



亚临界水萃取技术 及其在肉品检测中的应用

赵 健, 王二霞

(西南大学 食品科学学院, 重庆 400715)

摘 要: 介绍了近十几年发展起来的亚临界水萃取技术, 包括亚临界水萃取的原理、装置、影响因素等; 与其它的提取方法进行比较, 结果表明亚临界萃取技术快速、方便、无有机溶剂残留, 是一种绿色环保型萃取技术; 最后对其近几年在肉品检测方面的应用进行了综述。

关键词: 亚临界水; 萃取; 肉品检测;

Sub-critical Water Extraction and the Application in Meat Detection

ZHAO Jian, WANG Erxia

(Food College of Southwest University, Chong qing, 400715, China)

Abstract: This article summarized the technology of sub-critical water extraction advancing in recent years, mainly including the extraction principle, experimental apparatus, influencing factors. Compared with the other methods, the SWE method is more rapidly, more convenient and no organic solvent, thus SWE was called as a green, environmental protective technique. Then it review the recent application of meat detection.

Key words: sub-critical water; extraction; meat detection;

中图分类号: TS201 文献标识码: B 文章编号: 1001-8123(2008)11-0065-04

0 前言

随着“绿色”概念的深入人心, 人们对环保以及健康意识的提高, 亚临界水萃取技术因其提取时间短、环境友好、萃取效率高的优势引起了科学工作者的关注。亚临界水萃取技术是近十几年来发展起的新型的萃取技术, 在国外该方法已在环境样品中有机污染物的萃取、中药有效成分提取和分析前处理过程中得到了应用, 但国内对该技术的研究才刚刚起步, 相应的研究极为有限。因此, 本文就亚临界水萃取的原理、装置、影响因素及其近几年在肉类食品方面的应用进行了综述。

1 亚临界水萃取技术

1.1 原理

亚临界水也被称为过热水、高温水、高压热水或热液态水, 是指在一定压力下, 将水加热到 100℃ 以上临界温度 374℃ 以下的高温, 水体仍然保持在液体状态 (或指压力和温度在其临界值之下的附近区域的液态水)^[1]。

亚临界水萃取是通过改变温度和压力, 使水的极性在较大范围内变化, 从而使其能在一个较宽的范围对中等极性乃至非极性的组分具有良好的溶解性, 亚临界水对脂溶性组分溶解能力类似

于有机溶剂。亚临界状态下流体微观结构的氢键、离子水合、离子缔合、簇状结构等发生了变化,因此亚临界水的物理、化学特性与常温常压下的水有较大的差别^[2]。水作为一种溶剂,由于其存在的氢键结构,在常温下,水的介电常数为78.85,沸点、极性也较高,为一中等极性的溶剂,能很好的溶解极性有机化合物,对极性低的有机物溶解性低,并随分子量增加而变得更小,限制了其应用。而亚临界状态下,随着温度的升高,水分子间的氢键作用力减弱,水的特性发生了明显的变化,从而允许水分子与低极性的溶质分子更加靠近而增加吸引力,进而促进溶质分子的溶解。在亚临界状态下,不仅可以降低水的介电常数,而且可以增强扩散,改善动力学特性,降低表面张力及粘度^[1]。此外,亚临界水萃取是以价廉、无污染的水作为萃取剂,因此亚临界水萃取技术被视为一种绿色萃取技术。

1.2 装置

亚临界水萃取装置一般是采用自制的设备,或是在超临界流体萃取(SFE)、加压溶剂萃取(PSE)和加速溶剂萃取(ASE)等设备的基础上改装而成。亚临界水萃取装置相对比较简单,如图所示^{1[3]}。

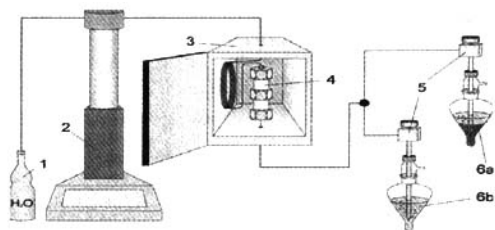


图1 亚临界水萃取装置

Fig.1 Basic set up for the superheated water extraction system

1. 去氧水; 2. 注射泵; 3. 气相色谱炉; 4. 萃取罐; 5. 节流阀; 6. 接受装置

亚临界水萃取装置主要由四部分组成,第一部分是高压注射泵,它的作用是给水加压;第二部分是气相色谱仪的柱箱,它的作用是给水和样品加热,从注射泵泵入的水进行加热进入萃取柱;第三部分是萃取罐,可用高压液体色谱的柱子作为萃取柱,样品装在柱内水从上而下流经萃取柱,最后输出柱箱;第四部分是接受装置。总体来讲,亚临界水萃取设备不像超临界流体萃取设备那样需要太高的压力,因此,设备相对简单、花费较少。

亚临界水萃取的样品目前主要是环境样品(如水体、土壤)、植物和食物原料等基体中提取某

些化合物组分(多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、酚类等),萃取剂一般是蒸馏水或去离子水,有时用 N_2 脱氧以防止发生氧化反应,萃取方式有两种:静态萃取和动态萃取两种操作方式,加热装置常用的是气相色谱炉,接受装置主要有液液萃取接受装置、固相萃取接受装置和固相微萃取接受装置;然后与GC-MS、GC-FID、HPLC等分析仪器联用,达到分离分析连续操作的要求^[17-19]。

1.3 影响因素

1.3.1 萃取温度

温度是亚临界水萃取中最主要的影响因素,通过调整温度,水由强极性逐渐转变为非极性,可将溶质按极性由高到低提取出来。较低的温度就可以破坏提取物与提取剂之间的偶极键,较高温度则可以破坏范德华力,要破坏 $\pi-\pi$ 键则要求更高的温度^[1]。Ozel等^[4]用亚临界水从穗状牛至的叶子中提取精油,考察了不同温度(100、125、150、175℃),不同压力(20、60、90bar)和不同流速(1、2、3mL/min)对萃取速率的影响,结果表明温度对萃取速率的影响最大。在亚临界水萃取过程中,萃取率一般会随着温度的升高而升高,为了尽可能的提高萃取效率,理论上萃取因该在较高的温度下进行,但实际上并非如此,温度太高会导致某些成分的降解,反而降低了萃取率。Yang等^[5]利用亚临界水萃取技术从牛至叶中萃取5种萜烯类物质,并对其稳定性进行考察,结果表明,高温会使萜烯类物质降解并使回收率下降,并且其稳定性也会随着温度的升高而降低。因此,萃取温度应根据不同原料及提取物进行选择。也有人认为需要事先检验萃取物的稳定性。

1.3.2 萃取压力

萃取压力在亚临界水萃取过程中的作用比较次要,由于在某一温度范围内水的低压缩性,压力对介电常数影响较小,因此只需要适当地施加压力使亚临界水保持压力状态即可。压力大小一般在1-6MPa。

1.3.3 萃取时间

萃取时间也是重要的因素之一,亚临界水萃取的时间短,一般在1h以内。Jimenez-Carmona等^[6]采用亚临界水从牛至中提取精油,结果显示150℃时萃取15min后基本就可提取完全,所得的精油产率比水蒸馏3h所得产率高出5.1倍,且品质较好。

1.3.4 其它

通过控制pH来提高提取率,Crescenzi等研

究证明如果使用 pH 为 7.5 的磷酸盐缓冲液作为洗脱液, 可以提高极性和中等极性有机物的提取效率^[1]。此外在一些情况下, 当亚临界水的提取能力不足时可以通过增加有机溶剂来提高过热水的提取效率, Curren 等^[7]采用乙醇-水的混合液(体积比为 30:70)在 100℃ 下从牛肾脏中提取莨菪碱, 可提高提取率。Fernandez-Perez 等^[8]研究表明将亚临界水中加入十二烷基硫酸酯(SDS)作为胶凝剂能提高 PAHs 的提取率, 并能降低提取的温度, 缩短提取时间。

2 亚临界水萃取技术与其它方法的比较

常见的提取方法有: 溶剂法(SOX)、水蒸气蒸馏法(SE)、超临界流体萃取法(SFE)、超声波提取(USE)、加速溶剂萃取(ASE)等。有一些学者通过试验对常见提取方法与亚临界水萃取法进行比较, 结果如表 1^[10-11, 15-16]所示。

表 1 亚临界水萃取与其它提取方法比较
Table 1 Comparison of subcritical water extraction
with other extraction methods

内容	SWE	SFE	ASE	SOX	USE	SE
有机溶剂用量(mL)	无	无	15-45	几百	几百	无
样品量(g)	1-30	1-30	1-30	10-30	30	1-30
萃取时间	5-15min	1h	10-15min	24h	5-10min	几小时
温度(℃)	30-300	35-90	30-200	比有机溶剂沸点高	高于常温	100
压力	1-6MPa	7.7-42.5	1-2MPa	常压	常压	常压
效率	高	高	较高	低	稍高	低
样品基质	固体、半固体	固体、半固体	固体、半固体	固体、半固体	固体、半固体	固体、半固体
被测物类型	中极性和非极性有机物	分子量小于 500 的非极性成分	不挥发、挥发性有机物	高沸点非极性化合物	高沸点非极性化合物	低于 100℃ 的非极性成分
仪器装置	简单	复杂	较简单, 静态萃取	简单	简单	简单
在线联用	可	可	可	可	可	可
影响因素	主要是温度	温度、压力、流速、时间	温度、压力、溶剂体积、预加热或预浓缩	时间、温度、溶剂	时间、溶剂	温度

亚临界水萃取技术是一种新型的绿色环保型萃取技术, 与常见的提取方法相比, 具有以下特点: 萃取溶剂是纯水, 不需要有机溶剂, 不会给环境带来污染, 并且萃取时间短, 有较好的选择性, 通过对萃取条件的控制可以萃取不同极性的物质, 重现性好, 萃取装置和操作都比较简单, 萃取条件也不苛刻, 检出线低, 灵敏度高。

3 在肉品检测中的应用

亚临界水萃取技术自 1994 年 Hawthorne 等首次利用亚临界水在一个温度范围内对土壤中的极性和非极性物质进行提取后, 便开始应用于土壤、

沉积物、淤泥等环境样品中有机污染物的萃取^[11], 1998 年, Basile 等^[9]采用亚临界水提取迷迭香叶子中的挥发油, 随后, 该技术逐渐应用于食品方面, 并且由于具有明显的优势, 得到了广泛的关注。现在该技术主要应用于分析化学、环境样品预处理、杀虫剂、芳香精油等天然产物提取、工业分析、生化分析等领域。以下主要介绍一下亚临界水萃取技术在肉品检测方面的应用。

食品安全问题一直是备受关注的热门话题, 据报道, 每年世界上发生的食品污染病例在 7000 万例以上, 而肉品安全是食品安全的重要部分, 影响肉品安全的原因主要有兽药残留、微生物污染物、有毒有害微量元素以及亚硝酸盐超标等^[14], 而我国现行的样品预处理方法由于操作复杂, 无法满足现场快速检测的需要, 亚临界水萃取作为一种新的样品预处理技术具有设备简单、萃取时间短、试剂用量小, 无二次污染等特点, 近年来已有采用亚临界水检测肉制品中农药残留和亚硝酸盐的报道。如王耀等^[13]研制了可用于现场快速测定的便携式亚临界水萃取装置并建立了肉制品中亚硝酸盐的亚临界水萃取预处理技术, 萃取率和精密度均优于现有的国际方法。亚临界水萃取在肉品检测中的应用见表 2。

表 2 亚临界水萃取在肉品安全检测中的应用

Table 2 Application of sub-critical water extraction to determination in meat samples

分析物	基质	萃取条件	分析方法	参考文献
莨菪碱	牛肾	100℃ 5MPa 90min	GC-MS/SPME	[17]
亚硝酸盐	肉	120℃ 15 min	分光光度法	[13]
阿伏霉素	猪肾	75℃ 5MPa 10min	SPE/HPLC	[18]
鱿鱼	有毒金属离子	170-38℃ 0.792-30MPa 1-40min	AAS	[19]

4 总结

亚临界水萃取技术成功的在肉品的检测方面得到了应用, 并以其快速、方便、精确、无有机溶剂残留等优点引起了广泛的关注, 尽管亚临界水萃取技术的研究还处于起步阶段, 还存在着许多的不足, 如亚临界水萃取需要在高温下进行, 需要被提取物在此温度下进行稳定性的预试验, 但它的优势更明显, 亚临界水萃取技术是一种无毒、无污染、价廉的绿色萃取技术, 随着“绿色”概念的深入人心, 这项技术必将在肉品的检测方面以及食品行业的其它方面得到广泛的应用, 是一种前景广阔的分析提取技术。

参考文献

- [1] Smith R M. Extraction with superheated water [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 975: 31-46.
- [2] 郭娟, 丘泰球, 杨日福, 等. 亚临界水萃取技术在天然产物提取中的研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(12): 19-24.
- [3] Kipp S, Peyrer H. Coupling superheated water extraction with enzyme immunoassay for an efficient and fast PAH screening in soil [J]. Talanta 1998, 46: 385-393.
- [4] Ozel M Z, Gogus F, Lewis A C. Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata* [J]. Food Chemistry, 2003, 82(3): 381-386.
- [5] Yang Yu, Kayan B, Bozer N. Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1152: 263-264.
- [6] Jimenez-Carmona M M, Uberta J L, Luque de Castro M D. Comparison of continuous subcritical water extraction and hydrodistillation of majoram essential oil [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 855(2): 625-632.
- [7] Curren S S, King J W. Ethanol-Modified Subcritical water extraction combined with solid-phase micro-extraction for determining atrazine in beef kidney [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 2175-2180.
- [8] Fernandez-Perez V. Micelle formation for improvement of continuous subcritical water extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil prior to high-performance liquid chromatography-fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 902: 357-367.
- [9] Basile A, Jimenez-Carmona M M, Clifford A A. Extraction of rosemary by superheated water [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 5205-5209.
- [10] Gemiz-Gracia L. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: Comparison with conventional techniques [J]. Talanta, 2000(51): 1179-1185.
- [11] Kubatova A, Miller D J, Hawthorne S B. Subcritical water and organic solvents for extracting kava lactones from kava root [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 923 (1): 187-194.
- [12] Luque-Rodriguez J M, Luque de Castro M D. Dynamic superheated liquid extraction of anthocyanins and other phenolics from red grape skins of winemaking residues [J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 2705-2713.
- [13] 王耀, 陆晓华. 亚临界水萃取肉制品中的亚硝酸盐的研究 [J]. 食品工业科技, 2006, 27(16): 178-183.
- [14] 蒋士强, 陈万金. 食品安全保障体系建设与分析测试技术 [J]. 现代科学仪器, 2003, (1): 4-7.
- [15] Clifford A A, Basile A, Al-Saidi S H R. A comparison of the extraction of clove buds with supercritical carbon dioxide and superheated water [J]. Fresenius Journal Analysis Chemistry, 1999, 364: 635-637.
- [16] Fernandez-Perez V, Jimenez-Carmona M M, Luque de Castro M D. An approach to the static-dynamic subcritical water extraction of laurel essential oil: Comparison with conventional techniques [J]. Analyst, 2000, 125: 481-485.
- [17] Yang Y, Belghazi M, Lagadec A. Elution of organic solutes from different polarity sorbents using subcritical water [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 810: 149-159.
- [18] Curren S S, King J W. New sample preparation technique for the determination of avoparcin in pressurized hot water extracts from kidney samples [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 954: 41-49.
- [19] Tavakoli O, Yoshida H. Effective recovery of harmful metal ions from squid wastes using subcritical and supercritical water treatments [J]. Environment science and technology 2005, 39: 2357-2363.

欢迎订阅 2009 年《肉类研究》