

现代食品加工新技术丛书

# 食品超临界 CO<sub>2</sub> 流体加工技术

张德权 胡晓丹 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数

食品超临界 CO<sub>2</sub> 流体加工技术/ 张德权, 胡晓丹编著.  
北京: 化学工业出版社, 2005. 4  
(现代食品加工新技术丛书)  
ISBN 7-5025-6820-4

. 食... . 张... 胡... . 超临界流动-应用-  
食品加工 . TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 023411 号

---

现代食品加工新技术丛书  
食品超临界 CO<sub>2</sub> 流体加工技术

张德权 胡晓丹 编著  
责任编辑: 侯玉周  
文字编辑: 温建斌  
责任校对: 边 涛  
封面设计: 郑小红

\*

化学工业出版社出版发行  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
发行电话: (010) 64982530  
[http:// www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

\*

新华书店北京发行所经销  
北京云浩印刷有限责任公司印装  
开本 720mm × 1000mm 1/16 印张 17 字数 320 千字  
2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-6820-4/ TS · 266  
定 价: 35.00 元

---

版权所有 违者必究  
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

超临界流体技术是 20 世纪 70 年代末才兴起的一种新型高新技术，近年来发展迅速，特别是 1978 年在原西德埃森举行全世界第一次“超临界流体萃取”的专题讨论会以来，超临界流体技术被广泛应用于化学、石油、食品、医药、保健品等领域，受到世界各国的普遍重视，在我国已被列为“九五”、“十五”期间国家重点开发的高科技项目。超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术具有操作条件温和、工艺简单、临界温度低、反应条件温和、无毒、无污染、环保经济等特点，被誉为绿色加工技术。正是在这种背景下，本着跟踪国际超临界流体技术的新应用和新进展、遵循实用的原则，编者收集了大量的近几年的相关资料，组织撰写了本书。

全书共分九章，内容包括：超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术在食品工业中的应用进展、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术原理、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取脂溶性和极性物质、超临界 CO<sub>2</sub> 脱除食品中有害物质以及超临界微粉体技术、超临界挤压技术、超临界反应技术和超临界色谱技术及其在食品工业中的应用。

参加本书编写的人员及分工：第一章、第六章至第九章由张德权编写，第二章至第四章由胡晓丹编写，第五章由胡晓丹、任迪峰和王晓楠编写，王宁和陈卫涛参与编写了第七章的部分内容。全书由张德权统稿。

超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术发展迅速，新内容不断涌现，由于编者水平有限，书中难免有不妥之处，敬请读者指正。

编 者

2004 年 12 月 26 日于中国农业科学院

# 目 录

第一章 超临界 CO <sub>2</sub> 流体技术在食品工业中的应用进展 .....	1
第一节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体技术研究发展现状 .....	1
一、超临界流体技术发展历史 .....	1
二、SCF 技术简介 .....	2
三、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取技术的特点 .....	3
四、超临界 CO <sub>2</sub> 流体技术发展趋势 .....	3
第二节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体技术在食品工业中的应用 .....	5
一、超临界萃取 .....	5
二、超临界反应 .....	9
三、超临界色谱 .....	10
四、超临界微粉体技术 .....	10
五、展望 .....	11
第二章 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取技术原理 .....	12
第一节 超临界流体基本概念 .....	12
一、超临界流体的基本概念 .....	12
二、超临界流体的种类 .....	13
第二节 超临界流体性质 .....	14
一、超临界流体的性质 .....	14
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体的性质 .....	15
第三节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取技术基本原理 .....	20
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取基本过程 .....	20
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取的特点 .....	21
三、影响超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取的因素 .....	21
第四节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取的工艺流程及设备 .....	31
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取的工艺流程 .....	31
二、固体物料的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取系统 .....	37
三、液体物料的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取系统 .....	45
第三章 脂溶性物质的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离技术 .....	48
第一节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取食用天然色素 .....	48
一、辣椒红色素及辣椒碱的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	48

二、叶黄素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取与精制 .....	51
三、β-胡萝卜素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	52
四、番茄红素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	54
五、栀子黄色素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体精制 .....	55
六、玉米黄色素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	56
七、枸杞子红色素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	57
第二节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取天然香料 .....	57
一、芹菜籽精油的萃取 .....	59
二、姜油的萃取 .....	60
三、芫荽籽精油的萃取 .....	62
四、圆柚精油的萃取 .....	62
五、香茅油的萃取分离 .....	63
六、茴香油的萃取 .....	63
七、薄荷醇的提纯 .....	64
八、栀子花头香的萃取 .....	64
九、珊瑚姜精油的萃取 .....	65
十、桂花香料的萃取 .....	65
十一、当归油的萃取 .....	66
十二、黄花蒿有效成分的萃取 .....	66
十三、大蒜有效成分的萃取 .....	67
十四、柑橘精油的萃取和精制 .....	69
十五、洋葱油的萃取 .....	71
十六、大高良姜精油的萃取 .....	71
十七、柑橘叶精油的萃取 .....	72
十八、烟草净油的萃取 .....	72
十九、肉豆蔻油树脂的萃取 .....	73
二十、姜黄油树脂的萃取 .....	74
二十一、石香薷挥发油的萃取 .....	74
第三节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取保健食用油 .....	75
一、小麦胚芽油的萃取及精制 .....	75
二、沙棘油的萃取 .....	77
三、大豆油的萃取 .....	79
四、水冬瓜油的萃取 .....	79
五、米糠油的萃取 .....	80
六、玉米胚芽油的萃取 .....	80

七、紫草油的萃取 .....	81
八、紫苏籽油的萃取.....	81
九、青果脂肪油的萃取.....	82
十、南瓜子油的萃取.....	82
十一、核桃油的萃取.....	83
十二、猕猴桃籽油的萃取 .....	84
十三、碱蓬籽油的萃取.....	85
十四、榛子油的萃取.....	86
十五、樟树籽油的萃取.....	87
十六、葡萄籽油的萃取.....	87
十七、茶籽油的萃取.....	88
十八、月见草油的萃取.....	88
十九、被孢霉菌丝体油脂的萃取 .....	89
第四节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离多不饱和脂肪酸 .....	90
一、EPA 和 DHA 的提纯 .....	90
二、花生四烯酸的富集.....	97
第五节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取天然维生素 E .....	98
一、小麦胚芽中天然维生素 E 的萃取 .....	98
二、油脂脱臭馏出物中天然维生素 E 的萃取 .....	99
第六节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取啤酒花 .....	100
一、国外啤酒花的萃取 .....	101
二、国内啤酒花的萃取 .....	102
第七节 超临界 CO <sub>2</sub> 分离和纯化磷脂 .....	102
一、蛋黄粉中卵磷脂的分离与纯化 .....	103
二、大豆磷脂的分离与纯化 .....	105
第八节 其他脂溶性有效物质的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离技术 .....	107
一、单甘酯的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	107
二、植物甾醇的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	109
三、丹参酮的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	110
四、茄呢醇的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	111
五、薯蓣皂素的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	111
第四章 极性物质的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离技术 .....	113
第一节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离黄酮 .....	113
一、银杏黄酮类化合物的提取 .....	113
二、大豆异黄酮的分离纯化 .....	115

三、蜂胶中黄酮类化合物的萃取 .....	116
四、藜蒿中黄酮类化合物的萃取 .....	117
五、甘草中黄酮类化合物的萃取 .....	117
六、荞麦中芦丁的萃取 .....	118
第二节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离生物碱 .....	118
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取生物碱的影响因素 .....	119
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离生物碱的实例 .....	120
第三节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离茶多酚 .....	126
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取茶多酚 .....	127
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离儿茶素 .....	128
第四节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体在乙醇发酵-分离过程中的应用 .....	128
一、微生物细胞在超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的存活率 .....	129
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体对乙醇发酵的影响 .....	130
三、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取分离乙醇 .....	131
第五节 微量元素的超临界 CO <sub>2</sub> 富集 .....	132
第五章 超临界 CO <sub>2</sub> 流体去除农产品中的有害物质 .....	133
第一节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体脱除胆固醇 .....	133
一、从牛脂中脱除胆固醇 .....	133
二、从鲑鱼内脏油中脱除胆固醇 .....	134
三、从牛肉中脱除胆固醇 .....	135
四、从蛋黄粉中脱除胆固醇和甘油三酯 .....	135
第二节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体脱除咖啡因 .....	136
一、咖啡因在超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的溶解度 .....	137
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取咖啡因的机理 .....	139
三、典型的工艺流程及设备 .....	141
四、超临界 CO <sub>2</sub> 流体脱除咖啡因的前景 .....	145
第三节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体去除重金属 .....	146
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取重金属的原理 .....	146
二、萃取的一般方法与设备 .....	146
三、萃取物的联机分析测定 .....	146
四、影响超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取重金属的因素 .....	147
五、超临界 CO <sub>2</sub> 流体去除重金属的实例 .....	149
第四节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体去除有机农药 .....	152
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取技术在农药残留分析中的应用 .....	152
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取有机农药的实例 .....	155

第五节	超临界 CO <sub>2</sub> 流体脱除银杏酸 .....	156
一、	银杏叶提取物 (EGB) 中银杏酸的脱除 .....	156
二、	银杏茶中银杏酸的脱除 .....	157
三、	银杏外种皮中银杏酸的萃取 .....	158
第六节	超临界 CO <sub>2</sub> 流体脱除植物油中的脂肪酸 .....	158
一、	分段萃取脱酸 .....	158
二、	两级分离脱酸 .....	158
三、	精馏脱酸 .....	159
第六章	超临界微粉体技术及其在食品工业中的应用 .....	160
第一节	超临界微粉体技术原理 .....	160
一、	引言 .....	160
二、	超临界微粉体技术特点 .....	160
三、	超细微粒成核和生长机理 .....	161
四、	SCF 制备微粉体方法 .....	162
五、	控制微粉体生成的因素 .....	165
第二节	超临界微粉体技术在食品工业上的应用 .....	167
一、	制备黄酮超微粉 .....	167
二、	制备植物甾醇超微粉 .....	170
三、	分离纯化蛋白类生物活性物质 .....	172
四、	制备胡萝卜素超微粉 .....	174
五、	制备大豆磷脂脂质体 .....	177
第七章	超临界反应技术及其在食品工业中的应用 .....	182
第一节	超临界反应基础理论 .....	182
一、	超临界反应的基本概念及特点 .....	182
二、	超临界反应基础理论 .....	184
三、	超临界反应类型 .....	186
第二节	超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应及其操作参数 .....	187
一、	酶催化反应基础理论 .....	187
二、	超临界酶催化反应基本概念 .....	189
三、	超临界 CO <sub>2</sub> 流体中酶的活性 .....	192
四、	影响超临界酶催化反应的因素及操作参数选择 .....	193
五、	超临界 CO <sub>2</sub> 流体对微生物的影响 .....	196
第三节	超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应类型与工艺 .....	198
一、	超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应类型 .....	198
二、	超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应器类型 .....	200

三、超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应机理 .....	200
四、超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应工艺与装置 .....	200
五、超临界 CO <sub>2</sub> 流体与有机溶剂中酶反应的比较 .....	200
第四节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的酶催化反应在食品工业中的应用 .....	202
一、超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的质构脂质合成 .....	202
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体中醇解鱼油制备不饱和脂肪酸 .....	203
三、超临界 CO <sub>2</sub> 流体中籽油的甲酯化 .....	204
四、超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的淀粉水解技术 .....	205
五、植物油硬化 .....	206
六、纤维素超临界水解反应技术 .....	208
七、超临界 CO <sub>2</sub> 乙醇发酵 .....	210
第五节 超临界非酶反应技术在食品工业中的应用 .....	211
一、用于食品的杀菌灭酶 .....	211
二、用于蒜酶失活和大蒜脱臭 .....	214
三、其他方面的应用 .....	215
第八章 超临界 CO <sub>2</sub> 流体挤压技术及其在食品工业中的应用 .....	216
第一节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体挤压技术原理与装置 .....	216
一、食品挤压加工原理及特点 .....	216
二、超临界 CO <sub>2</sub> 流体挤压技术原理与特点 .....	217
三、影响超临界 CO <sub>2</sub> 流体挤压效果的因素 .....	219
四、超临界 CO <sub>2</sub> 流体挤压对食品中营养成分的影响 .....	220
第二节 超临界 CO <sub>2</sub> 流体挤压技术在食品工业中的应用 .....	222
一、在休闲食品中的应用 .....	222
二、挤压组织化食品 .....	223
三、加工再制食品 .....	224
四、挤压技术在大豆蛋白加工中的应用 .....	224
五、在油脂浸出中的应用 .....	225
六、在酿造生产中的应用 .....	225
七、生化反应器 .....	225
第九章 超临界色谱技术及其在食品工业中的应用 .....	226
第一节 超临界色谱概况 .....	226
一、超临界色谱 (SFC) 发展历史 .....	226
二、SFC 的优势 .....	226
三、cSFC 和 pSFC 比较及其选择 .....	228
第二节 SFC 原理 .....	232

一、基本原理 .....	232
二、塔板理论 .....	233
三、流动相 .....	234
四、色谱柱 .....	236
五、检测器 .....	238
六、操作参数 .....	240
第三节 cSFC 及其在食品工业中的应用 .....	241
一、cSFC 设备组成 .....	242
二、cSFC 在食品工业上的应用 .....	247
第四节 pSFC 及其在食品工业中的应用 .....	247
一、pSFC 设备构成 .....	247
二、pSFC 在食品工业中的应用 .....	250
第五节 制备型 SFC 及其在食品工业中的应用 .....	253
一、制备型 SFC 操作单元 .....	253
二、制备型 SFC 在食品工业上的应用 .....	254
主要参考文献.....	259

# 第一章 超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术在食品工业中的应用进展

## 第一节 超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术研究发展现状

### 一、超临界流体技术发展历史

早在 1822 年, Cagniard 首次报道了物质的临界现象, 超临界流体 (supercritical fluid, 简称 SCF) 技术被誉为孕育百年的发明, 关于 SCF 的发现和研发, 至今已有一个多世纪, 但是超临界流体在石油、化工、医药、食品等方面的应用研究仅有几十年的历史。1850 年英国女王学院 Andrew 博士对 CO<sub>2</sub> 的超临界现象进行了研究, 并于 1869 年在英国皇家学术会议上发表了超临界实验装置和超临界实验现象观察的文章。1879 年 10 月, 英国科学家 Hannay 和 Hogarth 发现, SCF 溶解固体物质的能力大小主要依赖于压力。继 Hannay 之后, 人们又发现许多超临界溶剂, 如 N<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、低链烃等。1978 年 1 月在原西德举行的首次 SCF 技术研讨会, 可称为是现代 SCF 技术开发的里程碑, 这次会议不仅对该技术的推广应用产生巨大影响, 也促进了对更多相关问题开展研究。这主要包括: SCF 分离过程基本原理及相平衡理论、测试手段、基础数据及其应用范围、设备结构和设计方法等。

自 Zosel (1962) 首先提出采用超临界流体萃取技术 (supercritical fluid extraction, 简称 SFE) 脱除咖啡豆中咖啡因及使之工业化以来, SFE 作为新型分离技术受到世人瞩目。超临界流体萃取分离技术在解决许多复杂分离问题, 尤其是从天然动植物中提取一些有价值的生物活性物质, 如  $\beta$ -胡萝卜素、甘油酯、生物碱、不饱和脂肪酸等, 已显示出了巨大的优势。近年来, 超临界流体萃取技术的开发研究吸引了国内外大批的学者, 发表了大量的研究报告, 应用领域涉及食品工业、医药工业、化学工业等。尤其是超临界二氧化碳萃取在食品及医药工业中的应用得到了特别的关注。并且, 随着超临界流体萃取技术的深入研究, 一些中小规模的生产厂家开始建成。1978 年, 原西德 HAG 公司首先建成了拥有四台 40m<sup>3</sup> 超临界二氧化碳萃取生产线。1982 年, 原西德 HEG 建成年处理 5000t 物料的超临界流体萃取技术生产厂家。现在, 日本、美国、韩国等国家也陆续建立一些中小规模的超临界流体萃取技术生产厂家。

1988 年国际上专门的超临界学术期刊《超临界流体学报》(Journal of Supercritical Fluids) 出版, 同时众多刊物也重点报道关于超临界流体方面的研究

内容。1988 年在法国 Nice 召开了第一届世界超临界流体学术研讨会，目前每 3 年一次的超临界国际会议已召开了 6 次。从整个世界范围来看，超临界流体萃取技术正以不可抗拒的力量推向石油、化工、医药、食品等工业领域，并逐步向工业化生产迈进。我国在超临界流体萃取技术方面的起步较晚。1985 年北京化工学院（现为北京化工大学）从瑞士进口第一台超临界流体萃取设备，并进行了一些初步的超临界萃取理论方面的探讨。此后，清华大学、华东化工学院（现为华东理工大学）、中国科学院大连化学物理研究所等单位也相继从瑞士、日本、美国等地引进超临界流体萃取设备。1996 年 10 月，我国召开了第一届“全国超临界流体技术及应用研讨会”，目前已召开了 5 届全国超临界流体技术研讨会，国内的专家、学者发表了大量有关超临界流体基础理论研究及应用文章。在“八五”、“九五”、“十五”期间，超临界流体萃取技术在食品工业中的应用、推广及国产化生产装置的研制，先后被国家科委和国家计委列为国家级重点科技攻关项目。当前，我国超临界流体萃取技术已开始逐步从研究阶段走向工业化。

## 二、SCF 技术简介

众所周知，纯物质在临界状态下有其固有的临界温度（ $T_c$ ）和临界压力（ $P_c$ ），当温度大于临界温度且压力大于临界压力时，便处于超临界状态，SCF 就是指处于超过物质本身的临界温度和临界压力状态时的流体。SCF 兼具液体和气体的优点，密度接近液体，黏度只是气体的几倍，远小于液体；扩散系数比液体大 100 倍左右，因而更有利于传质；此外，SCF 具有非常低的表面张力，较易透过微孔介质材料。SCF 具有选择性溶解物质的能力，而且这种能力随超临界条件（温度、压力）而变化，因此，在超临界状态下，SCF 可从混合物中有选择性地溶解其中的某些组分，然后通过减压升温或吸附将其分离析出，这种化工分离手段称为 SFE 技术。由于 SCF 的传质性能好，因此 SFE 与通常的液体萃取相比达到平衡的时间短，分离效率高，产品质量好。用一般的蒸馏方法分离含热敏性成分时，容易引起热敏性成分热的分解或聚合，而采用 SFE 技术，通过选择合适的溶剂便可在较低的温度下操作，适合于分离含热敏性成分的原料，这对于食品工业具有十分重要的意义。传统溶剂萃取工艺必须回收溶剂，消耗大量热能，而 SCF 与萃取物分离后，只要重新压缩就可循环利用，能耗大大降低。在食品工业中，要求分离出的产品纯度高，不含有毒有害物质，而一般的蒸馏和萃取技术往往不能满足这些要求，SFE 则可实现产品中无溶剂残留。目前用于天然产物的 SFE 技术主要基于固定床，其基本的工艺流程为：原料经除杂粉碎等一系列预处理后装入萃取器中，系统充入 SCF 并加压，物料在 SCF 作用下，可溶成分进入 SCF 相，流出萃取器的 SCF 相经减压调温或吸附作用，可选择性地从 SCF 相分离出萃取物的各组分，SCF 再经调温和压缩回到萃取器循环使用。考虑到天然产物的特点，一般选高压泵的工艺流程，该流程输送量大，噪声小，

热效应小，总能耗低且输送过程稳定，主要设备是由高压萃取器、分离器、换热器、高压泵、储罐以及连接这些设备的管道阀门和接头组成。总之，通过选用适宜的 SCF 和调节超临界条件，可以部分替代蒸馏和萃取操作或完成它们不宜完成的分离过程，且产品质量好，分离效率高，节省能源，并能满足医药产品的特殊要求。其中应用最多的是超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取，用于亲脂性且相对分子质量较小的药物的萃取，而对于极性大、相对分子质量大的天然产物，则需加夹带剂或较高的压力。

### 三、超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术的特点

超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取与化学法萃取相比，有以下突出的优点。

可以在接近室温（35 ~ 40 ℃）及 CO<sub>2</sub> 气体笼罩下进行提取，有效地防止了热敏性物质的氧化和逸散。因此，在萃取物中保持着药用植物的全部成分，而且能把高沸点、低挥发度、易热解的物质在其沸点温度以下萃取出来。

使用 SFE 是最干净的提取方法，由于全过程不用有机溶剂，因此萃取物绝无残留溶媒，同时也防止了提取过程对人体的毒害和对环境的污染，是 100% 的天然。

萃取和分离合二为一，当饱和溶解物的超临界 CO<sub>2</sub> 流经分离器时，由于压力下降使得 CO<sub>2</sub> 与萃取物迅速成为两相（气液分离）而立即分开，不仅萃取效率高而且能耗较少，节约成本。

CO<sub>2</sub> 是一种不活泼的气体，萃取过程不发生化学反应，且属于不燃性气体，无味、无臭、无毒，故安全性好。

CO<sub>2</sub> 价格便宜，纯度高，容易取得，且在生产过程中循环使用，从而降低成本。

压力和温度都可以成为调节萃取过程的参数。通过改变温度或压力达到萃取目的。压力固定，改变温度可将物质分离；反之温度固定，降低压力使萃取物分离，因此工艺简单易掌握，而且萃取速度快。

### 四、超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术发展趋势

与传统的提取技术相比，尽管超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术具有无可比拟的优势，但它也存在着自身不可克服的问题，主要表现在：对极性大，相对分子质量超过 500 的物质萃取效果较差，需要添加夹带剂或在很高的压力下萃取，这就要选择合适的夹带剂或增加高压设备；对于成分复杂的原料，单独采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体往往满足不了纯度的要求，需要与其他的分离手段联用；超临界 CO<sub>2</sub> 流体的临界压力偏高，增大了设备的固定投资，有人建议采用丙烷代替 CO<sub>2</sub>。正是基于上述原因，目前超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术具有以下几个发展趋势：

超临界染色技术、超临界沉淀技术、超临界反应、超临界色谱、超临界挤压等新型超临界技术的发展迅速；选择合适的改性剂和寻求适宜的超临界流体势在

必行；超临界流体技术与其他高新技术联用。

(一) SFE-精馏分离技术

为了提高超临界 CO<sub>2</sub> 流体的分离效果，可将超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取装置与分子蒸馏、精馏柱、层析柱联用，最大限度地发挥超临界 CO<sub>2</sub> 流体的萃取分离效果。如在提取维生素 E 上，采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取-精馏技术比单纯的超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术效果更好，SFE-精馏技术能更好地脱除色素及胶质，提高维生素 E 的纯度。

(二) SFE-SFC (GC、HPLC) 检测技术

SFE 与其他分析方法的联用有离线和在线两种。离线方式较简单，但在线联用因自动化程度高、定量准确快速、回收率高和灵敏度高等特点而备受青睐。

1. SFE-SFC (超临界色谱) 联用

SFE-SFC 直接联用在大分子分析中较具优势，在食品中农药残留的分析方面具有很大发展前途。如采用用 N<sub>2</sub> 干燥的 C<sub>8</sub> 前置柱可以从食品中萃取有机磷杀虫剂。

2. SFE-GC 联用

这是 SFE 与色谱技术联用最成功的一种模式。大多通过一根毛细管限流器对 SFE 进行降压，然后低温捕集萃取物，再快速升温切换进样而实现的。接口方法有：柱头进样式 SFE-GC。它具有不需改进仪器、不需中间处理样品、灵敏度高、峰形好等优点。适用于痕量不稳定化合物的检测。分流式 SFE-GC。SFE 流体减压后通过使用从萃取池到 GC 进样器的热导线进入常规分流/无分流进样器。它克服了柱头进样式的缺点，可用于大样品量 (< 15g)、含水分和脂肪的样品。使用外接 GC 的积蓄器。所有气态流出物均引入毛细管中，增加了萃取时间和共萃取效应。

3. SFE-HPLC 联用

SFE-HPLC 具有高选择性、高灵敏度、自动化程度高等特点，它操作简单、

快速，可完成动态分析过程。采用 SFE-HPLC，以 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 作流动相可分离、提取、在线分析咖啡因、辣椒红色素、维生素和生物碱等，但在我国尚无这方面的研究报道。

(三) SFE-SFR (SFF) 萃取分离技术

有研究证明，采用超临界萃取 (SFE) 与超临界反应 (supercritical fluid reaction, 简称 SFR) 或超临界分馏 (supercritical fluid fraction, 简称 SFF) 联用技术，萃取分离效果明显好于 SFE 或 SFR、SFF 单一技

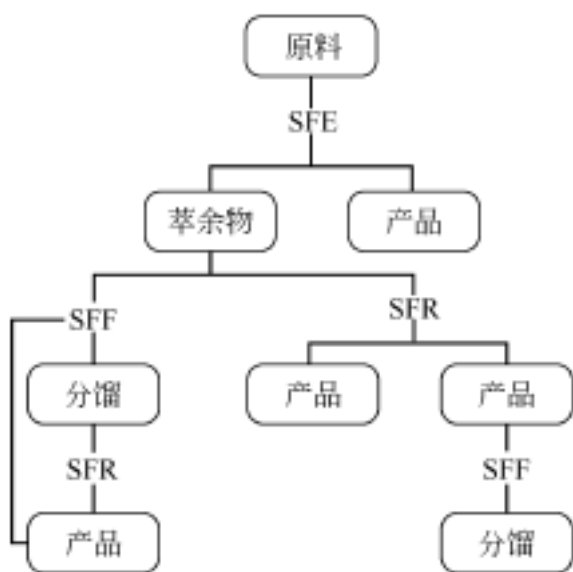


图 1.1 SFE 与 SFR、SFF 联用技术流程

术的效果。如在 SFE 脱咖啡因的工艺中，若采用 SFE-SFR 联用技术，脱除效率明显提高。SFE-SFR 或 SFE-SFF 联用技术流程见图 1.1。通常 SFF 和 SFR 均在 SFE 提取后应用。该种联用技术目前已成功地应用到油脂精炼脱胶过程，脱胶效果良好，与传统的脱胶方式相比，无溶剂残留，脱胶彻底，脱胶后的精炼油品质良好。

## 第二节 超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术在食品工业中的应用

### 一、超临界萃取

SCF 以其独特的物理化学特性，可以作为良好的溶剂、化合物分离介质等受到国内外科技界的广泛重视，在物质有效化学成分的分​​离方面发挥着重要的作用，尤其在非极性、极性天然化合物的分离过程中得到了很好的应用。

#### (一) 萃取极性和弱极性物质

超临界 CO<sub>2</sub> 体系的极性较小，选择性地萃取无极性或弱极性的物质是超临界 CO<sub>2</sub> 体系的重要分离方法。超临界萃取技术常常应用于从天然动、植物资源中提取有效成分。纯酯类、生物碱类、胡萝卜素、萜类等化合物因其极性小，可以通过超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术得到有效提取。啤酒花中酒花浸膏的提取，食品脱脂，茶叶中茶碱的脱除，烟草中烟碱的脱除，牛肉中胆固醇的脱除，皮革中油脂的脱除，天然物质中香料、精油、色素的提取和纯化，植物籽中籽油的萃取，鱼油中 DHA 和 EPA 的提取和纯化等，都可以通过超临界 CO<sub>2</sub> 流体进行分离。在超临界流体技术的应用方面，国外起步较早，德国、美国、英国、日本和法国等国家在 20 世纪 80 年代已建立了超临界萃取的工业装置，主要用于生产天然香料、调味品、咖啡因、酒花浸膏、天然色素和植物籽油等，对植物原料的年处理能力大约 5000t 的工厂至少有 5 家。我国在超临界的工业化应用较晚，现有工业装置十多套，萃取器的大小在 500L 以内，生产的产品有沙棘油、小麦胚芽油、酒花浸膏、青蒿素和香精香料等。

#### 1. 啤酒花有效成分的萃取

啤酒花也称律草花或蛇麻，是雌性啤酒花成熟时在叶和枝之间生成的籽粒。啤酒花中对酿酒有用的部分是挥发性油和软树脂中的律草酮。挥发油赋予啤酒特有的香气，而律草酮是造成啤酒苦味的重要物质。早期采用啤酒花直接酿酒，存在于啤酒花中的律草酮只能利用 25%，后来改进为二氯甲烷或甲酸等有机溶剂萃取法，可使其利用率提高到 60%~80%，但萃取物还需进一步精制。采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术，律草酮的萃取率可达 95% 以上，并能得到安全的高品质、富含啤酒花风味物质的浸膏，因而成为最早实现工业化生产的超临界萃取技术之一。采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法生产啤酒花浸膏时，首先把啤酒花磨成粉末状，使之更易与 CO<sub>2</sub> 流体接触，然后装入萃取器，密封后通入超临界 CO<sub>2</sub> 流

体进行萃取。达到萃取要求后，经节流降压，萃出物随 CO<sub>2</sub> 流体一起被送至分离釜，得到黄绿色产品。实践证明，采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取得到的浸膏生产啤酒，其主要组分的含量、色泽、味道都与用全酒花生产的啤酒相似。

## 2. 植物油脂的萃取

植物种子富含油脂，传统的提取采用压榨法或溶剂萃取法。用压榨法，油脂得率低；用有机溶剂萃取时，油脂的收率大大提高，但存在溶剂回收和产品中溶剂残留等问题，且两种方法都不能有效进行物质成分的选择性萃取。超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取对植物油脂的应用比较广泛、成熟。大量研究表明，超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取得到的油品，油收率高，杂质含量低，色泽浅，并且可省去后续的减压蒸馏和脱臭等精制工序。与传统方法相比，萃取油脂后的残粕仍保留了原样，可以很方便地用于提取蛋白质、掺入食品或用作饲料。因此，超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术广泛用于开发那些具有高附加值的保健用油品上，如米糠油、小麦胚芽油、沙棘油、葡萄籽油等，并取得了工业应用成果。

## 3. 从鱼油中分离提取高度不饱和脂肪酸

高度不饱和脂肪酸——二十碳五烯酸(EPA)和二十碳六烯酸(DHA)的医疗保健性能的发现在 20 世纪 80 年代末 90 年代初引起轰动。EPA 和 DHA 具有降血脂、防血栓、保护血管和增强血液流动的功能，被视为新一代心脑血管疾病药物。天然的 EPA 和 DHA 主要存在于海洋动物和海洋浮游植物中，目前唯一的商业来源是海鱼及其油。由于高度不饱和脂肪酸分子结构的特点，EPA 和 DHA 极易被氧化，易受光热破坏，传统的分离方法很难解决高浓度的 EPA、DHA 提取问题，因此用超临界 CO<sub>2</sub> 流体，分离 EPA 和 DHA 日益受到人们的重视，并取得了良好的进展。EPA 和 DHA 在鱼油中主要是以甘油三酯的形式存在，并与其他脂肪酸一起结合在甘油分子上。超临界 CO<sub>2</sub> 流体对鱼油直接萃取，由于鱼油的溶解度很低，更难将 EPA 和 DHA 从甘油分子上解离下来得以分离，而只能萃取出鱼油中的色素、臭味物质，如醛类、酮类以及其中部分游离脂肪酸，因此，直接萃取鱼油实际上只能起到精制鱼油的作用。当然，直接萃取方法简单、成本低而且保留了鱼油原来的化学状态，也许更适合人体的吸收作用，现在越来越多的人倾向于服用这种鱼油及其制品。要制取高浓度的 EPA 和 DHA，首先要解决两个问题：一是萃取前对鱼油进行处理，把甘油酯变成脂肪酸甲酯或乙酯，目的是把 EPA 和 DHA 从甘油三酯上解离下来，使之成为游离脂肪酸的形式。二是对萃取中同时溶解在超临界 CO<sub>2</sub> 流体中的 EPA 和 DHA 以及其他相对分子质量接近的饱和或低度不饱和脂肪酸进行处理，去除非目的产物实现浓缩的目的。要实现这一想法，一般把超临界萃取技术与其他分离技术如尿素包合技术、精馏技术、银树脂层析技术等结合起来使用。

## 4. 磷脂的分离、提纯

磷脂普遍存在于动植物的细胞中，是细胞膜、神经细胞及脑细胞的重要组成部分，也是生命的基础物质之一。磷脂中含有高度不饱和脂肪酸，具有极高的医用价值。同时由于其具有优良的乳化性能，在化工、轻工和食品工业中也具有广泛的应用。磷脂主要有卵黄磷脂和大豆磷脂。天然卵磷脂富含于蛋黄中。为了去除蛋黄中较多的甘油三酯、胆固醇，传统的方法有溶剂法和高温煎煮法。溶剂法不仅会给卵磷脂和蛋白质带来难以除尽的有机溶剂，而且会造成环境污染；高温法易使卵磷脂分离，颜色加深，酸值升高。卵磷脂由甘油、脂肪酸、磷酸胆碱组成，通常不溶于超临界 CO<sub>2</sub> 流体中。利用这一特性，采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体去除蛋黄粉中的非目的产物——蛋黄油，然后用一定比例的乙醇溶解出萃余物中的卵磷脂，经低温干燥得到产品。

### 5. 天然色素的提取

随着合成色素的不安全性日益受到人们的重视，世界各国使用合成色素的种类日益减少。天然色素不仅使用安全，而且具有一定的营养价值，深受消费者喜爱。超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术可以分离天然色素，如辣椒红色素、番茄红素、可可色素和  $\beta$ -胡萝卜素等。辣椒红色素是从成熟的辣椒果皮中提取出来的一种天然红色素，由于它色调鲜艳、热稳定性较好、对人体安全无毒，可广泛用于食品、医药和化妆品的着色，是一种很有前途的着色剂。辣椒中呈辣味的物质是辣味素，不仅能促进食欲，帮助消化，而且还有溶解脂肪、减肥的作用，更可用为医药原料。由于辣椒色素与辣味素的理化性质相近，因此它们的分离难度很大。除辣不仅关系到辣椒红色素的质量和使用范围，而且还可得到高附加值的辣味素产品。传统的辣椒色素提取方法是油溶法和溶剂法。一般的工艺过程均采用两步法：先用有机溶剂对植物进行浸取，得到膏状的黏稠液体（俗称浸膏或油树脂），再进行精制。采用有机溶剂浸取，植物中的可溶性成分均被溶解出来，除了有用的色素、香味成分外，还有各种杂质。精制是从浸膏或油树脂中将异味除去，即脱臭。传统的精制方法是采用强碱、强酸或盐类进行洗涤，这种方法流程长、成本高，而且易带进重金属离子，强碱还会使部分色素遭到破坏而影响色调。由溶剂法制得的辣椒油树脂成分复杂且各成分有相似物性，同时还带有溶剂残余，采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体可除去树脂中的臭味、残余溶剂，同时将辣椒色素分成红、黄 2 种色素的目的，色素损失较少，与传统的脱辣工艺相比，具有明显的优势。

### 6. 香精香料的提取

植物中的挥发性芳香成分由精油和某些特殊香味的成分构成。精油分离一般使用水汽蒸馏，精油和香味成分从植物组织中提取使用溶剂浸提法。但应用传统的提取方法部分不稳定的香气成分受热变质，溶剂残留以及低沸点头香成分的损失将影响产品的香气。因此，室温操作的无毒、无残留的超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取就成了传统的提取方法——水汽蒸馏和有机溶剂萃取法的理想替代。在超临界条