DOI:10.19789/j.1004-9398.2016.06.011

超临界流体萃取分离技术及其应用

张红英[1,2] 姚元虎[1] 颜雪明[1*]
(1. 南华大学化工学院,湖南 衡阳 421001; 2. 湖南财工职院,湖南 衡阳 421002)

摘 要

超临界流体具有独特的物理性质,是一种环境友好的绿色溶剂;超临界萃取技术是一种新型、清洁、高效的绿色分离方法、绿色工艺.文章从超临界流体的基本特性、临界流体萃取技术的基本原理与特点、超临界流体的主要类型、超临界流体该技术在中医药、天然产物中的应用等方面进行了概述了,并对超临界萃取技术的应用前景进行了展望.

关键词: 超临界萃取,现代中药,提取,有效成分.
中图分类号: TQ461

超临界流体具有优良物理特性和热力学性质,利用超临界流体来溶解和分离物质的技术称之为超临界流体萃取(supercrtical fluid extraction,简写为SFE).对超临界流体萃取的研究比较早,超临界二氧化碳流体脱除咖啡豆中的咖啡因工艺是第一个实现工业化的项目,迄今,超临界流体萃取技术在工业化生产上得到了较为广泛的实际应用,也越来越受到工业界的广泛关注,被视为是一种环境友好、高效、节能的新型绿色分离技术[1].超临界流体萃取技术综合了"蒸馏"和"液-液萃取"两个化工单元操作的优点,是一种非常独特的分离工艺,在医药工业、化学工业、石油工业、食品工业、日用品工业等领域中都得到了不同程度的应用.

1 超临界流体萃取技术

1.1 超临界流体的基本特性

当物质的温度和压力低于其临界点,该物质就处于气液两相共存状态;当其温度和压力接近其临界点,气液两相的界面就变得模糊;当温度和压力超过其临界点,气液两相界面完全消失,就处于超临界状态,称之为超临界流体.超临界流体的物理性质介于气体和液体之间.具体来说,超临界流体具有以下特性:

(1) 超临界流体的密度与液体非常接近.溶质在溶剂中的溶解度一般与溶剂的密度成比例,因此,超临界流体的溶解能力与液体溶剂相当.

(2) 超临界流体的扩散系数介于气态和液体之间,其粘度接近于气体.因此,超临界流体具有更类似气体的传递性质,物质在超临界流体中的传质速率远大于其处于液态中的传质速率.

(3) 当流体状态接近于临界区域时,蒸发热会急剧下降,至临界点处则两相界面消失,蒸发焓为零,比热容变为无限大.因而,在临界点附近进行的分离操作比在气-液平衡区进行的分离操作更有利于传热和节能.

(4) 流体在临界点附近的压力和温度的微小变化都会导致流体密度相当大的改变,从而使在流体中溶质的溶解度也产生相当大的变化[2].

1.2 超临界流体萃取的基本原理

物质都有一个临界点,在此临界点之上,气液两相的界面就会消失,两相将成为混合均一的一种流体状态,这种流体就是超临界流体.超临界流体应用于化工、制药等分离领域就是利用其在超临界状态下的超常的溶解能力与其密度的关系,即利用压力与温度对其溶解能力的特殊影响而进行的[3].

超临界状态下将超临界流体与待分离物质相互接触,使其有选择性地依次将溶解度大小、沸点高低、分子量大小的成份萃取分离出来,超临界流体的

收稿日期: 2016-04-26
* 通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

密度和介电常数将随着密闭体系压力的增加而增加,利用程序升压可将不同极性的分子逐步提取[4]. 当然,对应各压力范围内所得的萃取物不可能是单一的,但可以通过控制温度、压力等条件而得到最佳比例的混合成份,之后再借助减压、升温等方法使超临界流体转变为普通气体,被萃取物质成份则自动析出从而实现分离提纯的目的,萃取过程和分离过程是在同一工艺过程中实现的,这就是超临界萃取分离的基本原理[5].

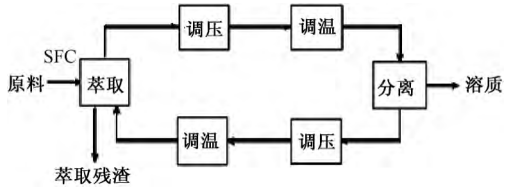


图 1　超临界流体萃取工艺流程图

1.3　超临界萃取技术的特点

超临界流体的密度对其温度与压力的改变非常敏感,而在一定压力范围内其溶解能力又与密度成比例,因而,我们可以通过控制流体的温度或压力来轻易改变物质在超临界流体中的溶解度[6]. 尤其是在临界点附近,温度或压力的微小变化即可导致溶质溶解度发生数量级的突变,这就是超临界流体能应用于萃取分离的主要依据[5].

与其它常规分离方法相比,超临界流体具有以下特点:

(1) 可以通过简单地调节温度或压力来改变物质成份在超临界流体中的溶剂度,实现选择性地提取有效成份或去除有害物质.

(2) CO_2 目前是最常用的超临界流体,不仅来源丰富,而且其临界温度接近于室温,因而,可实现在较低温度下进行分离、精制热敏性物质以及易被氧化的成份.

(3) CO_2 等作为超临界流体,通过调节温度或压力来实现降低超临界相的密度,很容易使溶剂从产品中分离,不但无溶剂污染,且回收溶剂无相变过程,能耗也低.

(4) 超临界流体萃取技术综合了“蒸馏”和“液 – 液萃取”两个化工单元操作的优点,是一个非常独特的分离工艺,可用于各种化学原料药、天然产物、中草药有效成份的分离与精制[7-9].

1.4　超临界流体的主要类型

可用作 SFE 的溶剂类型很多,不同类型的溶剂其临界性质也各不相同. 可用作超临界萃取剂的流体大致可以分为两大类型,即非极性溶剂和极性溶剂,前者主要有主要二氧化碳、乙烯、丙烯、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯等,后者主要有甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、氨,水等等. 超临界流体萃取是一种环境友好的提取技术,主要应用于天然产物、中药有效成份的分离. 在各种超临界萃取剂中,CO_2 是首选溶剂,研究得最多,应用也最广,其优点概括如下[10-13]:

(a) CO_2 临界温度接近室温(31.1 ℃),特别适合热敏性物质的萃取分离,可防止热敏性物质的氧化和降解,使高沸点、低挥发度、易热解的物质远在其沸点之下萃取出来.

(b) CO_2 的临界压力(7.38 MPa)处于中等压力,对设备的要求不高,就目前工业水平其临界状态一般易于达到.

(c) CO_2 具有化学惰性、不燃、无毒、无味、无腐蚀性,且价格便宜、易于精制、易于回收等优点. 所以,CO_2 超临界萃取无溶剂残留问题,属于环境无害工艺,因而广泛应用于对药物、食品等天然产品的提取与纯化研究.

(d) 超临界 CO_2 具有抗氧化灭菌作用,有利于保证和提高天然物产品的质量.

(e) 超临界状态下 CO_2 能与众多非极性、弱极性溶质相混溶. 而与大多数矿物无机盐、极性较强的物质(如糖、氨基酸、淀粉、蛋白质等)几乎不溶,在超临界 CO_2 萃取时它们就会留在萃取物中,从而实现不同成份的分离.

2　超临界萃取技术的应用

由于超临界二氧化碳无味、无毒、不燃、不腐蚀、无残留、价格便宜、来源丰富,而且又可在接近室温下操作,因此,20 世纪 60 年代以来,超临界二氧化碳萃取技术在食品和医药领域引起人们极大兴趣. 最早将超临界 CO_2 萃取技术应用于工业化生产的是美国通用食品公司,之后英、法、德等国也很快将该技术应用于工业化生产. 日本主要将超临界流体技术应用于天然产物加工. 我国从 20 世纪 80 年代以来也逐步开展了对中草药有效成份的超临界流体萃取与分离的研究,至今已对近百个中药品种进行了系统的成份提取与分离研究,不少产品的中试和工业化应用也在进行中,还有多种产品已经走向市场,如青蒿素、丹参酮等[14-16].

在医药工业领域的应用,超临界萃取技术具有

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

优于传统工艺技术的显著特点,即能够顺利实现提取物中无残留溶剂同时,也具有较适宜的操作温度,不至于使生物活性物质失活变性. 目前,中药材有效成份提取是超临界 CO_2 萃取技术在医药工业中的应用重点,药用成分分析、粗品的浓缩与精制等也得到一定的应用. 利用超临界萃取既可直接从中药材提取不同部位的有效成份,也可直接提取中药浸膏以筛选有效成分,利用超临界流体萃取技术可提取许多传统提取分离方法分离不出来的诸多成份,并具有抗氧化灭菌等作用,有利于保证和提高天然物产品的质量. 近年来在这方面开展了大量的研究工作,张虹等[17]采用超临界萃取技术从川芎中提取阿魏酸,对提取工艺的影响因素进行了研究. 得到最佳超临界萃取条件为萃取罐的温度 70 ℃、萃取压力 35 MPa、CO_2 流量 25 kg/h,萃取时间 2.5 h. 杨苏蓓等[18]提取分离五味子中木脂素等成分,采用的萃取条件为: 萃取剂 CO_2,萃取压力 21 MPa,萃取温度 37 ℃,流量 5 L/min. 侯彩霞[19]详细研究了超临界 CO_2 萃取柴胡挥发油的工艺及模型. 应乐等[20]研究了对藤茶超临界 CO_2 萃取物体外活性与工艺优化,李杰[21]对超临界 CO_2 萃取鸡矢藤中有效成分的工艺进行了研究. 实验研究证明,超临界 CO_2 萃取工艺较传统提取工艺时间短、收率高、有效成份提取较为完全、低温萃取使有效成分不易分解破坏.

在天然产物的加工应用领域,超临界萃取技术生产天然香料的主要原料有鲜花、水果皮等,主要提取物为精油,对风味物质也可以提取,如大蒜中的大蒜素、大蒜辣素,生姜中的姜辣素,胡椒中的胡椒碱及辣椒中的辣椒素等. 伊文峰等[22]对超临界萃取油茶中多种活性成分的研究,考察了萃取温度、萃取压力以及二氧化碳流速对于油茶籽油提取率的影响,研究表明,在萃取温度 45 ℃、萃取压力 30 MPa、二氧化碳流速 2 L/min 时,萃取 2.5 h,油茶籽油提取率可达到 29.42%. 超临界萃取工艺用于油茶产品的综合开发与利用具有明显的技术优势和潜在的经济价值. 李瑞红等[23]探索了三种工艺即超临界 CO_2 萃取法、溶剂提取法、水蒸气蒸馏法提取的八角茴香油. 研究表明,超临界 CO_2 萃取法收率高、提取较为完全. 江梅等[24]用超临界 CO_2 萃取研究荔枝果皮精油. 实验结果表明,荔枝果皮粉精油的最佳萃取条件为: 12 MPa,35 ℃,1.0 ~ 1.5 h,当含水量为 6% 时萃取率较高. 研究表明香料萃取时,低压产品主要是精油,高压产品主要为油树脂. 谢秋涛等[25]超临界 CO_2 提取玫瑰精油工艺优化及副产物综合利用研究. 此外,超临界 CO_2 还可以分离天然色素,超临界 CO_2 从辣椒中直接提取辣椒色素,从番茄中提取番茄红素等,紫草中的紫草宁、海藻中的胡萝卜素等均可用超临界 CO_2 萃取.

3 超临界萃取技术的前景与展望

超临界流体具有独特物理性质,是一种环境友好的绿色溶剂. 超临界萃取技术是一种新型、清洁、高效的绿色分离方法,绿色工艺,科技界和工业界都对其赋予了极大的关注,以期采用超临界技术决解一些现实的工业难题. 如可使用超临界 CO_2 作为有机溶剂替代品,应用在医药、生物、食品等领域; 应用超临界流体技术制备粒度分布优良的粒子,用于电子、通讯、陶瓷、激光技术等领域; 在环境保护方面,超临界流体技术可以有效解决废水及城市污泥中难以分解的污染物质,不且会给环境带来二次污染. 在我国实施的中药现代化进程中,超临界萃取技术被视为环境友好的绿色新型工艺,可用于中药有效成份的高效提取分离. 超临界萃取与传统的有机溶剂提取相比,无残留溶剂等、收率高、提取时间短、有效成份高度浓缩、药理效果好,且毒性低. 因此,超临界萃取技术在我国中药现代化的进程中,将会具有非常广阔的应用前景.

当然,超临界技术目前还存一些局限性,主要表现为: 超临界萃取技术通常为高压技术,对设备要求高,高压设备的昂贵使工艺设备一次性投入较大,同时对人员素质要求较高,故投资风险大,在成本上难以和传统工艺竞争; 人们对超临界流体状态本身缺乏透彻理解,故对超临界萃取热力学及传质理论对其的理论研究远不如传统分离技术,有关实验和理论的累积离实际的需求还有一定的距离; 商业利益促使技术保密性也制约着该技术的快速发展.

任何新技术、新工艺都需要经历很长的一段发展历程,需要经历大量的科学的研究与实践. 超临界萃取技术是一种颇具生命力的、环境友好的、新型高效分离技术. 随着人们对其研究的进一步深入,它将会在更广领域展示出光明的应用前景,尤其是在中医药研究领域,在应用于中药的提取分离、中药复方制剂的开发将会显示出更大潜力,超临界萃取技术是中药现代化的关键技术,更是实现中药现代化的重要途径.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] 雷鹏,张青,张滨,等. 超临界流体萃取技术的应用与发展[J]. 河北化工,2010,33(3):25-29.
[2] 李淑芬,白鹏. 制药分离工程[M]. 北京: 化学工业出版社,2009,54-55.
[3] 刘宝菊,张艳稳,刘晓峰,等. 超临界萃取技术在酿酒生产中的应用进展[J]. 酿酒,2009,36(1):18-20.
[4] 王莹. 超临界萃取在中草药提取中的应用于发展[J]. 中医临床研究,2011,3(9):101-106.
[5] 唐仕荣. 超临界 CO_2 萃取技术及其在天然产物提取中的应用[J]. 化工时刊,2007,21(7):71-74.
[6] 陈伟,吴畏,陈开华,等. 超临界流体技术在生物资源活性成分萃取中的应用及展望[J]. 上海农业学报,2009,25(1):25-29.
[7] 杨忠林,邵友元,姚创. 超临界 CO_2 萃取技术在天然产物中的应用[J]. 广东化工,2009,36(3):33-35.
[8] 王勇,魏娜,李洪福,等. 海南黑胡椒超临界萃取物中化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(12):14-16.
[9] 毕永贤,蒋丽刚,陆海英. 超临界萃取技术在蓝色化妆品活性成分提取分离中的应用进展[J]. 香料香精化妆品,2014(5):25-29.
[10] 韩玉刚,汪小舟. 超临界萃取技术的发展及应用[J]. 广东化工,2014,14(12) 104-105.
[11] 张红英,颜雪明. 超临界萃取技术在中草药研究中的应用[J]. 盐城工学院学报,2014,27(3):35-38.
[12] 赵粼,张星海,虞培力. 香榧子超临界萃取物的气相色谱-质谱分析[J]. 湖北农业科学,2013,52(1):4-6.
[13] 赵丹,尹洁. 超临界流体萃取技术及其应用简介[J]. 安徽农业科学,2014,42(15):35-39.
[14] 葛发欢,王海波,李菁,等. 超临界萃取黄花蒿中挥发性成分的研究[J]. 中药材,1998,18(11):570-572.
[15] 葛发欢,王海波,梁敬国,等. 从黄花蒿中提取青蒿素的新工艺: CN93106143[P]. 1996-12-18.
[16] 苏子仁,陈建南,葛发欢,等. 应用 SFE-CO_2 提取丹参脂溶性有效成分工艺研究[J]. 中成药,1998,20(8):1-2.
[17] 张虹,柳正良,王洪泉. 超临界萃取提取川穹中有效成分的研究[J]. 中草药 2001,32(12):21-23.
[18] 杨苏蓓. 超临界流体萃取五味子中木脂素等成分的工艺研究[J]. 中国中药杂志,2001,26(11):25-29.
[19] 侯彩霞. 柴胡药用成分的超临界 CO_2 萃取工艺及模型研究[D]. 天津: 天津大学,2007.
[20] 应乐. 藤茶超临界 CO_2 萃取物体外活性与工艺优化[D]. 杭州: 浙江大学,2012.
[21] 李杰. 超临界 CO_2 萃取鸡矢藤中有效成分的工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学,2012.
[22] 伊文峰. 超临界萃取油茶中多种活性成分的研究[D]. 天津: 天津大学,2013.
[23] 李瑞红,王宗义,仝其根. 不同提取方法制得茴香油的甄别研究[J]. 中国粮油学报,2012,27(11):50-53.
[24] 江梅,李枚秋,袁宏球,等. 荔枝果皮精油的超临界萃取研究及精油成分分析[J]. 热带作物学报,2000,21(2):15-18.
[25] 谢秋涛. 超临界 CO_2 提取玫瑰精油工艺优化及副产物综合利用[D]. 长沙: 中南大学,2013.

Application of Supercritical Fluid Extraction and Separation Technology

Zhang Hongying[1,2]　Yao Yuanhu[1]　Yan Xueming[1]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang Hunan 421001;
2. Hunan Finance Economics and Industry Polytechnic, Hengyang Hunan 421000)

Abstract

Supercritical fluid has unique physical properties, it is a kind of environmentally friendly green solvent. Supercritical extraction technology is a new, clean and efficient green separation method with green technology. In this paper, the basic characteristics of supercritical fluid, the basic principle and characteristics of supercritical fluid extraction, the main types of supercritical fluid, the application of supercritical fluid technology in traditional Chinese medicine and natural products were summarized. The prospect of the application of supercritical extraction technology was discussed.

Key words: supercritical extraction, herbal medicine, extraction, active constitute.

作者简介　张红英(1982-),女,汉族,讲师,在读硕士研究生. 主要研究方向: 应用化学,高分子材料与成型工艺等.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net