

# 裸大麦中生育三烯酚的超临界CO<sub>2</sub>流体萃取工艺

夏向东<sup>1</sup>, 吕飞杰<sup>2</sup>, 台建祥<sup>2</sup>, 付勤<sup>2</sup>

(1. 国家食品药品监督管理局, 北京 100810; 2 中国农业科学院作物育种栽培研究所, 北京 100081)

**摘要:** 采用四元二次通用旋转设计研究了裸大麦中生育三烯酚的超临界CO<sub>2</sub>流体萃取工艺。结果表明: 萃取温度对生育三烯酚提取率有显著影响, 乙醇添加量和萃取时间对生育三烯酚提取率有极显著影响, 而萃取压力对生育三烯酚提取率无显著影响, 但萃取压力和乙醇添加量的交互项对生育三烯酚提取率有显著影响; 在本实验条件下, 生育三烯酚最佳超临界CO<sub>2</sub>萃取条件为: 萃取温度 51.8、萃取压力 34.7 MPa、乙醇添加量 9%、萃取时间 120 min。

**关键词:** 裸大麦; 生育三烯酚; 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取; 通用旋转设计

**中图分类号:** TQ 028.3<sup>+</sup>; TS 211.4<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2004)05-0191-05

## 0 引言

维生素E(V<sub>E</sub>)是生育酚(Tocopherol, 简写T)和生育三烯酚(Tocotrienol, 简写T<sub>3</sub>)以及具有D-α生育酚生理活性的衍生物(如酯类等)的总称<sup>[1]</sup>。而通常所说的维生素E是指生育酚。随着科学研究的逐步深入, 已经证明生育酚与生育三烯酚的生理功能及活性是有区别的, 尤其近10年来有越来越多的证据表明生育三烯酚在抗氧化性能、降低胆固醇、抑制癌症等方面具有独特的生理功能, 并且在某些方面具有比生育酚更优越的生理功能<sup>[2]</sup>。因此, Hendrich等认为应当把生育三烯酚和生育酚区分开来, 并把生育三烯酚、异黄酮、类胡萝卜素作为人体所需的新营养素<sup>[3]</sup>。目前中国对生育三烯酚的研究还是空白, 有必要加强这一方面的研究。

超临界流体萃取技术(Supercritical Fluid Extraction, 简称SFE)是近些年发展起来的一种新的提取分离技术, 在食品、医药、生物工程、天然物提取等领域具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。关于超临界流体萃取生育酚的研究较多<sup>[5-7]</sup>, 但未见到超临界流体萃取生育三烯酚的报道。本文以含生育三烯酚较丰富的裸大麦为试材, 采用四元二次通用旋转设计实施实验, 对生育三烯酚的SFE-CO<sub>2</sub>萃取工艺进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

超临界流体萃取仪: ISCO公司(美国), 包括100D型注射泵, SFX<sup>TM</sup>-2-10萃取器; 美国Waters高效液相色谱仪: Waters 600色谱泵, Waters 474荧光检测器, Millennium 32色谱数据处理系统; 旋转蒸发器(Büchi 160), 小型粉碎机, 悬空粉碎机。

正己烷为色谱纯(Fisher公司); 无水乙醇为分析纯, 购自北京化学试剂公司; CO<sub>2</sub>气体购自北京市惠普分析气体工业有限公司, 纯度99.99%; α、β、γ、δ生育三烯酚标准品购自Merck公司, 纯度在95%以上; 裸

大麦由西藏农牧科学院提供, 经小型粉碎机粉碎后, 再经悬空粉碎机粉碎, 过0.45 mm筛, 为实验用材料。

### 1.2 实验设计

在单因子预实验基础上选取萃取温度、萃取压力、夹带剂(乙醇)添加量、萃取时间四因素, 采用四元二次通用旋转设计优化生育三烯酚的SFE-CO<sub>2</sub>萃取工艺参数。实验设计因素水平见表1。

表1 实验因素水平表

Table 1 Levels and factors of the experiment

码值水平 (r = 2)	萃取温度 / X <sub>1</sub>	萃取压力 /MPa X <sub>2</sub>	乙醇添加量 /% X <sub>3</sub>	萃取时间 /min X <sub>4</sub>
- r	40	10	1	20
- 1	50	20	3	45
0	60	30	5	70
1	70	40	7	95
r	80	50	9	120

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 超临界流体萃取方法

精确称取5.0 g经预处理的裸大麦, 添加入萃取釜中, 在设置条件下静态萃取5 min, 然后按照实验设计条件进行动态萃取, 保持流速1 mL/min, 用经铝箔包裹的试管收集萃取物。实验结束后将收集到的萃取物用正己烷转移到10 mL棕色容量瓶中, 并用正己烷定容至10 mL, 用HPLC测定生育三烯酚总量。

#### 1.3.2 分析方法

采用正相高效液相色谱法<sup>[8]</sup>: 北京分析仪器厂产YWG-SiO<sub>2</sub>柱(250 mm × 4 mm ID, 5 μm); V<sub>正己烷</sub> / V<sub>异丙醇</sub> = 99 / 1体系为流动相, 流速1.2 mL/min; 荧光检测器, 激发波长290 nm, 发射波长330 nm; 进样量10 μL。

提取率% = SFE获得的含量 / 皂化法获得的含量 × 100%

#### 1.3.3 皂化工艺(对照)

由于国标<sup>[9]</sup>中规定维生素E检测前的制备方法是皂化法, 因此本实验中以皂化法为对照, 具体方法参阅文献<sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2003-08-11 修订日期: 2004-07-09

基金项目: 科技部科研院所技术开发研究专项资金(2002EG234206)

作者简介: 夏向东(1974-), 男, 山东邹平人, 工学博士, 研究方向为农产品加工。北京市西城区北礼士路甲38号 国家食品药品监督管理局食品安全协调司, 100810。Email: XXD626@126.com

1.3.4 统计方法

以生育三烯酚的提取率  $Y$  为目标函数, 以萃取温度 ( $X_1$ )、萃取压力 ( $X_2$ )、乙醇添加量 ( $X_3$ )、萃取时间 ( $X_4$ ) 为自变量, 采用山东农业大学生物统计教研室编制的农业生物统计软件分析实验结果。

2 结果与分析

2.1 四元二次通用旋转设计的实验结果

采用四元二次通用旋转设计实施实验, 研究各因素对生育三烯酚提取率的影响, 并优化超临界  $CO_2$  提取生育三烯酚的适宜工艺参数。实验设计与实验结果如表 2 所示。

表 2 实验设计方案及实验结果

Table 2 Experimental design scheme and results

实验处理	$X_1$ (萃取温度) /	$X_2$ (萃取压力) /MPa	$X_3$ (乙醇添加) 量/%	$X_4$ (萃取时间) /min	$T_3$ (生育三烯酚 提取率)/%
1	- 1(50)	- 1(20)	- 1(3)	- 1(45)	63.95
2	- 1(50)	- 1(20)	- 1(3)	1(95)	73.31
3	- 1(50)	- 1(20)	1(7)	- 1(45)	86.92
4	- 1(50)	- 1(20)	1(7)	1(95)	91.88
5	- 1(50)	1(40)	- 1(3)	- 1(45)	86.71
6	- 1(50)	1(40)	- 1(3)	1(95)	87.55
7	- 1(50)	1(40)	1(7)	- 1(45)	84.39
8	- 1(50)	1(40)	1(7)	1(95)	87.86
9	1(70)	- 1(20)	- 1(3)	- 1(45)	64.10
10	1(70)	- 1(20)	- 1(3)	1(95)	72.57
11	1(70)	- 1(20)	1(7)	- 1(45)	74.65
12	1(70)	- 1(20)	1(7)	1(95)	94.53
13	1(70)	1(40)	- 1(3)	- 1(45)	71.58
14	1(70)	1(40)	- 1(3)	1(95)	75.75
15	1(70)	1(40)	1(7)	- 1(45)	71.83
16	1(70)	1(40)	1(7)	1(95)	81.18
17	- $r(40)$	0(30)	0(5)	0(70)	67.59
18	$r(80)$	0(30)	0(5)	0(70)	59.05
19	0(60)	- $r(10)$	0(5)	0(70)	62.64
20	0(60)	$r(50)$	0(5)	0(70)	66.8
21	0(60)	0(30)	- $r(1)$	0(70)	66.85
22	0(60)	0(30)	$r(9)$	0(70)	93.01
23	0(60)	0(30)	0(5)	- $r(20)$	64.48
24	0(60)	0(30)	0(5)	$r(120)$	86.92
25	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	75.16
26	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	71.4
27	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	77.87
28	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	76.45
29	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	78.63
30	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	73.81
31	0(60)	0(30)	0(5)	0(70)	82.21

2.2 模型的建立与统计检验

将所得数据经统计软件分析, 得到以生育三烯酚提取率为目标函数的二次回归数学模型:

$$Y = 76.47 - 3.15X_1 + 1.47X_2 + 5.33X_3 + 4.48X_4 - 2.12X_1X_2 - 0.21X_1X_3 + 1.58X_1X_4 - 4.27X_2X_3 - 1.68X_2X_4 + 1.06X_3X_4 - 1.91X_1^2 - 1.56X_2^2 + 2.24X_3^2 + 1.18X_4^2$$

为了说明模型的有效性和各因素对生育三烯酚提取率影响的重要程度, 对方程和各回归因子进行统计检

验。回归方程失拟检验  $F_1 = 3.72 < F_{0.05}(10, 6) = 4.06$ , 检验不显著, 说明未知因子对实验结果干扰很小; 拟合检验  $F_2 = 4.79 > F_{0.01}(14, 16) = 3.45$ , 检验极显著, 说明该方程与实际情况拟合很好, 正确反映了裸大麦中生育三烯酚提取率与萃取温度、萃取压力、乙醇添加量、萃取时间四因素间的关系, 同时复相关系数  $R = 0.90$ , 直观显示生育三烯酚提取率与萃取温度、萃取压力、乙醇添加量、萃取时间高度相关。

为了证明各实验因子对方程的贡献大小, 对各偏回归系数进行了检验, 结果见表 3。显著性检验表明, 萃取温度对生育三烯酚提取率有显著影响, 乙醇添加量和萃取时间对生育三烯酚提取率有极显著影响, 而萃取压力对生育三烯酚提取率无显著影响, 但萃取压力和乙醇添加量的交互项对生育三烯酚提取率有显著影响。

表 3 回归系数检验表

Table 3 Analysis of regression coefficient

	回归系数	F 值	回归系数	F 值	
$B_1$	- 3.15	6.88*	$B_{23}$	- 4.27	8.43*
$B_2$	1.47	1.50	$B_{24}$	- 1.68	1.31
$B_3$	5.33	19.73**	$B_{34}$	1.06	0.52
$B_4$	4.48	13.91**	$B_{11}$	- 1.91	3.02
$B_{12}$	- 2.12	2.07	$B_{22}$	- 1.56	2.02
$B_{13}$	- 0.21	0.02	$B_{33}$	2.24	4.15
$B_{14}$	1.58	1.16	$B_{44}$	1.18	1.16

注:  $F_{0.05}(1, 16) = 4.49$ ;  $F_{0.01}(1, 16) = 8.53$ 。

2.3 主因子效应分析

由于方程是经无量纲线性编码代换后所得, 方程中各项回归系数已经标准化, 因此可以直接比较其绝对值的大小来判断各因子的重要性。从线性项看,  $B_3 > B_4 > |B_1| > B_2$ , 说明乙醇加入量对生育三烯酚提取率影响最大, 其次是萃取时间、萃取温度和萃取压力。应当注意的是, 萃取温度对生育三烯酚提取率的影响是负值, 说明温度的升高不利于生育三烯酚的提取。

2.4 单因子效应分析

由回归系数检验结果可知, 乙醇添加量和萃取时间对生育三烯酚提取率有极显著影响, 萃取温度有显著影响, 因此选取这三因子进行单因子效应分析。采用降维分析方法, 将其它因子固定在 0 水平, 可得到单因子的效应方程, 来描述此因子变动对  $Y$  值的影响。单因子效应曲线如图 1 所示。

萃取温度的单因子效应方程为:  $Y_1 = 76.47 - 3.15X_1 - 1.91X_1^2$ 。萃取温度的单因子效应方程为二次曲线型, 说明萃取温度对生育三烯酚提取率的影响表现为曲线变化。当码值为 - 0.82 时  $Y$  有最大值, 当码值小于 - 0.82 时, 萃取温度升高生育三烯酚的提取率增加, 呈正效应, 码值大于 - 0.82 时则呈负效应。码值 - 0.82 对应的萃取温度为 51.8, 此时生育三烯酚的萃取率最高(77.76%)。

乙醇添加量的单因子效应方程为:  $Y_3 = 76.47 + 5.33X_3 + 2.24X_3^2$ 。当码值为 - 1.19 时,  $Y$  值最小

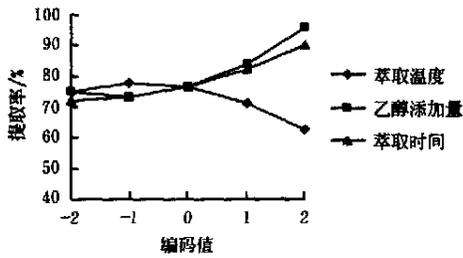


图 1 单因子效应曲线

Fig. 1 Effect of single factor on the extraction rate of T<sub>3</sub>

(73.30%), 相对应的乙醇添加量为 2.62%; 当码值小于 -1.19 时, 乙醇添加量的增加将降低生育三烯酚的提取率, 但其变化幅度很小, 由 74.77% 降低到 73.3%; 当码值大于 -1.19 时, 乙醇添加量的增加对生育三烯酚提取率的影响呈正效应, 当码值为 2 时, 生育三烯酚的提取率最高 (96.09%), 此时乙醇添加量为 9%。

萃取时间的单因子效应方程为:  $Y_4 = 76.47 + 4.48X_4 + 1.18X_4^2$ 。当码值为 -1.89 时, Y 值最小 (72.25%); 当码值大于 -1.89 时, 萃取时间的增加对生育三烯酚提取率的影响表现为正效应, 码值为 2 时生育三烯酚提取率最高 (90.16%), 此时萃取时间为 120 min。

### 2.5 因子边际效应分析

将单因子效应方程求一阶偏导数, 得到单因子的边际效应方程, 边际效应可反映目标函数 (Y) 随自变量变化而变化的速率。选取萃取温度、乙醇添加量和萃取时间进行因子边际效应分析, 其边际效应方程如下

$$\begin{aligned} dY/dX_1 &= -3.15 - 3.82X_1 \\ dY/dX_3 &= 5.33 + 4.48X_3 \\ dY/dX_4 &= 4.48 + 2.37X_4 \end{aligned}$$

根据方程做图, 得到各因子的边际效应曲线, 如图 2 所示。

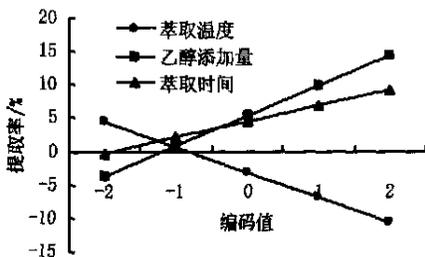


图 2 单因子边际效应曲线

Fig. 2 Curve of marginal effect of single factor

由边际效应曲线可以看出, 当温度码值小于 -0.82 时, 随着温度的升高, 生育三烯酚的提取率 (Y) 增加, 但增加的速率逐渐降低; 当温度码值大于 -0.82 时, 随温度的升高, 生育三烯酚的提取率 (Y) 下降, 而且下降的速率逐渐增大。当乙醇添加量码值小于 -1.19 时, 随乙醇添加量的增加, 生育三烯酚的提取率 (Y) 下降, 但下降的速率逐渐降低, 当码值大于 -1.19 时, 随乙醇添加

量的增加, 生育三烯酚的提取率 (Y) 提高, 而且增加的速率逐渐增大。萃取时间的边际效应与乙醇添加量相似, 当萃取时间的码值小于 -1.89 时, 随时间的延长, 生育三烯酚的提取率 (Y) 降低, 但下降的速率逐渐减小, 当码值大于 -1.89 时, 随萃取时间的延长, 生育三烯酚的提取率 (Y) 增加, 而且增加的速率逐渐增大。

### 2.6 因子交互效应分析

本实验建立的模型中, 由回归方程偏回归系数显著性检验可知, 只有萃取压力 (X<sub>2</sub>) 和乙醇添加量 (X<sub>3</sub>) 之间存在显著交互作用, 其它因子间的交互作用均不显著。因此只分析萃取压力与乙醇添加量间的交互效应, 其交互效应方程为:

$$Y_{23} = 76.47 + 1.47X_2 + 5.33X_3 - 4.27X_2X_3 - 1.56X_2^2 + 2.24X_3^2$$

X<sub>2</sub> 与 X<sub>3</sub> 的交互效应曲线如图 3 所示。从图中可以看出, 当 X<sub>3</sub> 的码值在 1~2 间时 (乙醇添加量 7%~9%), 随萃取压力 (X<sub>2</sub>) 的升高生育三烯酚的提取率逐渐降低; 而当 X<sub>3</sub> 码值在 -2~-1 间时 (乙醇添加量 1%~3%), 随萃取压力 (X<sub>2</sub>) 的升高生育三烯酚的提取率逐渐增加; 当 X<sub>3</sub> 码值为 0 时 (乙醇添加量 5%), 压力的变化对生育三烯酚提取率影响不明显。这表明萃取压力与乙醇添加量间存在明显的交互效应, 生育三烯酚提取率的变化不是单纯萃取压力与乙醇添加量增加或减小效应的线性积累, 而是二者交互作用的结果。当 X<sub>3</sub> 码值为 1~2, X<sub>2</sub> 码值为 -2~-1 时, 交互作用达到最大。

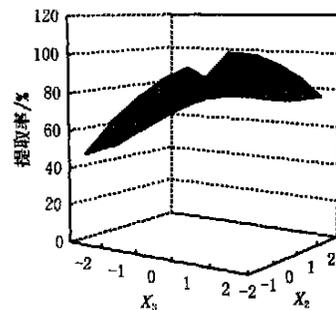


图 3 萃取压力与乙醇添加量对提取率的交互效应

Fig. 3 Mutual influence of pressure and alcohol concentration on extraction rate

### 2.7 最佳生育三烯酚提取率的模拟寻优

通过码值方程求 Y 极值, 在本实验条件下生育三烯酚提取率的理论极值为 108.6%, 此时最佳萃取条件为: X<sub>1</sub> = -0.823 (萃取温度 51.8 °C), X<sub>2</sub> = 0.471 (萃取压力 34.7 MPa), X<sub>3</sub> = 2 (乙醇添加量 9%), X<sub>4</sub> = 2 (萃取时间 120 min)。

### 3 讨论

影响 SFE-CO<sub>2</sub> 提取的限制因素有: 被提取物在 SFE-CO<sub>2</sub> 中的溶解性; 被提取物在基质中的吸附或结合状态; 被提取物从基质中向 SFE-CO<sub>2</sub> 的扩散性<sup>[10]</sup>。各种实验因子对 SFE 提取效果的影响大都通过上述三

方面来实现的。

### 3.1 萃取温度的影响

温度对 SFE 萃取效果有两方面影响:一方面,温度升高,超临界流体的粘度降低,扩散系数增加,有利于溶质的萃取;另一方面,当压力保持稳定而升高温度时,超临界流体的密度将下降,而被提取物的溶解性与密度是呈正相关的,密度降低则溶质在超临界流体中的溶解性相应降低,不利于溶质萃取。本实验中,通过单因子效应分析可知,萃取温度由 40 上升至 51.8 时,生育三烯酚的提取率略有升高,而超过 51.8 时生育三烯酚的提取率显著下降,这可能与随温度升高超临界流体密度的明显降低有关。

未见有关 SFE-CO<sub>2</sub> 萃取生育三烯酚适宜温度方面的研究报道,而关于它的同系物—生育酚的研究报道较多。樊明涛等以大豆脱皂馏出物为原料,采用 SFE-CO<sub>2</sub> 从其中提取  $\alpha$ -生育酚,研究发现当萃取温度为 35 时  $\alpha$ -生育酚的提取率最高,超过 35 时  $\alpha$ -生育酚的提取率迅速降低<sup>[11]</sup>。葛毅强的研究<sup>[12]</sup>认为,从小麦胚芽中提取生育酚的最适超临界萃取温度为 40~45。本研究结果表明,SFE-CO<sub>2</sub> 从裸大麦中提取生育三烯酚的适宜温度为 51.8 左右,萃取温度不宜过高。虽然生育三烯酚和生育酚是同系物,但由于二者的植基侧链结构不同,因此相应的适宜超临界流体萃取温度也有所不同,此外,原料的特性也有影响。

### 3.2 夹带剂(乙醇)的影响

综合众多的研究报道<sup>[13-15]</sup>,可把夹带剂对超临界流体萃取的影响归纳为物理性影响和化学性影响。物理性影响包括两方面:一方面,夹带剂改变超临界流体密度,从而改变溶质在超临界流体中的溶解性。另一方面,夹带剂可使基质膨胀,基质孔隙扩展(膨胀)使超临界流体较易进入基质内部,更好的与被提取物接触。化学性影响也包括两方面:一方面,夹带剂可改变超临界流体的极性,从而改变溶质的溶解性;另一方面,夹带剂与溶质分子间形成范德华力、氢键及其它各种化学作用力,当溶质与夹带剂间形成氢键时,夹带剂的存在将极大的增强溶剂对溶质的溶解能力和选择性。

本实验结果表明,在超临界 CO<sub>2</sub> 萃取中,乙醇添加量对生育三烯酚的提取率有极显著影响,其机理可能是上述影响的结合。尤其生育三烯酚本身有多个羟基,易与夹带剂形成氢键等特殊分子间作用力,而本实验中的夹带剂乙醇既是质子受体,又是质子的供体,因而既是氢键受体又是氢键供体,可通过多种方式与生育三烯酚分子间形成氢键,从而增强超临界 CO<sub>2</sub> 流体对生育三烯酚的溶解能力。

## 4 结论

本文以生育三烯酚的提取率( $Y$ )为目标函数,以萃取温度、萃取压力、乙醇添加量、萃取时间为自变量,采用四元二次通用旋转设计进行实验,分析了 4 因素对 SFE-CO<sub>2</sub> 提取裸大麦中生育三烯酚的影响,并确定了最佳萃取工艺。结果表明:

1) 萃取温度对生育三烯酚提取率有显著影响,乙醇添加量和萃取时间对生育三烯酚提取率有极显著影响,而萃取压力对生育三烯酚提取率无显著影响,但萃取压力和乙醇添加量的交互项对生育三烯酚提取率有显著影响;

2) 主因子效应分析表明,乙醇添加量对生育三烯酚提取率影响最大,其次是萃取时间、萃取温度和萃取压力;

3) 单因子效应分析可知,萃取温度由 40 上升至 51.8 时,生育三烯酚的提取率略有升高,而超过 51.8 时生育三烯酚的提取率显著下降;乙醇添加量为 1.00%~2.62% 时,乙醇的变化对生育三烯酚提取率没有明显影响,而当乙醇添加量大于 2.62% 时,随着乙醇含量的增加生育三烯酚的提取率显著提高;萃取时间的延长有利于生育三烯酚的提取;4) 在本实验条件下生育三烯酚提取率的最佳萃取条件为:萃取温度 51.8、萃取压力 34.7 MPa、乙醇添加量 9%、萃取时间 120 min。

### [参 考 文 献]

- [1] 韩国麒,徐学兵,李桂华. 维生素 E 的类型、结构和功能[J]. 郑州粮食学院学报, 1993, 14(1): 94-101.
- [2] Nesaretnam K, Stephen R, Dils R, et al. Tocotrienols inhibit the growth of human breast cancer cells irrespective of estrogen receptor status[J]. Lipids, 1998, 33(5): 461-469.
- [3] Hendrich S, Lee KW, Xu X, et al. Defining food components as new nutrients[J]. Journal of Nutrition, 1994, 124(9): 1789-1792.
- [4] 阎立峰,陈文明. 超临界流体(SCF)技术进展[J]. 化学通报, 1998, 4: 10-14.
- [5] 姚忠,吴守一,马海乐. 用超临界浓缩生育酚的实验研究[J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 1999, 20(6): 1-4.
- [6] Ibáñez E, Palacios J, Senoráns F J, et al. Isolation and separation of tocopherols from olive by-products with supercritical fluids[J]. Journal of American Oil Chemists Society, 2000, 77(2): 187-190.
- [7] King JW, Favati F, Taylor S L. Production of tocopherol concentrates by supercritical fluid extraction and chromatography[J]. Separation Science and Technology, 1996, 31: 1843-1857.
- [8] 夏向东,吕飞杰,台建祥,等. 测定裸大麦中生育酚和生育三烯酚的正相高效液相色谱法[J]. 分析测试学报, 2002, 21(2): 18-21.
- [9] GB/T 17812—1999. 饲料中维生素 E 的测定——高效液相色谱法[S].
- [10] Engelhardt H, Hass P. Possibility and limitation of SFE in the extraction of aflatoxin B1 from food matrices[J]. Journal of Chromatographic Science, 1993, 31(1): 13-19.
- [11] 樊明涛,吴守一,马海乐,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取条件对  $\alpha$ -VE 和脂肪酸萃取效果的研究[J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 2001, 22(5): 1-4.

- [12] 葛毅强. 麦胚中天然维生素 E 的提取、浓缩工艺及脱脂麦胚综合利用的研究[D]. 北京: 中国农业大学博士学位论文, 1999.
- [13] 曾琦华, 黄少烈. 夹带剂在银杏叶超临界萃取中的应用研究[J]. 广东药学, 2001, 11(6): 7- 10.
- [14] Dobbs J M, Wong J M, Lahiere R J. Modification of supercritical fluid phase behaviour using polar cosolvents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987, 26: 56- 62.
- [15] Ting S S T, Tomasko D L, Macnaughton S J, et al. Chemical-physical interpretation of cosolvent effects in supercritical fluids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32: 1482- 1487.

## Technology for supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction of tocotrienols from hulless-barley

Xia Xiangdong<sup>1</sup>, Lü Feijie<sup>2</sup>, Tai Jianxiang<sup>2</sup>, Fu Qin<sup>2</sup>

(1. State Food and Drug Administration, Beijing 100810, China; 2. Institute of Crop Breeding and Cultivation, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The supercritical CO<sub>2</sub> extraction of tocotrienols from hulless-barley was researched. The effects of temperature, pressure, ethanol concentration and extraction time on the extracting rate of tocotrienols were discussed with quadratic perpendicularity and universal rotation regression mathematical model. Extraction temperature has a significant effect ( $\alpha=0.05$ ) on the extracting rate of tocotrienols, while the ethanol concentration and extraction time have a very significant effect ( $\alpha=0.01$ ) on the extracting rate of tocotrienols. The interaction between pressure and ethanol concentration has a significant effect on the extraction rate of tocotrienols, but not the extraction pressure alone. The optimum SFE-CO<sub>2</sub> parameters for extracting tocotrienols are the extraction temperature 51.8 °C, the pressure 34.7 MPa, the ethanol concentration 9% and the extraction time 120 min.

**Key words:** hulless barley; tocotrienol; supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction; perpendicularity and universal rotation regression model