

超临界 CO₂ 萃取不同强化方法的比较与动力学模型

罗登林¹, 徐宝成¹, 丘泰球², 刘建学¹

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 河南洛阳 471003) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 为了改善单纯超临界 CO₂ 萃取在应用范围和萃取效率方面存在的不足, 试验以人参中人参皂苷为萃取对象, 研究了夹带剂强化超临界 CO₂ 萃取(SCE)、超声联合夹带剂强化超临界 CO₂ 萃取(USCE)、超临界 CO₂ 反相微乳强化萃取(SCRME)和超声强化超临界 CO₂ 反相微乳萃取(USCRME) 四种不同强化方法对超临界 CO₂ 萃取的影响, 并由微分质量衡算模型, 建立了 SC 萃取人参皂苷的动力学模型。试验结果表明, 在各自优化的工艺条件下, SCE、USCE、SCRME、USCRME 萃取的皂苷产率分别达 0.26%、0.45%、0.76%和 1.15%, 萃取速率顺序为与萃取产率相同, 所建萃取动力学模型与各试验数据的拟合度均超过 99.5%, 其中以 USCRME 的模型模拟得出的 E_{∞} 和 k 值最大, 分别为 1.213%和 0.659, 是 SCE 的 3.95 倍和 1.32 倍, 说明在超临界 CO₂ 萃取过程中同时引入超声和反相微乳技术能提高对极性物质的萃取产率和萃取速率。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 超声; 反相微乳; 夹带剂; 模型

文章编号: 1673-9078(2013)8-1921-1925

Comparison and Dynamic Models of Supercritical CO₂ Extraction Enhanced by Different Technologies

LUO Deng-lin¹, XU Bao-cheng¹, QIU Tai-qiu², LIU Jian-xue¹

(1.College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2.College of Light Chemistry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to extend the scope and improve the efficiency of supercritical CO₂ extraction, four enhanced technologies including supercritical CO₂ extraction with modifier (SCE), supercritical CO₂ extraction with ultrasound combined modifier(USCE), supercritical CO₂ reverse microemulsion extraction (SCRME) and supercritical CO₂ reverse microemulsion extraction with ultrasound(USCRME) were applied to extract ginsenosides from ginseng. Their extracting kinetic models were built based on transfer theory and principle of mass balance. The results showed that the extraction yields of ginsenosides by SCE, USCE, SCRME and USCRME were 0.26%, 0.45%, 0.76% and 1.15%, respectively. The extraction rates of ginsenosides by four methods showed similar order to the extraction yield. The fitting degree of the model and the experimental data was more than 99.5%. The maximum E_{∞} (1.213%) and k (0.659) values were obtained by USCRME model simulation, which were 3.95 and 1.32 times, respectively, of those by SCE. The results demonstrated that supercritical CO₂ extraction enhanced by ultrasound combined with reverse microemulsion could improve the extraction yield and rate of polar material ginsenosides.

Key words: supercritical CO₂ extraction; ultrasound; reverse microemulsions; modifier; model

超临界 CO₂ (SC) 萃取具有对环境友好、萃取与分离同步进行、选择性好、产品质量高等优点, 在分离领域显示出广阔的应用前景。但需要指出的是, 一方面由于 CO₂ 分子本身的结构特点, 弱的范德华力和低的介电常数, 不适合萃取极性较大或分子量较大的物质; 另一方面, 由于超临界 CO₂ 萃取的物料多数为固体基料, 这些物料堆积在萃取吊篮中, 一次萃取的物料越多, 堆积的密度越大且越不均匀, 使得超临界

收稿日期: 2013-04-08

基金项目: 河南科技大学青年基金(2007QN064); 广州市科技计划项目(穗科条字[2002]27号)

作者简介: 罗登林(1976-), 男, 博士, 副教授, 超声与功能食品加工技术

CO₂ 萃取存在传质效率低、耗时长和目标成分得率不高等缺点^[1-2]。

目前针对超临界 CO₂ 萃取存在的局限性, 提出了各种改进措施, 以改善其萃取效率和扩大应用范围。在扩大萃取范围方面, 常见的方法有加入不同极性的夹带剂(如甲醇、乙醇、丙酮等)和加入特殊表面活性剂[如双(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠]形成反相微乳体系^[3]; 在提高传质效率方面, 提出的各种强化传质方法有超声强化、电场强化和微波强化等手段, 这些物理场强化的一个主要优点是不会引入外来的物质, 属于全绿色物理强化方法, 其中由于超声波传播方向性强、介质质振动加速度大和频率高, 能在液体

介质中产生空化效应, 并且设备工作稳定、廉价和易于实现与其它设备联用, 被认为是最具发展前途的强化传质方法之一^[4]。

论文以人参中人参皂苷为研究对象, 考察了夹带剂强化超临界 CO₂ 萃取 (SCE)、超声联合夹带剂强化超临界 CO₂ 萃取 (USCE)、超临界 CO₂ 反相微乳强化萃取 (SCRME) 和超声强化超临界 CO₂ 反相微乳萃取 (USCRME) 四种不同强化方法的影响, 并由微分质量衡算模型, 建立了不同强化方法萃取人参皂苷的动力学模型。

1 材料与方法

1.1 材料与装置

人参, 经广东药学院中药专家鉴定为白参, 烘干后粉碎过 40 目筛, 测得含水率 5.66%; 人参二醇标准品, 中国药品生物制品检定所提供; CO₂, 广州粤港气体公司生产, 纯度 (体积分数) >99.5%; 琥珀酸二 (2-乙基己基) 酯磺酸钠 (bis(2-ethylhexyl) sodium sulphosuccinate, AOT)、乙醇、香草醛、高氯酸、甲醇均为分析纯; 1 L 的超声强化超临界 CO₂ 萃取装置^[5]。

1.2 萃取方法

(1) SCE 和 USCE 萃取。称取人参 100 g, 用一定体积的水预浸泡 12 h, 放入 1 L 萃取罐中。当萃取压力和温度达到设定值时, 再将一定体积的无水乙醇用夹带剂泵以一定速度加入 (加入速度=无水乙醇体积/萃取时间), 同时开启超声, 超声频率为 20 kHz 和 38 kHz 两种, 超声功率密度为 0~150 W/L; 设定分离温度和压力分别为 55 °C 和 5 MPa。萃取完成后收集萃取物用于萃取产物的分析。

(2) SCRME 和 USCRME 萃取。用 0.05 mol/L AOT 的无水乙醇溶液取代 (1) 中的无水乙醇, 其他萃取条件同 (1)。

1.3 分析方法

以人参二醇作标准品, 采用香草醛-冰乙酸-高氯酸法测定萃取样品中人参总皂苷的含量。将萃取产物先减压脱溶剂, 再用适量水溶解, 加入乙醚萃取极少量的脂溶性部分, 取水层液, 加入正丁醇 (水与正丁醇体积比为 1:1) 对水层液反复萃取 5 次, 收集正丁醇液, 减压脱正丁醇, 残渣用丙酮溶解, 离心收集沉淀并真空干燥, 用甲醇定容, 按标准曲线法分析萃取产物中皂苷的含量。按下式计算人参皂苷的萃取率。

$$E = \frac{m_1}{m_0 \times w} \times 100$$

注: E 为人参皂苷的萃取率, %; m₀ 为人参原料的质量, g; w 为原料中的人参皂苷质量分数, %; m₁ 为萃取的人参皂苷的质量, g。

1.4 数据统计

每次试验重复 3 次, 取平均值, 并计算其标准偏差。萃取动力学模型的模拟采用迭代法, 根据试验数据, 运用 Origin 软件中的非线性拟合方法, 通过两次迭代法, 求得相关参数值。

2 结果与分析

2.1 提取工艺比较

根据 SCE、USCE、SCRME 和 USCRME 的单元试验和正交试验结果^[5-6], 选择 SCE、USCE、SCRME 和 USCRME 各自优化的试验条件, 以人参皂苷萃取率为指标, 进行了分析比较, 其结果如表 1。

表 1 不同方法萃取人参皂苷的工艺参数比较

Table 1 Comparison of ginsenosides extraction by different enhanced technologies

提取方法	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	E ₁
SCE	50	30	2.5	3.0	60	12	140	-	-	-	-	0.26±0.08
USCE	40	30	2.5	4.0	60	12	140	150	20	6s/6s	-	0.45±0.10
SCRME	55	30	2.0	3.0	60	12	120	-	-	-	0.06	0.76±0.11
USCRME	40	30	2.0	4.0	40	12	90	90	38	4s/6s	0.09	1.15±0.14

注: A 为萃取温度, °C; B 为萃取压力, MPa; C 为 CO₂ 的流量, L/h; D 为萃取时间, h; E 为水的用量, mL/(100g 原料); F 为水的浸泡时间, h; G 为无水乙醇的用量, mL/(100g 原料); H 为超声功率密度, W/L; I 为超声频率, kHz; J 为超声辐照方式; K 为 AOT 的无水乙醇溶液浓度, mol/L; E₁ 为人参皂苷的提取率, %。

由表 1 可以看出, SC 萃取的不同强化方法对人参皂苷的提取率有非常大的影响, 选择合适的强化方法可以显著提高人参皂苷的萃取率。人参皂苷的萃取率

由高到低的顺序为: USCRME>SCRME>USCE>SCE。总的来说, 对于 SC 萃取, 反相微乳强化方法的皂苷得率高于夹带剂强化方法的, 超声强化方法的皂苷得

率高于没加超声的,超声的加入有利于降低萃取温度。但是对于 USCE 和 USCRME 来说,最适超声工艺参数明显不同,对于 USCE,低频率、高功率密度和较长辐照时间的超声更有利于人参皂苷的萃取;而对于 USCRME,高频率、适当功率密度和辐照时间的超声则更有利于人参皂苷的萃取。另外加有超声的最适萃取时间都要比没加超声的长,这与超声强化传质有关。人参皂苷的萃取动力学主要由内扩散控制,随着萃取时间的延长,人参原料固体内皂苷的浓度下降,固体与超临界流体之间的浓度差减小,扩散推动力减小,导致萃取速率变得更慢;而超声的加入能提高传质效率,增大扩散系数和传质通量。因此随着时间的延长,虽然固体与超临界流体之间的浓度差逐渐缩小,导致扩散推动力减小,但由于超声的强化传质效果,皂苷的萃取速率下降并没有没加超声的快。

2.2 SC 萃取不同强化方法提取人参皂苷的速率曲线

为了比较和分析 SC 萃取不同强化方法对萃取人参皂苷速率的影响,试验设计如下:设定总萃取时间为 4 h,对于 SCE 和 USCE,乙醇的加入方式为用夹带剂泵连续加入,直到萃取完成;对于 SCRME 和 USCRME, AOT/乙醇溶液加入方式为同 SCE 和 USCE。其它对应条件与上表 1 中各自对应的条件相同, SCE、USCE、SCRME 和 USCRME 萃取人参皂苷的速率曲线如图 1。

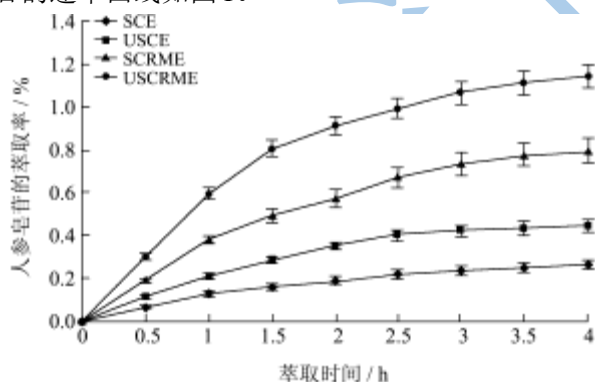


图 1 SCE、USCE、SCRME 和 USCRME 萃取人参皂苷的速率曲线

Fig.1 Time course of extraction rates of ginsenosides by SCE, USCE, SCRME and USCRME

由图 1 可以看出, SCE、USCE、SCRME、USCRME 的人参皂苷萃取速率各不相同,其大小顺序依次为: USCRME>SCRME>USCE>SCE,附加超声的萃取速率均大于相应没附加超声的,同时在相同的萃取率条件下(萃取时间>1 h),附加超声的萃取时间比相应没加超声的要缩短近 1 倍,而在相同的萃取时间条件

下,附加超声的皂苷萃取率要比没有附加超声的提高了 45%以上,说明超声能明显加快不同体系的 SC 萃取的速率,这与超声在 SC 中的作用效应有关。例如:对于频率为 20 kHz、声强为 1 W/cm²的超声波,在水中传播时,能使质点在 1 秒钟内沿平衡位置振动 2 万次,最大质点振动速度、最大质点位移和最大质点加速度分别可达 0.115 m/s、0.93 μm 和 1.44×10⁴ m/s。同时,超声波在传播时会引起分子间相对运动产生摩擦,使媒质温度升高,溶质分子运动扩散速度加快。超声波的这些效应强化了 SC 萃取的传质过程,提高了萃取速率^[7]。另外 SCRME 的皂苷萃取速率明显高于以乙醇作夹带剂的 SC 萃取的,这与皂苷在这两种体系中的溶解平衡有关系,即皂苷在 SCRME 中的溶解度要大于以乙醇作夹带剂的 SC 中的溶解度。SCRME 强化萃取极性物质的机理主要是极性物质(皂苷)增溶于反胶团所形成的数量巨大的极性核-水池中^[8-10],同时也有部分可能增溶于反胶束形成的栅栏层中,因此皂苷的溶解度在 SCRME 中较在 SCE 中有了显著的增大;而夹带剂强化 SC 萃取极性物质的机理是夹带剂与溶质分子间的范德华作用力或夹带剂与溶质之间形成的特定分子间作用,如形成氢键及其他各种化学作用力等,增加了对低挥发度、弱极性和中等极性物质的溶解度,但由于加入的夹带剂的极性与用量受限,因此它对极性物质在 SC 中溶解度的改善效果是有限的。

2.3 不同强化方法的萃取动力学模型

对于 SC 萃取人参中人参皂苷,仍然遵循常规溶剂法萃取药材有效成分的规律。因此,萃取过程可假设包括 5 个步骤:(1)溶剂向药材表面扩散;(2)溶剂向药材内部的渗透;(3)药材内部溶质的溶解;(4)被溶解的溶质从药材内部向药材表面扩散;(5)溶质从药材表面向溶剂体系扩散。

在中药的提取过程中,步骤(4)和(5)往往起着控制速率的作用,称为控速步骤,因此提取过程的快慢主要取决于这两个步骤,对于一般液体溶剂,扩散系数较小,在没在搅拌的情况下步骤(5)的影响比较大,但对于 SC,由于其扩散系数比一般液体要大 2~3 个数量级,因此可以忽略步骤(5)的影响,认为步骤(4)(内扩散)是主要控速步骤,并且溶质从药材表面进入流体中能立即达到浓度平衡,这在 CO₂ 流量较低和有超声作用的情况下更易满足。

为了建立萃取动力学模型,还需作如下假设:(1)药材颗粒的大小和形状相同;(2)药材为球形;(3)萃取在颗粒内独立进行。

假设药材颗粒的半径为 r , 固相外溶液体积为 V , 渗入药材内的溶液体积为 V' , 在提取过程中, 内扩散系数为 D_s , ε 为药材孔隙率, 对于球形颗粒, 根据 Fick 扩散第二定律 (非稳态扩散) 有:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2\partial c}{r \partial r} \right) \quad (1)$$

由边界条件和初始条件可推导出:

$$\ln \frac{C_\infty - C_0}{C_\infty - C} = kt \quad (2)$$

$$\text{其中: } k = \frac{m_1^2 D_s}{K n^2 r^2} \quad (3)$$

注: C_0 为预浸泡后溶液中溶质的平均质量浓度; C 为溶液主体中的溶质平均质量浓度; C_∞ 为溶液主体中的溶质平均质量浓度。

在超声强化 SC 萃取过程中, 由于超声波所产生的机械波动效应和高速射流效应, 会引起液流的宏观湍动、固体粒子的高速碰撞和固体内深层微孔介质的微扰动效应, 都使得涡流扩散显著加强, 大大加快内扩散速度。因此, 与没附加超声的 SC 萃取相比, 其涡流扩散系数不可忽略。另外超声产生的热效应也能强化分子扩散。黄可龙等人据此提出了超声强化中药有效成分提取的动力学模型, 但是该模型没有考虑超声频率对涡流扩散系数的影响^[1]。超声所产生的作用效应不仅与超声功率有关, 还与超声频率有关。由声学公式 $I = \rho c f^2 A^2$ 可知, 当换能器作用面积和超声功率一定时, 由于 ρ 、 c 为常数, 因此频率 f 和声压振幅 A 成反比, 即频率越小, 声压振幅越大, 因而引起的涡流扩散系数增幅就越大。因此需对黄等人的模型进行修正, 引入超声频率参数, 以期更符合实际萃取过程。由于试验萃取采用的恒温萃取方式, 超声所产生的热效应对分子扩散的影响可以忽略。

超声强化提取时, 扩散系数包括分子扩散系数和涡流扩散系数两部分, 即:

$$D_s = D_M + D_E \quad (4)$$

式中, D_M 为分子扩散系数, 是浓度与温度的函数。对于 SC 流体, D_M 还与压力有关, 但对于在较高压力下 (>15 MPa), 压力对 D_M 的影响较小, 可以忽略。因此体系可看作类似于非溶蚀性药物体系的扩散动力学的结果, 扩散系数与溶质浓度和温度的关系可表示为:

$$D_M = K e^{-\frac{E}{RT}} C^n \quad (5)$$

式中, K 中包括指前因子 A 在内的一些影响因素系数, E 是扩散活化能, 仅与扩散体系有关, n 是参数。DE 为涡流扩散系数, 与溶液的湍动程度有关,

类似于超声场对毛细管内物质扩散系数的影响^[12], 与温度、超声功率和频率的关系可表示为:

$$D_E = k_4 (k_1 T + k_2 W + \frac{k_3}{f}) D_M \quad (6)$$

式中, W 为超声功率, f 为超声频率, k_1 、 k_2 、 k_3 及 k_4 为温度、超声功率、超声频率及三者相互作用对扩散系数影响系数。

人参皂苷的萃取率 E 可表示为:

$$E = \frac{CV}{M} \times 100\%, \text{ 其中 } C \text{ 是皂苷在 SC 中的质量}$$

浓度, M 是药材的质量, 由于在每个试验中, V 、 M 是定值, 因此有:

$$\frac{C_\infty - C}{C_\infty - C_0} = \frac{E_\infty - E}{E_\infty - E_0} \quad (7)$$

将式 (7) 代入 (2) 中可得:

$$\ln \frac{E_\infty - E_0}{E_\infty - E} = kt \quad (8)$$

对于 SC 萃取, $E_0 = 0$, 式 (8) 变为:

$$E = E_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

式 (9) 便是 SC 萃取中药有效成分的动力学模型。对于 SC 萃取不同的强化方法, E_∞ 值是不同的。这是因为超声、夹带剂和反相微乳的加入均会对固体颗粒中有效成分在 SC 的相平衡产生影响^[13]。如夹带剂和反相微乳的加入均会提高极性物质在 SC 中的溶解度, 而超声的加入则会对物质的细胞结构产生破坏, 影响有效物质在固体颗粒中的吸附-脱附平衡。

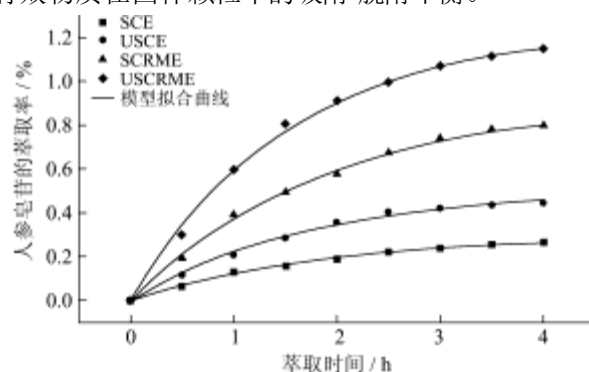


图2 超临界 CO₂ 不同强化方法萃取人参皂苷的试验值与模型预测值

Fig.2 Experiment and simulation data of ginsenosides extracted by different enhanced technologies in SC using different methods

为了求得不同强化方法下的 E_∞ 和 k 值, 需要对试验数据进行数值模拟。数值模拟的目标为使不同条件下得到的目标成分萃取率与数学模型计算出来的萃取率存在最小的偏差, 通过迭代法实现。用非线性回归方程求得 E_∞ 和 k 值。根据图 1 中的试验数据, 运用

Origin 软件中的非线性拟合方法, 通过两次迭代法, 得到图 2 和表 2 的结果。

表 2 模型模拟得到的萃取动力学方程

萃取方法	动力学方程	$E_{\infty}/\%$	k	相关系数
SCE		0.307	0.498	0.997
USCE		0.508	0.567	0.996
SCRME	$E = E_{\infty}(1 - e^{-kt})$	0.913	0.518	0.998
USCRME		1.213	0.659	0.998

由表 2 可知, 加入超声后, k 值均增大, 由等式 (3) 可知, D_s 也增大, 说明超声能明显增大萃取过程中固体内溶质的扩散系数; 同时 E_{∞} 也增大, 说明超声同时能改变溶质在固相与流体相界面之间的吸附-解吸平衡, 使得平衡朝向有利于解吸的方向移动。当在 SC 中引入反相微乳 (SCRME) 后, k 值较 SCE 的提高不明显, 相反 E_{∞} 却有显著的增大, 这与皂苷在两种不同体系中的溶解度有关, 皂苷在 SCRME 中的溶解度远大于在 SC 中的溶解度, 因此其最大萃取率也就有显著的提高。

3 结论

3.1 比较了不同强化方法对 SC 萃取人参皂苷的影响。试验结果表明, 在各自优化的工艺条件下, 各工艺萃取皂苷的速率和产率的顺序均为: USCRME>SCRME>USCE>SCE。

3.2 根据质量衡算微分模型, 运用 Fick 第二定律, 建立了 SC 的各种强化方法萃取人参皂苷的动力学模型: $E = E_{\infty}(1 - e^{-kt})$ 。该模型与各试验数据均有很好的拟合度, 相关系数均在 0.995 以上。模型模拟所得出的参数值均能很好的说明各种强化方法对 SC 萃取的影响, 其中以 USCRME 的模型模拟得出的 E_{∞} 和 k 值最大, 说明 USCRME 技术不仅能提高人参皂苷萃取的扩散系数和皂苷最大萃取率, 还改变了溶质在固相与流体相界面之间的吸附-解吸平衡, 使得平衡朝向有利于解吸的方向移动。

参考文献

[1] Dong X, Su B, Xing H. Cosolvent effects on the diffusions of 1,3-dichlorobenzene, 1-carvone, geraniol and 3-fluorophenol in supercritical carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58(2): 216-225

[2] Berna A, Tarrega A, BLASCO M, et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel: effect of the height of the bed [J]. Journal Supercritical Fluids, 2000, 18 (3): 227-237

[3] Zhang J L, Han B X. Supercritical CO₂-continuous microemulsions and compressed CO₂-expanded reverse microemulsions [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47 (3): 531-536

[4] Rieraa E, Blancob A, GARCIA J, et al. High-power ultrasonic system for the enhancement of mass transfer in supercritical CO₂ extraction processes [J]. Ultrasonics, 2010, 50(2): 306-309

[5] Luo D L, Qiu T Q, Lu Q. Ultrasound-assisted extraction of ginsenosides in supercritical CO₂ reverse microemulsions [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87(3): 341-346

[6] 罗登林, 聂英, 钟先锋, 等. 超声强化超临界 CO₂ 萃取人参皂苷的研究 [J]. 农业工程学报, 2007, 87(3): 256-258

Luo D L, Nie Y, Zhong X F, et al. Ultrasound-assisted extraction of ginsenosides from ginseng in supercritical CO₂ [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 87 (3): 256-258

[7] Kima S H, Yuvaraja H, Jeonga Y T, et al. The effect of ultrasonic agitation on the stripping of photoresist using supercritical CO₂ and co-solvent formulation [J]. Microelectronic Engineering, 2009, 86 (2): 171-175

[8] Johnston K P, Harrison K L, CLARKE M J, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsion: an environment for hydrophiles including proteins [J]. Science. 1996, 271(2): 624-626

[9] Cummings S, Enick R, Rogers S, et al. Sarah Rogers, Amphiphiles for supercritical CO₂ [J]. Biochimie, 2012, 94(1): 94-100

[10] Lesoni L, Boutin O, Crampon C, et al. CO₂/water/surfactant ternary systems and liposome formation using supercritical CO₂: A review [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 377(1-3): 1-14

[11] 黄可龙, 李进飞, 刘素琴. 超声场强化中药有效成分提取动力学模型 [J]. 化工学报, 2004, 55(4): 646-648

HUANG Kelong, LI Jinfei, LIU Suqin. Kinetic Model for Ultrasonic Enhancement of Extraction Process of Chinese Traditional Medicine [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55 (4): 646-648

[12] 林亚平, 卢维伦. 非溶蚀型药物体系的释放动力学新模型 -Fick 第一扩散定律的修正及其应用 [J]. 药学学报, 1997, 32(11): 869-874

Lin Y P, Lu W L. A New Dynamic Model of Release For Not-Corroded Drug System-Revision and Use of Fick' s

- First Law [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 1997, 32(11): 869-874
- [13] Sawada K, Oshima M, Sugimoto M, et al. Microemulsions in supercritical CO₂ utilizing the polyethyleneglycol dialkylglycerol and their use for the solubilization of hydrophiles [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(1): 67-7

现代食品科技