

食品安全危害检验与控制丛书

食品检验 新技术

主 编 白新鹏

副主编 王洪新 张伟敏 管军军



中国计量出版社
CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE

食品安全危害检验与控制丛书

食品检验新技术

主 编 白新鹏

副主编 王洪新 张伟敏 管军军

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

食品检验新技术 / 白新鹏主编. —北京: 中国计量出版社, 2009. 11

(食品安全危害检验与控制丛书)

ISBN 978-7-5026-3195-6

I. 食… II. 白… III. 食品检验—新技术 IV. TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 188996 号

内 容 提 要

本书根据国内外食品检验分析技术新的进展状况及发展趋势, 系统地介绍了比较先进的食品分析方法和技术及较新的研究成果, 重点阐述了几项应用广泛、影响深远的食品检验新技术, 内容涉及样品预处理技术、光谱法、色谱法、理化性质检测法、现代生物学技术及大型仪器确证技术等领域。

本书适合从事食品研发、生产、经营管理以及质量监督、检验检疫的人员参考阅读。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

迪鑫印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787 mm × 1092 mm 16 开本 印张 16.75 字数 394 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

*

印数 1—2 000 定价: 38.00 元

前 言

本书是作者在从事食品分析、食品开发及教学科研的基础上,参考国内外较新的研究成果及文献资料编写而成。由海南大学食品学院白新鹏高级工程师负责,组织海南大学、江南大学、河南工业大学、河南农业大学的有关教师共同完成。可供从事食品分析及食品安全与质量控制专业人员阅读,还可以作为食品生产研发的技术人员、管理人员的参考书。其内容主要是根据国内外食品分析研究进展及趋势,系统地介绍比较先进的分析方法、技术。通过本书内容,读者可以对各种食品分析方法的基本原理及方法有深入的认识。本书除理论分析外,结合实际,有很好的实用性。

本书由海南大学白新鹏主编,负责全书的策划、统稿与审稿;副主编:江南大学王洪新、海南大学张伟敏、河南工业大学管军军。全书共分七章,白新鹏编写第一章;张伟敏编写第二章;管军军编写第三、五章;河南农业大学谢新华编写第四章;江苏畜牧兽医职业技术学院方希修、齐富刚编写第六章;江南大学王洪新、朱松编写第七章。

在编写过程中,得到了海南大学、江南大学、河南工业大学、河南农业大学领导的关怀和支持,在此一并致以衷心的感谢。

由于水平所限,本书不妥及错误之处在所难免,请使用本书的学校和有关单位同行提出修改意见,以便进一步的完善。

编著者

2009年10月于海南

目 录

第一章 食品检验概述	(1)
第一节 食品检验	(1)
一、什么是食品检验	(1)
二、食品检验的目的	(2)
三、检验的意义与作用	(2)
第二节 食品质量检验的基本内容与方法	(3)
一、实验室检验	(3)
二、实验室评价新原料及产品的步骤	(3)
三、广泛性生产验证	(4)
第二章 样品预处理新技术.....	(5)
第一节 样品预处理概述	(5)
一、传统提取方法及其主要优缺点	(5)
二、样品预处理新技术	(6)
第二节 亚临界水萃取技术	(6)
一、亚临界水提取的原理	(7)
二、亚临界水萃取在分析化学中的应用	(9)
三、亚临界水萃取的发展趋势	(11)
第三节 超临界流体萃取	(11)
一、超临界流体 CO ₂ 萃取原理	(12)
二、超临界流体萃取的优缺点	(12)
三、超临界流体萃取的应用	(13)
第四节 加速溶剂萃取	(17)
一、加速溶剂萃取的原理	(18)
二、影响因素	(18)
三、加速溶剂萃取仪	(19)
四、加速溶剂萃取的特点	(20)
五、加速溶剂萃取的应用	(20)
第五节 超声波辅助萃取	(22)
一、超声波辅助萃取的原理	(22)
二、超声波辅助萃取的机理	(23)

三、超声波辅助萃取的特点	(24)
四、影响参数	(25)
五、超声波辅助萃取系统	(26)
六、超声波辅助提取技术的应用	(28)
七、展望	(30)
第六节 微波辅助萃取	(30)
一、微波辅助萃取的原理	(30)
二、微波辅助萃取的特点	(31)
三、微波辅助提取技术应用中存在的问题	(31)
四、MAE 技术与其他技术的比较	(32)
五、微波辅助提取设备	(32)
六、微波辅助提取技术的应用	(34)
七、今后的主要研究方向	(37)
第七节 膜萃取	(38)
第八节 固相微萃取	(38)
一、固相微萃取的原理	(38)
二、固相微萃取的特点	(39)
三、固相微萃取的装置	(39)
四、固相微萃取的应用	(40)
第三章 光谱法	(41)
第一节 紫外 - 可见吸收光谱法和荧光光谱法	(41)
一、紫外 - 可见吸收光谱法	(41)
二、荧光光谱法	(46)
三、小结	(47)
第二节 红外光谱法	(48)
一、红外光谱法的原理	(48)
二、中红外光谱法	(49)
三、中红外光谱的应用	(51)
四、近红外光谱法	(52)
五、小结	(55)
第三节 原子吸收与发射光谱法	(56)
一、基本原理	(56)
二、原子吸收光谱法	(58)
三、原子发射光谱法 (AES)	(61)
四、原子吸收与发射光谱法的应用	(63)
五、干扰	(65)
六、原子吸收光谱法 (AAS) 与感应耦合等离子体发射光谱法 (ICP - AES) 的比较	(68)



七、小结	(69)
第四节 核磁共振法	(69)
一、核磁共振分析原理	(70)
二、弛豫测定法 (淌度与相位)	(76)
三、高分辨核磁共振 (化学分析)	(79)
四、脉冲场梯度核磁共振 (扩散)	(80)
五、核磁共振成像 (结构)	(82)
六、电子自旋共振 (ESR) 分析 (食品安全性)	(83)
七、小结	(85)
第四章 色谱法	(87)
第一节 色谱法的定义与分类	(87)
一、色谱法的分类	(87)
二、色谱仪的分类	(88)
第二节 色谱法与其他方法的配合	(89)
一、色谱法的优点和缺点	(89)
二、色谱法和其他方法的配合	(89)
第三节 气相色谱 - 质谱联用技术	(90)
一、气相色谱 - 质谱联用技术发展	(90)
二、GC - MS 联用技术和气相色谱法的主要区别	(90)
三、气相色谱 - 质谱联用在食品分析检验中的应用	(91)
四、气相 - 红外光谱联用	(93)
第四节 色谱与原子吸收光谱分析联用	(99)
一、概述	(99)
二、色谱与原子吸收光谱分析联用的特点	(100)
三、色谱与原子吸收光谱分析的联用	(101)
四、色谱与原子吸收光谱分析在食品中应用	(104)
第五节 高效液相色谱与质谱分析联用	(111)
一、高效液相色谱的出现	(111)
二、高效液相色谱和古典液相色谱的比较	(111)
三、高效液相色谱和气相色谱的比较	(112)
四、高效液相色谱 - 质谱联用	(112)
五、高效液相色谱 - 质谱联用在食品上的应用	(113)
第六节 超临界流体色谱	(120)
一、超临界流体色谱的原理	(120)
二、SFC 仪器的结构	(121)
三、SFC 仪器的性能	(121)
四、超临界流体色谱在食品上的应用	(122)
第七节 高速逆流色谱	(126)

第五章 理化性质检测法	(135)
第一节 基于力学特性的检测方法	(135)
一、食品中常用的力学特性	(135)
二、力学特性检测技术应用	(136)
第二节 食品的声学检测技术	(137)
一、国内外研究现状	(138)
二、声学特性检测的典型实例	(138)
三、超声波技术在食品安全检测中的应用	(139)
第三节 食品的电学检测技术	(143)
一、物质的电特性	(143)
二、利用电特性的食品检测技术研究现状	(145)
三、电磁法在食品检测中的应用	(149)
第四节 食品的光学检测技术	(150)
一、基于光学特性的检测方法	(150)
二、基于放射线特性的检测方法	(150)
第五节 计算机视觉检测技术	(150)
一、计算机视觉技术简介	(150)
二、计算机视觉技术的特点	(151)
三、计算机视觉技术的应用	(152)
第六节 人工嗅觉、人工味觉检测技术	(154)
一、人工嗅觉——电子鼻检测技术	(154)
二、人工味觉——电子舌检测技术	(158)
三、电子鼻与电子舌的集成化	(160)
第七节 生物传感器技术	(161)
第六章 现代生物技术	(163)
第一节 概述	(163)
第二节 核酸探针技术	(166)
一、核酸的提取方法	(167)
二、探针种类及其制备方法	(168)
三、核酸探针杂交技术	(169)
第三节 PCR 检测方法	(170)
一、PCR 种类及原理	(170)
二、PCR 检测技术在食品检验中的应用	(173)
第四节 基因芯片技术	(174)
一、基因芯片的分析步骤	(175)
二、基因芯片技术在食品检验中的应用	(177)
第五节 分子印迹技术	(179)



一、MIT 基本原理	(180)
二、分子印迹聚合物的制备	(180)
三、MIT 在食品安全检测领域的应用	(181)
第六节 生物传感器	(183)
一、生物传感器的工作原理	(184)
二、常见的生物传感器及其应用	(185)
三、展望	(189)
第七节 免疫学检测技术	(190)
一、免疫学检测方法的原理	(190)
二、ELISA 快速检测方法	(192)
三、免疫层析技术	(200)
第八节 生物发光法	(201)
一、生物发光的原理	(202)
二、ATP 生物发光法在食品检验中的应用	(202)
第七章 大型仪器确证技术	(204)
第一节 常见的仪器确证技术	(204)
一、添加法	(204)
二、条件改变法	(205)
三、质谱确证法	(205)
第二节 气相色谱-质谱联用确证技术	(206)
一、气相色谱-质谱联用仪的基本构成	(206)
二、气相色谱-质谱的常用工作模式	(208)
三、气相色谱-质谱技术在农药残留检测确证中应用	(209)
第三节 液相色谱-质谱联用确证技术	(222)
一、液相色谱-质谱的基本构成及分析条件优化	(223)
二、液相色谱-质谱技术在农药残留检测确证中应用	(224)
第四节 多级质谱确证技术	(228)
一、常用 MS/MS 质量分析器	(229)
二、三级四级杆质谱-质谱的基本原理和操作模式	(230)
三、离子阱质谱的结构及分析过程	(234)
四、LC-MS/MS 技术在兽药残留确证中的应用	(242)
附录 本书缩略语汇总	(248)
参考文献	(254)

第一章 食品检验概述

第一节 食品检验

一、什么是食品检验

食品检验是食品企业质量管理体系的重要组成部分，是质量管理体系中的一个子体系。它的内容是相当广泛的，这里主要介绍食品的产品验证与质量检验。

1. 食品的产品验证

食品的验证是指通过提供客观证据对食品规定要求已得到满足的认定。也就是对食品生产各阶段形成的有形产品和无形产品，通过物理的、化学的和其他科学技术手段和方法进行观察、试验、测量后所提供的客观证据，证实规定要求已经得到满足的认定。它是管理性的检查活动。

食品的生产者在食品生产完成，进行销售之前必须对食品进行的技术认定，证实食品符合规定要求，确定食品是否可以出厂或食用。

2. 食品的质量检验

检验就是通过观察和判断，适当时结合测量、试验所进行的综合性评价。对食品产品而言，是指根据产品标准或检验规程对原料、半成品、成品进行观察，适当时进行测量或试验，并把所得到的特性值和规定值作比较，判断出各个物品或成批产品合格与不合格的技术性检查活动。

质量检验的几个阶段：

- ① 熟悉规定要求，选择检验方法，制定检验规程；
- ② 观察、测量或试验；
- ③ 记录；
- ④ 比较和判定；
- ⑤ 确认和处置：
 - a. 对合格品准予放行，对不合格品做出返工或报废处置；
 - b. 对批量生产产品做出接收、拒收、复检等处理。

二、食品检验的目的

对食品进行质量检验，可以实现以下目的：

1. 判定食品的质量合格与否

通过对食品的质量检验，以判定其质量是否合格。

2. 证实食品的符合性

任何食品的加工生产都必须按规定的标准进行生产的，最终质量水平是否符合标准的质量要求，需通过质量检验来证实。

3. 评定食品质量

通过质量检验确定产品的缺陷及其严重程度，为质量评定和质量改进提供依据。

4. 考核过程质量

对产品的生产过程进行工艺技术监督和过程质量的检验，了解职工贯彻执行工艺规程的情况，检查工艺纪律，考核过程质量是否处于稳定状况。

5. 获得质量信息

通过质量检验可以获得大量的质量数据，对这些数据的统计分析，既可以提供产品质量考核指标的完成情况，又可以为质量改进和广泛开展的质量管理活动提供重要的质量信息。

6. 仲裁质量纠纷

对企业内部各部门之间及企业与顾客之间因产品质量问题而发生的纠纷，或生产者对质量检验结果提出疑议时，可做仲裁检验，判定责任，做出公正的裁决结论。

三、检验的意义与作用

食品企业的生产经营活动是一个复杂的过程，食品的生产受到人、机、料、法、环等多方面的综合影响，往往会引起质量波动，甚至产生不合格品。为了保证产品质量，对生产过程中的原料、外购物、半成品、成品及包装等各个生产环节及生产过程，进行质量检验，严把质量关，确保按技术标准、管理标准、工艺规程和产品样品进行了生产。只有不断提高企业信誉和社会效益，企业才具备生存和发展的条件。

企业只有严格实施质量检验，才有条件实现不合格原料不投产、不合格半成品不转序、不合格产品不出厂。

质量检验的作用不仅仅是挑出各生产工序中的不合格品，起到把好质量关的单一作用。质量检验过程既监督了产品质量又对工艺技术的执行情况进行监督。质量检验过程所获



得的大量信息和情报,又可以为及时发现过程中的异常、进行质量改进、确定过程能力、改进产品设计、调整工艺路线、计算质量成本等提供技术、经济与管理方面的数据、信息和资料。

国内外大量事实证明,企业中的质量检验,任何时候都是必要的。质量管理起源于质量检验,质量检验随着质量管理的发展而发展,质量检验永远是质量管理的重要组成部分,在质量管理工作中发挥重要的作用。

第二节 食品质量检验的基本内容与方法

通过正确有效地进行食品分析检验工作,可以达到如下5个方面的主要目的:

- ① 检验原料成分是否符合国家标准、行业标准、企业标准或合同要求;
- ② 有助于控制并改进成品或半成品食品的加工工艺与制造方法;
- ③ 校准计算机配方成分的理论计算值与实际化验分析值的差异;
- ④ 指导选择食品原料或食品添加剂供应货源及供应厂商;
- ⑤ 指导生产者科学合理地使用食品原料、成品及半成品。

但是,食品的质量检测工作必须审慎有根据地进行,做到“有的放矢”和“行之有效”。如果漫无目的不加分析地考察,没有正确有效的食品检测方案和步骤设计,不论何种原料或产品都进行全面、多项目的分析检测,不仅浪费人力、财力,同时也由于项目过多过杂,抓不住食品分析检测的关键问题,达不到质量控制的目的。因此,必须正确地进行食品检验设计。

一、实验室检验

食品实验室检验的一般程序和方法有:

- ① 明确进行检验的目的;
- ② 明确必须分析检验的项目;
- ③ 确定进行项目分析检测的检测方法(感官法、物理法、化学法、微生物法、动物实验法);
- ④ 结果分析比较,是否达到检验的目的;
- ⑤ 提交检验报告和检验相关文件。

二、实验室评价新原料及产品的步骤

食品原料是所需要营养物质的来源,是维系生命活动、生产活动及构成人体和人们良好生活的物质基础。在合理利用现有资源的同时,势必免不了去积极开发新产品。新食品原料包括创新的原料或产品时,绝对不可仅以简单的动物实验便对其价值轻易下结论。为了科学和经济地配制食品,在实验室中,必须进行以下科学步骤,逐项评价。

(1) 感官性评价

感官性评价包括颜色、味道、嗅、透明度和混浊度等。它是食品评价中最简单的方法，是一种应用范围较广的获取预测与决策数据的方法。食品的感官评价是最基本的内容。

(2) 安全性评价

安全性是任何食品和原料在应用之前的先决条件，经过国家质量监督检验部门评价后，原料所含有的毒害物质一定要在允许范围之内。毒性来源包括原料本身毒性、有机磷和有机氯农药残留、氢氰酸、亚硝酸盐、黄曲霉毒素、杀虫剂、消毒剂、化学药剂、重金属等天然毒素与污染毒物。

(3) 化学成分分析

这是评价原料潜在养分价值的重要步骤。成分分析资料可以让营养学专家判断原料的适用对象，预测可供利用的养分，并配制较完整的配方进行实验。比较重要的成分资料包括有水分、总能、粗蛋白质、氨基酸、粗脂肪、中性洗涤纤维、酸性洗涤纤维、脂肪酸组成（高脂原料才需要）、粗灰分、钙、磷、钠、氮、植酸磷、糖及淀粉等。

(4) 动物实验分析

① 了解对样品接受性情况，逐渐增加适用比例，以测出用量限制范围。

② 观察和分析样品外观、质地、加工等对动物适口性及粪便的影响。

③ 观察和分析对生长、毛发发育、骨骼生长、情绪等影响。

④ 消化率或代谢率的测定。这是一项相当重要但是常被忽略的重要步骤，测定结果可以被用来印证我们的预测及判断。这个步骤主要是算出能量及氨基酸消化率。

样品进入消化道后，经机械的、化学的及生物学的作用后，大分子的颗粒被逐渐降解为简单的分子，并被动物肠道吸收，这就是消化的过程。通常用消化率来表示样品养分被消化吸收的程度。动物食入某样品养分量减去粪中排出的该养分量，即称为可消化养分量。消化率就是指样品某养分的可消化养分量占样品中该养分总量的百分率。

三、广泛性生产验证

目前，我国对多种食品产品的检验项目及广泛性验证周期尚无统一规定，根据食品工业企业多年来的实际操作实践，主要归纳为以下几类检验形式：

(1) 出厂检验项目

理化指标、食品标准要求内容为每批出厂检验项目。

(2) 形式检验项目

① 产品的稳定性及均匀度每半年检测 1 次；

② 卫生指标每年检测 1 次。

(3) 判定规则

① 卫生指标中有 1 项不合格，则该批产品即为不合格，并不得复检。

② 感官指标及企业标准中规定的理化指标为判定合格的指标，检验中有不合格项目，应重新取样进行复检，经复检仍有 1 项不合格者，即为不合格。

③ 检测与仲裁判定各项指标合格与否时，必须考虑检验项目分析允许误差。

第二章 样品预处理新技术

第一节 样品预处理概述

样品预处理是整个分析过程中最耗时、最关键的环节。自从 1879 年 Soxhlet 提出索氏萃取以来,这一方法成为从各种样品基体中萃取有机污染物的最常用的方法,被美国标准技术研究所(NIST)、美国环保署(EPA)等机构推荐为标准方法。但是索氏萃取操作步骤繁琐费时,需要消耗大量有机溶剂,危害操作者的健康,对环境造成二次污染。

一、传统提取方法及其主要优缺点

传统的提取一般以溶剂提取法为主,该法可供选择的溶剂多,根据被提取成分的极性大小、溶解情况,可以选择水或有机溶剂分别进行提取。然而不同的溶剂提取各有其优缺点。水虽然价廉安全,但溶出物中杂质较多,后处理困难。此外,被提取物还易酶解和发霉、发酵。有机溶剂又分亲水性的有机溶剂和亲脂性的有机溶剂。前者如乙醇、甲醇、丁醇、丙酮等,以乙醇最常用;后者如石油醚、苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、二氯乙烷等。这些溶剂的选择性能强,但挥发性大,多易燃,一般有毒,价格也较贵。

溶剂提取法又常采用浸渍法、渗漉法、水煎煮法、回流提取法及连续回流提取法等。浸渍法和渗漉法比较简单易行,渗漉法一般浸出效果优于浸渍法。它们常用于有效成分含量较低或遇热不稳定的成分的提取。水煎煮法是我国最早使用的传统的浸出方法。回流提取法应用有机溶剂加热提取,需采用回流加热装置,以免溶剂挥发损失。此法提取效率较前面浸渍法或渗漉法高。但大生产中多采用连续提取法以减少溶剂用量,由于连续提取法提取成分受热时间长,因此对热敏性成分的提取不宜采用此法。另外,水蒸气蒸馏法适于具有挥发性、能随水蒸气蒸馏而不被破坏、与水不发生反应、难溶或不溶于水的化学成分的提取,如挥发油等。

然而,采用上述方法所得到的提取液或提取物一般仍然是混合物,需进一步除去杂质、分离并进行精制,具体的方法随原料的性质不同而异。如可采用溶剂萃取分离法,两相溶剂萃取法,逆流连续萃取法,逆流分配法,沉淀法,盐析法,透析法及结晶、重结晶和分布结晶法。其中水提醇沉淀法或醇提水沉淀法是目前应用较广泛的精制方法。然而在长期的应用中,也发现存在不少问题。一是成本高;二是成分如生物碱、苷类、有机酸等有效成分均有

不同程度的损失，而多糖和微量元素的损失尤为明显。

上述传统提取方法存在一些明显的不足：

- ① 常大量使用易燃的有机溶剂；
 - ② 工艺步骤繁杂、耗费时间长，从提取到净化分离与纯化少则 2~3 天，多则 1 周；
 - ③ 无论水煮还是有机溶剂的加热回流提取均由于较长时间的加热而易造成热敏性成分的降解和挥发性成分的损失；
 - ④ 残留在有效成分中的有机溶剂很难通过蒸发或干燥得以较彻底地去除。
- 其总体结果是影响提取物的质量和稳定性。

二、样品预处理新技术

随着人们环保意识的迅速提高和国家可持续发展战略的推出，研究、开发和采用新的提取技术已是大势所趋。近年来，各种新的样品预处理技术尤其是不用或少用有机溶剂的样品预处理技术得到了迅速发展，如超临界流体萃取（supercritical fluid extraction, SFE）、固相微萃取（solid phase micro-extraction, SPME）、超声波辅助萃取（ultrasonic assisted extraction, UAE）、加速溶剂萃取（accelerated solvent extraction, ASE）、膜萃取（membrane extraction, ME）、微波辅助萃取（microwave-assisted extraction, MAE）、亚临界水萃取（subcritical water extraction, SBWE）等。这些技术不但大大缩短了操作时间，而且保持了较高的萃取效率，同时有机溶剂的使用量也大大减少。这些技术已经在环境与食品安全检测的样品预处理中得到应用。

第二节 亚临界水萃取技术

虽然超临界 CO_2 提取分离技术在中草药提取中有大量的成功实例，然而对非极性的有机物分离很有利的超临界流体萃取（SFE）常用流体 CO_2 ，在用作萃取溶剂时最大的不足就是由于其非极性和相对分子质量低的特点，对许多强极性和高分子量的物质缺乏足够的溶解性而提取效率不高。其最典型的表现是，它对于近年来越来越受到人们重视，对癌症和心脑血管等疾病有显著疗效的多糖类、皂苷类、黄酮类等的提取效果很差。因此，对于中药中的某些极性有效成分，仅靠改变超临界 CO_2 的压力和温度常难以达到理想的萃取效果，必须在其萃取体系中，加入有机提携剂来提高其溶剂强度，从而增加溶质在超临界 CO_2 流体中的溶解度和选择性，但这样一来又在被提取物中引入了有机溶剂残留问题。

水与 CO_2 一样具有价廉、无毒、无污染的优点，室温下水的介电常数为 78.5，为一中等极性的溶剂，对中药材中的脂溶性成分的提取效率差。但水的极性可以通过升高温度使其达到超临界或亚临界状态而大大降低，使其对室温下在水中溶解度低的疏水性有机物具有良好的溶解能力，对中药材中强极性和相对分子质量高的物质仍具有足够的溶解性，正好弥补超临界流体萃取（SFE）常用流体 CO_2 的不足。因此，可以用超临界水（supercritical water，



SCW) 及亚临界水 (subcritical water, SBW) 作为替代有机溶剂的萃取剂或者 HPLC 的流动相。亚临界水提取 (subcritical water extraction, SBWE) 的应用国外报道较多, 多用于环境中污染物的去除, 以及植物中香料成分的提取。亚临界水提取 - HPLC 测定方法国内外尚未见报道。

一、亚临界水提取的原理

超临界流体是指温度及压力处于临界温度及临界压力以上的流体, 它的物理性质介于气体和液体之间, 兼有液体和气体的优点。超临界流体的黏度小、扩散系数大、密度大, 具有良好的溶解性和传质特性, 且在临界点附近流体的这种特性对压力和温度的变化非常敏感, 超临界流体既是一种良好的分离介质, 又是一种良好的反应介质 (表 2-1)。

表 2-1 超临界流体的物理性质

相	密度 (g/m^3)	扩散系数 (cm^2/s)	黏度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
气体 (1 atm, 21 $^{\circ}\text{C}$)	1×10^{-3}	0.1	1×10^{-4}
超临界流体	0.3 ~ 0.8	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$
液体	1	$< 10^{-5}$	0.01

注: 1 atm = 101.325 kPa。

超临界流体提取 (supercritical fluid extraction, SFE) 是以超临界流体作为提取溶剂的一种提取方法。目前国内外普遍采用的是超临界 CO_2 提取技术。由于超临界 CO_2 属于脂溶性溶剂, 一般只能用于提取分子量小于 500 的非极性成分, 对某些极性物质缺乏足够的溶解性而提取效率不高 (如图 2-1 所示)。

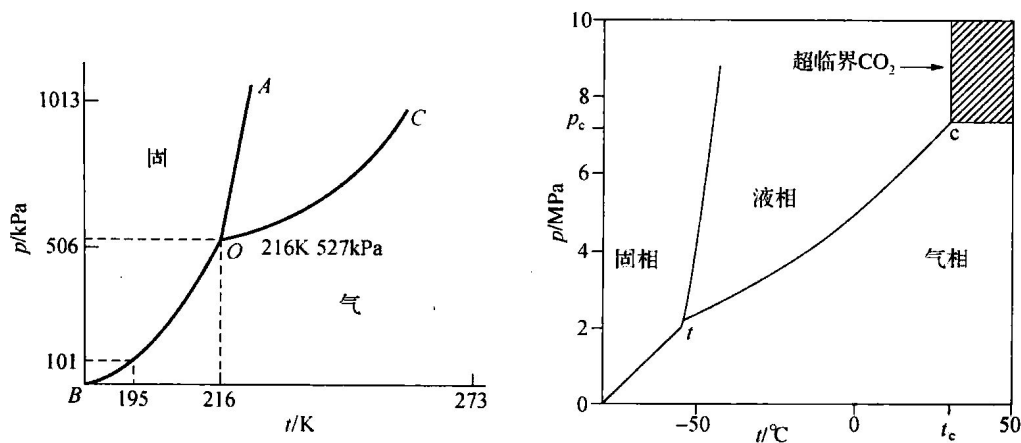


图 2-1 二氧化碳的相图

水与 CO_2 一样具有价廉、无毒、无污染的优点。介电常数是溶剂溶解能力的量度。室温下水的介电常数 (ϵ) 为 78.85, 为一中等极性的溶剂, 它能很好地溶解极性有机化合物, 如酚的溶解度达到 80 g/L , 但对低极性有机物如多环芳烃 (PAH)、多氯联苯 (PCB) 及烷

烃溶解性很低,并随分子量增大变得更小,萘为 32 mg/L,菲为 1.3 mg/L,芘为 0.41 mg/L,限制了其应用。然而水的极性(介电常数)可以通过升高温度使其达到超临界状态($t > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p > 22.1\text{ MPa}$)而大大降低($\epsilon < 10$),使其对在室温下水中溶解度低的疏水性的有机物具有良好的溶解能力,而对中药材中强极性和相对分子质量高的物质仍具有足够的溶解性,正好弥补超临界流体萃取(SFE)常用流体 CO_2 的不足。因为升温可以使水分子间的氢键作用力减弱,从而允许水分子与低极性的溶质分子更加靠近而增加吸引力,进而促进溶质分子的溶解。水的介电常数随温度及压力的改变而改变,压力的变化对 ϵ 影响较小(压力增加使 ϵ 略微增加),只需维持适当的压力使水呈液态,而升高温度不仅可以降低介电常数,而且可以增强扩散,改善动力学特性,降低表面张力及黏度。但由于超临界水(super-critical water, SCW)产生的实验条件比较苛刻($t_c = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_c = 22.1\text{ MPa}$),以及超临界水具有腐蚀性,会使一些有机化合物分解,因此它无法在分析实验室当作一种萃取剂使用,使 SCW 应用受限,而亚临界水的应用却比较多。

亚临界水(subcritical water, SBW)是指压力和(或)温度在其临界值之下的附近区域的液态水。由于亚临界水(SBW)的条件较温和(t : $50 \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 适当压力),仍具有较低的极性,可以用亚临界水代替乙醇和甲醇作为反相液相色谱法的流动相或提取剂(维持适当的压力使水呈液态)。根据液体水的物理性质,在一定的压力下水的极性随温度的升高而降低,与压力的变化基本无关。表 2-2 列出了几种有机溶剂在常温常压下的介电常数和在不同温度下的介电常数。水在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时介电常数为 27,介于常温常压下乙醇($\epsilon = 24$)和甲醇($\epsilon = 33$)之间,这表明亚临界水应对中极性和非极性有机物具有一定的溶解能力。表 2-3 列出了不同温度下苯并[a]芘、百菌清和丙唑啉在水中的溶解度,可以看到,当温度从室温增加到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,这些有机化合物的溶解度成万倍地增加。

表 2-2 水和有机溶剂的介电常数

溶 剂	介电常数 ϵ (常温常压)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	水的介电常数 ϵ ($p = 5\text{ MPa}$)
正己烷	1.89	50	71
环己烷	2.02	100	56
苯	2.27	150	45
二氯甲烷	8.93	200	35
甲基乙基酮	18.51	250	27
丙酮	20.7	300	22
乙醇	24	400	8
甲醇	33	超临界水 ($t > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p > 22.1\text{ MPa}$)	5 ~ 15
乙腈	37.5		
水	80		