

文章编号: 1000-9973(2003)12-0007-04

# 大蒜深加工中的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术

余德顺

(中国科学院地球化学研究所 超临界流体技术研究开发中心, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:**介绍了大蒜的重要用途及大蒜油的几种主要提取技术, 综述了超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术在大蒜深加工中大蒜油提取、大蒜脱臭及生物活性成分保留方面的应用研究。

**关键词:**大蒜; 深加工; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取

**中图分类号:** S633.4      **文献标识码:** A

## Supercritical carbon dioxide extraction technique in deep processing of garlic

YU De-shun

(Research & Developmant Center of Supercritical Fluid Extraction, Institute of Geochemistry,  
The Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** Some important uses of garlic and production techniques for essential oil of garlic were described. This paper also summarized application studies of supercritical CO<sub>2</sub> extraction technique on extraction of essential oil of garlic, removing smell of garlic and preserving bio-activity components of garlic.

**Key words:** garlic; deep processing; supercritical CO<sub>2</sub> extraction

### 1 概述

大蒜 (Garlic) 为百合科葱属植物植蒜 (*Allium sativum* L.) 的地下鳞茎。大蒜中含有蒜氨酸、大蒜辣素、大蒜新素、糖分、蛋白质、脂肪、粗纤维、氨基酸、多种维生素、微量元素等多种成分<sup>[1]</sup>, 具有重要的营养和医用价值。大蒜的最主要生理活性成分存在于大蒜精油中的大蒜辣素 (又叫蒜素 Allcin)、大蒜新

素, 以及各种硫醚类化合物、柠檬醛、牛儿醇、芳樟醇、 $\alpha$ -水芹烯、 $\beta$ -水芹烯等化合物。蒜油在临床、药用方面的应用不仅局限于抗疲劳、降血脂、降血压、抗凝血、抗病毒、防癌抗癌、防重金属中毒、免疫功能缺乏等多种疾病, 其涉及医药领域广泛。大蒜还是人们生活中广泛食用的重要调味品, 其主要风味物质也是大蒜油<sup>[2]</sup>。我国是大蒜的主产国, 品种多样, 质地优良, 产量占世界总产量的 1/4,

收稿日期: 2003-09-17

基金项目: 中国科学院中组部“西部之光”基金资助项目“天然香精香料的超临界流体提取小、中试工艺的研究”(0320002901000)。

作者简介: 余德顺 (1963-), 男, 四川资中人, 中国科学院地球化学研究所超临界流体技术研究开发中心 (贵州省重点中试基地) 主任, 高级工程师, 硕士, 中国化工学会化学工程专业委员会超临界流体专业组委员, 从事生物资源开发与精细化工的研究与应用开发工作。

出口量世界第 4 位,日本及东南亚市场上 80% 的大蒜是我国生产。但是大蒜在贮藏过程中容易发生霉变、脱水、发芽等现象,使其品质下降,影响产品附加值。高质量、高产率大蒜油的提取及脱臭产品的加工<sup>[3]</sup>,对提高出口创汇,开展大蒜的深加工和综合利用,具有非常重要的意义。

## 2 大蒜油的提取技术

目前,提取蒜油的方法主要是采用水蒸馏法,溶剂浸出法和超临界二氧化碳萃取法<sup>[4]</sup>。蒜油中的蒜素是大蒜的最主要生理活性成分和新鲜风味所在,一般以它的含量表示蒜油的品质,蒜素是一类极不稳定的有机硫化物,易降解,受热分解更快。

### 2.1 水蒸汽蒸馏法

水蒸汽蒸馏法是最多采用的方法,主要由于它操作简单。但由于提取时温度较高,蒜油产物多是小分子易挥发硫化物,风味远不及新鲜蒜风味,颜色为棕黄色。所得大蒜油收率低,蒜素含量也低。

### 2.2 溶剂浸出法

溶剂浸出法中的溶剂可采用正己烷、乙醚或乙醇,一般多用乙醇。乙醇能溶解蒜油,又能保护蒜素,蒜素在乙醇溶液中较稳定。但乙醇同时又能溶解水分、氨基酸、可溶性糖分和蛋白质,使乙醇的大蒜浸取液呈粘性,还须对其乙醇浸取液在常温下,减压蒸馏(5~10mmHg)挥发掉溶剂,乙醇蒸发时,难挥发的糖分、蛋白质和氨基酸都留在蒜油中,故还需进一步净化才制得蒜油。由于乙醇可稳定蒜素,乙醇浸出法获得蒜油,含蒜素量高,具有强烈的新鲜蒜味。但乙醇蒸发时会夹带走部分精油,使收率有所降低,有不可避免的溶剂残留。

### 2.3 超临界二氧化碳萃取法

超临界流体萃取技术是建立在该流体在

临界点处温度和压力的微小变化会引起其溶解能力很大变化的基础上,利用流体在高压低温对大部分物质具有较大溶解能力的性质,提取原料中的有效成分。然后在较低的压力下进行分离,从而实现混合物的分离或提纯。超临界流体萃取(SFE)作为一种新型分离技术,被广泛应用于石油、化工、食品、香料工业中。尤其在提高经济价值产品方面,更显示其非常明显的优势。超临界流体萃取的显著特点之一,是可以在较低温度下进行萃取分离,所以特别适应于萃取含热敏性组分的物质。食品、医药工艺中常以无毒、价格便宜的 CO<sub>2</sub> 作为萃取剂即超临界 CO<sub>2</sub> 萃取,由于对目标产物及环境均无影响,也被认为是一种绿色的分离技术。大蒜中大蒜油含量低,有效成分热稳定性又差,因此特别适用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术提取。

## 3 超临界二氧化碳萃取技术在大蒜深加工中的应用研究

### 3.1 大蒜油的提取

#### 3.1.1 直接提取

超临界流体萃取技术在大蒜深加工中应用研究最多的是用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术直接提取大蒜中蒜油。梁兵等<sup>[5]</sup>对经冷冻、粉碎后的大蒜用超临界 CO<sub>2</sub> 进行萃取,考察了温度、压力、萃取剂用量对大蒜油收率的影响,结果表明,用超临界 CO<sub>2</sub> 从在蒜中萃取大蒜油的最佳工艺条件为温度 35~40℃,压力 15MPa,萃取剂用量 5~6L/h·g,大蒜油的收率为 0.1%。汤凤霞等<sup>[6]</sup>研究了萃取压力、萃取温度、CO<sub>2</sub> 流量、萃取时间等对大蒜油萃取率的影响;结果表明,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜油的最佳工艺条件为:萃取压力 14~16MPa,萃取温度 34~36℃,CO<sub>2</sub> 流量 2L/min,萃取时间 5h 以内,萃取回收率为 80% 以上,收率为

0.35%~0.40%;气相色谱分析结果表明超临界 CO<sub>2</sub> 所得大蒜油比蒸气法所得含有较多大蒜素。葛胜保等<sup>[7]</sup>研究了萃取压力、萃取温度及直接切片、发酵榨汁和发酵醇提三种原料预处理方式对超临界 CO<sub>2</sub> 处理大蒜精油的影响,得到最佳工艺条件为 15MPa, 40℃, 用发酵醇提法预处理得到含较多蒜素的大蒜油,但要得到大蒜精油需进一步精制。王欣等<sup>[8]</sup>进行了超临界 CO<sub>2</sub> 萃取精油和油树脂工艺研究,考虑了原料粒度、萃取及分离的温度、压力和时间对萃取产率的影响,得出优化工艺条件如下:粒度 6~7mm, 萃取温度 35℃, 压力 25MPa, 静态浸提时间 60min, 循环时间 160min, 分离温度 45℃, 分离(I)工作压力 10~11MPa, 分离(II)中得到精油和油树脂,精油和油树脂静置后可自然分离。陈雪峰等<sup>[9]</sup>研究了温度、时间、压力对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜油的影响,通过正交试验得到最佳的工艺条件为:压力 20MPa, 温度 50℃, 时间 4h, 并对试验所得产物进行测定,蒜油得率为 3.75g/kg, 蒜油中蒜素为 35.6%。

### 3.1.2 结合其它技术提取

从获取蒜油的得率和品质上讲,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法是最有效的,但就工业化而言,操作技术上存在一些难点。通常进行提取时大蒜头原料是块状、粉状或浆状,高压下萃取釜的连续进出料是困难的,因此目前萃取釜都实施间歇式操作,原料萃取完后卸压出料或渣,这样就对其工业化推广和应用产生了一定影响。因此臧志清等<sup>[10]</sup>提出了用溶剂浸出与超临界 CO<sub>2</sub> 提纯结合提取蒜油的工艺路线。先用乙醇浸出大蒜,获取大蒜浸出液。大蒜浸出液由泵送入高压萃取釜,经超临界 CO<sub>2</sub> 连续萃取分离大蒜精油,实现超临界 CO<sub>2</sub> 高压连续稳定操作,两种方法的结合,保持了两者原有长处而回避了短处。乙醇溶剂

浸取蒜油的浸出率和品质与超临界流体萃取法相当,但乙醇蒸发时会夹带精油中部分低分子组分。超临界 CO<sub>2</sub> 提取替换,克服夹带的缺点,使之蒜油的得率提高,在研究实验条件下,提取压力在 10~14MPa 为宜,提取率可达 92%。张忠义等<sup>[11]</sup>采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术和分子蒸馏对大蒜化学成分进行萃取与分离,将超临界 CO<sub>2</sub> 萃取得到再经分子蒸馏进行精制。分子蒸馏属于特殊的高真空蒸馏技术,与普通蒸馏相比,分子蒸馏温度低,受热时间短,故适合于热敏性有效成分分离。在大蒜制剂中,避免加热的影响,其抑菌作用可提高 3~6 倍<sup>[12]</sup>,张忠义等<sup>[13]</sup>对经上述工艺处理过的大蒜提取物经超滤后制成大蒜注射液,结果均符合有关规定。

### 3.2 大蒜除臭及生物活性的保留

大蒜的一个最大缺点是其臭味,这在很大程度上限制了大蒜在调味及食疗、医疗方面的应用,因此国内外对大蒜的脱臭研究十分活跃。大蒜的臭味是在切开或挤压时才产生的,完整无损的大蒜,其蒜氨酸(Alliin)和蒜酶(Alliinase)各存在于大蒜的不同部位,只有当大蒜破损或捣碎,使两者相互接触方能水解生成蒜素(Allicin),蒜素进一步酶促氧化成二丙烯基二硫化物、二丙烯基三硫化物等小分子含硫化合物而出现蒜臭味。目前大蒜的脱臭方法有加热、冷冻、胶囊掩盖或加入添加剂、加入矫味剂等,有些方法是针对蒜素等含硫化合物来进行的,当大蒜去除臭味后,往往又使其有效成分同时分解变性,不再具有生理活性和预防、保健价值。因此,一种理想的脱臭方法,应该是不破坏或不损失大蒜中的有效成分并保持其特有的大蒜风味,不产生异味。根据大蒜臭味产生的主要机理,灭酶脱臭是主要技术之一,加热和冷冻都属于这类,即使蒜酶的活性降低,不再进一步酶促氧化分解蒜素生成更小分子的硫化物

而产生臭味。超临界 CO<sub>2</sub> 处理技术用于酶失活是一种很有前景的技术<sup>[14]</sup>。张邴等<sup>[15,16]</sup>进行了超临界 CO<sub>2</sub> 用于蒜酶失活、脱臭和 SOD 保留的实验研究,结果表明:在 50℃、28MPa 下浸提 10min,脱臭效果良好,蒜酶失活率 96.3%,大蒜 SOD 保留率 96.9%。较大限度地保留了大蒜主要生物活性物质。余伯良等<sup>[17]</sup>进行了普通烫漂法、酸液烫漂法、酸浸泡法、植物油脱臭法和超临界 CO<sub>2</sub> 处理法除臭的实验,其中超临界 CO<sub>2</sub> 法是在 50℃、28MPa 下浸提 10 min。研究对几种方法进行了脱臭处理效果、脱臭后大蒜素含量及脱臭处理后抑菌实验效果的比较,结果表明超临界 CO<sub>2</sub> 法均为最好。

#### 4 结论

4.1 超临界 CO<sub>2</sub> 非常适合于大蒜中高品质大蒜油的提取,提取的最佳温度为 35 ~ 40℃,压力 12 ~ 16MPa。

4.2 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜油时应注意大蒜原料的前处理工艺或方法。

4.3 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜中大蒜油应注意与其它工艺或方法的结合,以充分发挥超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的优势,使工业化应用成为可能。

4.4 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取还可用于大蒜中蒜酶失活即大蒜除臭,其合适的工艺参数温度 50℃,压力 28MPa,时间 10 min。

#### 参考文献:

- [1] 谢周梦. 大蒜加工[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001:5-16.
- [2] 孙君社,高孔荣. 大蒜和洋葱风味物及其萃取[J]. 中国调味品,1995,(10):9-13.
- [3] 孙毅,魏金凤,陈光辉. 综合开发大蒜资源—大蒜脱臭产品及大蒜油提取[J]. 环境与开发,1999,14(1):26-28.
- [4] 王家埔,于克学,高翠希. 大蒜油提取与应用研

究现状[J]. 保鲜与加工,2002,2(4):11-12.

- [5] 梁兵,田景洲,修国华,等. 用超临界流体萃取大蒜油的研究[J]. 辽宁化工,2001,30(4):142-143.
- [6] 汤凤霞,李海峰,乔长晟. 用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜油的研究[J]. 现代化农业,2001,(1):20-22.
- [7] 葛保胜,王秀道. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜提取物的研究[J]. 中国调味品,2003,(4):17-19.
- [8] 王欣,李元端,陈庆华,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取大蒜精油及油树脂的研究[J]. 农业工程学报,2001,17(3):111-114.
- [9] 陈雪峰,刘爱香,刘金平,等. 超临界流体技术萃取大蒜油的工艺研究[J]. 食品与发酵工业,2002,28(8):78-80.
- [10] 臧志清,周端美. 超临界二氧化碳连续萃取蒜油的实验研究[J]. 中国粮油学报,1998,13(3):21-24.
- [11] 张忠义,雷正杰,王鹏,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取一分子蒸馏对大蒜化学成分的提取与分离[J]. 分析测试学报,2002,21(1):65-67.
- [12] 苏桂兰,孟民杰,石磊,等. 大蒜制剂工艺及质量研究[J]. 中国中药杂志,1996,21(1):32-33.
- [13] 张忠义,雷正杰,黄昌全,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取一分子蒸馏制备大蒜注射液[J]. 中国医院药学杂志,2002,22,(10):581-582.
- [14] Taniguchi M, Kamihira M, Kobayashi T. Effect of treatment with supercritical carbon dioxide on enzymatic activity[J]. Agric. Biol. Chem. 1987, 2: 593-596.
- [15] 张邴,向智敏,吴竟芳. 超临界 CO<sub>2</sub> 用于蒜酶失活和大蒜脱臭的研究[J]. 黑龙江商学院学报(自然科学版),1996,12(2):9-11.
- [16] 张邴,向智敏,樊建康,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 用于蒜酶失活和大蒜 SOD 的保留[J]. 化学通报,1997,(9):58:60.
- [17] 余伯良,吴士业,穆芳. 不同脱臭方法对大蒜抗菌效力的影响[J]. 中国调味品,1998,(8):8-10.