

超临界流体技术丛书

超临界流体

CHAOLINJIE LIUTI

与食品深加工

YU SHIPIN SHEN JIAGONG

廖传华 黄振仁 主编

中国石化出版社

TEL: 010-83724120

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

超临界流体技术丛书

超临界流体 与食品深加工

廖传华 黄振仁 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书简要介绍了超临界 CO₂ 流体萃取技术的发展现状及研究进展,详细介绍了超临界 CO₂ 流体萃取技术在食品工业、酒类工业、油脂工业、保健品工业、天然色素及天然香料工业等领域中的应用实例,本书系统科学,通俗易懂,可供从事超临界 CO₂ 流体萃取技术人员使用,以及有意于超临界 CO₂ 流体萃取技术应用在食品加工领域的科技工作者使用,也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体与食品深加工/廖传华,黄振仁主编.
—北京:中国石化出版社,2007
(超临界流体技术丛书)
ISBN 978-7-80229-308-3

I. 超… II. ①廖… ②黄… III. 萃取-应用-
食品加工 IV. TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054375 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 6.125 印张 138 千字

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

定价:16.00 元

序

利用溶质在超临界流体中溶解度的特异性质发展起来的超临界流体技术，被认为是一种清洁和高效的绿色化学过程，与新的分离、反应过程的开发密切相关，有着巨大的潜在应用价值。虽然早在一百多年前超临界流体就被人们所注意，但直到 20 世纪 70 年代前后才真正开始在理论和应用方面取得迅速的发展。尤其是近 20 年来，超临界流体的理论研究深度和应用范围都得到了显著的提高和扩展。目前的研究工作已深入到超临界流体萃取、超临界流体中化学反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术、超临界流体印染技术等诸多方面，而且开始渗透到新材料和生物技术等高新技术领域。

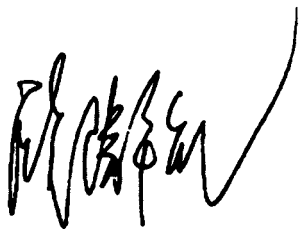
随着科学技术的发展，超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决，超临界流体技术已由理论研究向工业应用方向发展，在食品、医药、石油化工、香料香精、化妆品及环境保护等行业均得到了不同程度的应用，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、电力、制造、仪器仪表等高新技术领域，并且还将在其他科学技术领域的进步中发挥出更大的作用。

近 20 年来，我国在这方面也进行了不少工作并取得了快速的发展和提高，形成了一支从事科研、生产和教学的科技队伍，研究范围已从当初的超临界流体萃取分离扩展到超临界流体反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术等领域，在工程技术研究、产业化开发等方面的研究也越来越深入。

进入 21 世纪以来,科学技术的发展强调了可持续发展战略和绿色化学概念,并日益得到普遍的重视,可持续发展的超临界流体技术具有更为广阔的发展空间。为此,南京工业大学和山东省科学院在联合成立的南京工业大学—山东省科学院超临界流体技术工程研究中心的基础上,共同编写了这套《超临界流体技术丛书》,以通俗易懂的语言,深入浅出地介绍了超临界流体萃取技术、超临界流体反应技术、超临界流体结晶技术等的最研究成果,以使广大读者可方便地了解这项技术的进展情况、可应用的场合,以及在某些场合的应用潜力。

相信该丛书对促进我国超临界流体技术领域取得更好的成果,为国民经济建设作出更好、更多的贡献将会起到积极的作用。

南京工业大学校长
中国工程院院士



前 言

随着科学技术的发展,超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决。经过近 30 年来的发展,不论在基础理论还是应用方面都取得了许多进展。该技术作为一种共性技术,正逐渐渗透到有关材料、生物技术、环境污染控制等高新技术领域,被认为是一种“绿色、可持续发展技术”,其理论及应用研究受到越来越多的重视并逐步深入,在食品、医药、石油化工、材料科学、香料香精、化妆品、生物工程、环境保护等行业均得到了不同程度的应用。

世界各国尤其是发达国家对食品、药物等直接关系到人们健康的物品的管理日趋严格,对其中的溶剂残留、污染程度进行了严格的法规控制;广大消费者自我保护意识不断增强,人类崇尚回归自然、绿色食品,反感在食品加工中使用过多的化学品;传统的加工技术工艺繁杂或能耗过大,且不能满足高纯度优质产品的要求;相关工业技术的发展已能满足超临界 CO_2 流体萃取技术工业化应用的要求。因此,超临界流体技术在食品工业领域中的应用越来越广泛。

本书本着实用性和可应用性的原则,详细介绍了超临界流体技术在包括食品、油脂、食用天然色素与食用天然香料在内的食品工业中的应用情况,旨在指导各种实验和工业生产,以进一步拓宽超临界流体技术在食品深加工领域的应用范围。

本书由南京工业大学廖传华和黄振仁共同编写，全书由廖传华统稿。参加编写的人员有：南京工业大学朱廷凤、周勇军，山东省科学院柴本银、史勇春等。另外，本书的编写工作先后得到了南京化工大学青年科技基金、南京工业大学青年基金、江苏省教委自然科学基金、济南市高新区重点项目等的大力支持，在此表示衷心的感谢。

超临界 CO_2 流体萃取技术的应用领域很广，技术内容复杂，需要从期刊文献中获取主要素材，因此对各种应用介绍的内容和深度很难统一，限于我们的能力，书中难免有遗漏，不足之处敬请指正。

编 者

目 录

第 1 章 概论	(1)
第 2 章 超临界 CO ₂ 流体萃取技术在食品工业中的应用	(3)
2.1 脱咖啡因	(3)
2.1.1 咖啡豆脱咖啡因	(3)
2.1.2 超临界 CO ₂ 萃取茶叶中咖啡因	(15)
2.1.3 超临界 CO ₂ 萃取茶叶中咖啡碱	(18)
2.2 超临界 CO ₂ 萃取花椒	(19)
2.2.1 超临界 CO ₂ 萃取花椒籽油	(19)
2.2.2 超临界 CO ₂ 萃取花椒中酰胺类成分	(20)
2.3 超临界 CO ₂ 萃取在其他食品开发中的应用	(21)
2.3.1 超临界 CO ₂ 萃取芦笋中熊果酸	(21)
2.3.2 超临界 CO ₂ 萃取生姜中抗氧化活性物质	(21)
2.3.3 超临界 CO ₂ 萃取荞麦中天然芦丁	(22)
2.3.4 超临界 CO ₂ 萃取鹰嘴豆	(23)
2.3.5 超临界 CO ₂ 萃取蜂胶	(24)
2.3.6 超临界 CO ₂ 萃取茶多酚	(25)
2.3.7 超临界 CO ₂ 萃取整粒松仁	(26)
2.3.8 超临界 CO ₂ 萃取滁菊	(26)
2.3.9 超临界 CO ₂ 萃取洋葱油	(27)
2.3.10 超临界 CO ₂ 萃取甜橙皮油	(28)
2.3.11 超临界 CO ₂ 萃取化橘红	(29)

2.3.12 超临界 CO ₂ 萃取技术脱除大豆蛋白异味	(30)
参考文献	(31)

第 3 章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在酒类工业中的应用

.....	(35)
3.1 啤酒花的萃取	(35)
3.2 从白酒中提取香味	(39)
3.3 用脱脂的米和酒曲酿制清酒	(40)
3.4 超临界 CO ₂ 萃取葡萄皮三萜类组分	(43)
参考文献	(44)

第 4 章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在油脂工业中的应用

.....	(46)
4.1 超临界 CO ₂ 萃取油脂与传统方法的比较及影响因素	(46)
.....	(46)
4.1.1 与传统方法的比较	(46)
4.1.2 超临界 CO ₂ 萃取植物油脂的影响因素	(48)
4.2 超临界 CO ₂ 萃取工艺在油脂工业中的应用	(49)
4.2.1 萃取及精制小麦胚芽油	(49)
4.2.2 萃取沙棘油	(51)
4.2.3 萃取大豆油	(54)
4.2.4 萃取水冬瓜油	(56)
4.2.5 超临界 CO ₂ 萃取芹菜籽油	(58)
4.2.6 超临界 CO ₂ 萃取南瓜籽油	(59)
4.2.7 超临界 CO ₂ 萃取葡萄籽油	(61)
4.2.8 超临界 CO ₂ 萃取菜籽油饼	(64)
4.2.9 超临界 CO ₂ 萃取棉籽油	(65)
4.2.10 超临界 CO ₂ 萃取沙苑子油	(65)
4.2.11 超临界 CO ₂ 萃取核桃油	(66)
4.2.12 超临界 CO ₂ 萃取碱蓬油	(67)

4.2.13	超临界 CO ₂ 萃取隐甲藻油脂	(68)
4.2.14	超临界 CO ₂ 萃取亚麻籽油	(69)
4.2.15	超临界 CO ₂ 萃取红松仁油	(69)
4.2.16	超临界 CO ₂ 萃取猕猴桃籽油	(70)
4.2.17	超临界 CO ₂ 萃取榛子油	(71)
4.2.18	超临界 CO ₂ 萃取扁桃油	(73)
4.2.19	超临界 CO ₂ 萃取共轭亚油酸	(73)
4.2.20	超临界 CO ₂ 萃取油茶籽油	(74)
4.2.21	超临界 CO ₂ 萃取微孔草油	(75)
4.2.22	超临界 CO ₂ 萃取食用姜油	(76)
	参考文献	(78)

第 5 章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在保健品工业中的应用

5.1	EPA 和 DHA 的提取	(81)
5.1.1	鱼油的提取	(81)
5.1.2	藻类的提取	(92)
5.2	磷脂的分离与提纯	(93)
5.2.1	超临界 CO ₂ 萃取去除蛋黄粉中胆固醇和甘油 三酯	(94)
5.2.2	超临界 CO ₂ 萃取蛋黄粉中蛋黄油	(99)
5.2.3	超临界 CO ₂ 萃取制首乌中卵磷脂	(100)
5.2.4	大豆磷脂的提取	(101)
5.3	天然维生素 E 的提取	(102)
	参考文献	(105)

第 6 章 超临界 CO₂ 萃取在食用天然色素开发中的应

	用	(107)
6.1	食用天然色素概述	(108)
6.1.1	食用天然色素的性质特点	(108)
6.1.2	食用天然色素的种类和来源	(109)

6.1.3 超临界 CO ₂ 萃取技术在食用天然色素开发中 应用的优越性	(110)
6.2 超临界 CO ₂ 流体萃取在食用天然色素开发中的 应用	(111)
6.2.1 辣椒红色素和辣素的分离	(111)
6.2.2 玉米黄色素的提取	(113)
6.2.3 沙棘黄色素的提取	(117)
6.2.4 番茄红色素的分离	(120)
6.2.5 栀子黄色素的精制	(123)
6.2.6 β -胡萝卜素的提取	(127)
参考文献	(131)

第7章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在天然香料工业中的

应用	(136)
7.1 天然香料的传统提取方法	(136)
7.2 超临界 CO ₂ 流体萃取天然香料的研究过程	(138)
7.2.1 萃取物的化学和器官可感觉的表征	(138)
7.2.2 超临界 CO ₂ 流体萃取香料过程的特点	(140)
7.2.3 影响天然香料萃取过程参数的评价	(142)
7.2.4 天然香料萃取过程的数学模型	(143)
7.3 天然香料超临界 CO ₂ 流体萃取产物与传统工艺 产物的对比	(147)
7.3.1 超临界 CO ₂ 流体萃取香料产物的组成特点	(148)
7.3.2 香料精油收率的对比	(149)
7.4 超临界 CO ₂ 流体萃取天然香料的应用	(150)
7.4.1 鲜花芳香成分的提取	(153)
7.4.2 辛香料的超临界 CO ₂ 流体萃取	(162)
7.4.3 植物芳香成分的超临界 CO ₂ 流体萃取	(175)
参考文献	(179)

第 1 章 概 论

人类的健康与营养关系密切：为了生存，必须摄取食物。凡具有营养价值且食用安全的物品都可以成为食品。人类从父母、家族、地区、社会及所属的文化阶层学习饮食知识，形成了自己的嗜好和习惯，具有良好或独特风味的食品会使人在感官上得到真正的愉快，并直接影响对营养物的消化和吸收。因此，要求食品应该具有两类属性：基本属性(营养性和安全性)和修饰属性(嗜好性)。伴随着人类社会的进步，饮食文化的内涵不断丰富，人们对食品提出了方便性、功能性、消遣性等更多的要求，同时还越来越强调其安全性，希望能用最简单的方法得到高质量的能满足自己各种需求的食品。因此食品工业的发展都打上了同时代社会和科学技术发展的烙印。到今天，食品工业已发展成为集生物化学、食品化学、营养学、微生物学、酶学、食品卫生学、食品分析等多种学科和机械、化工、电子、检测等多门技术于一体的综合性研究领域。另一方面，随着社会的发展和生存环境的不断恶化，人类“回归自然”的呼声越来越高，因此，借助现代高新技术手段，改革传统加工工艺以获取高质量的食品已成为当务之急。

超临界 CO_2 流体萃取技术之所以能在当今社会取得如此迅速的发展，其主要动力是：世界各国尤其是发达国家对食品、药物等直接关系到人们健康的物品的管理日趋严格，对其中的溶剂残留、污染程度进行了严格的法规控制；广大消费者自我保护意识的增强，崇尚回归自然、绿色食品，反感在食品加工中使用过多的化学品；传统的加工技术工艺繁杂或能耗过大，且不能满足高

纯度优质产品的要求；相关工业技术的发展已能满足超临界 CO_2 流体萃取技术工业化应用的要求等多方面的因素。可以说，这是人类进步、社会发展的必然结果。同样，随着与超临界 CO_2 流体萃取技术相关的基础知识研究的不断深入和工程化技术的不断开拓和完善，超临界 CO_2 流体萃取技术在食品方面的应用前景必将越来越广阔。

第2章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在食品工业中的应用

超临界 CO₂ 流体萃取技术作为一种新型的加工分离技术,在食品加工领域具有广阔的应用前景。许多研究表明:超临界 CO₂ 流体具有较高的扩散性,传质阻力小,因此对多孔疏松的固态物质和油脂材料中的化合物萃取特别有利;超临界 CO₂ 流体对操作条件(如压力、温度等)的改变特别敏感,这就提供了操作上的灵活性和可调性;超临界 CO₂ 流体具有溶剂的溶解性能,并能实现低温、无毒、无溶剂残留等苛刻要求,特别适合于食品工业中风味特征物质、热敏性物质和生理活性物质的分离精制^[1~4]。从 1978 年德国 HAG AG 公司第一套超临界 CO₂ 流体脱除咖啡因工业化装置问世以来,世界各国纷纷推出各具特色的实用化装置,萃取釜的规模从 200L 到 7m³ 不等,主要以食品工业的应用为主^[5~13]。我国的超临界 CO₂ 流体萃取技术的研究开发也是从食品方面起步,围绕我国丰富的自然资源开展了大量的实验与探索研究,在天然产物提取方面使用超临界萃取技术研究出了一批可以工业化的产品,内容涉及玉米胚芽油^[15~19]、小麦胚芽油^[20~24]、蛋黄油和卵磷脂^[25~29]、螺旋藻^[30,31]、胡萝卜素^[32,33]等。

2.1 脱咖啡因

2.1.1 咖啡豆脱咖啡因

超临界 CO₂ 流体萃取技术最早得到大规模工业应用的是天然咖啡豆的脱咖啡因。德、美等国花费了巨大的力量进行研究,并

申请了许多专利, 表 2-1 列出了 1974~1984 年 10 年间的专利^[34]。从表中所列专利的标题来看, 基本上都是研究脱除咖啡因的内容, 但各专利都有其特色和各自的专利范围。在十年的时间内有这样多的专利问世, 确实也说明德、美两国的学者和工程师们对拓展超临界 CO₂ 流体萃取技术在食品工业——无兴奋剂咖啡生产的关注和努力。

表 2-1 1974~1984 年有关从咖啡豆中脱除咖啡因的美国专利^[34]

日 期	专利号	标 题	代 理 人
1974.4.23	3806619	回收咖啡因过程	Studiengesellschaft Kohle, GmbH
1974.10.22	3843824	制造无咖啡因的咖啡	HAG Aktiengesellschaft
1977.4.22	3879569	生咖啡脱咖啡因过程	HAG Aktiengesellschaft
1979.9.18	4168324	从咖啡中萃取兴奋剂过程	HAG Aktiengesellschaft
1982.1.20	4246291	含水萃取物的脱咖啡因	General Foods Corporation
1982.1.27	4247570	咖啡脱咖啡因过程	Studiengesellschaft Kohle, GmbH
1985.1.17	4251559	脱咖啡因过程	Societe d' Assistance Technique pour Produits Nestle SA
1985.2.10	4255461	不含咖啡因的焙烤咖啡 混合物的制备	General Akteingesellschaft
1985.2.10	4255458	从植物物料中选择萃取 咖啡因的方法	HAG Aktiengesellschaft
1981.4.7	4260639	咖啡的脱咖啡因过程	Studiengesellschaft Kohle, GmbH
1982.3.30	4276315	脱除咖啡中咖啡因的方法	General Foods Corporation
1982.3.30	4322445	生咖啡脱除咖啡因的过程	Peter, S. 和 Brunner, G
1982.5.4	4328255	从焙烤咖啡中萃取含咖 啡芳香组分的方法	Studiengesellschaft Kohle, GmbH
1982.6.4	4341804	含水焙烤咖啡萃取液的 脱咖啡因	General Akteingesellschaft
1982.8.17	4344974	生咖啡脱除咖啡因的 过程	Kaffee - Veredelungs - Werk Koffeinfrei Kaffee GmbH&Co
1982.9.7	4348422	从咖啡萃取水溶液中直 接脱除咖啡因过程	Studiengesellschaft Kohle, GmbH
1982.12.21	4364965	用高压二氧化碳从溶液 中萃取咖啡因过程	D. E. J. International Research Company BV
1983.10.25	4411923	用超临界溶液萃取咖啡 因的过程	HAG Aktiengesellschaft
1984.9.18	4472442	脱除咖啡因的过程	General Akteingesellschaft

自从 1978 年德国建立了第一座用于天然咖啡豆萃取加工的工厂后, 到 1991 年不到 13 年的时间内, 世界上相继建立了 15 套脱咖啡因的超临界 CO_2 流体萃取工业化装置, 见表 2-2。其中最大的处理规模是德国 HAG AG 公司的一套年处理量为 5 万吨咖啡豆的超临界 CO_2 流体萃取装置。迄今为止, 超临界 CO_2 流体萃取最成功的工业化应用是脱咖啡因和啤酒花萃取。

表 2-2 脱咖啡因、萃取啤酒花的工业化超临界 CO_2 流体装置

建设年份	公司名称	国别	原料	萃取规模/t
1978	HAG AG	德国	咖啡	
1982	SKW/Trostberg	德国	啤酒花	6500 × 3
1984	Barth & Co.	德国	咖啡、啤酒花	500 × 1
1984	Natural cane		啤酒花	1000 × 2
1984	SKW/Trostberg	德国	茶、咖啡	
1985	Pfizer	美国	啤酒花	
1987	Barth & Co.	德国	啤酒花	4000 × 4
1988	Maxwell (GF)	德国	茶	
1988	Jacob Suchard	美国	咖啡	25kt/a
1990	HAG AG		咖啡	360 × 2
1990	Barth & Co.	德国	咖啡	50kt/a
1990	Barth & Co.	德国	咖啡	1000 × 2
1990	Johns Mass, Inc.	美国	啤酒花	
1990	Pitt - Des & Co.		啤酒花	3000 × 4
1991	SKW/Trostberg	意大利	咖啡	20kt/a

2.1.1.1 流程和设备

咖啡因是一种较强的中枢神经系统兴奋剂, 富含于咖啡豆和茶叶中。通常咖啡豆中含 0.6% ~ 3%, 茶叶中含 1% ~ 5%。因许多人饮用咖啡或茶时不喜欢咖啡因含量过高, 而且从植物中脱除的咖啡因可做药用, 常作为药物中的掺合剂, 因此从咖啡豆和茶叶脱除咖啡因的研究应运而生。脱除咖啡因的传统方法为溶剂萃取法, 用作溶剂的液体有二氯甲烷、一氧化二氮、乙酸乙酯等, 但这种方法存在产品纯度低、工艺复杂繁琐、提取率低、残留溶剂等缺点。因为超临界 CO_2 流体对咖啡因选择性高, 同时还

有较大的溶解性、无毒、不燃、廉价易得等优点，因此格外受到人们的青睐。

超临界 CO_2 流体萃取法脱除咖啡因的过程大致为：先用机械法清洗鲜咖啡豆，去除灰尘和杂质，然后加蒸汽和水预泡，提高其水分含量达 30% ~ 50%，再将预泡过的咖啡豆装入萃取器中，不断往萃取器中送入 CO_2 直至操作压力达到 16 ~ 20MPa，操作温度达到 70 ~ 90℃，咖啡因就逐渐被萃取出来。带有咖啡因的 CO_2 被送往装有水或活性炭的分离器，使咖啡因转入水相或被活性炭吸附；也有将活性炭与咖啡豆一起装入萃取器，在工艺条件下浸泡，使咖啡豆中咖啡因转移至活性炭中，用筛分分离咖啡豆和活性炭，然后用蒸馏法或脱附法将水相中或活性炭中的咖啡因加以回收， CO_2 则循环使用。

超临界 CO_2 流体萃取法从咖啡豆中脱除咖啡因的生产工艺主要有 3 种，如图 2-1 所示。

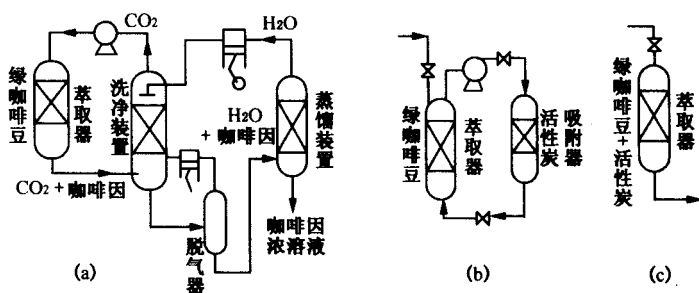


图 2-1 用超临界 CO_2 流体萃取法从咖啡豆中脱出咖啡因

(a) 用水将咖啡因从 CO_2 中分离出来；(b) 用活性炭将咖啡因从 CO_2 中分离出来；(c) 活性炭与咖啡豆共同浸泡分离咖啡因

第一种流程：经浸泡过的生咖啡豆置于萃取釜中，其间不断有二氧化碳循环通过，温度为 70 ~ 90℃，压力为 16 ~ 20MPa， ρ 为 $(0.4 \sim 0.65) \text{g/cm}^3$ 。于是咖啡豆中的咖啡因便逐渐扩散至超临界 CO_2 流体中，气体中的咖啡因再用水除去，二氧化碳循环使用。经 10h 处理后，咖啡因的含量可从原先的 0.7% ~ 3% 降低至