

超临界萃取在天然植物成分提取中的应用进展

曹明霞 徐 溢 赵天明 盛 静 张文品

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘 要: 本文针对超临界萃取(SFE)技术在医药、食品、化妆品及香料工业等领域的研究现状和应用前景,结合传统萃取技术的不足,从SFE技术的原理、特点出发,重点综述了SFE技术在生物碱、黄酮类、挥发油和油脂类等天然植物有效成分提取中的研究及应用近况,并简述其发展前景。

关键词: 超临界流体萃取; 天然植物; 有效成分; 提取; 应用

Application Progress of Supercritical Fluid Extraction in the Natural Plant Extracts Active Ingredients

CAO Ming-xia, XU Yi, ZHAO Tian-ming, SHENG Jing, ZHANG Wen-pin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Supercritical Fluid Extraction(SFE) had a wild application and prosperous prospect in medicine, food, cosmetics and spice industry. Combined with the shortage of traditional extraction techniques, based on the principle and characteristic, the research and application of SFE in the extraction of alkaloids, flavonoids, volatile oil and fats were reviewed.

Key words: supercritical fluid extraction; natural plant; active ingredients; extract; application

超临界流体萃取(Supercritical Fluids Extraction, SFE)是利用超临界状态下的流体作为萃取溶剂,从液体或固体物料中萃取出某种组分的一种新型分离技术^[1]。它克服了传统萃取法费时费力、回收率低、污染严重、操作繁琐等问题,特别是消除了有机溶剂对人体和环境的危害,因此被喻为“绿色环保技术”,并已广泛应用于医药、食品、化妆品及香料工业等领域^[2-4]。经过20多年的发展,我国超临界流体萃取技术取得了显著成绩,实现了从理论研究、中小试水平向大规模产业化的转型,使其研究应用同国际接轨。目前我国建立了亚洲最大、拥有世界领先技术的SFE基地,已建成工业化规模萃取装置10余套,中小规模设备达百余套,领域涉及到香精香料、油脂工业、食品添加剂、中药有效成分的提取等^[5]。该研究对开发我国丰富的自然资源,调整产业结构、提高产品质量,加快传统产业升级和提升高新技术改造具有非常重大的意义。

1 超临界萃取技术原理、特点

1.1 SFE 技术原理

超临界流体萃取是指在不改变化学组成的条件下,利用超临界流体与其密度的溶解能力的关系,即利用压力和温度对超临界流体溶解能力的影响而进行萃取分离的方法^[1]。超临界流体(Supercritical Fluid)是指超过临界温度和临界压力的高密度流体,其性质介于气体和液体之间,兼有两者的优点,具有优异的溶剂性质,主要包括二氧化碳、乙烯、正戊烷、乙烷、丁醇、乙醇、水等。目前,超临界流体中研究应用最多的体系是二氧化碳。

以CO₂萃取介质为例,从CO₂相平衡图(图1)可知:CO₂临界温度和临界压力分别为31.05℃和7.38MPa,当处于这个临界点以上时,CO₂同时具有气体和液体双重特性,能通过分子间的相互作用和扩散作用将许多物质溶解^[6]。

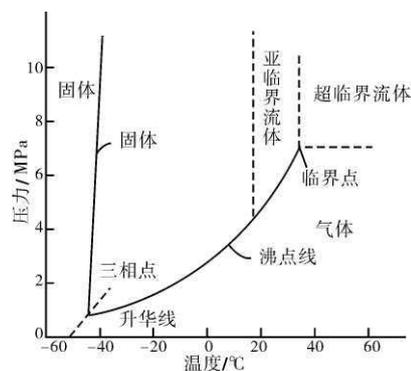


图1 CO₂相平衡图

根据 Giddings 的稠密气体溶解能力公式^[7]:

$$\delta = 1.25P_0^{1/2} \rho_{r,g} / \rho_{r,2}$$

式中 $P_0^{1/2}$ —溶解度参数; P_0 —临界压力; $\rho_{r,g} / \rho_{r,2}$ —超临界流体在气态和液态时的相对密度。上式表明:超临界流体对物质的溶解能力,可以通过改变萃取压力或温度的方法调节,从而能够有选择地萃取各种物质。因此,超临界CO₂流体萃取通过控

制超临界流体(CO₂)在高于临界温度(31.05℃)和临界压力(7.38MPa)的条件下,从目标物中萃取有效成分,当恢复到常压和常温时,溶解在CO₂流体中的成分立即以溶于吸收液的液体状态与气态CO₂分开,从而达到萃取分离目的。

1.2 SFE 技术特点

超临界流体萃取技术作为一种新型的分离技术,与传统的分离方法相比,具有分离效率高、操作周期短、传质速率快、渗透能力强、蒸发潜热低、选择性易于调节等优点。

(1) SFE 结合了蒸馏和萃取的特点,它既可以按挥发性不同分离混合物,又可以根据化学性质的差异分离混合物;

(2) 与蒸馏相比, SFE 可以在较低的温度下实现混合物的分离,因此适合热稳定性较差,容易氧化分解,化学性质不稳定的物质,特别适用于热敏性成分分离,且能够使萃取物的有效成分保留下来,不被破坏;

(3) 与液体萃取过程相比,由于CO₂无毒、不易燃,廉价易得,可循环使用,且溶解能力易改变等特点,故SFE在过程选择性、溶剂回收等方面要优于液体萃取过程,并具有使用安全、无污染、成本低的特点。

(4) 超临界萃取技术可以与GC、IR、LC、GCMS、HPTLC、GPC结合,能高效快速地进行成分分析,可提高产物分析的高效性和实用性,为全过程的质量控制提供了保证。

2 超临界萃取在天然植物有效成分提取中的应用

目前SFE技术在天然植物有效成分的提取中有着明显的优势,主要涉及生物碱类、萜醌类、黄酮类、皂苷类、多糖、挥发油、色素、萜类及香豆素类化合物等。

2.1 生物碱类

生物碱是在植物药材中研究最早最多的一类成分。传统提取生物碱的方法包括水蒸汽蒸馏法和溶剂法,该提取分离步骤多,排污量大。用SFE技术萃取生物碱不仅能克服上述缺陷,而且能有效提取含量低的成分(如奎宁碱),能选择性提取目标产物(如小檗碱)^[1]。张立伟等^[2]利用超临界CO₂流体萃取苦参中的总生物碱,提取率为常规方法的2.4倍,耗时为常规方法的1/3。

绝大多数生物碱具有极性,需加入夹带剂以改善溶剂的溶解性和选择性。文献在提取中药有效成分酸玉红^[3]和秋水仙碱^[4]时,分别以甲醇和76%的乙醇水溶液为夹带剂,能有效提高萃取效率。同时研究发现提取前加入碱性剂碱化可使生物碱全部转化为游离碱,在进行延胡索^[5]、洋金花^[6]和马钱子^[7]的萃取时,加入氢氧化钙和氨水作碱性剂,萃取效率高且无污染。

2.2 黄酮类

传统的提取黄酮类化合物方法有醇提、碱水、碱醇、热水等方法^[8],这些方法存在排污量大,提取效率低,分离过程麻烦,成本高等缺点。而SFE通过加入合适的夹带剂可以使萃取分离一步完成,提取效率高并保证产品质量,且不存在有机溶剂和金属残留。

Jinyong Peng^[9]等用SFE技术对*Patrinia villosa* Juss进行提取,提取物经高速逆流色谱分离,得到三种类黄酮化合物。Mauricio^[10]等用SFE技术提取大豆粉中的异黄酮化合物,通过HPLC分析,发现有些异黄酮得率高于传统提取法。何扩^[11]等在较低的操作压力下,有效地提取出银杏叶中的药用活性成分黄酮类化合物,提取率达到2.61%,纯度达到27.7%,其纯度是直接

乙醇提取的2.43倍。孙婷^[12]利用超临界CO₂萃取法从银杏叶中提取黄酮类化合物,得到总黄酮的含量为29.1%,RSD为3.1%。张玉祥^[13]通过正交试验,发现CO₂超临界流体萃取法能有效萃取银杏叶中的总黄酮和总内酯,含量高于欧洲(EGb761)的质量标准。

2.3 挥发油

挥发油类成分分子量较小,具有亲脂性和低沸点的性质,在超临界CO₂流体中有良好的溶解性能,可用纯CO₂直接萃取得到,所需的操作温度一般较低,避免了水蒸气蒸馏法对其有效成分的破坏和分解,而且收率也较高。

Manninen^[14]等采用SFE技术萃取野生悬钩子中的挥发性成分,GC-MS检测出69个组分,主要成分为芳基化合物和脂肪酸酯。Grosso^[15]等采用CO₂-SFE技术萃取意大利胡荽种子中的挥发油,GC-MS检测得到主要成分为芳樟醇,还有萜烯、樟脑等。李银塔^[16]等用SFE技术制得青蒿油浸膏,然后用分子蒸馏技术进行精制,所得青蒿油呈淡黄色,提取率由传统水蒸气蒸馏法的0.13%提高到0.47%;李迎春等^[17]用气相色谱-质谱联用法分析了超临界CO₂萃取产物的成分,结果表明,在回收率提高3倍的情况下,所用时间仅为传统水蒸气蒸馏法的1/5。

与传统工艺采用的水蒸气蒸馏法(SD法)相比较,SFE萃取技术不仅产物收率普遍提高,提取时间缩短,而且经过GC-MS鉴定可分离出常规方法得不到的成分。

2.4 色素

辣椒红挥发油是一种天然红色素,由于它的色调鲜艳、热稳定性较好,对人体安全无毒,可广泛用于食品、医药和化妆品的着色。传统的辣色素提取办法是溶剂法,由此法制得的辣椒油树脂成分复杂,同时还带有残余溶剂。采用SFE能方便地除去树脂中的臭味及残余溶剂,同时可实现辣椒红色素、黄色素及辣素的分离。此法色素损失较少,并且比传统工艺具有明显的优势^[18]。

紫草素及其衍生物是一种天然脂溶性萘醌色素,通常用石油醚、甲醇等溶剂萃取,提取物中含有微量有机溶剂,且回收溶剂的工艺过程严重影响操作环境。目前用二氧化碳超临界萃取工艺可以完全避免这些缺点,而且产品色泽好,收率高,无氧化现象,还可以提取出一些新成分^[19]。

2.5 油脂类化合物

采用压榨法提取植物油脂,油脂得率低,尽管采用有机溶剂萃取法可使油脂的得率提高,但存在萃取选择性差、溶剂回收和产品带有残留溶剂等问题。采用SFE方法,油脂得率高、杂质少、色泽浅,并且可减化工过程。

在研究小麦胚芽油的超临界萃取中,人们探索了压力、时间、温度对萃取率的影响,用超临界萃取从大豆磷脂中萃取天然高纯度卵磷脂,得到产品纯度为98%,残油含量为43%,该法比溶剂法优越。鱼油中含有大量的二十碳五烯酸(EPA),二十二碳六烯酸(DHA),用超临界萃取可将EPA和DHA从鱼油中分离^[20]。

目前SFE-CO₂方法在提取花生油、玉米油、茶籽油、黄豆油、米糠油、小麦胚芽油、沙棘油及葡萄籽油等方面得到了广泛的工业化应用。

2.6 其他

SFE技术已广泛应用于各种天然植物有效成分的提取,并与气相色谱、红外、质谱等联用形成较为有效的分离分析技术。吴燕飞等^[21]利用SFE技术二级分离及气质联用对草莓挥发性成分研究,鉴定出23种成分,其中12种成分首次从该植物中得

到。辉国均等^[2]用超临界 CO₂ 萃取紫苏子脂肪油, 甲基化后经气质联用分析鉴定出 12 种成分, 其中 8 种成分为首次得到。Keiichi 等^[3]采用超临界流体和质谱联用技术分析了中药中小檗碱和巴马汀, 该系统从而扩展了分析中药生物碱的手段, 对样品可以进行快速有效的预处理和分离分析。超临界流体萃取技术除了天然植物提取外, 它还在食品、化工和食物工程方面有着广泛的应用。例如, 超临界萃取技术为啤酒浸膏的生产开辟了一条新路, 现在超临界技术已用于啤酒工业质量控制中^[4]。它在天然香精香料的提取中也有广泛的应用, 不仅可以有效地提取芳香组分, 还可以提高纯度, 保持其天然香味, 如从桂花、菊花、梅花、玫瑰花中提取花香精^[5]。

3 超临界萃取用于天然植物提取的应用前景

超临界流体萃取作为一种具有广阔应用前景的新型“绿色”提取分离技术, 具有提取时间短、分离效率高、操作温度低、污染少等优点, 特别是 SFE 技术无毒、无污染、与环境友好, 符合卫生标准和现代“绿色”化工的需要。美国环保署已逐步将 SFE 技术作为替代溶剂萃取的标准方法, 具有广泛的应用前景。但是, 作为一种新技术, SFE 也有其局限性:

SFE 中脂溶性的萃取剂只适合于亲脂性的和相对分子质量较小的物质的萃取, 对于极性偏大或相对分子质量偏大的有效成分的提取效率却较差, 因此, 因此应重点加强对提高此类有效成分提取效率的研究。

SFE 可与其他先进的分析技术如 GC、IR、MS 和 HPLC 等联用, 可以充分发挥这些现代分析技术的优点, 对萃取效率、萃取物组分、有效成分含量以及萃取物纯度等进行深入研究, 为全过程的质量控制提供了保证, 这也是今后研究中草药分析的发展方向之一。

另外, 在中药领域, 由于 SFE 技术大多只停留在单味中药有效成分或中间原料的提取方面, 这与传统中药的使用方式(以复方为主)是不一致的, 因此, 应在复方提取或者分组提取方面加大研究力度, 为 SFE 在中草药的研究与新药开发中开辟更加广阔的应用领域。

SFE 技术在中药领域的应用正日益受到重视, 从理论和应用上都已经证明了 SFE 技术在中药领域有着越来越广泛的应用前景, 而且随着人们对于超临界流体技术认识和研究的进一步深化, 这一新兴技术必将得以更广泛和深入的应用, SFE 也必将对人类科技进步和经济发展产生深远的影响。

参考文献

- [1] XV R, et al. Reviews on the development of the techniques of extraction and separation on Chinese traditional medicine within two decades [J]. Chin Tradit Pat Med, 2006, 28(11): 1646 - 1651.
- [2] M. Munoz, et al. Determination of the effect of plant essential oils obtained by supercritical fluid extraction on the growth and viability of *Listeria monocytogenes* in broth and food systems using flow cytometry [J]. LWT - Food Science and Technology, 2009, 42: 2120 - 227.
- [3] Seda Keskin, et al. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications [J]. The Journal of Supercritical Fluid, 2007, 43: 150 - 180.
- [4] 许群, 等. 超临界流体技术制备纳米材料的研究与展望 [J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1419 - 1427.
- [5] 张素萍, 等. 超临界 CO₂ 萃取技术在天然产物加工中的工业化应用进展 [J]. 中国新技术新产品, 2009, 23: 148.
- [6] 彭英利, 等. 超临界流体技术应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 卢利军. 现代分离分析技术的进展与应用 [J]. 检验检疫科学, 1999, 9(3): 46.
- [8] Cai Jiangguo, et al. Microparticle formation and crystallization rate of HMX with supercritical CO₂ antisolvent crystallization [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001, 9(3): 258 - 261.
- [9] Menaker A, et al. Identification and characterization of supercritical fluid extracts from herbs [J]. Comptes Rendus Chimie, 2004, 4(7): 629 - 633.
- [10] 王红秋, 等. 超临界流体萃取技术 [J]. 石化技术, 2004, 11(3): 62 - 65.
- [11] 李国龙. 超临界流体技术应用及进展 [J]. 广州化工, 2004, 32(3): 5 - 9.
- [12] 张立伟, 等. 超临界二氧化碳流体萃取中药苦参的生物总碱 [J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 129 - 130.
- [13] 杨军, 等. 反相高效液相色谱法测定板蓝根、大青叶中靛蓝、靛玉红的含量 [J]. 中药新药与临床药理, 1996, 7(2): 43 - 44.
- [14] 姜继祖, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取光菇子中秋水仙碱的研究 [J]. 中草药, 1997, 28(3): 147 - 149.
- [15] 原永芳, 等. 超临界流体萃取法及 HPLC 法分析延胡索中延胡索乙素的含量 [J]. 药学学报, 1996, 31(4): 282 - 286.
- [16] 卞俊, 等. 二氧化碳超临界流体萃取洋金花中茛菪碱的研究 [J]. 中国药学杂志, 1996, 31(10): 588 - 590.
- [17] 卞俊, 等. CO₂ 超临界流体萃取马钱子中土的宁的研究 [J]. 中国医药工业杂志, 1997, 28(1): 5 - 8.
- [18] 吴立军. 实用天然有机产物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [19] Jinyong Peng, et al. Efficient new method for extraction and isolation of three flavonoids from *Patrinia villosa* Juss by supercritical fluid extraction and high-speed counter-current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1102: 44 - 50.
- [20] Maurcio A. Rostagno, Julio M. A. Araujo, Delcio Sandi. Supercritical fluid extraction of isoflavones from soybean flour [J]. Food Chemistry, 2002, 78: 111 - 117.
- [21] 何扩, 等. 超临界流体萃取银杏叶黄酮类物质的研究 [J]. 山西食品工业, 2005(4): 2 - 5.
- [22] 孙婷. 超临界 CO₂ 法萃取银杏叶黄酮及其含量测定的研究 [J]. 中国食品学, 2005, 5(3): 126 - 129.
- [23] 张玉祥, 等. CO₂ 超临界萃取银杏叶有效成分的工艺研究 [J]. 中国中医药科技, 2006, 13(4): 255 - 256.
- [24] 彭英利, 等. 超临界流体技术应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [25] C. Grosso, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of volatile oil from Italian coriander seeds [J]. Food Chemistry, 2008, 111: 197 - 203.
- [26] 李银塔, 等. 超临界 CO₂ 技术分离提纯青蒿挥发油及成分分析 [J]. 精细化工, 2007, 24(10): 979 - 984.
- [27] 李迎春, 等. 北苍术超临界 CO₂ 萃取产物的成分 [J]. 分析测试学报, 2001, 20(1): 46 - 48.
- [28] 朱凯. 超临界二氧化碳萃取技术在天然产物提取中的应用 [J]. 现代化工, 2006, 10(2): 375 - 378.
- [29] Mishima K, et al. Extraction and separation of baicalin and baicalin from *Scutellaria root* using supercritical CO₂ [J]. Solvent Extr. Res. Dev. Jpn, 1996(3): 231 - 237.
- [30] 周如梅. 超临界萃取技术在天然产物中的应用 [J]. 企业技术开发, 2005, 24(7): 15 - 17.
- [31] 吴燕飞, 等. 超临界 CO₂ 萃取草果挥发油成分研究 [J]. 中药材, 1997, 20(5): 240 - 249.
- [32] 辉国均, 等. 超临界 CO₂ 萃取工艺在紫苏子脂肪油提取中的应用研究 [J]. 中国医药工业杂志, 1996, 27(2): 51 - 53.

用,近年来作物吸附法受到越来越多的重视。

5.2 常见吸附剂及吸附方法

5.2.1 分子筛吸附法

分子筛的化学组成可用以下通式来表示: $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$ 。

分子筛吸附法是在近20年来发展起来的分离提纯方法,目前在工业上已经有较大规模应用。分子筛法主要具有以下特点^[41]: ①能耗较低 ②操作简便 ③可以全过程采用自动化控制,劳动强度小 ④整个过程中无需使用任何有毒化学物质,⑤产品质量高。分子筛吸附分离法已应用于无水乙醇的生产,李春云^[5]选用A型分子筛设计的一套无水乙醇生产工艺用以生产99.5wt%的无水酒精,取得了良好的效果。

5.2.2 作物吸附法

近年来,作物吸附法引起了人们越来越多的重视,玉米粉、马铃薯粉、纤维素、甘蔗渣都可以用作脱水剂。其中玉米粉作为吸水剂对乙醇/水蒸汽的吸水、脱水和再生都比较稳定。田玉新等^[6]发现,玉米粉在80℃~100℃的范围内对乙醇/水体系中的水有很强的吸附选择性,并且当吸附分压很低时,吸附剂的吸附量仍然可以维持在一个较高的水平上,从而保证了痕量水分的脱除。

我国作为一个农业大国,作物资源丰富。与其他方法相比,作物吸附法具有原料成本低、来源丰富的特点,较为适合我国国情。但是作物吸附的吸附选择性及吸附容量要比分子筛法和膜分离法稍差。

6 结 语

经过多年的潜心研究,制取燃料乙醇的方法等到了重大发展,包括了溶盐精馏、加盐萃取等多种方式。在石化资源不断枯竭的今天,燃料乙醇制取技术的进步为世界能源发展做出了积极的贡献。与传统的溶盐精馏、加盐萃取等方法相比,吸附法能在常温常压下脱除酒精中的水,是近年来发展较快的一项新技术。对于作物吸附法而言,要进一步提高其选择性和吸附容量;而对于分子筛吸附法而言,要不断降低其再生成本,减少再生能耗。如果能真正解决作物吸附法和分子筛法存在的难题,将有

效的拓展吸附法在燃料乙醇生产上的应用,对我国“燃料酒精”计划起着重要的推动作用。

参考文献

- [1] 王成军,赵继光. 燃料乙醇工业发展对我国石油消费作用的实证研究[J]. 工业技术经济, 2005, 24(3): 89-90.
- [2] 马书霞,陈砾,王红林. 发展新型能源——木薯燃料酒精[J]. 可再生能源, 2005(3): 73-75.
- [3] Philip J C. electrolyte solution theory: Hydration theory [J]. J Chem Soc, 1907, 91: 711-715.
- [4] 黄子卿. 电解质溶液理论导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983年(修订版): 151-183.
- [5] T C Tan. New screening technique and Classification of salt distillation of close-boiling and azeotropic solvent mixture [J]. Chem Eng Res Des, 1987, 65(9): 421-425.
- [6] 潘晓梅. 关于盐效应及其分离过程中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2002.
- [7] 段占庭,雷良恒,周荣琪等. 加盐萃取精馏的研究(I)——用乙二醇加醋酸钾制取无水乙醇[J]. 石油化工, 1980, 9(06): 350-353.
- [8] 余立新,蒋维军. 渗透蒸发过程非平衡溶解扩散模型[J]. 化工学报, 1994, 45(4): 510-513.
- [9] 韩宾兵,李继定,陈翠仙. 渗透汽化膜传递理论研究的进展[J]. 水处理技术, 2000, 26(5): 259-260.
- [10] Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model: A review [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 107: 1-21.
- [11] Feng X, Huang R Y M. Liquid separation by membrane pervaporation: A review [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(4): 1048-1066.
- [12] 时均,袁权,高从增. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [13] Mulder M H V, Smolders C A. Pervaporation, solubility aspects of the solution-diffusion model. Separation and Purification Methods, 1986, 15(1): 1-19.
- [14] 许开天,许葵,甘毅. 酒精制品的生产与配方[M]. 北京: 轻工业出版社, 1997.
- [15] 李春云. 无水乙醇生产工艺的探讨[J]. 浙江工业大学学报, 2001, 29(2): 210-212.
- [16] 田玉新,王世铭. 玉米粉为吸附剂制无水乙醇的实验研究[J]. 天津化工, 1999(2): 20-23.

(上接第25页)

[33] Keiichi S. Determination of berberine and palmatine in phellodendri cortex using ion2pair supercritical fluid chromatography on-line coupled with ion2pair supercritical fluid extraction by on-column trapping [J]. J Chromatog, 1997, 786(12): 371-376.

[34] E. Bravi, et al. Supercritical fluid extraction for quality control in beer industry [J]. J. of Supercritical Fluids, 2007(42): 342-346.

[35] 汪茂田等. 天然有机化合物提取分离与结构鉴定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.