

超临界流体萃取技术及其应用简介

赵丹, 尹洁 (浙江中烟工业有限责任公司, 浙江杭州 310008)

摘要 在广泛文献检索的基础上, 对超临界流体萃取的基本原理、影响因素以及超临界流体的性质、选择原则等进行了介绍, 并对超临界流体萃取在烟草工业、食品工业、医药工业、化学工业、环境科学、天然色素的提取和分析化学中的应用进展进行综述, 为超临界流体萃取技术的进一步应用提供参考。

关键词 超临界流体萃取; 工业; 应用

中图分类号 S572 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)15-04772-09

Overview of Supercritical Fluid Extraction and Its Application

ZHAO Dan et al (China Tobacco Zhejiang Industrial Co. Ltd, Hangzhou, Zhejiang 310008)

Abstract On the basis of extensive literature search, the basic principle and influencing factors of supercritical fluid extraction, the properties and selection principle of supercritical fluid were reviewed. And the applications of supercritical fluid extraction in tobacco industry, food industry, pharmaceutical industry, chemical industry, environmental science, natural pigment and analytical chemistry were also reviewed, so as to provide scientific data for further application of supercritical fluid extraction technology.

Key words Supercritical fluid extraction; Industry; Application

超临界流体(Supercritical Fluid 即 SCF)即指的是物体处于其临界温度和临界压力以上状态时, 向该状态气体加压, 气体不会液化, 只是密度增大, 具有类似液体的性质。同时还保留气体性能。超临界流体既具有液体对溶质有较大溶解度的特点, 又具有气体易于扩散和运动的特点。更重要的是, 超临界流体的许多性质如黏度、密度、扩散系数、溶剂化能力等性质随温度和压力变化很大, 因此对选择性的分离非常敏感。

1943 年出现最早的 SCF 专利是从石油中脱沥青。20 世纪 70 年代以后, SCF 专利不断涌现, 如植物油脱臭、咖啡豆脱除咖啡因等; 到 70 年代末, 美国和西德等国家已有一些 SCF 装置工业化, 如西德的 HAG 公司年产 20 万 t 的咖啡豆脱除咖啡因等。日本在 20 世纪 80 年代初涉足该领域, 但由于这一技术潜在的优势, 起步虽晚, 但发展迅速, 目前在世界上有后来居上之势。我国着手进行 SCF 领域研究已有 10 余年的历史, 国内以清华大学、北京化工大学、浙江大学等单位的几个重点实验室为首, 除了在实际应用上做探索外, 还对超临界流体萃取(SFE)的流体力学特性和传质性能进行了理论分析, 并已取得了一定成绩。后来超临界流体萃取技术不仅仅局限于萃取过程, 已迅速地扩展到分离、分析领域。尤其引人注目的是, 超临界流体萃取可替代传统的广泛使用的索氏溶剂萃取的方法, 可与气相、液相色谱联机进行在线分析。

近二三十年来, 随着科技进步和生活水平提高, 人们对健康、环境有了新的认识, 对食品、医药、化妆品等有关身心健康的产品及相关生产方法提出了更高标准和要求。超临界萃取技术即作为一种独特、高效、清洁的新型提取、分离手段^[1-2], 在食品工业、精细化工、医药工业、还有环境等领域已展现出良好的应用前景, 成为取代传统化学方法的首选。

目前, 世界各国都集中人力物力对超临界技术基础理论、萃取设备和工业应用等方面进行系统研究, 并取得了长足进展。

1 基本原理

超临界流体萃取分离是利用超临界流体的溶解能力与其密度的关系, 即利用压力和温度对超临界流体溶解能力的影响而进行的。在超临界状态下, 将超临界流体与待分离的物质接触, 使其有选择性地依次把极性大小、沸点高低和相对分子质量大小不同的成分萃取出来^[3-5]。

2 超临界流体的性质

2.1 超临界流体的溶剂特性 相图上, 气液平衡线的终点-临界点对应的温度和压力即临界温度(TC)和临界压力(PC)(图1)。临界点处气相和液相差别消失。温度和压力高于 TC 和 PC 的状态叫超临界状态(SC 状态)。此时, 该物质成为既非液态又非气态的单一相, 称为超临界流体。SCF 的相区在图的右上方, 气液两相共存线自三相点(B)延伸到临界点(C)。超过临界点, 气体不再因压缩而液化。当温度、压力均大于临界温度、临界压力时, 便进入了超临界区 SCF 的性质介于液相与气相之间, 其密度和溶解能力类似液体, 而迁移性和传质性类似于可压缩气体(表1)。

溶质在 SCF 中的溶解度, 随压力和温度的变化而有明显改变, 特别是在临界点附近 $0.9 < Tr < 1.2$; $1.0 < Pr < 3.0$ ($Pr = P/PC$, $Tr = T/TC$, 分别为对比压力和对比温度)的区域内, 温度和压力的微小变化导致流体密度的极大变化, 从而可相当大地改变溶质的溶解度。因此, 用改变物理参数(T, P)的方法方便地改变溶剂的溶解能力而达到选择性分离的目的, 这是 SCF 萃取令人瞩目的原因之一。

2.2 超临界流体的选择 图2为 40 °C, 39.5 MPa 下, 菲在各种气体中的溶解度与萃取气体临界温度的关系。由图2可见, 超临界萃取剂的临界温度越接近操作温度, 则溶解度越大。临界温度相同的萃取剂, 与被萃取溶质化学性质越相似, 溶解能力越大。因此, 应该选取与被萃取溶质相近的超

临界流体作为萃取剂。

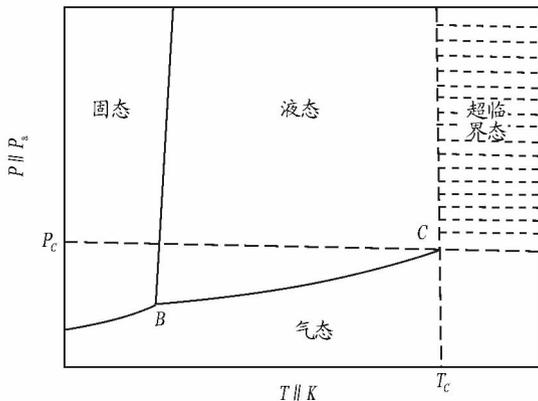


图1 相图

表1 气体、超临界流体、液体性质的对照

状态	密度//g/cm ³	黏度//Pa·s	扩散系数//cm ² /s
气体	(0.6~2.0) × 10 ⁻³	0.05~0.35	0.01~10
超临界流体	0.2~0.9	0.20~0.99	(0.5~3.3) × 10 ⁻⁴
液体	0.8~1.0	3.00~24.00	(0.5~2.0) × 10 ⁻⁵

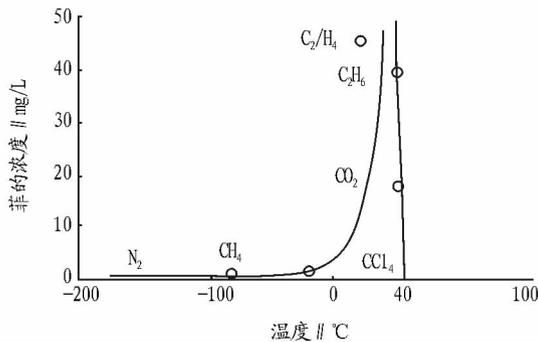


图2 萘在各种气体中的溶解度

2.3 超临界流体的选择原则 用作萃取剂的超临界流体应具备以下条件:①化学性质稳定,对设备没有腐蚀性,不与萃取物发生反应。②临界温度应接近常温或操作温度,不宜太高或太低。③操作温度应低于被萃取溶质的分解变质温度。④临界压力低,以节省动力费用。⑤对被萃取物的选择性高(容易得到纯产品)。⑥纯度高,溶解性能好,以减少溶剂循环用量。⑦货源充足,价格便宜,如果用于食品和医药工业,还应考虑选择无毒的气体。到目前为止,已研究过作萃取剂使用的流体主要有乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、二氧化碳等。一般说来,氨的萃取温度范围较窄(133~150℃),但极性较强,适合萃取极性化合物,如碱性氮化物等。但氨的溶解力很强,使用高压泵来压缩氨是较危险的,因为氨几乎能溶解泵的密封设施。乙烷极性较弱,应用不广。笑气(N₂O)具有和CO₂相似的性能,萃取温度范围在(36~150℃),极性中等,但N₂O有麻醉作用。故目前应用最广泛的SCF溶剂是CO₂。表2是某些超临界流体的临界参数^[6-7]。

2.4 夹带剂的研究 一些学者在研究固体物质在SCF中的溶解度时发现,如果向溶质和SCF组成的二元体系中加入第三组分,结果可以改变原来溶质的溶解度。例如在2 × 10⁴

表2 超临界流体萃取剂的临界特性

流体名称	临界温度//℃	临界压力//MPa	临界密度//g/cm ³
CO ₂	31.1	7.38	0.460
N ₂ O	36.5	7.17	0.451
NH ₃	132.4	11.28	0.236
CCl ₄	28.8	3.90	0.578
C ₄ H ₁₀	10.0	3.80	0.228

kPa和70℃条件下,棕榈酸在SCF-CO₂中溶解度是0.25%;在同样条件下,于体系中加入10%乙醇,溶解度可提高到5.0%以上。进一步研究发现,这些新组分的加入还可以有效地改变SCF的选择性溶解作用。在超临界流体相平衡及萃取的研究中,通常将具有这些作用的物质称作夹带剂。寻求良好的夹带剂,对提高溶解度,改善选择性和增加收率,对实现SFE的工业化生产,将起到关键作用。大多数文献中提到的夹带剂是作为亚临界组分,挥发度介于SCF及被萃取溶质之间,以液体形式和相对小的量加到SCF之中,其作用必须在改善或维持选择性的同时,提高难挥发溶质的溶解度。一般说来,具有很好溶解性能的溶剂,也往往是很好的夹带剂,例如甲醇、乙醇、丙酮、水等。但是预测夹带剂的运用比较困难,迄今仍靠试验探索取得结果。

3 超临界流体萃取的影响因素

3.1 物料的预处理方式 物料是否需要预处理以及采用何种方式处理与萃取物料有关,关键在于物料的物理形态及含水量。一般说来,液体萃取物只要含水量不大则无需预处理而直接萃取,若萃取物是固体则需要粉碎或烘焙除水。例如,萃取生姜、大蒜、洋葱等新鲜风味物质时,只需去皮,切分或直接榨汁后萃取,而大豆、小豆寇、花椒等,则需经焙烤、粉碎等预处理。预处理过程中影响萃取效果的主要因素是物料含水量及粒度。

水分是阻碍萃取溶剂与欲萃取物进行有效接触、互溶并与溶剂形成连续性的主体传质体系的主要因素。宁正祥^[8]及马海乐^[9]等的研究证明,当干粉状物料中尚有微量水分时,SC-CO₂会将水分带至萃取釜的出口附近,使物料在高压作用下因迅速结块而通透性变差,致使萃取过程难以进行;当含湿量过大时,因溶剂极性提高而导致在萃取物中极性化合物的含量升高,而非极性化合物的溶解度降低;而且水易使限流管处发生冰堵现象。

通常认为,超临界流体萃取过程包括流体与萃取物接触扩散、溶解、扩散逸出3个步骤,其控制步骤是溶质在固体中的扩散速率。而扩散速率取决于流体及欲萃取物在固体中扩散系数的大小和固体的尺寸。例如,油脂一般贮存于植物种子细胞中,若未经粉碎处理,则细胞壁的阻力会使萃取速度变慢,萃取量减少;适度破碎后,可以增加固体与溶剂的接触面通道,提高萃取率。但过细的粒度会加剧固体表面的热效应,增大原料的堆积密度,通透性变差,致使CO₂只沿阻力小的路穿过料层,形成许多针孔,使萃取显著不均匀。同时也有可能压力作用下迅速结成微密的硬块,轻则影响得油率,重则会因萃取器前后压差急骤增大,使萃取无法进行。

笔者在进行 SC-CO₂ 提取油脂时油料粒度的影响研究中证实了此点。

3.2 萃取压力 超临界流体的溶解能力与密度成正比,在临界点附近,压力稍有变化,其密度将产生相对大的变化。因此,对于许多固体或液体中的欲萃取物而言,若欲萃取物与溶剂不能无限互溶,则超临界流体的溶解能力与压力有明显的相关性,而且,不同萃取物受压力影响的范围不同。Carbonell E S 指出,对于调味料和风味物的提取,可以在一个较为宽的范围内选择压力^[10];对只含有高溶解度物质的物料而言,选择 7.0 ~ 12.0 MPa 的低压区有利于进行选择性的分离,在提取多种产品的研究中,压力大都处于 12.0 ~ 25.0 MPa。Stahl 的研究表明,萜类化合物在 9.1 ~ 12.2 MPa 就可以在 CO₂ 达到较高的溶解度,而中性油脂一般则需要 16.2 MPa 以上,例如,在 SC-CO₂ 中提取小豆蔻油^[11],当压力在 10 ~ 60 Pa 时,产率相对稳定,但非挥发性成分的含量随压力的升高而增多;同时,挥发性成分的损失增大;温度相同时,胡椒精油在低压区的溶解度随压力升高而增加很快,当达到一定值时,则趋于平衡;而胡椒碱在试验范围内随萃取压力升高萃取率增大^[12]。对于一些含有 -OH、-COOH,以及苯羟基的强极性物质而言,也需较高的萃取压力。但压力受设备投资、安全及生产成本的限制,因此,实际生产中不能仅为提高产率而无限地升高压力,应综合考虑产品资源和整体操作参数。

3.3 萃取温度 在恒定压力下,超临界流体的溶解性可能随萃取温度变化而增加、不变或降低。这是由于温度升高,缔合机会增加,溶质的挥发性提高和扩散系数增大,但 CO₂ 密度降低、携带物质的能力降低。因此,萃取率的高低取决于此温度下何种状态占优势。压力较高时,CO₂ 密度很大,压缩性很小,升温引起的分子间距增大和分子间作用力减弱与分子热运动的加速和碰撞结合机率增加的总和对溶解度的影响不大,当压力较低时,升温引起的溶质蒸汽压升高,不足以抵偿 CO₂ 流体溶解能力的下降,因而总的效果导致超临界流体中溶质浓度降低。对某种待萃取物存在着一个最佳压力条件下的最适萃取温度。

Narayanan^[11] 及李金华等^[13] 研究发现,当温度由 40 °C 升至 60 °C 时,挥发成分因在 CO₂ 的携带下高温闪蒸挥发而含量明显减少,且高温萃取操作的萃取物含水较多。此外,若提取物为热敏性有效成分,尤应考虑采用较低的温度萃取。Elizabeth 在提取大蒜素的研究中发现,萃取温度为 45 °C 时,萃取物的色谱图反映出许多分解物的小峰,而 25、36 °C 的萃取物的色谱图与溶剂萃取法相似,未出现大量的分解物峰^[14]。

多数研究结果表明^[15-17],超临界 CO₂ 萃取条件一般在 8.0 ~ 12.0 MPa 和 35 ~ 50 °C,这比 Stahl 和 Schuttl 早期提出的范围窄了许多。处在超临界状态的 CO₂ 的密度主要与温度和压力有关,压力大、温度低,则 CO₂ 密度高。在较高的 CO₂ 密度下(如 40 °C 及高于 20.0 MPa 的压力条件下),SC-CO₂ 表现出强的溶解性而选择性降低。这时,不可忽视高密

度 CO₂ 下萃取率的升高往往是在于表层蜡质及其他非所需成分的萃取而致。调整超临界流体的溶解能力和选择性,有利于克服诸如一次性萃取及分离中夹带提取出非挥发性成分的技术困难。在低于 0.6 g/cm³ 的 CO₂ 密度条件下,有可能尽量多地萃取精油成分,而除表面蜡质外的其他非挥发性成分都不会被提出。当 CO₂ 密度过高,如高于 0.85 g/cm³ 时,不但有可能萃取率下降,而且由于对蜡质及甘油三醋酸酯的提取量增多而造成分离上的困难。

3.4 CO₂ 流量 CO₂ 流量可以明显地影响超临界萃取动力学。虽然在较低的 CO₂ 流速下萃取可以达到平衡,但由于黏度一定时传质系数的限制,故萃取率不高;而当 CO₂ 流量增加时,SC-CO₂ 通过料层速度加快,与料液的接触搅拌作用增强,传质系数和接触面积都相应增加,促进了 SC-CO₂ 的溶解能力。但 CO₂ 流量过大时,SC-CO₂ 在釜内的停留时间相对减少,使溶质与溶剂 CO₂ 来不及充分作用,导致 CO₂ 耗量增加。所以在实际处理过程中,必须综合考虑,通过一系列试验选择合适的 CO₂ 流量。

3.5 萃取时间 任何萃取过程都需要足够的停留时间。流量一定时,萃取初始,由于 SC-CO₂ 与溶质未达到良好接触,萃取量较少;随萃取时间延长,传质达良好状态,单位时间的萃取量增大,直至达其最大值;在此之后,由于萃取对象中待分离成分含量减少而使萃取率逐渐下降。例如,在 SC-CO₂ 萃取茶油^[18] 发现,提取初期萃取率随时间增加而增加,在 45 MPa、3 ~ 4 h 时,萃取率达到其极限,再延续时间,则单位时间内萃取量无明显变化。同时应注意,当静态浸渍时间过长时,有限的 CO₂ 随着溶解物质的增加,携带物质的能力降低,在相同时间内,影响萃取产率。而动态萃取时,CO₂ 流动性好,溶解性好,不存在此类问题。因此在确定萃取时间时,应综合考虑设备能耗和萃取率的关系,并不一定要选择极限时间和单一的萃取方式,而应选择能使系统能耗经济的最佳时间和方式。

3.6 夹带剂 夹带剂,又称携带剂(entrainer)或共溶剂等。由于 CO₂ 是非极性物质,所以它对脂溶性物质有极大的溶解度,对极性物质溶解甚微。当欲萃取物为极性物质时,可考虑加入极性的夹带剂。它的少量加入往往能明显改变 SCF 体系的相行为,特别是可以增大某些在 SCF 中溶解度很小的物质的溶解度,同时也可降低 SCF 的操作压力或减少超临界流体的用量。例如 Bulley 向蛋黄粉中添加 3% 的乙醇或甲醇可使蛋黄脂质在 36 MPa、40 °C 时的溶解度增加 1 倍多^[19];在提取花生油和胡椒油时,在 34.5 MPa、60 °C 时添加 10% 的乙醇可使产率比未添加时增加 230%,在 20.7 MPa、60 °C 时添加 10% 的乙醇,则产率增加至 750%。但夹带剂的使用会因萃取物中夹带剂的分离及残渣中夹带剂的回收而增加设备及能耗。故是否选用夹带剂及添加种类、数量等问题都应视具体萃取对象慎重决定。

3.7 分离压力和分离温度 萃取过程之后,就必须使超临界流体的密度降低,以便选择性地使萃取物在分离器中分离出来。实施此分离,一般有 3 种调节方法,恒压升温或恒温

降压,或者降压升温,具体的操作条件必须通过试验确定。

在分离压力不变时,随着分离过程温度的升高,CO₂携带物质的能力降低,很容易将萃取物质分离出来,但分离选择性降低,不易得到较纯的单一物质;温度愈高,挥发性强的物质随 CO₂ 散失的可能性较大,对热敏性成分也不利。为了得到较纯净的萃取物或含挥发性成分较多的产物,以及保护热敏性物质,都需控制比较合适的分离温度。

随着分离压力的降低,SC-CO₂ 的密度下降,从而使已溶解在其中的萃取物在进入分离釜后会因压力的降低而实现分离,但随着分离压力的降低,分离率更易趋向平衡。分离压力不同,萃取物的化学组分也会有一定的差异。对于用单级分离效果不佳的萃取物,应考虑进行两级甚至多级分离。例如大蒜油、茴香油^[20] 的 SC-CO₂ 萃取分离就采用二级分离。在不同的分离条件下,2 种产品的产率取决于第一分离器的压力,但第一分离器的压力调节是有一定范围的,如果分离压力太高,脂肪、脂类及色素不能沉淀在第一分离器,就会导致第二分离器中含有这 3 类物质,从而失去了分级分离的优势。因此,合理调整分离釜的工艺参数是达到不同物质分离

目的的关键所在。

4 超临界流体萃取的工业化现状简介

4.1 国外超临界流体萃取的工业化现状 由于超临界二氧化碳无毒害、残留少、价格低廉又可在常温下操作,因此在 20 世纪 60 年代末到 80 年代初,超临界二氧化碳流体在食品和医药领域也引起了人们的关注。例如,利用超临界流体萃取咖啡中的咖啡因、啤酒花的萃取、动植物油的萃取及对食品中香料的萃取。随着超临界流体萃取技术的进一步研究,在日本、美国、德国等发达国家陆续建立起了一些中小规模的超临界技术生产厂家。在德国和美国 1 万 t 以上的咖啡豆脱咖啡因装置已分别投产。日本已经建立起用于天然产物加工的中等和工业化规模的超临界流体萃取装置。从世界来看,超临界流体萃取技术正在向石油、化工医药等各个领域迈进,并将成为 21 世纪一门新兴的高新技术。世界上生产超临界萃取装置的厂家有数十家,西德 UHND 公司、瑞士 SIT E 公司、日本 Akico 公司、加拿大 NOA C 公司、意大利 FEDEGARI 公司等萃取装置都配有电脑软件,可以完全自动化生产。国外部分公司情况见表 3。

表 3 国外部分公司情况介绍

国家	公司	建厂时间	研究项目或产品	规模
西德	SKV 公司	1987 年	啤酒花香精	5 000 t/年
	U HD E 公司	1985 年	天然生物制剂	500 L
	Max Piank 研究所	1987 年	研究相平衡及生物制剂	300 t/年
加拿大	NORAC 公司	20 世纪 80 年代初	煤的萃取	400 L
	NORAC 萃取与产品开发研究中心	1985 年	21 种天然原料及 52 种高纯度产品	50 L
美国	海牙公司	1979 年	脱咖啡豆中咖啡因	20 000 t/年
	法伊查公司	1988 年	萃取啤酒花香精	6 座 10 t 萃取槽
日本	富士调味品株式会社	1985 年	制造食品调味剂和改良香烟风味	200 L
	Yasuma 公司	1984 年	辣椒色素和香料品	100 L
	制铁化工社	1985 年	生产干松鱼香味产品	2 × 50 L
意大利	FEDEGARI 公司	1990 年	萃取精油	300 L

4.2 国内超临界流体萃取的工业化现状 我国在超临界流体萃取技术方面的研究起步比较晚,在 20 世纪 80 年代初才被引进我国。在医药食品和化工领域有较快的发展,尤其在生物资源活性有效成分的提取研究方面比较广泛,但在设备的研究等方面却相对落后。我国于 1993 年自行研制出第 1 台超临界流体萃取机。与国外的设备相比,自动化程度不高,而且控制精度不够,但是从总体上说,我国在超临界流体萃取技术方面的研究还是取得了很大的成就,中试小试装置已达百余套,已建成 10 L 以上工业规模的装置 10 多套,最大达 500 L。生产产品有沙棘油小麦胚芽油、蛋黄磷脂辣椒红色素等。广州山西、天津等地先后引进国外大型先进设备,进行天然产物加工。近十余年来,科技人员在脂类物质、香料类物质、生物碱、色素和其他组分超临界流体萃取与分离等方面做了大量的工作,超临界流体萃取在我国得到了迅猛的发展,不少成果已实现了工业化生产。与国外生产装置相比,国内生产装置价格较低,但在设备的加工制造水平及装置的自动化控制等方面尚有一定差距。

4.3 超临界流体萃取工业化前景 超临界萃取技术优点之一就是可用多级分离,即选择性分离。一种天然原料可按不同的要求萃取出若干种不同的有效成分,并可按照不同用户的爱好再重新调配出适合用户需要的产品,因此具有极强的市场适应能力,实现了超临界萃取产品的高纯度,其产品成分为“纯天然”,在食品、化妆品、医药、化工等工业中将以此优势取代现有的以传统方法得到的相应产品。在以下领域中实现工业化也是有可能的,如用于陶瓷、复合材料、气溶胶、粉末、纤维、薄膜和涂层的高性能材料,以及用来消除水和土壤中的污染物、生物产物的净化等。因此,超临界流体萃取因其独特的物理化学特性,使其在一些重要领域中得到应用,并具有广泛的应用前景。

5 超临界流体萃取的应用

5.1 超临界流体萃取技术在烟草中的应用

5.1.1 超临界流体萃取技术提取烟草中的烟碱。 烟碱又称尼古丁,是一种对中枢神经系统有兴奋作用的生物碱,对帕金森病发病有一定的保护作用,此外还可作为水果、蔬菜等

的杀虫剂。烟碱的传统提取方法主要有蒸馏法、溶剂萃取法和离子交换法,缺点是能耗大、污染严重、收率低、制造成本高。超临界 CO₂ 流体对烟碱的萃取能力极强,应用超临界 CO₂ 萃取法提取烟草中的烟碱不仅提取效率高,而且可以克服传统提取方法的缺点。

在烟草中,烟碱一部分以自由态的形式存在,另一部分则与烟草中的其他成分结合在一起而存在。因此,若要完全萃取烟草中的烟碱就需要将结合态的烟碱转变为游离态的烟碱,一种常用的处理方法就是用水润湿烟草。蔡卫兵等指出烟草原料水分的调节对烟碱的萃取极为重要,只有当烟草含水量为 25% 以上时才可能有效地将烟碱萃取完全^[21]。Rincon 等用超临界 CO₂ 从烟草下脚料中提取烟碱,并参考超临界 CO₂ 萃取天然产物的模型对超临界 CO₂ 萃取烟碱的过程进行建模^[22]。模型以模拟传热过程为基础,忽略外部传质阻力、沿床层的浓度分布以及流体相中的积聚物。Rincon 等将模型计算结果与实际萃取结果相比较,结果表明,在萃取初期的较短的萃取时间内实际萃取所得的烟碱量高于理论值,此后则略低于理论值,其原因可能是烟碱在烟草中的 2 种存在状态所致。董超宇等对烟草中的烟碱进行超临界 CO₂ 萃取的研究,考察了萃取温度、压力和时间对萃取过程的影响,并通过减压蒸馏对粗产品进行精制,最后得到纯度 98% 以上的烟碱^[23]。廖华卫等以烟草下脚料为原料,以 70% 的乙醇为夹带剂,在 60 °C 和 25 MPa 条件下,得到含量较高的烟碱,且油状杂质较少,后续分离效果好^[24]。廖华卫等还对所获得的烟碱粗品进行酸碱预处理,脱除了其中的大部分树脂等杂质,再通过柱色谱分离纯化得到纯度 98% 以上的烟碱^[25]。

5.1.2 超临界流体萃取技术提取烟草中的茄尼醇。茄尼醇是烟草中的有效成分之一,具有脂质抗氧化作用和消除机体内自由基的功能,是抗溃疡和抗癌药物不可缺少的重要天然原料,也是合成辅酶 Q₁₀、维生素 K₂ 的主要中间体。提取茄尼醇的传统方法是有机溶剂提取法,但该方法存在收率低、生产周期长、有易燃易爆危险及造成环境污染等问题。采用超临界流体萃取技术提取烟草中的茄尼醇不仅收率较高,而且无污染,并可明显缩短操作周期。

李烈等用超临界 CO₂ 从烟叶中萃取茄尼醇,考察了夹带剂、萃取压力、萃取温度、萃取时间和解析压力等因素对产率的影响,得到的适宜萃取参数为萃取压力 25 MPa,萃取温度为 40 °C,夹带剂为 75% 乙醇(体积分数),CO₂ 流量为 15 kg/h,萃取时间为 3 h,解析压力为 6 MPa,解析温度为 40 °C,最后得到的茄尼醇粗品比传统的化学溶剂提取法的产率略高,且色泽淡黄、不黏稠,更加有利于茄尼醇的进一步重结晶或上柱纯化^[26]。张歆等在用超临界流体萃取技术萃取烟草前,首先对烟草进行预处理,即先用水洗法去除水溶性杂质,并通过皂化以最大限度地将化合态的茄尼醇转化为游离态的茄尼醇,然后以体积分数 90% 的乙醇作为夹带剂,在萃取压力 35 MPa、萃取温度 50 °C、萃取时间 3 h 和解析温度 40 °C 的条件下进行超临界 CO₂ 萃取烟草中茄尼醇的试验,结果表明,对烟草进行预处理可显著提高茄尼醇的提取效果,提取

率高达 98.53%,产品纯度可达 40.14%^[27]。位华等采用超临界 CO₂ 萃取技术结合柱色谱法对烟草中茄尼醇的提取、分离和纯化进行研究,超临界 CO₂ 萃取茄尼醇的试验适宜条件为萃取压力 20 MPa,萃取温度 55 °C,萃取时间 115 h,夹带剂为 95% 乙醇(体积分数),由此得到纯度为 30% 的茄尼醇粗品,再用硅胶柱色谱法结合重结晶进行分离纯化,最后得到了纯度 98% 以上的茄尼醇^[28]。

5.1.3 超临界流体萃取技术萃取烟草精油及香料。香味是烟草制品的重要质量指标,由于超临界流体萃取技术具有传统提取方法无法比拟的高纯度、纯天然、无溶剂残留和无污染等特点,现今已被广泛地应用于提取烟草中的精油和香料。

用 SFE 可以从烟草上获得与天然原材料相近的香精,将它添加到卷烟中可以增补香气,而且有诱发烟草本香的功效,从烟末中提取精油,可以充分利用下脚料。田景洲等用临界和亚临界 CO₂ 进行了从云南中一、河南中一、浙江香料烟及白肋烟叶中提取精油的试验,结果表明,用超临界和亚临界 CO₂ 可以较好地从中提取精油,从云南中一烟叶萃取的烟草精油提供给延吉卷烟厂生产卷烟,效果甚佳^[29]。高勇等将烟草去除灰尘粉碎干燥后,先用 SC-CO₂ 将能溶解的全部组分萃取出来,然后进行二级萃取,此时通过选用合适的超临界介质、操作条件及吸附剂,脱除其中大部分树脂、蜡和烟碱等成分,最后将由此获得的粗油再通过分离柱分离后得到净油^[30]。这种净油用于卷烟中可以增进卷烟的本香,使香气丰满,改善烟香透发性,并能去除卷烟中的杂气,提高卷烟档次。张明福等初步探索了超临界 CO₂ 萃取烟草成分的技术参数,并采用气相色谱仪和气质联用仪对萃取得到的产品进行分析,发现其中主要是非极性和弱极性化合物,且包含了许多重要的、与卷烟的吸味有密切关系的致香成分^[31]。李雪梅等利用超临界 CO₂ 从香料烟浸膏中提取烟草净油,确定了最佳的萃取工艺条件为萃取温度 40~45 °C,萃取压力为 25~30 MPa,CO₂ 流量 2~4 L/min,萃取时间 3~5 h,在萃取的同时添加 4%~8% (体积比)的某种混和溶剂作为夹带剂,可得到相当于原料粗膏量 8%~10% 的香料烟净油,试验结果还表明夹带剂是萃取烟草净油的一个至关重要的因素^[32]。朱仁发等指出,为了针对性地萃取所需的精油,可加入乙酸乙酯等夹带剂来降低 CO₂ 的溶解性,提高其选择性,进而提高精油的萃取率^[33]。

5.1.4 超临界流体萃取技术与分析方法联用于烟草成分分析。超临界 CO₂ 萃取技术还常被用来作为样品分析的前处理手段,与传统的蒸馏萃取法相比,该技术具有简单快速、萃取自动化程度高、溶剂消耗少、无污染等特点。Prokopczyk 等以甲醇为夹带剂,采用超临界 CO₂ 提取和气相色谱法联用,测定烟草中特有的 N-亚硝基胺(TSNA)类化合物,此类物质已被确认与肺部、口腔、食道、胰脏、肝脏等部位肿瘤的产生有关^[34]。该法检测的重复性高达 83%~98%,检测限低于 2 ng/g。Song Siqing 等用超临界 CO₂ 萃取烟草中的 N-亚硝基胺类化合物,然后用乙酸乙酯洗提萃取物,再用

NaOH 碱洗乙酸乙酯洗提液,最后进行固相萃取得到纯化的 N-亚硝基胺,然后通过气相色谱/质谱联用仪对 N-亚硝基胺进行分离和定量^[35]。分析结果表明,该法可用于测定不同品牌香烟中的 N-亚硝基胺,且检测的重复性都很高。徐子刚等通过超临界 CO₂ 萃取出的烟丝中挥发性成分的气相色谱-质谱图考察了萃取条件对萃取成分和萃取率的影响,结果表明,与传统的同时蒸馏萃取法相比,超临界 CO₂ 萃取不仅能萃取出烟草中的香精如新植二烯、茄酮等物质,还能萃取出同时蒸馏萃取法难以提取的松油醇和西柏三烯醇类等热不稳定萜烯醇类化合物^[36]。

5.1.5 超临界流体萃取技术萃取烟草中的农药残留。烟草种植过程中所使用的杀虫剂类农药对人类的早期发育、生殖和其他的生理过程有较大的负面影响,当烟草被制成香烟经人类点燃时,残留在烟草中的杀虫剂成分仍然有 10% 能够保留在香烟的烟雾中。香烟中所发现的杀虫剂类农药主要有氟节胺、除草通以及氟乐灵等。传统的溶剂法去除杀虫剂需要耗费大量的液体溶剂,不仅耗时,而且难以定量萃取目标产物,而用超临界流体萃取技术取代常规的液体溶剂萃取法可获得良好的效果。

以氟节胺(又称抑芽敏)为例,氟节胺是低毒植物生长调节剂,主要作用是抑制腋芽发生,可使烟叶自然成熟度一致,增加烟叶产量,提高烟叶品质。Ciba-Geigy 公司推荐在烟叶中氟节胺的最大残留允许量为 20 mg/kg。Lancas 等分别采用常规溶剂提取法、加入夹带剂的超临界 CO₂ 静态提取法、不加夹带剂的超临界 CO₂ 动态提取法以及加入夹带剂后的超临界 CO₂ 动态提取法 4 种方法提取烟草中的氟节胺,结果表明,以正己烷为夹带剂的超临界 CO₂ 动态提取法提取烟草中的氟节胺效果最好,萃取率几乎是前 2 种方法的 2 倍,而不加夹带剂的超临界 CO₂ 萃取氟节胺的效果较差^[37]。

5.2 超临界流体萃取技术在食品工业中的应用超临界流体萃取技术在食品工业中的应用发展迅速,并已取得了稳固地位。目前在啤酒花有效成分萃取、天然香料植物或果蔬中提取天然香精和色素及风味物质、动植物中提取动植物油脂,以及咖啡豆或茶叶中脱除咖啡因、烟草脱尼古丁、奶脂脱胆固醇及食品脱臭等方面的研究和应用都取得了长足的发展^[38]。其中一些技术早已实现工业化应用,例如,西德从 1978 年开始便相继建成了 2 × 10⁶ t/年咖啡豆脱咖啡因和年处理 2 × 10⁴ t 啤酒花的工业化装置。日本富士香料公司也于 1989 年建成了 1 × 300 L 的天然香料生产装置等。现在国外市场上已出现了由该技术制取的具有高附加值的天然香料、色素和风味物质等高质量的食品添加剂系列。此外,用超临界 CO₂ 进行食品杀菌也有研究,日本开发的非加热杀菌酵母失活技术已成功用于酱油酵母的杀菌处理,它的杀菌效率比一般杀菌技术高^[39]。瑞典 Chalmers 技术大学研究成功了一种植物油快速氢化装置,其氢化速度比一般的热压器提高 1 000 倍以上,而且该装置的造价比热压器低 25%。

除应用 SFE 技术进行食品有效成分的提取与食品中有害物质的去除之外,近年来已有人提出了取代现在较高温度

挤压加工工艺的超临界流体挤压加工新工艺^[40],该工艺可将风味物质较好地带入食品中,而且产品成形较好。这将为 SFE 技术在食品工业中的应用提供更加广阔的前景。

我国应用 SFE 于食品工业已逐步由实验室研究走向产业化,研究工作主要集中在提取动植物油脂、色素、香料及食品脱臭等方面^[41-42]。高德永等通过自行设计的 SFE 扩大装置实现了用超临界 CO₂ 同时萃取可可豆壳(或皮)中可可脂及可可色素的工艺,试验表明,产品质量好,萃取率较高^[43]。周海滨等还对超临界 CO₂ 脱除啤酒中乙醇,制备无醇啤酒的工艺进行了探索,确定了最佳工艺条件,保证了啤酒风味^[44]。目前在国外,米胚芽制品已得到较多的开发,尤其是日本米胚芽制品已达 30 余种,而国内米胚芽制品尚属空白,有鉴于此,周海滨等又对米胚芽油的 SFE 进行了研究,所得产品中维生素 E 及不饱和脂肪酸含量高,特别是亚油酸含量丰富,萃取后的米胚芽仍可利用,他们已将该工艺放大到 2 × 24 L 萃取柱上进行了中试试验,证明工艺可行^[45]。在将 SFE 用于食品工业的工业化道路上,我国也取得一定进展。吴卫泽等用已取得的超临界 CO₂ 萃取沙棘籽中沙棘油的专利技术于 1993 年建成了 2 × 250 L 的工业装置,填补了我国 SFE 技术工业化的空白^[46]。此后,武练增等又取得了用超临界 CO₂ 以蛋黄粉为原料制取高纯度卵黄磷脂的专利,并建成了年产 25 t 卵黄磷脂工业装置。1996 年,清华大学又建成了啤酒花浸膏 2 × 10 L 的 SFE 中试装置,这一成果将使我国的酒花利用率从 25% 提高到 90% 左右,与溶剂萃取法相比,萃取选择性更好,芳香成分不氧化。这些工作为我国 SFE 技术进一步走向产业化奠定了基础。

5.3 超临界流体萃取技术在医药工业中的应用在医药工业中,由于 SFE 技术具有优于传统分离技术的特点而受到广泛关注^[47]。从动、植物中提取有效药物成分仍是目前 SFE 在医药工业中应用较多的一个方面。有文献报道,用 SFE 提取药用植物中的有效成分已有从黄芩根、西番莲叶、月见草种子中萃取贝加因、类黄酮和月见草油^[48]等几十种之多。从各种动物中提取药物成分也得到了较多的研究,其中从鱼油中提取具有较高药用价值和营养价值的 EPA 和 DHA 是近年研究的热点,日本已成功地从多种鱼油中获得了这类高纯度生化药品。近年来,超临界流体技术在医药工业上的应用已不仅仅局限于萃取方面,随着研究的不断深入,利用超临界流体技术进行药物的干燥、造粒和制做缓释药丸已成为人们关注的一个新的热点^[49]。

鉴于新型药物的开发十分艰难,如何充分利用我国丰富的动植物资源生产创新药物一直受到人们的高度重视,国内学者在这方面做了不少工作。目前已对多种中草药有效成分的提取工艺及质量进行了研究。陈虹等就木香挥发油的超临界 CO₂ 萃取工艺及提取条件对萃取产物中关键成分去氢木香内酯含量的影响进行了研究,从所得挥发油中成功分离出高纯度的去氢木香内酯^[50]。各种生化药品的提取和提纯也是 SFE 应用的一个主要方面,陈钧等研究了从鱼油中提取 EPA 及 DHA 的规律^[51]。最近,宋启煌等为开辟 EPA

和 DHA 新的原料路线,探索了用超临界 CO_2 从南海翡翠贻贝中提取 EPA 及 DHA,并取得了较高的 EPA 和 DHA 乙酯总含量,这也为今后大力开发和综合利用海产贻贝资源提供了新的途径^[52]。在药物分析方面,我国也开展了大量工作,李玲等探讨了 SFE 在中草药质量控制中的应用,论述了 5 个变量对萃取的影响,并与溶剂萃取法进行了比较^[53]。王海波等对 SFE 蛇床子挥发性成分进行了研究^[54]。超临界流体技术在药物的造粒等方面的研究我国也已起步,蔡建国等研究了以二甲亚砜(DMSO)为溶剂,调节温度、压力和溶剂加入量等参数,控制 DMSO 的稀释膨胀度,在较短的时间内获得了纯度大于 90%、长度小于 $1\ \mu\text{m}$ 、直径小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的胆红素颗粒^[54]。

5.4 超临界流体萃取技术在化学工业中的应用 SFE 技术从 20 世纪 50 年代初在化学工业中崭露头角以来,已涉及石油化工、煤化工、精细化工等领域。石油化工的 SFE 应用是化工生产中开发最早的行业,除主要用于渣油脱沥青外,在废油回收利用及三次采油等方面也得到了一定的开发。我国化学工业中 SFE 的应用研究也主要是在煤炭、石油、天然产物萃取及化学反应等方面。对不同产地煤在 SFE、脱硫等工艺条件、动力学分析及萃取产物成分上开展了一些研究^[56-57]。胡浩权等用甲醇、四氢呋喃等溶胀预处理煤,再用甲苯进行 SFE,研究表明,用四氢呋喃溶胀处理后,可明显地改善萃取过程转化率及轻组分油的收率,同时也可降低气体产生率,增大溶煤比和萃取压力有助于改善溶胀煤的 SFE 效果^[58]。我国原油多为重质油,为满足市场对轻油的需要,中国石油大学已进行了这方面的研究并取得一定成果。最近他们又开发了一套以轻烃为溶剂的 SFE 分馏方法和装置,并将其应用于石油重质油的分离和研究,成功地把石油重质油分离为窄馏分,这一方法可作为建立石油渣油评价方法的基础^[59]。各种天然香料、色素的 SFE 也是我国科技人员研究的一个主要方面,何春茂等最近运用超临界 CO_2 对桂花和茉莉花进行了提取,通过试验摸索了萃取最佳工艺条件,避免了芳香物质损失,表明了 SFE 法在天然产物提取方面所具有的优势^[60]。超临界流体技术应用于化学反应中所表现出的种种优良特性为化学反应研究带来了新的视角^[61]。在反应热力学、动力学基础理论、催化剂活性改善及应用等方面都开展了广泛的研究,尤其是近年来超临界水氧化法分解有机物已成为人们的一个研究热点。

5.5 超临界流体萃取技术在环境保护中的应用 将 SFE 技术用于环境保护特别是在三废处理及环境监测上有着很大的潜力,已受到各国学者的高度重视。针对污染物质处理的过程不同,有直接采用 SFE 萃取污染物的一步法和先用活性炭或树脂吸附剂吸附污染物再用超临界流体再生吸附剂的二步法以及通过超临界化学反应将污染物分解成小分子无毒组分的反应分离法。一步法萃取的物质已有高级脂肪醇、芳香族化合物、酯、醚、醛及有机氯化物甚至重金属物质等,处理的物料不仅有气体、液体,也有固体物料。游静等用优选的固相吸附和超临界 CO_2 以甲醇为改性剂对实验室内空

气中气相有机污染物进行富集,并用离线 GC/MS 进行了分析,其结果优于传统的热脱附法^[62]。林伟生等采用类似的方法,用自制的 SFE 仪研究了在超临界 CO_2 中加入甲酸改性剂从活性炭等 4 种吸附剂上脱附 1,3-二溴丙烷等 5 种卤代烃,取得了较高的萃取效率^[63]。在反应分离方面,我国近年也相继开展了一些研究^[64],王涛等对超临界水氧化法处理废水中的对苯二酚、有机氮进行了初步研究,就压力、温度和反应时间等因素的影响进行了讨论,研究结果表明,在适宜的条件下上述有机物的去除率可达较高程度^[65-66]。最近,陈克宇等研究了在超临界水中聚苯乙烯泡沫的降解反应,就温度、时间和添加剂等因素的影响进行了讨论,结果表明,超临界水能将聚苯乙烯泡沫降解为油状产物,为消除这类物质的污染提供了一种经济快速的方法^[67]。

5.6 超临界流体萃取技术在天然色素中的应用 食用色素是食品添加剂的重要组成部分,不仅广泛用于食品工业以改善食品色泽,而且还广泛用于医药和化妆品。随着国际社会对用于食品加工、医药和化妆品的合成色素的限制和禁用,溶剂法生产的色素有异味和溶剂残留无法满足国际社会对高品质色素的要求,严重影响了天然色素的推广和应用。超临界萃取技术克服了以上缺点。因此,用超临界提取天然色素成了我国天然色素今后发展的一个重要课题。

目前,超临界 CO_2 萃取天然色素研究比较成熟的有咖啡因、胡萝卜素、辣椒红素、玉米黄色素、胭脂树橙、枸杞、番茄红等。采用正己烷等有机溶剂提取胡萝卜素,不仅要消耗大量的溶剂,而且产品必须除去所有溶剂,避免溶剂残留引起的毒性。超临界 CO_2 萃取可以替代传统的溶剂法,有效地提取胡萝卜素。于恩平等利用超临界 CO_2 萃取海藻中的胡萝卜素,用丙酮作夹带剂,可提高萃取率。武练增等从红尖辣椒中萃取辣椒红素(含溶剂 10 000 mg/kg 以上)进行纯化,其最佳萃取条件为 18 MPa, 25 $^{\circ}\text{C}$, 流量 2.0 L/min, 残留溶剂可达 20 mg/kg 以下。

5.7 超临界流体萃取金属离子在环境分析上的应用 从水溶液样品中浓缩分离金属离子,进行螯合和溶剂萃取是分析化学常用的一种技术。但溶剂萃取通常耗时较长,有机试剂通常具有毒性,易产生环境污染问题。超临界流体萃取(SFE)是一种萃取环境样品中的金属离子的新方法,常用的超临界流体是 CO_2 , CO_2 具有适当的临界常数、惰性、价廉并且易获得纯产品。 CO_2 的高扩散性和低黏度性可将金属离子从固体基质中直接萃取出来。超临界流体 CO_2 (SC- CO_2) 萃取的最大优点是减少有机溶剂废料的产生,并得到了广泛的应用。

由于需要电荷中和以及溶质溶剂间的微弱作用,直接在 SC- CO_2 中萃取金属离子的效果很差。但当金属离子与有机螯合剂形成络合物时,它在 SC- CO_2 中的溶解度便相应增大了。SFE 技术被广泛应用于处理被金属污染的废料和矿物。1991 年 Wai 等首次报告了金属-二乙基二硫代氨基甲酸(M-diethyldithiocarbamate, M-DDC)在 SC- CO_2 中的溶解度。氟元素在配位基上的取代能大大地增加螯合剂在 SC- CO_2 中的溶解度。接着不同的螯合剂包括二硫代氨基甲酸盐

(DDC)、B-二酮类(B-diketones)、有机磷试剂、大分子环状化合物和氟化表面活性剂等被应用于各种金属的SFE萃取中。研究人员应用SFE方法从固体和液体基质中,萃取有机金属络合物、重金属、钨系和钨系元素。

5.8 超临界流体萃取技术在分析化学中的应用及其发展趋势 SFE在分析化学中的应用主要采取同其他分析仪器的联用方式,即离线联用(offline)和在线联用(online)。SFE的离线联用是指用有机溶剂或固相吸附剂来收集SFE的萃取物,SFE的在线联用是指SFE萃取仪出口直接与下级检测仪连接。SFE的在线联用避免了易挥发分析物的损失,并且减少了有机溶剂的使用,消除了样品收集及转移过程中的误差,实现了样品的前处理及分析的优化组合,因而始终受到分析化学工作者普遍关注。

目前,有关SFE的在线联用的研究已相当广泛和深入,常用的联用技术有超临界流体萃取/薄层色谱(SFE/TLC)、超临界流体萃取/高效液相色谱(SFE/HPLC)、超临界流体萃取/气象色谱(SFE/GC)、超临界流体萃取/超临界流体色谱(SFE/SFC)、超临界流体萃取/凝胶渗透色谱(SFE/GPC)、超临界流体萃取/四级矩质谱(SFE/MS)、超临界流体萃取/傅立叶红外光谱(SFE/FTIR)、超临界流体萃取/流动注射分析(SFE/FIA)、超临界流体萃取/酶联免疫分析(SFE/ELISA)和超临界流体萃取/电感耦合等发射光谱(SFE/ICPOACS)。人们在致力于发展SFE在线联用新技术的同时,更侧重于提高SFE在线联用的检测限。

6 结语

综上所述,超临界流体萃取技术已经在烟草工业、食品工业、医药工业、化学工业、环境科学、天然色素的提取和分析化学中得到了广泛的应用。并通过今后进一步研究超临界流体萃取影响因素、超临界流体的性质等,结合其绿色环保、高效提取等优点,超临界流体萃取技术的应用前景将十分广阔。

参考文献

- [1] WERNER H,HAUTHA L. Advances with supercritical fluids[J]. *Chemosphere*,2001,43:123-135.
- [2] MARR R,GAMSE T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments a review[J]. *Chemical Engineering and Processing*,2000,39:19-28.
- [3] 丁一刚,霍旭明. 超临界流体的技术与应用[J]. *医药工程设计*,2002,23(4):3-6.
- [4] 郝常明,黄雪菊. 浅谈超临界流体萃取技术及其应用[J]. *医药工程设计*,2003,24(6):1-4.
- [5] 廖劲松,郭勇. 超临界流体萃取的应用技术研究[J]. *食品科技*,2002(12):12-15.
- [6] JANICOT J L,CAUDE M,ROSSET R. Separation of opium alkaloids by carbon dioxide sub- and supercritical fluid chromatography with packed columns. Application to the quantitative analysis of poppy strawnextracts[J]. *J Chromatogr*,1988,437(2):351-364.
- [7] HEDRICK J L,MULCAHEY L J,TAYLOR L T. Supercritical fluid extraction[J]. *Mikrochimica Acta*,1992,108:115-132.
- [8] 宁正祥,秦燕,林炜,等. 高压脉冲-超临界萃取法提取荔枝种仁精油[J]. *食品科学*,1998,19(1):9-11.
- [9] 马海乐,陈钧,吴守一,等. 超临界CO₂萃取小麦胚芽油的试验研究[J]. *农业工程学报*,1996,12(1):182-186.
- [10] CARBONELL E S. Extraction of flavors with supercritical carbon dioxide[J]. *General Foods World*,1991,21(11):935-937.
- [11] NARAYANAN G. Supercritical carbon dioxide extraction of cardamom

- [J]. *Agric Food Chem*,1991,39(11):1976-1978.
- [12] 张田宏,刘丽新,沈锋,等. 超临界二氧化碳萃取技术提取胡椒风味成分的研究[J]. *食品科学*,1997,18(11):21-24.
- [13] 李金华,万固存,刘毅,等. 珊瑚姜挥发组分的超临界CO₂萃取工艺[J]. *中草药*,1997,28(2):78-81.
- [14] ELIZABETH M. Off Line supercritical fluid extraction of thiosulf inates from garlic and onion[J]. *Agric Food Chem*,1994,42(6):1335-1341.
- [15] ERNESLO R,FELICE S. Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile essential oil and its analysis by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Agric Food Chem*,1994,42(2):154-158.
- [16] REVERCHON E,DELLA PORT G. Supercritical CO₂ extraction of lavender essential oil and waxes[J]. *Agrio Food Chem*,1995,43(6):1654-1658.
- [17] 李飘英,邹德正,刘雄民,等. 用超临界技术提取八角茴香油的研究[J]. *天然产物研究与开发*,1992,4(1):30-35.
- [18] 钟海雁,王承南,谢碧霞,等. 超临界CO₂萃取茶油的初步研究[J]. *食品与机械*,1999,6(1):13-14.
- [19] BULLEY V R,FATTORI M. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds[J]. *Am Oil Chem Soc*,1984,61(8):1362-1365.
- [20] 高彦祥. 茴香油超临界二氧化碳提取的初步研究[J]. *食品工业科技*,1996,6(1):16-19.
- [21] 蔡卫兵,朱仁发. 烟碱分离技术研究进展[J]. *安徽化工*,2005(2):5-7.
- [22] RINCON J,LUCAS A DE,GARCIA M. Preliminary study on the supercritical carbon dioxide extraction of nicotine from tobacco wastes[J]. *Sep Sci Technol*,1998,33(3):411-423.
- [23] 董超宇,赵辉,张镭,等. 超临界CO₂从烟草中提取天然烟碱[J]. *化学工程师*,1998(5):51-52.
- [24] 廖华卫,吕华冲,李晓娟,等. 超临界流体萃取烟草中天然烟碱[J]. *广东药学院学报*,2002,18(2):89-90.
- [25] 廖华卫,吕华冲,李晓莹,等. 烟草中尼古丁的分离和鉴定[J]. *广东药学院学报*,2002,18(3):176-177.
- [26] 李烈,马振元,从晓东,等. 超临界CO₂从烟叶中萃取茄尼醇的工艺研究[J]. *中国药科大学学报*,2002,33(4):351-353.
- [27] 张敏,倪晋仁,黄文,等. 超临界CO₂萃取烟草中茄尼醇[J]. *精细化工*,2006,23(5):480-482.
- [28] 位华,宓鹤鸣,柳正良,等. 超临界流体萃取结合柱色谱法从废次烟叶中分离纯化茄尼醇的研究[J]. *中草药*,2005,36(5):690-692.
- [29] 田景州,金革,马亚萍,等. 用CO₂溶剂从烟草(烟末)中萃取烟精的研究[J]. *中国烟草学报*,1995,2(4):75-79.
- [30] 高勇,朱友民,吴庆之,等. 烟草净油的超临界流体技术提取[J]. *烟草科技*,1995(5):28-30.
- [31] 张明福,张建平. 烟草二氧化碳超临界萃取物的初步研究[J]. *烟草科技*,2001(8):24-27.
- [32] 李雪梅,杨叶昆,徐若飞,等. 利用超临界流体萃取技术制备烟草净油的研究[J]. *中国烟草学报*,2004,10(3):1-6.
- [33] 朱仁发,杨俊,张悠金,等. 夹带剂在烟草超临界萃取中的应用[J]. *烟草科技*,1999(3):35-36.
- [34] PROKOPCAZYK B,HOFFMANN D,COX J. Supercritical fluid extraction in the determination of tobacco-specific N-nitrosamines in smokeless tobacco[J]. *Chem Res Toxicol*,1992,5(3):336-340.
- [35] SONG S Q,Ashley David LI. Supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of tobacco-specific N-nitrosamines in cigarettes[J]. *Anal Chem*,1999,71(7):1301-1308.
- [36] 徐子刚,郑琳. 超临界CO₂萃取-气相色谱-质谱分析烟丝化学成分[J]. *浙江大学学报*,2006,33(2):192-199.
- [37] LANCAS F M,RISSATO S R,GALHIANE M. Supercritical fluid extraction of flumetralin in tobacco[J]. *Chromatographia*,1996,42(7/8):416-420.
- [38] 石秉荣,洪桂秋,等. 超临界流体萃取技术在食品工业中的应用[J]. *食品研究与开发*,1996,17(1):14-17.
- [39] 下田满哉,箴岛丰. 日本食品科学工学会志[J]. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology*,1998,45(5):334-339.
- [40] 张学武,刘昕,吉德祥,等. 超临界流体挤压加工技术[J]. *食品工业科技*,1995(5):18-21.
- [41] 陈洁,陈庶来. 超临界CO₂萃取米糠油的试验研究[J]. *江苏理工大学学报*,1996,16(6):11-15.
- [42] 高勇,吴庆之. 烟草净油的超临界流体技术提取[J]. *烟草科技*,1995(5):28-30.
- [43] 高德永,林春绵. 超临界CO₂萃取可可脂与可可色素的实验研究[J]. *食品与发酵工业*,1995(3):16-20.

- [44] 周海滨,郑奋勇. 超临界 CO₂ 萃取制备无醇啤酒的研究[J]. 食品与机械,1997(2):19-20.
- [45] 周海滨,李琳,宁新生,等. 超临界萃取米胚芽油的实验研究[J]. 食品与发酵工业,1998,24(5):43-46.
- [46] 吴卫泽,侯玉翠,武练增. 超临界流体与日用化学工业[J]. 日用化学工业,1998(2):29-34.
- [47] 汪朝晖,徐南平,时钧. 超临界流体技术在医药工业中的应用(I)药用成分提取及药品分析药物的提纯、干燥与造粒[J]. 化工进展,1996(2):32-35,60.
- [48] 崔刚,李春光,郑云花. 月见草的超临界流体萃取及质量研究[J]. 中草药,1996,27(1):14-17.
- [49] 汪朝晖,徐南平,时钧. 超临界流体技术在医药工业中的应用(II)生化药物的提纯、干燥与造粒[J]. 化工进展,1996(4):52-57.
- [50] 陈虹,邓修. 木香挥发油的超临界 CO₂ 萃取及质量研究[J]. 中草药,1997,28(6):337-339.
- [51] 陈钧,铃木启正,陈阮雅文,等. 超临界 CO₂ 提纯鱼油中二十碳五烯酸组分的试验研究[J]. 农业工程学报,1996,12(2):152-157.
- [52] 宋启煌,姚东,张穗,等. 超临界 CO₂ 从南海翡翠贻贝中萃取 EPA 和 DHA 的研究[J]. 精细化工,1998,15(4):51-54.
- [53] 李玲,陈志强,李修禄. 超临界流体萃取法在中药材质量控制中的应用[J]. 药学学报,1995,30(2):133-137.
- [54] 王海波,葛发欢,李菁,等. 超临界 CO₂ 萃取蛇床子挥发性成分的研究[J]. 中药材,1996(2):84-86.
- [55] 蔡建国,杨中文,周展云. 以超临界 CO₂ 为稀释剂的胆红素重结晶提纯[J]. 华东理工大学学报,1994,20(3):317-320.
- [56] 赵宗彬,陈受斯,薛文华,等. 云南褐煤 CO/H₂O 超临界萃取产物结构分析[J]. 燃料化学学报,1996,24(1):74-80.
- [57] 李文,郭树才. 煤的超临界醇萃取脱硫 II. 碱处理及溶剂组成的影响[J]. 燃料化学学报,1995,23(1):88-93.
- [58] 胡浩权,钱晖,郭树才. 溶胀预处理改善煤超临界萃取研究[J]. 燃料化学学报,1997,25(3):223-226.
- [59] 王仁安,胡云翔,许志明,等. 超临界流体萃取分馏法分离石油重质油[J]. 石油学报(石油加工),1997,12(1):53-58.
- [60] 何春茂,梁忠云,刘雄民,等. 超临界 CO₂ 萃取桂花和茉莉花浸膏的研究[J]. 精细化工,1998,15(2):22-25.
- [61] 刘艳,刘大壮,曹涛. 超临界化学反应的研究进展[J]. 化学通报,1997(6):1-5.
- [62] 游静,尤进茂,王国俊,等. 离线超临界流体萃取和气相色谱/质谱联用对实验室内空气中气相有机污染物的测试[J]. 分析化学,1998,26(7):886-890.
- [63] 林伟生,王国俊,俞惟乐. 超临界二氧化碳脱附固体吸附剂上卤代烃污染物研究[J]. 分析化学,1996,24(4):401-406.
- [64] 林春绵,金耀门,潘志彦. 超临界水中苯酚的氧化分解[J]. 高校化学工程学报,1998,12(1):86-89.
- [65] 王涛,何胜悦,刘崇义,等. 超临界水氧化法处理对苯二酚废水的初步研究[J]. 化工学报,1996,47(3):381-384.
- [66] 王涛,杨明,向波涛,等. 超临界水氧化法去除废水有机氮的工艺和动力学研究[J]. 化工学报,1997,48(5):639-644.
- [67] 陈克宇,汪贺娟,陶巍. 在超临界水中聚苯乙烯泡沫的降解[J]. 四川化工与腐蚀控制,1998,1(2):2-5.

(上接第 4672 页)

表 5 壳聚糖胶囊对大鼠体重及脏器重量的影响

g

性别	组别	大鼠数量//只	试验末禁食后体重	肝	肾	脾	睾丸
雄	对照组	10	220.7 ± 21.6	8.18 ± 1.36	2.03 ± 0.37	0.89 ± 0.28	2.67 ± 0.38
	低剂量	10	225.6 ± 22.6	8.65 ± 1.27	1.99 ± 0.33	0.95 ± 0.14	2.86 ± 0.43
	中剂量	10	221.9 ± 26.5	8.08 ± 1.71	1.89 ± 0.26	0.88 ± 0.28	2.76 ± 0.56
	高剂量	10	227.9 ± 15.5	8.16 ± 0.72	1.99 ± 0.26	0.92 ± 0.21	2.87 ± 0.48
雌	对照组	10	182.9 ± 19.4	6.66 ± 1.24	1.57 ± 0.20	0.65 ± 0.14	-
	低剂量	10	178.4 ± 16.1	6.63 ± 0.99	1.57 ± 0.17	0.72 ± 0.20	-
	中剂量	10	183.3 ± 22.3	7.11 ± 1.24	1.57 ± 0.22	0.68 ± 0.15	-
	高剂量	10	180.4 ± 18.3	6.60 ± 0.99	1.64 ± 0.15	0.66 ± 0.19	-

注:表中数据为平均值 ± 标准误。

表 6 壳聚糖胶囊对大鼠脏器/体重比值的影响

%

性别	组别	大鼠数量//只	肝/体	脾/体	肾/体	睾丸/体
雄	对照组	10	3.78 ± 0.39	0.81 ± 0.13	0.39 ± 0.13	1.19 ± 0.16
	低剂量	10	3.91 ± 0.28	0.88 ± 0.07	0.42 ± 0.08	1.27 ± 0.19
	中剂量	10	3.62 ± 0.40	0.85 ± 0.08	0.39 ± 0.09	1.23 ± 0.13
	高剂量	10	3.59 ± 0.40	0.87 ± 0.10	0.40 ± 0.08	1.26 ± 0.21
雌	对照组	10	3.64 ± 0.57	0.86 ± 0.11	0.36 ± 0.08	-
	低剂量	10	3.71 ± 0.36	0.88 ± 0.05	0.40 ± 0.08	-
	中剂量	10	3.79 ± 0.28	0.88 ± 0.07	0.39 ± 0.06	-
	高剂量	10	3.65 ± 0.37	0.91 ± 0.06	0.37 ± 0.12	-

注:表中数据为平均值 ± 标准误。

谢无明显影响;大鼠的血常规、血生化指标、脏器重量及脏器/体重比值与对照组比较,无显著性差异($P > 0.05$),脏器组织未出现明显异常病理学改变。可见在该试验条件下,受试物 30 d 喂养对大鼠未产生明显毒副作用。

参考文献

- [1] 郭开宇,赵谋明. 甲壳素/壳聚糖的研究进展及其在食品工业中的应用[J]. 食品与发酵工业,2000,26(1):59-64.
- [2] 马宁,汪琴,孙胜玲,等. 甲壳素和壳聚糖化学改性研究进展[J]. 化学进展,2004,16(4):643-653.
- [3] 李树品,康战燕,苏学艳. 壳聚糖与人体生理机能调节[J]. 山东科学,1998,11(1):57-62.
- [4] 刘丽红. 壳聚糖及其衍生物在医药中的应用[J]. 福建化工,2001(1):13-14.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 保健食品检验与评价技术规范[S]. 北京:中华人民共和国卫生部,2003:961-1001.
- [6] 王莹,徐艺玫,杜勇,等. 月见草油软胶囊大鼠 30 天喂养试验观察[J]. 疾病预防控制通报,2013(4):89-91.