

超临界CO₂萃取与分子蒸馏技术的研究综述

张运晖, 赵 瑛, 罗俊杰

(甘肃省农业科学院生物技术研究所, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 阐述了超临界 CO₂ 萃取技术和分子蒸馏技术的工作原理及主要应用领域, 分析了超临界 CO₂ 萃取技术与分子蒸馏技术联用的优势。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取技术; 分子蒸馏技术; 应用领域; 研究综述

中图分类号: O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1463(2013)05-0044-04

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2013.05.019](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2013.05.019)

Review on the Study of Supercritical CO₂ Extraction and Molecular Distillation Technology

ZHANG Yun-hui, ZHAO Ying, LUO Jun-jie

(Institute of Bio-technology, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China)

Abstract: This paper expounds the principle and main application field of supercritical CO₂ extraction and molecular distillation technology, analysis of the advantages of Supercritical CO₂ extraction technology and molecular distillation technology combination.

Key words: Supercritical CO₂ extraction technology; Molecular distillation technology; Application field; Research review

近年来,随着人们对天然产物品质及安全性的日益关注,一些传统的附带化学残留或对环境有破坏作用的天然产物分离方式正逐渐被淘汰,而超临界CO₂萃取技术(supercritical fluid extraction SFE)与分子蒸馏技术(Molecular distillation MD)因分离全程无化学试剂参与,且都是在较低的温度条件下完成,对热敏性、高沸点、易挥发物质的分离和提纯有着明显的优势^[1],已在天然产物、食品、医药等领域广泛应用。

1 技术原理

1.1 超临界 CO₂ 萃取技术(SFE)

超临界流体萃取即通过调整操作压力和温度来改变流体的密度,从而改变流体的萃取能力,实现不同物质的萃取分离^[2-4]。超临界流体(SCF)是指处于临界温度(T_c)和临界压力(P_c)以上,其物理性质介于气体与液体之间的流体(如图1、表1所示)。SCF兼有气液两重性的特点,它既有与气体相当的高渗透能力和低的粘度,又兼有与液体相近的密度和对许多物质优良的溶解能力。溶质

在某溶剂中的溶解度与溶剂的密度呈正相关,SCF也与此类似。因此,通过改变压力和温度来改变SCF的密度,便能溶解许多不同类型的物质,CO₂是目前应用最为广泛的超临界流体。与传统的分离方法比较,SCF具有萃取过程易调节、能耗低、效率高、产物易与溶剂分离等优点,在天然产物

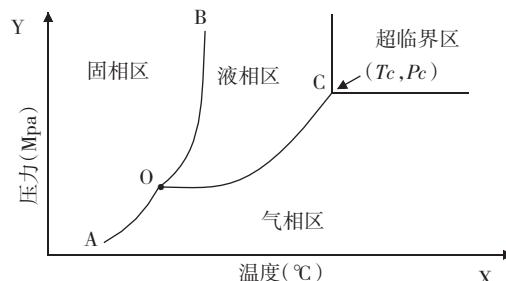


图1 超临界区域示意

表1 相的物理性质

相	密度 (g/mL)	扩散系数 (cm ² /s)	粘度 [g/(cm·s)]
气体(G)	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻⁴
超临界流体(SCF)	0.3 ~ 0.9	10 ⁻³ ~ 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ ~ 10 ⁻³
液体(L)	1	10 ⁻⁵	10 ⁻²

收稿日期: 2013-04-10

基金项目: 甘肃省农业科学院青年创新基金项目“亚麻籽油深加工关键技术研究”(2011GAAS06-12)资助

作者简介: 张运晖(1984—),男,甘肃庆阳人,研究实习员,主要从事植物有效成分提取技术研究。联系电话:(0)13919845332。E-mail: 714132000@qq.com

通讯作者: 罗俊杰(1962—),男,陕西华县人,研究员,主要从事作物栽培及植物有效成分提取技术研究。联系电话:(0)13919002025。E-mail: hnslijie@163.com

分离中应用广泛^[5-6]。但由于超临界萃取的萃取压力高、萃取时间长,特别是对一些固体物料的萃取需要较多的循环次数,萃取效率低,从而限制了其大规模的工业应用。

1.2 分子蒸馏技术(MD)

分子蒸馏是一种在高真空(0.1~10.0 Pa)条件下进行的液-液分离技术,具有蒸馏温度低、真空度高、物料受热时间短、分离程度高等特点,特别适合于高沸点、热敏性和易氧化物质的分离^[7]。分子蒸馏技术是蒸发器表面到冷凝器表面的距离小于操作压力下分子的平均自由程的一种分离技术(原理如图2),在一定的外界条件下,不同种类的分子由于其分子有效直径不同,其平均自由程也各不相同。轻分子的平均自由程大,重分子的平均自由程小,若在离液面小于轻分子平均自由程而大于重分子平均自由程处设置一冷凝面,使轻分子落在冷凝面上被冷凝,而重分子因达不到冷凝面回原液面,形成一个不断逸出和冷凝的平衡过程,当此动态平衡不断的得到保持时,液液混合物持续不断的得到了分离。分子蒸馏技术正是利用不同种类分子逸出液面后平均自由程不同的性质实现的。

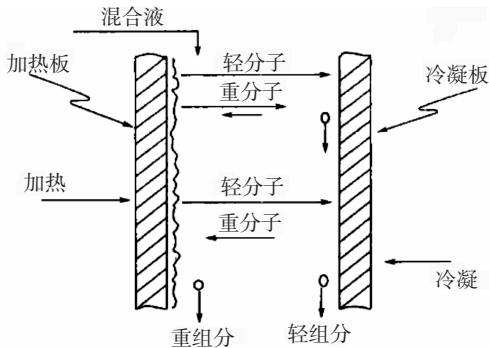


图2 分子蒸馏原理

1.3 SFE-MD 技术的联用

天然产物中含有较多的热敏性、易氧化、易分解成分,采用传统分离方法极易引起成分的氧化、分解、聚合而受到破坏。超临界CO₂萃取技术及分子蒸馏技术的主要特点就是利用真空技术将分离温度降到最低,最大限度的保证目标成分不被分解。超临界CO₂萃取技术适合从天然原料中提取所需成分,分子蒸馏技术适合于分离和提纯粗产品中的高附加值成分,这两种新技术都有各自的局限性。超临界CO₂萃取技术采用超临界状态下的CO₂作为介质,根据相似相容原理,CO₂作为一种非极性物质对一些非极性的物质有着较好的萃取能力,但对极性物质萃取效果则不好,且对目标产物选择性较差,难以进行更精确的分离;分

子蒸馏可对超临界CO₂萃取产物进行二次分离,选择分离目标产物,使其得到进一步纯化,提高产品利用价值,对超临界萃取产物进行分子蒸馏前后比较发现,产物中化学成分的种类有所减少或基本不变,但有效成分的含量明显提高。SFE-MD联用可使产品生产的全过程都保持在适宜的温度下,使生产的天然产品品质和效率达到最经济的状态,得到其他分离手段难以完成的高纯度产品。

2 研究及应用进展

2.1 超临界 CO₂ 萃取技术研究进展

我国在超临界CO₂萃取技术方面的研究始于1985年,目前已建立了亚洲最大、拥有世界领先技术的超临界CO₂萃取基地,投入生产的萃取釜体积最大的达到3 500 L,已建成工业化规模萃取装置10余套,中小规模设备达100余套,涉及到香精香料、油脂工业、食品添加剂、中药有效成分的提取等领域。其中蛋黄卵磷脂、沙棘籽油、枸杞籽油、姜油、当归油、川芎油等13余种已实现了稳定的工业化生产,当归油、生姜油、麦胚芽油、蛋黄卵磷脂等产品已出口国外,药用有效成分如厚朴酚、青蒿素、丹参酮等处于试生产阶段,尚未形成规模^[8]。

2.2 分子蒸馏技术研究进展

分子蒸馏技术作为一种对高沸点和热敏性物质进行有效分离的手段,自20世纪30年代出现以来得到了世界各国的重视,至20世纪60年代,为适应浓缩鱼肝油中维生素A(V_A)的需要,分子蒸馏技术得到了工业应用。日、英、美、德及前苏联相继设计制造了多套分子蒸馏装置用于浓缩V_A等,但当时由于各种因素应用面太窄,发展速度很慢。然而,在过去的几十年中,世界各国都在不断扩大和完善在工业化中的应用,特别是20世纪80年代以来,随着人们对天然物质的青睐,回归自然的潮流兴起,分子蒸馏技术得到了迅速的发展。

2.3 SFE-MD 技术的联用研究进展

目前,SFE-MD联用技术正处于开发阶段,还存在萃取设备加工工艺难、对操作人员的专业性要求高等问题。但随着应用范围的不断扩大及经济效益优势的凸显,一些生产厂家也开始在设备研发和技术人员培养方面投入大量资金来进行完善。

3 主要应用领域

3.1 超临界 CO₂ 萃取技术主要应用领域

3.1.1 中药挥发油提取 挥发油又称精油,难溶于水,能完全溶于乙醇、乙醚等有机溶剂,对光线、温度和空气敏感,易氧化和分解,具有分子量小、沸点低、极性中等、亲脂性高的特点,最适合采用超临界CO₂萃取技术进行提取。超临界

CO₂技术可用于珊瑚姜、木香、当归、月见草、川芎、大蒜、莪术、姜黄、香附、苍术、砂仁和火棘等中药挥发油提取^[9-19]。

3.1.2 天然香精提取 天然香料多数为分子量小的挥发油类，通常采用蒸馏法、溶剂法提取，但由于其中很多组分是低沸点、易氧化的物质，所以在提取过程中容易被破坏。用超临界CO₂萃取香料不仅可以有效地提取芳香族组分，而且还可以提高产品纯度，并保持其天然香味。

3.1.3 医疗保健 超临界CO₂萃取法可从银杏叶中提取银杏黄酮，从鱼的内脏、骨头中可提取多烯不饱和脂肪酸[二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳六烯酸(DHA)]，从沙棘籽中可提取沙棘油，从蛋黄中可提取卵磷脂等^[20-22]，这些提取物对心脑血管疾病都具有独特的疗效。目前，超临界CO₂萃取技术在我国已成功应用于银杏黄酮、紫杉醇、茶多酚、茶色素、桉叶油、沙棘油、麦胚芽油等生产领域，张素华用超临界CO₂萃取技术萃取得到了沙棘油，史庆龙用超临界萃取技术提取云南红豆杉的化学成分，并从提取物中分离得到β-谷甾醇和紫杉醇^[23-24]。

3.2 分子蒸馏技术主要应用领域

3.2.1 精油的提纯 陆韩涛等用分子蒸馏的方法对山苍子油、姜樟油、广藿香油等几种芳香油进行了提纯，结果表明，分子蒸馏技术是提纯精油的有效方法，可将芳香油中的某一主要成分进行浓缩，并除去异臭和有色杂质，提高其纯度。由于此过程是在高真空和较低温度下进行，物料受热时间极短，因此保证了精油的质量，尤其是对高沸点和热敏性成分的芳香油更显示了其优越性^[25-27]。

3.2.2 医药工业 分子蒸馏技术作为一种特殊的新型分离技术，主要应用于高沸点、热敏性物料的提纯分离，如利用分子蒸馏技术取天然维生素A、维生素E；制取氨基酸及葡萄糖的衍生物以及胡萝卜和类胡萝卜素等。实践证明，该技术不但科技含量高，而且应用范围广，是一项工业化应用前景十分广阔的高新技术。但它在天然药物活性成分及单体提取和纯化过程的应用还刚刚开始，尚有很多问题需要进一步探索和研究。

3.3 SFE-MD 联用技术的应用领域

用SFE提取的天然产物经过MD的二次分离，在一些领域已经有了成功的范例。张守尧等对当归中亲脂性成分进行超临界CO₂萃取—分子蒸馏提取分离，超临界CO₂萃取物得率2.15%，从中鉴定出31种成分且保留大量常规方法不能提取的内酯成分；萃取物再经分子蒸馏后的得率为15.80%，

从中鉴定出35种成分，蒸出物成分中分子量小的成分相对含量提高，分子量大的成分相对含量减少，产物与传统方法提取的当归挥发油成分有显著不同^[28]。翁少伟等采用超临界CO₂及分子蒸馏技术联用萃取和精制杭白菊精油，经超临界CO₂萃取—分子蒸馏精制后，杭白菊精油的得率为0.418%，对精油的外观、香气而言，都远远优于其它传统方法^[29]。冯毅凡等利用分子蒸馏处理香附的超临界CO₂萃取物，经分子蒸馏后，挥发油含量由43.2%上升到86.0%，有效成分香附子烯和α-香附酮相对含量由20.2%提高到38.6%^[30]。

参考文献：

- [1] 朱自强. 超临界流体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 541-639.
- [2] 袁光辉. 超临界CO₂萃取技术及在植物油制备中的应用研究[J]. 广东农业科学, 2011(2): 111-113.
- [3] 杨庆凤. 超临界萃取技术在植物成分提取中的应用[J]. 科技资讯, 2001(35): 12.
- [4] 李军宏. 烤烟浸膏提取工艺研究[J]. 甘肃农业科技, 2010(12): 16-19.
- [5] 欧阳建文, 王仁才, 王辉宪, 等. 超临界流体萃取技术及其在植物资源上的应用[J]. 湖南农业大学学报, 2004, 30(5): 34-37.
- [6] RAVNETOS M, DUARTE, ALARCON R. Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food Processing industry: an overview [J]. Food Science and Technology International, 2002, 8(5): 269-284.
- [7] 侯彩霞, 李淑芬. 挥发油的超临界流体萃取与分离进展[J]. 化工进展, 2007, 26(1): 42-46.
- [8] 张素萍, 胡能. 超临界CO₂萃取技术在天然产物加工中的工业化应用进展[J]. 中国新技术新产品, 2009(23): 148.
- [9] 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): 79-81.
- [10] 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.
- [11] 李菁, 葛发欢, 黄晓芬, 等. 超临界CO₂萃取当归挥发油的研究[J]. 中药材, 1996, 19(4): 187-189.
- [12] 于恩平, 朱美文, 方芝蓉, 等. 超临界CO₂萃取月见草油的实验研究[J]. 中草药, 1992, 23(7): 346-348.
- [13] 吴广通, 石力夫, 胡晋红. 超临界流体萃取法测定川芎中蒿本内酯含量的研究[J]. 药学学报, 1998, 33(6): 457-460.
- [14] 张忠义, 雷正杰, 王鹏, 等. 超临界CO₂萃取大蒜有效成分的研究[J]. 中药材, 1998, 21(3): 131-132.
- [15] 余小兵, 马熙中, 丁欣, 等. 中草药-没药、莪术提取物主要成分的GC/TTD研究[J]. 分析测试学报, 1993, 12(2): 8-13.
- [16] 吴惠勤, 张桂英. 超临界萃取姜黄及其成分的GCMS分析[J]. 质谱学报, 2000, 21(3): 85-86.
- [17] 曾健青, 李迎春, 刘莉玫. 香附的超临界二氧化碳

甘肃小麦全膜覆土穴播技术研究综述

李伟绮, 孙建好, 赵建华

(甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 概述了甘肃省小麦全膜覆土穴播技术的形成背景、应用范围、主要技术参数及其对作物的影响, 并提出了存在的问题及发展前景。

关键词: 全膜覆土; 穴播; 小麦; 旱地农业; 甘肃省

中图分类号: S512.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1463(2013)05-0047-03

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2013.05.020](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2013.05.020)

随着农业生产由资源消耗型向技术效益型逐步转化, 以及甘肃省农业区干旱威胁的逐年加剧, 提高水分资源利用效率和生产效益已成为甘肃省农业发展研究的重点。小麦全膜覆土穴播栽培技术集免耕、覆盖抑蒸、集雨保墒等技术为一体, 有效解决了旱地小麦生长期缺水 and 产量低而不稳的问题, 彻底解决了传统地膜小麦播种穴与幼苗错位、出苗率低、人工放苗劳动强度大等问题^[1], 1次覆膜可连续使用2~3 a、3~4茬, 可明显减少人工、畜力、机械投入, 较露地小麦可减少生产成本1 200元/hm², 减少用工37.5个/hm²^[2], 累计节省投资2 400~2 625元/hm²^[3], 较大幅度地提高了地膜的增产效能^[4], 被作为实现旱地农田降水高效利用、提高小麦等密植作物生产水平的重要手段而大面积推广应用。2011年甘肃省全膜覆土穴播小麦种植面积达2.53万hm², 2012年推广6.70万hm²,

预计2016年可扩展到33.33万hm², 增产潜力巨大。

1 技术背景

甘肃省是典型的灌溉农业区和资源型缺水区域, 水资源总量缺乏且降水稀少、蒸发量大, 十年九旱, 土壤盐渍化、荒漠化、沙尘暴等生态环境问题日益严重^[2,5-6]。全省年均降水量300 mm左右, 而年蒸发量是降水量的3~4倍。总体表现为春季、初夏(3—6月)小麦等主要作物的生长季节降水少, 而7—9月降水量占年降水量的70%, 且多以暴雨形式出现, 小麦等夏粮作物常因集中降水时段与需水关键期错位而产量不稳定, 减产严重。地膜覆盖栽培技术具有生态、经济、生理、产量等方面的显著优势, 甘肃自上世纪80年代引进地膜后, 一度大面积推广, 为小麦产量提高做出过巨大的贡献, 但由于产出投入比低、经济纯收益不高、耗工费时等实际原因, 导致覆膜小麦

收稿日期: 2013-03-25

基金项目: 国家科技支撑计划“西北绿洲农牧循环技术集成与示范”(2012BAD14B10)部分内容

作者简介: 李伟绮(1985—), 女, 甘肃白银人, 研究实习员, 主要从事间套作资源高效利用研究工作。联系电话: (0)13893295597。

通讯作者: 孙建好(1972—), 男, 甘肃永登人, 副研究员, 主要从事间套作体系研究工作。联系电话: (0)13993144710。

- 萃取研究[J]. 化学工程, 2001, 29(4): 11-13.
- [18] 李迎春, 曾健青, 刘莉玫. 北仓术超临界CO₂萃取产物的成分[J]. 分析测试学报, 2001, 20(1): 46-48.
- [19] 陈开勋, 严安, 葛红光. 超临界CO₂萃取火棘籽油[J]. 中国油脂, 1999, 24(4): 43-44.
- [20] 曾琦华, 黄少列. 银杏叶中超临界提取条件的研究[J]. 广东药学院学报, 2000, 16(4): 304-306.
- [21] 高兆建, 甄宗圆, 贺雅非, 等. 蛋黄卵磷脂的分离提纯及鉴定研究, 2003(4): 15-18.
- [22] 姚渭溪, 徐延荣, 杨春. 超临界二氧化碳提取桂花浸膏的研究[J]. 香料香精化妆品, 1997(2): 22-26.
- [23] 张素华. CO₂超临界萃取沙棘油酸价测定[J]. 山西林业科技, 2001(2): 15-17.
- [24] 史庆龙. 超临界CO₂萃取技术在云南红豆杉化学成分研究中的应用[J]. 中药材, 2001, 24(5): 338-339.
- [25] 陆韩涛, 程玉镜. 芳香油的分子蒸馏提纯[J]. 精细化工, 1993(3): 44-47.
- [26] 瞿新华. 植物精油的提取与分离技术[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(32): 10194-10195; 10198.
- [27] 王巨媛, 翟胜. 植物精油应用进展及开发前景展望[J]. 江苏农业科学, 2010(4): 1-3.
- [28] 张守尧, 王鹏, 张忠义, 等. 超临界CO₂萃取一分子蒸馏对当归的提取分离[J]. 解放军药学学报, 2003, 19(5): 375-377.
- [29] 翁少伟, 陈建华, 黄少烈, 等. 超临界CO₂萃取及分子蒸馏技术联用提取分离杭白菊精油[J]. 广东化工, 2008, 35(10): 68-76.
- [30] 冯毅凡, 郭晓玲, 孟青, 等. 香附超临界CO₂萃取物化学成分分析[J]. 中药材, 2006, 29(3): 232-235.

(本文责编: 王建连)