

程健 申文忠 刘以红 编著

天然产物

超临界 CO_2 萃取

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

天然产物超临界 CO₂ 萃取

程 健 申文忠 刘以红 编著

中国石化出版社

内 容 简 介

超临界流体技术是一种新型化学工程技术,其中超临界流体萃取(尤其是超临界 CO₂ 萃取)技术最受关注,许多超临界 CO₂ 萃取技术已实现了工业化生产,也是该项技术研究和应用最多的领域。超临界 CO₂ 萃取技术由于具有萃取温度低、无溶剂残留等优势,在天然产物的萃取分离中备受关注。本书详细介绍了超临界 CO₂ 萃取的基本原理、基本方法及装备;按天然产物的适用领域分为六类,收集、归纳、整理近年来在该领域的最新研究成果,对比不同提取工艺的优劣,系统分析了各种典型工艺及其影响因素;对超临界 CO₂ 在其他领域的应用与研究进行了总结。

本书可供化学工程与工艺、食品工程、农产品加工工程、制药工程、精细化工等专业的大学生、研究生、科研人员及教师作为参考教材使用,对相关领域的生产从业人员和管理决策人员具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

天然产物超临界 CO₂ 萃取 / 程健, 申文忠, 刘以红编著.
—北京: 中国石化出版社, 2009
ISBN 978-7-80229-869-9

I. 天… II. ①程…②申…③刘… III. 天然有机化合物-超临界流动-二氧化碳-萃取 IV. O629

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 031852 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 20.5 印张 488 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

前 言

随着生活水平的提高,天然产物的开发与利用获得了高度重视。超临界 CO_2 萃取技术以萃取选择性好、萃取条件缓和、无毒无害、安全性好而备受关注,目前已被广泛应用于医药、食品、化妆品、香料等行业天然产物的分离与纯化。

自从 20 世纪 80 年代初国内开始超临界流体技术研究以来,各界对超临界流体技术的研究给予了极大的关注,研究内容涉及超临界流体萃取、超临界流体色谱、超临界条件下的化学反应、超临界流体细胞破碎技术、超临界流体结晶技术等。其中研究和应用最多是超临界 CO_2 萃取技术,尤其是天然产物的超临界 CO_2 萃取。

天然产物是大自然赋予人类最重要的资源,人类利用天然产物的历史与人类发展历史同步。早期人类对天然产物是一种低水平和粗放式的利用。随着科学技术的发展,新技术及新方法的涌现,人们对天然产物的研究和认识也逐步深入,这些为高效利用天然产物中有效成分提供了基础。天然产物中有效成分的研究成果已经广泛应用到医药、食品等人类生活的各个方面,为提高人们的生活水平作出了重要贡献。天然产物的加工和利用成为一个重要的工业领域,随着人们对合成化学品的危害认识逐渐清晰,对天然产物(尤其是高品质的天然产物)的需求将会更加迫切,无论从人们的日常生活,或是科学技术的需要出发,天然产物都具有十分重要的作用。通过对天然产物研究,人们可以开发和利用各种对人类及环境友好的天然产物,在此基础上,还可以合成更加安全和绿色的化学产品。因此,天然产物的研究无论是对人类生活水平的提高还是对科学技术的发展,均具有十分重要和不可取代的作用。

制约天然产物应用的瓶颈是如何利用各种分离方法对天然产物进行分离提纯,同时采用各种分析技术对天然产物的结构、性能进行鉴定及研究,进而完善和丰富有关天然产物的各种知识,为开发各种功能性的高附加值的产品提供理论基础。由于超临界 CO_2 萃取技术具有的独特优点,使之在天然产物的分离萃取中受到特别关注,天然产物萃取是超临界 CO_2 萃取技术研究中最受重视、也是研究最多的领域。

作者多年从事超临界流体技术的研究,为硕士研究生开设了《超临界流体技术原理与应用》课程,在此基础上,形成本书稿。

本书共分十二章,其中第一、二、三、四、十、十二章由武汉工程大学程健编写,第五、六、七、八、九、十一章由中国石油大学(华东)申文忠、刘以红编写。本书不仅包括超临界 CO_2 萃取技术的基本原理,基本方法与工艺,还汇集、归纳和分析了国内外大量的有关天然产物超临界 CO_2 萃取的最新研究成果。我们希望本书的出版起到抛砖引玉的作用,促进超临界流体萃取技术的进一步发展和应用。本书编写过程中参考了国内外专家的有关专著,我们已经在文献中分别列出,编者在此表示感谢。

由于作者知识水平有限,书中若有不妥之处,恳请读者匡误斧正。

作 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 天然产物的重要性	(1)
第二节 天然产物的应用	(1)
一、天然产物在医药行业中的应用	(2)
二、天然产物在食品行业中的应用	(2)
三、天然产物化学	(2)
第三节 CO ₂ 作为超临界溶剂	(3)
第四节 超临界 CO ₂ 萃取过程	(4)
一、单级超临界 CO ₂ 萃取过程	(5)
二、多级分离超临界 CO ₂ 萃取过程	(7)
三、逆流多级超临界 CO ₂ 萃取过程	(8)
四、超临界 CO ₂ 萃取精密分馏	(9)
第五节 超临界萃取的应用	(10)
一、食品工业	(14)
二、医药保健品工业	(15)
三、中草药有效成分提取	(15)
四、天然香精香料的提取	(16)
五、天然色素的提取	(16)
第六节 天然产物超临界 CO ₂ 萃取工业化应用	(16)
一、国外天然产物超临界 CO ₂ 萃取工业化应用	(16)
二、国内天然产物超临界 CO ₂ 萃取工业化应用	(17)
第七节 超临界 CO ₂ 萃取技术前景展望	(19)
参考文献	(19)
第二章 超临界流体热力学基础与流体相平衡	(22)
第一节 临界点	(22)
第二节 超临界流体	(23)
第三节 超临界流体的特性	(23)
第四节 超临界流体中携带剂的作用	(25)
第五节 天然产物超临界 CO ₂ 萃取中携带剂的应用	(27)
第六节 超临界流体中的溶解现象	(31)
一、超临界 CO ₂ 的溶解性能及影响因素	(32)
二、压力与温度对超临界 CO ₂ 中溶解度的影响	(33)
第七节 天然产物在超临界 CO ₂ 中溶解度	(37)
一、天然油脂在超临界 CO ₂ 中溶解度	(37)
二、生物碱在超临界 CO ₂ 中溶解度	(38)

三、除虫菊酯在超临界 CO_2 中溶解度	(39)
四、植物精油在超临界 CO_2 中溶解度	(39)
五、溶解能力与选择性	(39)
第八节 超临界流体的相行为	(40)
一、I 型相图	(40)
二、II 型相图	(41)
三、III 型相图	(41)
四、IV 型相图	(41)
五、V 型相图	(41)
第九节 固体 - 超临界流体相图	(42)
第十节 三元体系相图	(42)
第十一节 超临界流体相平衡热力学	(43)
第十二节 固体 - 超临界流体体系相平衡	(43)
一、增强因子	(43)
二、状态方程计算溶质在超临界 CO_2 中的部分逸度系数	(45)
第十三节 液体 - 超临界流体相平衡计算	(52)
参考文献	(53)
第三章 超临界 CO_2 萃取中的传递过程基础	(57)
第一节 超临界 CO_2 的传递性质	(57)
一、黏度	(58)
二、扩散系数	(60)
三、传热系数	(61)
第二节 超临界 CO_2 萃取中质量传递现象	(63)
第三节 固体介质超临界 CO_2 萃取	(63)
一、操作参数的选择	(64)
二、超临界 CO_2 萃取过程数学模型	(65)
三、固体物料超临界 CO_2 萃取过程传质机理	(66)
第四节 液体物系超临界 CO_2 萃取	(67)
一、操作参数的选择	(68)
二、液体超临界 CO_2 萃取过程的数学模型	(68)
第五节 固体物系超临界 CO_2 萃取传质模拟	(68)
一、“核心收缩浸取”模型	(69)
二、脱附 - 溶解 - 扩散模型	(69)
三、基于传热类比的模型	(70)
四、活塞流模型	(70)
五、经验模型	(70)
六、传质计算	(71)
第六节 植物种子超临界 CO_2 萃取油脂传质动力学模型及求解	(71)
一、萃取体系的假设	(72)
二、超临界 CO_2 流体萃取过程	(72)

第七节 操作参数对植物种子超临界 CO ₂ 萃取传质过程的影响	(75)
一、CO ₂ 流率对萃取的影响	(75)
二、颗粒粒径对含油植物种子超临界 CO ₂ 萃取的影响	(76)
三、原料预处理方式对含油植物种子超临界 CO ₂ 萃取的影响	(76)
四、装料方式对含油植物种子超临界 CO ₂ 萃取的影响	(77)
五、分布器对传质效果的影响	(77)
六、其他操作参数的影响	(77)
第八节 液态物料超临界 CO ₂ 流体萃取过程的传质	(79)
一、喷洒塔和筛板塔	(79)
二、填料塔	(79)
三、超临界 CO ₂ - 液体传质数学模型	(80)
四、超临界 CO ₂ 相传质系数	(80)
五、填料尺寸	(81)
六、物性估算	(81)
参考文献	(81)
第四章 香料的萃取	(85)
第一节 概论	(85)
一、精油	(85)
二、浸膏	(85)
三、净油	(85)
四、辛香料油树脂	(85)
第二节 天然精油及其提取技术	(86)
一、水蒸气蒸馏	(86)
二、有机溶剂浸取	(87)
三、榨磨法	(88)
四、粗精油(原油)的精制	(89)
第三节 超临界 CO ₂ 萃取	(90)
一、超临界 CO ₂ 萃取条件的优化	(91)
二、超临界 CO ₂ 多级萃取分离	(91)
三、超临界 CO ₂ 萃取加入夹带剂	(94)
四、超临界 CO ₂ 萃取精馏技术	(94)
五、超临界 CO ₂ 与分子蒸馏	(94)
六、超临界 CO ₂ 与吸附分离的结合	(95)
七、香料超临界 CO ₂ 萃取工业化进展	(95)
第四节 鲜花香料超临界 CO ₂ 萃取	(99)
一、桂花和茉莉花精油萃取	(99)
二、菊花挥发油萃取	(101)
三、玫瑰花挥发油萃取	(102)
四、柚子花芳香油萃取	(103)
五、薄荷油萃取	(105)

六、薰衣草精油萃取	(107)
七、岩蔷薇萃取	(108)
八、金银花挥发油萃取	(109)
九、啤酒花浸膏萃取	(110)
十、丁香中挥发油萃取	(111)
十一、广藿香挥发油萃取	(112)
十二、冷蒿挥发油萃取	(113)
十三、鲜花挥发油超临界 CO ₂ 萃取研究展望	(113)
参考文献	(114)
第五章 水果中芳香组分的提取	(118)
第一节 水果中的芳香组分	(118)
一、各类芳香组分的生成途径	(118)
二、水果中芳香组分的种类	(118)
三、水果芳香物质组成与含量的影响因素	(119)
四、果汁的抗氧化活性	(122)
第二节 水果芳香稳定性与质量	(122)
一、淀粉	(122)
二、果胶类物质	(123)
三、酚类化合物	(123)
四、蛋白质	(123)
五、果胶	(123)
六、微生物	(123)
第三节 水果中芳香物质的提取	(124)
一、水蒸气蒸馏法	(124)
二、溶剂萃取法 ^[15]	(124)
三、分子蒸馏法 ^[15]	(124)
四、超临界萃取法	(124)
第四节 柑橘油超临界 CO ₂ 萃取	(125)
一、冷榨法	(125)
二、水蒸气蒸馏法 ^[17]	(125)
三、溶剂浸提法 ^[17]	(125)
第五节 果汁超临界 CO ₂ 萃取脱醇	(127)
第六节 其他水果芳香组分的萃取	(128)
参考文献	(129)
第六章 辛香料萃取	(131)
第一节 辛香料的分类	(131)
第二节 辛香料的治疗作用	(131)
第三节 辛香料的抗氧化性及抗癌作用	(132)
第四节 香辛料传统生产技术	(134)
一、水蒸气蒸馏法	(134)

二、溶剂萃取法	(134)
三、超声波萃取法	(134)
第五节 香辛料的超临界 CO ₂ 萃取	(134)
一、芹菜籽油萃取	(134)
二、辣椒萃取	(135)
三、生姜萃取	(138)
四、肉豆蔻萃取	(142)
五、香子兰萃取	(143)
六、砂仁萃取	(144)
七、大蒜萃取	(145)
八、肉桂萃取	(146)
九、花椒油的萃取	(147)
参考文献	(148)
第七章 天然药用植物萃取	(151)
第一节 天然药物的分离提取	(151)
一、浸提法	(151)
二、大孔树脂吸附分离法	(151)
三、循环超声波提取	(152)
四、微波萃取	(152)
五、酶法提取	(152)
六、半仿生提取法	(152)
七、超临界 CO ₂ 萃取法	(152)
第二节 天然药物的抗氧化和抗病毒组分	(153)
一、黄酮类	(153)
二、苯酚类	(154)
三、萜类和皂萜类	(154)
四、多糖类	(154)
五、其他类	(155)
第三节 天然药物中的抗炎症组分	(155)
第四节 天然药物中的抗癌组分	(155)
一、生物碱	(156)
二、黄酮类	(156)
三、挥发油	(156)
四、多糖类	(157)
五、有机酸类	(157)
六、苷类	(157)
七、其他类	(157)
第五节 茶叶萃取物中的药用成分	(158)
一、茶多酚的提取	(158)
二、茶多糖提取	(159)

三、咖啡因提取	(159)
四、茶氨酸提取	(161)
第六节 脂肪调节剂	(161)
第七节 天然药物中药用油脂及脂肪酸的超临界 CO ₂ 萃取	(163)
一、药用油脂及脂肪酸	(163)
二、药用油脂及脂肪酸超临界 CO ₂ 流体萃取	(163)
第八节 银杏叶 CO ₂ 萃取	(166)
一、水浸提-树脂精制法	(166)
二、有机溶剂提取法 ^[83]	(167)
三、超声波法	(167)
参考文献	(170)
第八章 天然抗氧化剂提取	(175)
第一节 天然抗氧化剂分类	(175)
一、黄酮类物质	(175)
二、酚类(酚酸类、多酚类)物质	(175)
三、萜类物质	(176)
四、多糖类物质	(177)
五、生物碱类	(177)
六、皂苷类物质	(178)
七、维生素	(178)
八、苯丙素类	(179)
九、鞣质类物质	(179)
十、褪黑素类物质	(179)
十一、蛋白质和酶类	(179)
第二节 天然抗氧化剂作用机理	(179)
一、清除自由基	(179)
二、螯合金属离子	(179)
三、清除氧	(180)
四、作用于与自由基有关的酶	(180)
第三节 天然抗氧化物质的提取分离	(180)
第四节 天然抗氧化剂——维生素 E 及其超临界 CO ₂ 萃取	(180)
第五节 天然抗氧化剂——迷迭香	(182)
一、迷迭香的化学成分	(183)
二、迷迭香的药理作用 ^[58]	(183)
三、迷迭香的开发利用	(184)
四、迷迭香的提取方法	(184)
第六节 香料和草药抗氧化剂的超临界 CO ₂ 萃取	(185)
一、分类	(185)
二、鱼腥草萃取	(185)
三、桂花中色素、油和黄酮的提取	(186)

四、茉莉花油的提取	(187)
五、甘草萃取	(187)
六、其他抗氧化剂提取	(189)
第七节 天然抗氧化剂—— β -胡萝卜素的提取	(189)
参考文献	(191)
第九章 天然植物色素	(196)
第一节 天然色素分类	(196)
一、黑豆红色素(花色苷)	(196)
二、越橘红	(196)
三、玫瑰茄红色素	(197)
四、甜菜红(肉食专用天然色素)	(197)
五、菊花黄	(197)
六、玉米黄	(197)
七、栀子黄色素(面食专用色素)	(197)
八、红花黄色素	(197)
九、姜黄色素	(197)
十、可可色素	(197)
十一、叶绿素铜钠	(197)
十二、辣椒红色素	(197)
十三、胡萝卜色素	(197)
十四、高粱红色素	(197)
十五、萝卜红	(198)
第二节 天然色素的提取方法	(198)
一、溶剂萃取	(198)
二、微波萃取	(198)
三、超临界 CO ₂ 萃取	(198)
第三节 天然色素提取	(199)
一、橙皮色素	(199)
二、姜黄色素	(199)
三、辣椒红色素	(201)
四、万寿菊花叶黄素	(202)
五、玉米黄色素	(203)
六、胭脂树色素	(204)
七、黑豆红色素	(206)
八、番茄红色素	(206)
九、玫瑰茄红色素	(207)
十、甜菜红色素	(207)
十一、菊花黄色素	(208)
十二、栀子色素的提取	(209)
十三、可可色素	(211)

十四、高粱红色素	(211)
第四节 花色素苷	(212)
一、花色素苷生物功能	(212)
二、花色素苷分类	(213)
三、花色素苷的结构	(213)
四、花色素苷的性质	(214)
五、花色素苷的超临界萃取	(216)
参考文献	(216)
第十章 植物与动物脂质萃取	(221)
第一节 传统分离技术 ^[1-3]	(221)
一、压榨工艺	(221)
二、浸出工艺	(221)
三、油脂的精制工艺	(222)
第二节 植物油超临界 CO ₂ 萃取精制 ^[4-6]	(222)
第三节 多烯酸超临界 CO ₂ 萃取分离	(224)
一、超临界 CO ₂ 单级萃取 EPA、DHA	(225)
二、超临界 CO ₂ 精密分离富集鱼油中的 DHA 和 EPA	(225)
三、超临界 CO ₂ 多级逆流萃取分离鱼油多烯酸酯	(228)
四、超临界萃取技术与其他技术结合分离鱼油多烯酸酯	(229)
五、藻类多烯酸油脂的提取	(231)
六、花生四烯酸的超临界 CO ₂ 分离	(231)
第四节 植物油脂超临界 CO ₂ 萃取	(233)
一、精制小麦胚芽油萃取	(234)
二、沙棘油萃取	(237)
三、大豆油萃取	(238)
四、水冬瓜油萃取	(239)
五、核桃籽油萃取	(240)
六、米糠油萃取	(242)
七、蚕蛹油萃取	(243)
八、葡萄籽油萃取	(245)
九、紫苏籽油萃取	(249)
十、南瓜籽油萃取	(249)
十一、枸杞籽油萃取	(250)
十二、猕猴桃籽油萃取	(251)
十三、茶籽油萃取	(253)
十四、月见草油萃取	(254)
第五节 蛋黄油超临界 CO ₂ 萃取	(255)
第六节 脂类超临界 CO ₂ 萃取展望	(257)
参考文献	(257)

第十一章 植物源杀虫剂	(261)
第一节 植物源农药	(261)
第二节 天然杀虫剂的生物活性物质	(263)
一、萜烯类物质	(263)
二、酮类、黄酮类化合物	(264)
三、光活化毒素	(264)
四、生物碱类	(264)
五、植物精油类	(265)
第三节 植物源杀虫剂的特点和作用途径	(265)
一、植物源杀虫剂的特点	(265)
二、植物源杀虫剂的作用和途径	(266)
第四节 天然抗虫剂生产的传统工业化技术	(268)
第五节 苦楝素提取	(268)
第六节 除虫菊的提取	(269)
第七节 尼古丁萃取	(270)
一、水蒸气蒸馏法	(271)
二、有机溶剂萃取法	(271)
三、离子交换法	(271)
四、微波法	(271)
五、超声波法	(271)
六、超临界萃取法	(271)
第八节 植物精油杀虫剂的提取	(272)
第九节 苦皮藤素的提取	(274)
参考文献	(275)
第十二章 超临界 CO₂ 技术的其他领域研究	(278)
第一节 超临界 CO ₂ 染色技术	(278)
一、超临界 CO ₂ 染色技术与传统染色技术比较	(278)
二、超临界 CO ₂ 染色的优势	(279)
三、超临界 CO ₂ 染色原理	(279)
四、分散染料在超临界 CO ₂ 中的溶解度	(280)
五、超临界 CO ₂ 染色的工艺流程	(281)
六、超临界染色的研究现状	(282)
七、超临界 CO ₂ 染色技术前景展望	(283)
第二节 超临界 CO ₂ 超细微粒制备技术	(284)
一、概述	(284)
二、超临界溶液的快速膨胀技术	(285)
三、超临界抗溶剂技术	(287)
四、其他超临界制备微粒技术	(289)
第三节 超临界 CO ₂ 清洗技术	(290)
一、概述	(290)

二、超临界 CO_2 清洗的优势	(291)
三、超临界 CO_2 清洗的问题	(291)
四、超临界 CO_2 清洗工艺	(291)
五、超临界 CO_2 清洗的应用	(292)
第四节 超临界 CO_2 中的化学反应	(293)
一、超临界流体中化学反应的特征	(293)
二、超临界 CO_2 中的烃类氧化反应	(294)
三、超临界 CO_2 中不对称催化反应	(297)
四、超临界 CO_2 中的酶反应	(298)
第五节 超临界 CO_2 - 微乳液体系	(303)
一、超临界 CO_2 微乳液	(304)
二、超临界 CO_2 微乳的形成原理	(304)
三、超临界 CO_2 微乳液的相态	(305)
四、超临界 CO_2 微乳液在萃取中的应用	(305)
第六节 超临界流体技术展望	(307)
一、超临界萃取	(307)
二、化学反应工程方面	(307)
三、材料科学方面	(308)
四、环境科学方面	(309)
参考文献	(309)

第一章 绪 论

通常,天然产物指存在于自然界中陆生动植物、海洋生物及微生物体内的各类物质成分。不同的领域对天然产物有不同的界定,如药理学和生物学中是指具有生物活性的物质,这些物质具有特定的化学结构;在食品行业,天然产物是指具有营养和保健功能的天然物质,这些物质可以作为各种功能食品的添加剂等。但是,现代科学意义上的天然产物多指利用各种分离技术从天然资源中获得的、在天然资源中存在的、具有特定功能的物质,但对从天然矿物中获得的产品一般不归为天然产物。从天然植物资源、动物资源、海洋生物及微生物体内获得的具有特定功能的源生物称为天然产物。天然产物的定义其实是与化学合成产物对应的一个概念,本书主要涉及超临界 CO_2 萃取天然产物领域。该领域所涉及的天然资源主要有天然植物和动物两类,因此,没有特别约定,本书后续的天然产物均指利用特定的技术从天然植物、海洋生物等天然资源中获得的具有特定功能的物质。

第一节 天然产物的重要性

天然产物是大自然赋予人类的最重要的资源,人类利用天然产物的历史几乎和人类自身的历史一样长。早在公元前 2600 年前,中国就有使用植物的记载,从神农氏遍尝百草到李时珍编撰本草纲目,植物治疗法与人们的生活密切相关。圣经中也有使用植物治疗疾病的记载,古埃及人知道将植物精油用于医学、美容、防腐等。但人类早期对天然产物的利用是一种初级的利用,随着科学技术的发展,新技术及新方法的应用,对天然产物的研究和认识也更加深入,这为更好的利用天然产物提供了基础。天然产物的研究成果已经广泛应用到医药、食品等人类生活的各个方面,为提高人们的生活水平做出了重要贡献。天然产物的加工成为一个十分重要的工业领域,据相关资料的统计^[1],1983~1999 年间全球被批准的新药有 520 种,其中 50% 以上是天然药物或以天然药物作前体开发而成的药物。特别是在抗生素及抗癌药物领域,有近 60%~80% 的药物来自天然产物。又如,1999 年全球销量最好的 20 种非蛋白类药品中有 9 种来自天然药物。现今,世界上还有近 60% 的人口还完全依靠植物药来防治疾病;随着人们对人工合成化学品的危害认识日益深入,对天然产物(尤其是高品质的天然产物)的需求将会更加迫切。同时,随着人们对天然产物认识的日益深入,以天然产物为模板合成各种低毒高效的化学品,成为有机合成化学发展的一个重要方向。

总之,无论从人们的日常生活,或是科学技术的需要,天然产物都具有十分重要的作用。通过天然产物研究,人们可以开发各种对人类及环境危害极小的天然产物,同时以此为基础,还可以合成很多更加安全和绿色的化学产品,因此天然产物不论是对人们生活水平的提高还是对科学技术的发展,均具有十分重要的作用。在一定程度上,具有不可取代的地位。

第二节 天然产物的应用

天然产物的应用在人类发展的不同时期具有不同的意义。早期人们受到当时科学技术发

展水平以及对天然产物认识的限制,仅是简单的原料利用。这种情况到了18世纪后期才有改观。随着科学技术水平的提高,人类对天然产物的应用进入了一个新的时期。与早期不同的是,这一时期最重要的特点是利用各种现代的分离提取方法对天然产物进行分离提纯,在此基础上利用各种近代的分析鉴定手段对天然产物的结构进行研究,这些研究极大地丰富了有关天然产物的各种知识,为开发各种功能性的高附加值的产品提供了基础支持。归纳起来,目前天然产物的应用主要涵盖以下领域:

一、天然产物在医药行业中的应用

有关天然产物的研究结果已经广泛应用到了医药行业中,为保障人类的健康提供了许多天然药物。由于天然产物中活性物质具有结构新颖、疗效高、副作用小等优势,成为制药工业中新药研究的主要源泉之一,其结构成为新药设计的主要模型。目前很多国内外临床使用的药物都来自天然植物,如治疗高血压的利血平、抗癌药物长春新碱、抗癌新药紫杉醇、抗白血病药高三尖杉酯碱等。

二、天然产物在食品行业中的应用

近年来兴起的保健食品正是以天然产物为基础,随着各国对食品卫生与食品安全的重视,对早期人工合成的各种食品功能添加剂提出更加严格的要求和使用限制。由于从天然资源中获取的许多天然萃取物具有许多人工合成产品所不具备的优点,有些已经广泛应用在食品行业中,比如在食品添加剂行业中使用的各种天然色素、作为保健产品的天然鱼油多烯酸等。

三、天然产物化学

天然产物化学是以天然资源为研究对象,探讨其化学组成、合成和作用的一门基础研究和应用基础研究科学,是从分子水平上研究基因、蛋白的功能,探索生命奥秘和认识生命活动规律的重要途径之一。天然产物化学的研究推动着有机化学、合成化学、分析化学、结构化学、植物化学等基础学科的进步。通过对活性天然产物的合成研究,人们创造了许多新的有机合成方法和路线,从而极大地推动了现代医药、材料等产业的发展,对国民经济的健康持续发展具有重要的意义。

几个世纪以来,天然产物尤其是高等植物的代谢产物一直是人类获得药物的来源。在发展中国家,植物是药品的主要来源,世界上有80%的人口主要依赖于植物和植物提取成分来维护生命和健康^[2],即使在美国,也有120种以上重要的处方药来源于植物,大约占美国药物总用量的25%。天然药物在保障人类健康方面所发挥的作用愈加得到科学家的重视,我国科学家也在不断开发利用药用植物资源。寻找活性成分一直是资源植物化学及天然产物化学研究的主流,研究内容主要是进行化学成分的提取分离、结构鉴定,并且结合药理学研究,筛选具有活性的次生代谢产物为目的。随着学科的发展和学科交叉的深入,一方面,研究涉及了活性化合物的合成、半合成、结构修饰等。生物活性成分是发现药物或药物先导化合物的第一步,也是重要一步。有些情况下,活性成分本身就能开发成药物,如紫杉醇等,有些化学成分有活性,但用作药物尚不理想,需经结构修饰、改造、简化和合成等使之发展成为药物,如青蒿素、鬼臼毒素等;另一方面,研究逐步深入到了探讨活性成分的药理和作用机制。许多天然的活性成分具有独特的药理作用,应用现代分子药理学的研究思想和分子生物学的各种技术,可以为我们揭示药物作用的根本机制,为药物的深度开发提供理论指导。该领域的研究是建立在对植物及天然产物活性成分的提取、分离、结构鉴定和结构改造基础上的,其中天然产物的分离提纯具有特别重要的意义,它是后续许多工作的前提与

基础。

总之,有关天然产物有效成分的研究与开发方兴未艾,发展迅猛。在崇尚回归自然的理念下,从天然产物中分离的各种有效成分应用于医药、保健食品、食品添加剂以及化妆品等行业,深受消费者青睐,因而具有广阔的发展前景。与此同时,在有效成分的提取分离,分析检测、作用机理、毒性实验、功能评价等方面还有许多工作,存在机遇也有挑战,需要更加深入的研究、天然产物研究是一个跨学科的研究领域,在该领域的研究中,天然产物的分离提纯是许多工作的前提,由于分离提纯在天然产物研究中的重要性,多年来有关天然产物分离提纯技术研究一直是研究人员关注的领域,由于天然产物的特殊性,对天然产物的分离提纯提出了很高的要求,其中最关键的一点是要求天然产物分离提纯技术在分离提纯天然产物时应该尽可能保留天然产物的原生态性质,可以保证天然产物的生物活性,这一点以对天然产物为模板的合成研究具有特别重要的意义。

鉴于天然产物分离提纯在天然产物应用与研究中的重要地位,针对天然产物的不同,人们开发了各种分离技术,传统的分离技术主要包括水蒸气蒸馏、精馏、减压蒸馏、有机溶剂萃取,分子蒸馏,膜分离等^[3-5]。其中超临界 CO₂ 萃取,尤其是超临界 CO₂ 萃取分离技术成为天然产物萃取分离的热点领域之一。

第三节 CO₂ 作为超临界溶剂

现代意义的对天然资源的利用是从对天然产物分离提纯开始的。许多现代分离技术的应用极大地提高了天然资源的利用效率,促进了有关天然产物研究及应用。但由于天然资源的独特性质以及人类对环境、健康等的要求日益严格,传统的分离技术已不能完全满足要求,如溶剂萃取可能导致残留溶剂对产品的污染,蒸馏可能导致天然产物中热敏物质的分解等;这促使人们开始探索新型高效的分离技术,其中超临界 CO₂ 萃取技术就是天然产物分离技术之一,且日益受到重视。

从天然资源中分离萃取天然产物是临界流体技术研究涉及最早,也是研究最多的领域。与传统的分离技术相比,该技术具有萃取过程更加灵活的优势,因临界流体溶解能力、对特定物质的选择性可以通过操作参数(温度/压力)的调整连续变化。此外,通过选择适宜的临界流体,可以消除传统工艺中有机溶剂残留对产品的污染问题。利用临界流体溶解能力可以调节的特征,还可以简化溶剂回收流程,能耗及成本大幅度降低。

理论上,很多物质都可以用作临界流体。就目前有关的临界流体技术来看,主要涉及的物质有碳氢化合物,如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、甲苯,此外还有二氧化氮、氟化碳氢化合物、水、CO₂ 等。因各物质具有不同的临界温度和压力,故不同的应用领域会选用不同的物质作为临界流体。如石油加工中为脱除重油中沥青质等稠环芳烃组分,获取高质量的后加工原料,选用的溶剂多为低分子碳氢化合物(丙烷、丁烷、戊烷等)。对于煤的萃取,由于希望在萃取分离过程获得更多的有机萃取物,多选用甲苯等一类高临界温度的物质,这类过程实质是热裂解和萃取组合过程^[6]。在天然产物的萃取分离领域,由于天然产物的活性组分大多对热和氧比较敏感,而且在应用上多与人类的生活密切相关,因此,萃取分离需要考虑分离温度、分离环境以及分离溶剂对产物品质及对人类健康自身的影响等,因此首选 CO₂ 为超临界溶剂。因为 CO₂ 具有很多独特的性能:如 CO₂ 不易燃,故超临界 CO₂ 萃取过程比一般的有机溶剂萃取过程更加安全;CO₂ 无味,故不会对分离产品带来不良影响;CO₂ 在常