

生物资源的 超临界流体萃取

马海乐 编著

 安徽科学技术出版社

责任编辑: 汪卫生 封面设计: 冯 劲

ISBN 7-5337-1938-7



9 787533 719388 >

ISBN 7-5337-1938-7/TQ · 10

定价: 28.00元

生物资源的 超临界流体萃取

马海乐 编著

安徽科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

生物资源的超临界流体萃取/马海乐编著. —合肥:安徽科学技术出版社, 2000. 1

ISBN 7-5337-1938-7

I. 生… II. 马… III. 生物资源-超临界-萃取-有机化合物 IV. TQ206

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 56126 号

*

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路 1 号新闻出版大厦)

邮政编码:230063

电话号码:(0551)2825419

新华书店经销 合肥商中印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:10.625 字数:257 千

2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

印数:1 000

ISBN 7-5337-1938-7/TQ · 10 定价:28.00 元

(本书如有倒装、缺页等问题请向本社发行科调换)

内 容 简 介

十余年来,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。本书不仅详细介绍了超临界流体萃取的基本原理、基本方法与装备,而且还汇集、归纳和分析了国内外大量最新的相关研究成果。书中对生物资源有效成分分离的研究成果按如下方式分类:脂类物质、香料类物质、生物碱、色素和其他组分的超临界流体萃取。全书共收集了六十余种生物资源有效成分的超临界流体萃取与分离的试验数据,全面地反映了我国近年来在该领域的研究成果。本书不仅介绍了萃取工艺,还系统分析了典型工艺各因素对萃取的影响,并对典型组分不同的超临界流体萃取工艺方法进行了系统的论述,除了研究有用组分的分离外,还介绍了少量有害组分的脱除。本书可供食品工程、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书或教材使用,也对相关领域的生产从业人员和管理决策人员有重要的参考价值。

序

近三十年来超临界流体技术在国际上得到迅猛发展,内容涉及超临界流体萃取、超临界色谱、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。超临界流体技术在化工、食品、医药、石油、轻工及环境保护等领域具有广泛的应用前景。该技术在我国的研究虽然才有十余年的历史,但已得到各方面的高度重视。在我国每两年召开一次全国性的超临界流体技术学术及应用研讨会,大大促进了超临界流体技术的交流与发展。近年来,超临界流体萃取技术已逐步走向工业化应用。

超临界流体萃取(SCFE)技术是一种高新分离技术,以其过程简单、无污染、选择性好而倍受青睐,尤其适合于生物资源有效成分的分离,十分符合绿色食品发展的要求。在生物资源的开发利用方面,SCFE已被广泛地应用于油脂、香精香料、生物碱、色素类物质,以及许多其他药用成分的分离提取。在许多情况下,SCFE以农产(食)品加工的副产品或下脚料为原料,从中提取附加值很高的生物活性物质,既大大提高了生物资源废弃物再利用程度,又减少了环境污染。

马海乐博士在我校攻读博士学位期间就开始从事超临界流体萃取技术方面的研究。他博览了国内外大量的有关资料,潜心研究超临界流体萃取技术的基础理论和试验技术,先后对十余种生物组分进行过萃取试验研究,积累了丰富而难能可贵的第一手资料。近年来,他又主持有关生物资源超临界流体萃取方面的省部级基金项目、企业委托项目多项,发表相关论文十余篇。通过理论与实践相结合,为本书的撰写奠定了坚实的基础。

本书不仅详细介绍了超临界流体萃取的基本原理、基本方法与装备,而且还汇集、归纳和分析了国内外大量的最新的萃取研究

成果。全书共收集了六十余种生物资源有效成分的超临界流体萃取与分离的试验数据,全面地反映了我国近年来在该领域的研究成果。在内容的安排上,本书不仅介绍了萃取工艺,还系统分析了典型工艺各因素对萃取的影响,并对典型组分不同的超临界流体萃取工艺方法进行了系统的论述;除了研究有用组分的分离外,还介绍了少量有害组分的脱除。本书对于初学者,既可以帮助他们尽快地懂得一定的理论知识,也可使他们方便地掌握具体的操作方法;对于从事过该领域研究的读者,能使他们更全面地了解超临界流体萃取研究的进展。

本书是对我国十余年来在超临界流体萃取领域研究的回顾和总结,纵观全书,内容丰富,论述严谨,深入浅出,文笔流畅,是一部难得的科学论著。它的出版,不仅填补我国在此领域的空白,也对我国超临界流体技术的发展,尤其是超临界流体萃取技术的产业化无疑将会起到重要的推动作用。

江苏理工大学教授
博士生导师

吴宇一

前 言

随着生活水平的提高,生物资源有效成分的开发与利用得到人们的高度重视。超临界流体萃取技术以萃取选择性好、萃取条件温和、无毒无害、安全性好而受到关注,目前已被广泛地应用于医药、食品、化妆品、香料等行业生物有效成分的分离与纯化。

自从 20 世纪 80 年代超临界流体技术在我国被开始研究以来,国家及企业对超临界流体技术的研究给予了较大的支持,研究内容涉及超临界流体萃取、超临界色谱、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。不过研究和应用最多是超临界流体萃取技术,为了让读者更全面地了解超临界流体技术,本书在绪论中简要地介绍了其他超临界流体技术。

作者和所在的江苏理工大学同仁进行过多年的超临界流体萃取的研究,不仅研制了萃取设备,还进行了大量的热力学基础研究、提取试验研究,发表论文四十余篇,积累了较为丰富的经验。作者给博士、硕士研究生开设了《超临界溶媒工程》课程,深受学生们的欢迎。为了填补我国在此领域论著的不足,促进超临界流体萃取技术的研究发展及其在生物有效成分分离中应用,作者根据自己多年的研究成果,并汇集国内外的相关研究,编写了此书,为广大食品科研与生产技术人员提供较为系统的研究方法和技术资料。

本书共分六章,不仅包含超临界流体萃取的基本原理和基本方法与装备,而且还汇集、归纳和分析了国内外大量的最新萃取研究成果。书中对生物有效成分分离的研究成果按如下方式分类:脂类物质、香料类物质、生物碱、色素和其他组分的超临界流体萃取。本书不仅介绍了萃取工艺,还系统分析了典型工艺各因素对

萃取的影响,并对典型组分不同的超临界流体萃取工艺方法进行了系统的论述;除了研究有用组分的分离外,还介绍了有害组分的脱除。书中共收集了六十余种生物有效成分的超临界流体萃取与分离。本书的出版,对于促进超临界流体萃取技术在我国的发展有积极的意义。

本书编写的内容广泛,作者水平有限,错误和不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

作 者
于江苏理工大学

目 录

第一章 绪论	1
第一节 物质分离的基本原理	1
第二节 超临界流体技术及其应用	4
第二章 超临界流体萃取的基本原理	10
第一节 超临界流体萃取的基本概念	10
第二节 超临界流体及其混合物的热力学性质	14
第三节 超临界流体的溶解性与选择性	20
第四节 超临界流体萃取过程的热力学分析	24
第五节 超临界流体溶解度的估算与数据关联	27
第六节 混合溶剂在超临界流体萃取中的应用	44
第三章 超临界流体萃取的工艺流程和装备	58
第一节 超临界流体萃取工艺流程的分类	58
第二节 固体物料的超临界流体萃取系统	63
第三节 液体物料的超临界流体萃取系统	71
第四章 脂类物质的超临界流体萃取	81
第一节 概论	81
第二节 小麦胚芽油的超临界 CO_2 萃取	83
第三节 沙棘油的超临界 CO_2 萃取	96
第四节 米糠油的超临界 CO_2 萃取	101
第五节 玉米胚芽油的超临界 CO_2 萃取	104
第六节 单甘酯的超临界 CO_2 萃取	106
第七节 胆甾醇的超临界 CO_2 脱除	110
第八节 植物甾醇的超临界 CO_2 萃取	120
第九节 植物油的超临界 CO_2 脱酸	121

第十节 天然生育酚的超临界 CO_2 萃取	128
第十一节 鱼油中多烯不饱和脂肪酸的精制浓缩	146
第十二节 蛋黄粉有效成分的分离	172
第十三节 大豆磷脂的纯化	178
第十四节 药用植物籽油脂的超临界 CO_2 萃取	180
第五章 香料类物质的超临界流体萃取	192
第一节 概论	192
第二节 香料的溶解度特性	194
第三节 萜烯的超临界 CO_2 脱除	210
第四节 酒花浸膏的超临界 CO_2 萃取	216
第五节 超临界流体萃取技术在其他香料类物质分离中的 应用	226
第六章 生物碱、色素及其他组分的超临界流体萃取	263
第一节 概论	263
第二节 辣椒碱及辣椒红色素的超临界 CO_2 萃取	264
第三节 采用超临界 CO_2 脱除咖啡豆中的咖啡碱	268
第四节 采用超临界 CO_2 脱除茶叶中的咖啡碱	274
第五节 采用超临界 CO_2 脱除烟草中的尼古丁	283
第六节 叶黄素的超临界 CO_2 萃取与精制	284
第七节 β -胡萝卜素的超临界 CO_2 萃取	286
第八节 超临界 CO_2 萃取技术在其他药用成分 分离中的应用	290
附录	303
中文索引	307
英文索引	319

绪 论

第一节 物质分离的基本原理

不同性质混合物的分离可以通过如下两种方法实现:①加入一种附加成分;②施于其一定的能量。

分离方法选择的基本依据是看混合物是均相体还是非均相体。如果混合物是非均相体,则用机械的方法就可以将其分开,例如过滤、离心分离或压榨;如果混合物是均相体,必须借助单个组分物理-化学特性的差异进行分离。物理-化学的分离方法一般依靠平衡和速度两种途径来实现。在物理-化学的分离方法中,取决于速度的分离方法有分子蒸馏、超滤、电渗析或气体扩散。对于取决于平衡的分离方法,不同特性组分之间将建立起平衡关系,该方法有蒸馏、萃取、层析、吸收、吸附、结晶、干燥,参见表 1-1^[1]。

在表 1-1 中有一些方法,其待分离组分是借助一种辅助物质被提取出的。不同方法所用辅助物质的热力学状态不同,图 1-1 给出了辅助物质的 $P(T)$ 曲线。

密实气体萃取是传统萃取范畴的一个延伸。其辅助物质的热力学状态由临界点区域的压力和温度刻画。密实气体萃取有蒸馏

表 1-1 取决于平衡的物理-化学分离方法

方 法	混 合 物	分 离 介 质	分 离 原 理
蒸馏	液体	热能	蒸气压的差异
萃取精馏和恒沸精馏	液体	热能 + 辅助物(液体)	蒸气压的差异
蒸气蒸馏	固体, 液体	热能 + 辅助物(水)	蒸气压的差异
汽提(用载气蒸馏)	液体	气体	挥发度的差异
萃取: 固-液	固体	溶剂	在溶剂中溶解度不同
液-液	液体	溶剂(和样品不互溶)	在液相中溶解度不同
用密实气体萃取	固体, 液体	密实气体	溶解度不同, 挥发度的差异
吸收	气体	液体	在液体中溶解度不同
吸附	气体 + 液体或 2 种液体	固体	在界面成层的趋势不同
层析	各物质的溶液	固体或液体(固定相) + 液体(流动相)	倍增的吸附/分溶
结晶	液体	除去或提供热能	溶解度不同, 熔点不同
干燥/冷冻干燥	湿的固体/冰和固体	热能	固体和水的挥发度的差异; 水的蒸发/升华

的特征,但更像传统的萃取。用密实气体萃取主要基于待分离组分在萃取溶剂中的溶解度,不过组分的蒸汽压也有明显的影响,尤其在分离和精制易挥发性物质时。待分离组分的挥发度是压力和温度的函数,而蒸馏的挥发度主要取决于温度。

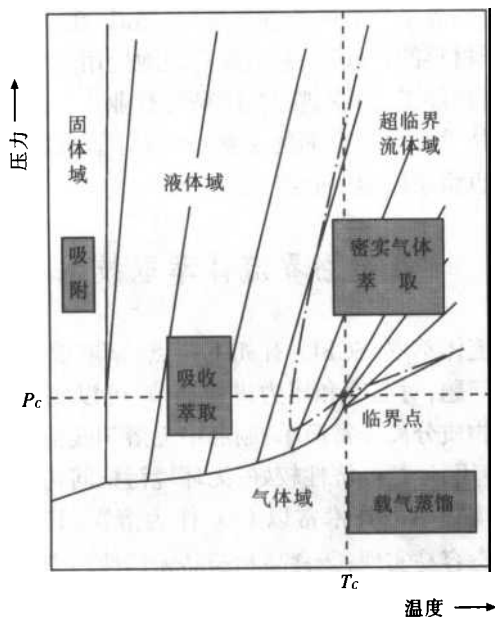


图 1-1 分离方法中辅助物质的热力学状态

密实气体的热力学状态包括超临界状态和液体状态(或亚临界状态)。超临界状态指萃取介质的压力和温度都在临界压力(P_c)和温度(T_c)之上,液体状态(或亚临界状态)指萃取介质的压力和(或)温度在其相应临界值之下的附近区域。在生物资源有效成分的分离中,多数采用超临界流体进行萃取,亚临界流体萃取应用得相对较少。所以,为了简化叙述,书中多以“超临界流体”代替“密实气体”。

第二节 超临界流体技术及其应用

目前在超临界流体(SCF)技术研究和应用最多的除了萃取外,还包括超临界条件下的酶催化反应、结晶、超细颗粒制备、细胞破碎、高分子材料的合成等,它们被广泛地应用于生物技术、医学、环境保护、材料加工、油漆、喷涂、印染等行业^[2~4]。为了让读者对超临界流体技术有一个全面的了解,本节对萃取之外的其他超临界流体技术也将予以扼要介绍。

一、超临界流体萃取技术

超临界流体萃取(SCFE)有如下特点:萃取温度较低,制品不存在热分解问题;对温度和压力进行调节,可以实现选择性萃取;对非挥发性物质分离非常简单;制品中无溶剂残留问题;溶剂可以再生、循环使用,运行经济性较好;无环境污染问题。

超临界流体萃取技术常以 CO_2 作为溶媒,其优点有:① CO_2 的超临界状态容易实现;②食品和药品无毒性污染问题;③有防止细菌活动的作用;④是惰性气体、不易燃烧、化学性质稳定;⑤价格低廉,经济性好。

由于超临界流体萃取技术有如上诸多优点,近年来在如下各个领域得到广泛应用:

1. 医药品行业

- (1) 中药有效成分的提取;
- (2) 药品原料的浓缩与精制;
- (3) 脂质混合物的分离精制;
- (4) 有机溶剂的脱除。

2. 食品和发酵行业

- (1) 菌体生成物的分离;
- (2) 香精香料的提取;
- (3) 动植物脂肪和脂溶性成分的提取;
- (4) 植物碱的提取;
- (5) 食用色素的提取;
- (6) 脱臭、脱色、脱酸和脱除有机溶剂;
- (7) 有害有毒物质的脱除。

3. 化妆品行业

- (1) 精油、香料的提取;
- (2) 精油、香料的精制。

4. 石油行业

- (1) 石油残渣油的脱沥;
- (2) 润滑油的再生。

5. 化工行业

- (1) 烃的分离;
- (2) 有机合成原料的精制;
- (3) 共沸混合物的分离;
- (4) 反应原料的回收。

6. 环境保护行业

- (1) 原料、泥土和放射废水中有害重金属离子的去除;
- (2) 精密清洗。

二、超临界条件下的化学反应

超临界流体作为反应介质,一方面有和液体一样的密度和溶解度,而且一些与密度有关的重要溶剂特性,如介电常数、粘度和扩散系数等,易于通过压力进行控制;另一方面具有气体的优点,

粘度小,扩散系数大,与其他气体的互溶性强,有良好的传热传质特性。常用的超临界反应介质有二氧化碳和水。

(一) 超临界二氧化碳条件下的反应

由于 CO_2 具有亲电性,且不能被进一步氧化,所以在超临界 CO_2 (SC- CO_2) 条件下特别适应于进行亲电反应和催化氧化反应,具体包括选择性催化氧化、手性化合物合成的不对称催化加氢、不对称氢转移还原、Lewis 酸催化的酰化和烷基化、 CO_2 作为反应剂的异氰酸的合成等。

SC- CO_2 作为一种特殊的非水反应溶剂,较多地被用于酶催化反应。目前已对十余种酶反应进行了研究,主要是酯化反应、酯交换反应、酯水解反应和氧化反应。反应条件温和(温度不超过 50°C)。例如用米赫毛霉脂肪酶作催化剂,以粗品异丁苯丙酸(又名布洛芬)和丙醇为底物,在 SC- CO_2 条件下,进行异丁苯丙酸丙酯的合成和拆分,得到的异丁苯丙酸丙酯中 S-型占 90% 以上。将该酯进一步水解即可得到纯度较高的异丁苯丙酸。这是一种常用的消炎止痛药。目前制药行业用有机化合物制备有生理活性药物,通常是先合成,后拆分。由于旋光异构体间的物理和化学性质差别很小,所以拆分的难度很大。超临界条件下酶催化反应为此提供了一条新的途径。

(二) 超临界水条件下的反应

超临界水(SCW)具有各种独特的性质,如极强的溶解能力,高度可压缩性等,而且无毒、价廉,容易与许多产物分离。其实,许多要处理的物料本身就是水溶液,在许多情况下产物不必与水分离,这就使得超临界水成为很有潜力的反应介质。

超临界水化学反应的类型有氧化反应、脱水反应、水热合成、