,60(4):596-599.
- [12] 赵永祥,武志刚,张临卿,等.[J].分子催化,2001,15(5):369-373.
- [13] 赵永祥,武志刚,许临萍,等.[J].燃料化学学报,2001,29(8):178-181.
- [14] 武志刚,赵永祥,许临萍,等.[J].无机化学学报,2002,18(9):949-952.
- [15] 武志刚,赵永祥,许临萍,等.[J].精细化工,2002,19(9):536-538.
- [16] 朱志庆,吴指南.[J].石油化工,1988,17(11):702-707.
- [17] 林川,吴指南.[J].催化学报,1990,11(2):83-91.
- [18] 贺德华,朱起明,若狭のりこ,等.[J].石油化工,1997,26(7):425-429.
- [19] 刘蒲,高润雄,刘省明,等.[J].分子催化,1997,11(2):149-152.
- [20] 刘蒲,朱卫卫,殷元骥.[J].分子催化,2002,16(4):253-257.
- [21] 李继平,李忠山,冯春梁,等.[J].分子催化,1996,10(6):413-417. ■

的10倍。可见,茶叶深加工的可利用度很高。

我国的超临界流体萃取技术起步较晚。初期,超临界流体萃取茶叶中咖啡因的工艺基本上套用国外咖啡豆脱除咖啡因的生产方法,侧重于咖啡因单种成分的提取,造成许多有效成分的损失。有鉴于此,我国科技人员创造性地开发了利用超临界二氧化碳流体对茶叶进行深加工的工艺,形成了中国特色的超临界流体萃取技术^[18-20]。其中最有代表性的是王振镔^[18]开发的“超临界多元流体加工茶叶的方法及产品”。此工艺的技术特征表现在膨化茶叶后分别选择性地脱除茶叶中的茶叶芳香精油、咖啡因及茶多酚等技术方案中。

超临界流体萃取天然咖啡因,由于自身的特点迎合了食品工业崇尚纯天然的发展潮流,正以较快的速度走出实验室进入规模化生产应用阶段。对于超临界流体从茶叶中萃取咖啡因无论是技术还是工艺的开发,需要着重考虑以下几个方面:提取咖啡因的同时可以提取其他有效成分,如茶多酚作为医药、食品的原料或添加剂,氨基酸和维生素作营养品,茶香作香料;提取咖啡因后的茶叶精制为脱咖啡因茶;茶叶加工过程产生的茶末、茶梗、干茶叶生产为保健花茶。总之,不仅是超临界流体技术,甚至整个化学工程领域,无论技术开发还是工艺设计,都要遵循绿色过程的原则,坚持可持续发展战略,做到原料的充分利用,废物的零排放,使之对人类的生存有利,对环境友好,也就是建设现代化的生态工业园区。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会.药典注释[M].1990版(二部).北京:化学工业出版社,1996.348-349.
- [2] 煤炭科学研究总院合肥研究所.从茶叶中提取咖啡因的方法[P].CN 1032753C,1996-09-11.
- [3] 江苏省卫生防疫站.从茶叶中提取天然咖啡因的方法[P].CN 1047017A,1990-11-21.
- [4] 李沿飞.提取茶叶中咖啡因的方法[P].CN 1082332A,1994-02-23.
- [5] 重庆华康生物化工厂.从茶叶中提取天然咖啡因的生产工艺[P].CN 1067895A,1993-01-13.
- [6] 茹培凌.对茶叶综合加工与利用的方法[P].CN 1082327A,1994-02-23.
- [7] 玉溪师范高等专科学校.废茶末中提取咖啡因的工艺[P].CN 1172112A,1998-02-24.
- [8] 江西省修水茶厂.从茶叶下脚料中提取咖啡因的工艺方法[P].CN 1021500C,1993-07-07.
- [9] 陈友仁.从茶叶萃取物中提纯咖啡因的升华装置[P].CN 103308C,1996-11-20.
- [10] 毛小源.用升华法从茶叶下脚料中提取咖啡因的装置[P].CN 2169979Y,1994-06-29.
- [11] 冯世源.从茶叶中制取天然咖啡因的方法[P].CN 1056692A,1991-12-04.
- [12] 胡望明,冯耀声.[J].浙江大学学报,1993,27(4):555-563.
- [13] 张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000.80-81.
- [14] SKW特罗斯特贝格股份公司.去除茶叶中咖啡因的方法[P].CN 86103112A,1986-10-29.
- [15] 通用食品公司.用超临界流体除去咖啡因的方法[P].CN 1024318C,1994-04-27.
- [16] 通用食品公司.利用超临界流体脱除咖啡中咖啡因的方法[P].CN 1031549C,1996-04-17.
- [17] 卡夫通用食品公司.用于流体-固体粒子床加工处理的设备[P].CN 1047814A,2000-12-19.
- [18] 王振镔.超临界多元流体加工茶叶的方法及产品[P].CN 1072446C,2001-10-10.
- [19] 无锡轻工大学.从茶叶中制取茶多酚的方法[P].CN 1253940A,2000-05-24.
- [20] 孙传经.超临界CO₂反向萃取法从茶叶提取物中提取儿茶素的工艺[P].CN 1304919A,2001-07-25. ■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.com.cn>、<http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>,欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法,以及近期授权和申请的中国化工专利。另外,如果您对我刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。