

臨界二氧化碳萃取於食品工業之應用

何 偉 璵

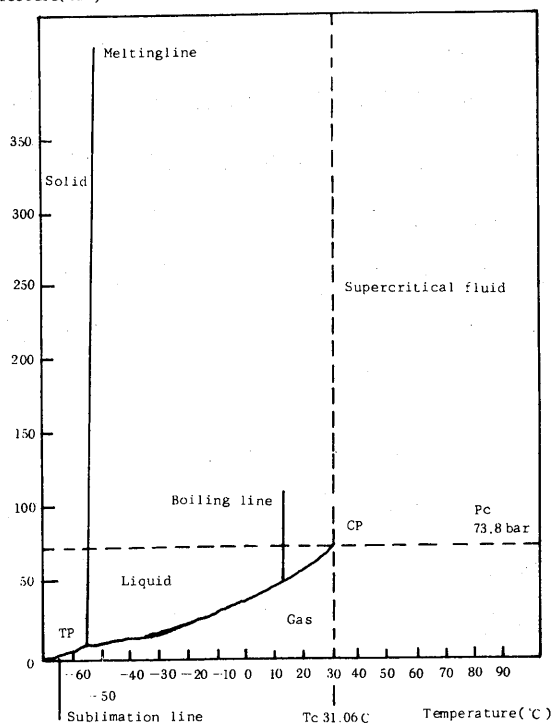
前言

近年來，世界各地的消費者，對於食品的品質與安全需求愈來愈嚴格，並認為“任何東西只要是自然的就是好的”(everything“natural is good”) (12)。再加上行國對食品的安全的管理的日趨嚴格；能源價格的高漲，迫使廠商尋求能利用最低成本，生產品質最佳產品的新方法。(17)。這使得，早在 1879 年的時候就已經由 Hannary & Hogarth 研究發現氯化鈷及碘化鉀可溶於超臨界的乙醚或乙醇中，且當增加壓力可增加鹽的溶解之後。超臨界 CO₂ 的應用一直到了 1960 年代末期，才受到學術界與工業界的重視，而開發出許多超臨界或近臨界點二氧化碳萃取法的專利。(12)。因為以臨界 CO₂ 萃取時具有較佳的抽取及分離效果；整體的操作成本較低，並能提供高品質，無溶劑殘留的安全產品等多項優點。而使其在目前已取代了部分傳統利用蒸餾或溶劑的萃取方法。(3、4、5) 在食品工業中其廣泛的應用於將咖啡因從咖啡中或茶中除去；從種子中提油；除去煙草中的尼古丁；從香辛料中抽取精油；由果汁中抽取精素(essence)。除此之外其應用範圍還包括了藥品，化妝品，化學品，香水香料，石油化學物之抽取，製造，分離及污染防治等。(1、2、4、5、6、8、11) 筆者將此篇報告的重心放在臨界二氧化碳的萃取原理，設備，及其在食品工業上的應用上。

一、臨界二氧化碳的定義

臨界狀態的定義是：氣液兩相之性質相接近，至無法分辨兩相時之溫度及壓力，稱臨界溫度與臨界壓力。故臨界溫度是為氣液兩相所能共存之最高溫度（14）。1869年首先由 Audrews 確定了二氧化碳的臨界壓力在 73.8bar，臨界溫度為 31.06°C（14）。在圖 1 二氧化碳的三相圖中，被蒸發曲線 (boiling line)，熔解曲線 (melting curve) 及臨界壓力線所包圍的三角區域稱“subcritical CO₂”而當處於環境溫度高於其臨界溫度時的 CO₂ 稱“supercritical CO₂”，當在高於氣體臨界溫度下進行萃取操作則稱其“supercritical extraction operations”（1）。在臨界區中，即使施以再大的壓力，也無法將 CO₂（氣體）液化，但當不斷增高壓力，會使 CO₂ 的密度，黏度及其價電常數 (dielectron constannce) 增加，使其性質與液體相近，而使其同時具有氣體及液體的特性（1）。

Fig 1 PT diagram of CO₂
Pressure(bar)



二、臨界二氧化碳的特性

A. 特性：

由於 CO_2 的臨界溫度一般而言較其他的流體低，以便於在低溫下對於一些熱敏感物質進行萃取；同時在進行氣體壓縮時（由 gaseous CO_2 → liquid or supercritical CO_2 ）所需要的能量也相對的減少了（7）。而且 supercritical CO_2 (SP. CO_2) 密度，黏度，及擴散係數均介於液體與氣體之間，其低於液體的黏度使其較液體溶劑易於傳送 (transport)；而大於液體的擴散性使其質傳速度 (mass transfer) 較快，故較傳統的液體溶劑的萃取速率快 (2, 12)。在 21.1°C 的環境中 CO_2 ，ethylalcohol 及 H_2O 所需的蒸發熱各為 63.8btu/lb，360btu/lb，及 1000Btu/lb。而知對液態 CO_2 進行蒸餾，所需的能量令此 ethylalcohol 或 H_2O 小許多 (2)。

B. 溶劑性質

液態或超臨界 CO_2 ，其可與一般的液體溶劑如 methanol, pentane. 純的 hydrocarbon monoterpenes (萜烯類)，aldehydic and ketonic monoterpenes 及所有的 carbonic acid、均可互溶 (miscible)，而 H_2O 在液態 CO_2 的溶解度只有 0.1%，所以其為一非極性的溶劑 (very nonpolar solvent)。其極性經學者比較後，知其與 hexane 及 pentane 相近 (1)。

基本上 liquid CO_2 , or S. P. CO_2 的性質與其他非極性溶劑間並無差異，如(a)當溶質的化性與物性和溶劑愈相近，則其溶解度就愈高；(b)當溶質的極性增加，則其在溶劑中的溶解度就相對的減少了；(c)當溶劑的溶解能力增時，其並非只對某一化合物的溶解度增加，而是對數種化合物的溶解度均增加（但增加的比例並不相同）。也就是說當溶劑具高溶解力 (solvent power) 時，則其在萃取的選擇性就相對的降低了，反之則具有較高的選擇性 (1)。

由此可知 liquid CO_2 或 SP CO_2 對食品中的脂類，醇類，醛類，酮類，臘質，脂溶性色素都具有良好的溶解度（臘質與色素須在高溫高壓 SP CO_2 中才具有良好的溶解度）；但澱粉、蛋白質、糖、水果酸、礦物質等（極性大或分子量大的聚合物）是不溶

的。(1、5、7、10、11)

C. 安全性和經濟性

在安全的顧慮上，CO₂ 是完全不具毒性(non-toxic)，故不會對消費者造成傷害及環境污染。因其為一惰性氣體，是不可燃的(inflammable)，故在操作上較傳統使用易燃的有機溶劑安全(2, 3)。CO₂ 很容易收集，價格上是除了水以外最便宜的溶劑，其在美國的價格為 3 4/ℓ b，而等量的正己烷的價格卻是 CO₂ 的一百倍(12)。

三、影響 CO₂ 溶劑能力的因子

在圖 1 的三相圖中，決定 CO₂ 的狀態的因子是溫度與壓力，但在定溫下、當壓力低時(P≐100bar)S. P. CO₂(temp>31°C)對萘(naphthalene)的溶劑能力未隨溫度的增加而成等比例的增加。但在高壓下則會隨溫度之上升而增加。而在低溫恒壓下，S.P.CO₂ 的溶劑能力也出現了隨溫度上升而下降的情形。但如果把決定因子改成溫度與密度的關係則在各個定溫下，增加 S. P. CO₂ 的密度；或在各個定密度下，升高 S. P. CO₂ 的溫度，其溶劑能力都具隨之增加的統一性質，而知影響 S. P. CO₂ 溶劑能力的真正因子是溫度與密度(1)。筆者認為這可能因為當 S. P. CO₂ 的性質愈接近液態(即密度愈高時)，其所具的溶劑性質(如溶劑能力)就愈強之故。但是在 S. P. CO₂ 的區域中 S. P. CO₂ 溶劑能力分佈的情形又是如何呢？在溫度在 35~55°C，密度 200g/liter(即臨界點附近的區域)，當 S. P. CO₂ 的密度增加 3 倍(至 800g/liter)其溶劑能力卻較原來增加 3 100~500 倍。由於 S. P. CO₂ 的溶劑能力在此區域中(溫度 35~55°C 密度：200~800g/litre)，S. P. CO₂ 密度(或壓力)的少許改變便能造成 S. P. CO₂ 溶劑能力顯著增減，故非常適合混合物中含有數種性質相近成份的分離操作。

四、臨界二氧化碳萃取操作所需之設備

一般而言二氧化碳的萃取設備(實驗型及工廠型)多是利用壓力與溫度二項變數控制 CO₂ 的存在狀態及溶劑能力的變化(7)。

A. 實驗型：在不銹鋼密閉容器中，有玻璃做的 soxhlet 萃取器，將樣品置於其

中。soxhlet 外的乾冰在密閉系統內變熱而氣化並產生高壓，遇冷即變成液態 CO_2 滴於 soxhlet 中，待液面與迴流管齊高時，溶有抽出物的 liquid CO_2 即由迴流管流至收集瓶中（此法與乙醚抽取食品中粗脂肪的方法相似）。抽出物因沸點較 liquid CO_2 高，不會蒸發，而瓶內的 liquid CO_2 受熱氣氣化，連續不斷進行淬取。當作用完畢，將整個淬取裝製置於 -78°C 以下的冷槽中，待 CO_2 重新固化成乾冰，裝置中的壓力降後，即可取出集物。殘存於收集瓶中的乾冰在常溫常壓下會逐漸昇華消失，而得無溶劑殘留之抽出物（7）。

B. 工廠型

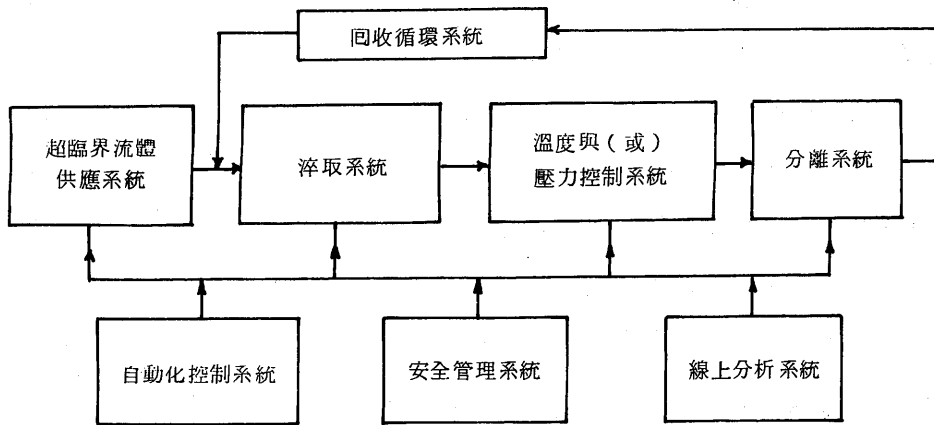


圖 2 工廠型臨界流體淬取的整體系統

圖 2 所示乃實驗工廠 pilot plant 或商業化生產工廠之臨界 CO_2 淬取的整體操作系統。首先在 S. P. CO_2 的供應系中將 CO_2 氣體壓縮與加熱成 S. P. CO_2 後，導入已裝有液態或固態原料的淬取槽中進行淬取。等淬取完畢，經溫度或壓力控制系的降壓或升溫 S. P. CO_2 氣化失去溶劑特性，而在分離系中與抽出物分離。氣化的 CO_2 經回收循環可再利用。因工廠型的設計中將淬取槽與分離槽分開，增加操作上方便，也使 CO_2 更易被回收利用。安全管理系統多藉著電腦程式進行高度自動化的操作控制，以便能正確控制直所操作變數。而線上分析則可便於品管及確保高度操作效率。線上分析的設備可依靠產品的特性選用 GC, HPLC, 或 UV-IR 等儀器（7）。

五、以臨界或液體CO₂為溶劑的萃取及其食品工業之應用

A. 簡單萃取法 (simple extraction)

即為從一可能含有纖維素，澱粉，有機或無機的高分子聚合物，蛋白質，或金屬鹽的極性基質中 (matrix) 抽出不具極性之化合物，故以 S. P. CO₂ 萃取時可採高溫高壓的操作方式 (high solvent power, low selectivity)。其溫度多以原料的敏感溫度為上限，而壓力則視為操作成本，方便性，及原料最適條件而定。其目前應用的實例多屬化學工業方面。例如(1)觸媒劑的再生，(2)從反應產物中將溶劑萃取來 (extraction of solvent from reaction product)(3)將殘存於抽出物中的液體溶劑抽出，(4)活性碳的再生 (1)。

B. 天然物質的萃取 (extraction of natural product)

由於天然物質中通常含有許多不同的化合物，這些化合物在某一種的溶劑中的溶解度通常是介於零與最大值之間。故當使用不同溶劑抽取時，往往會得到不同的結果 (1、12)。其間的變化是很複雜的，因此進行天然物質的萃取時，溶劑及操作條件的選擇非常重要。傳統的蒸餾，溶劑萃取與 S. P. CO₂ 萃取法在溶劑選擇性及溶劑能力上的差異。圖 3 是一個天然同質中所含非極化合物成分的模型，由左至右分子量漸增，而化合物的揮發性則隨之遞減。圖 3-a 是以蒸餾方式所號得到的產物 (黑點部分) 只是具揮發性的精油。在圖 7-b 中是利用非極性溶劑二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 抽取結果，其除了非常大的聚合物外都能被 CH₂Cl₂ 萃取，但在加熱後 CH₂Cl₂ 與溶質分開將會損失一些揮發性成分 (左上角斜線左邊的白色區域)。圖 3-c 中乙醇—水混合的極性溶劑只能抽出揮發性的精油及部分的烯萜類 (terpenes) 及酯類，而且也會抽出基質中的極性鹽、糖、糖酐等化合物非常不理想。CO₂ 當以密度 830g/l，壓力 300 atm (bar)、溫度 60°C 即可得到與以 CH₂Cl₂ 為溶劑的相近抽出份，但其在溶劑溶質分離的過程中並無揮發性抽出份損失的情形。而且當降低 CO₂ 的操作條件 (壓力及溫度) 則斜線 (separation line) 會往左移。因此只要改變 S. P. CO₂ 的操作條件就可得到不同的抽出物，這是傳統的蒸餾與溶劑萃取所辦不到的 (1)。由此可知 S. P. CO₂ 較傳統的萃取法更適用於食品工業中原料成分的萃取與分離。目前應用於食品工業的實例有：

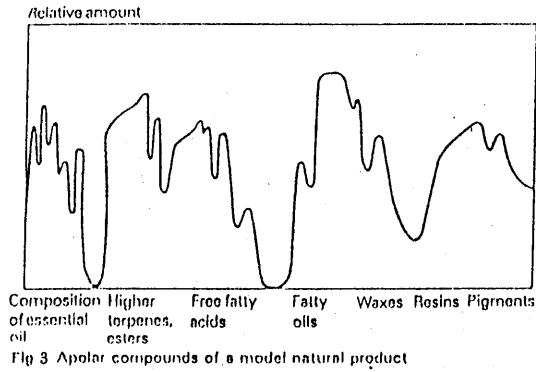


Fig 3a Steam distillation: model of extract and residue composition

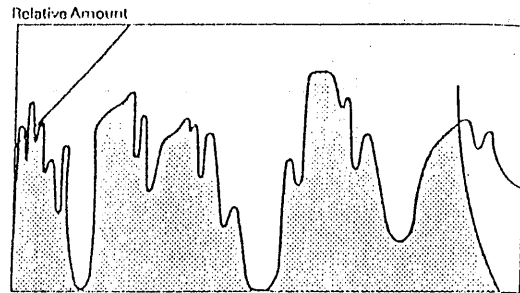
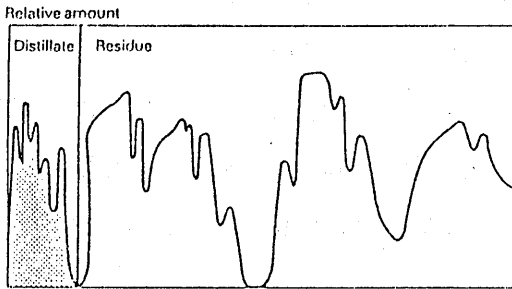
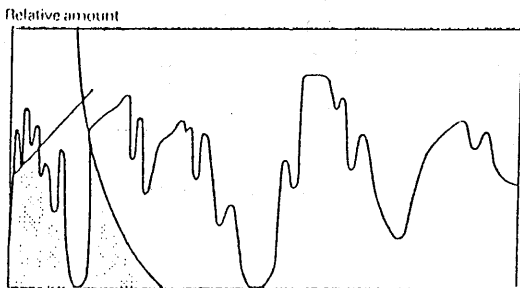


Fig 3b Extraction with methylenechloride: the hatched area shows the extract, right (not hatched) part stays in the residue; top left is lost with evaporation of solvent

Fig 3c Extraction with ethanol-water mixture: compounds of the hatched area are extracted; compounds of right hand not hatched area stay in the residue; compounds of the top left are lost with evaporation of solvent



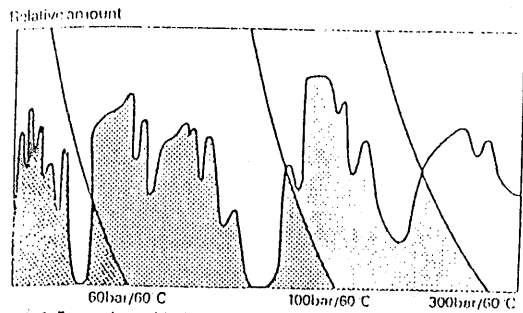


Fig 3d Extraction with CO₂: the differently hatched areas show extracts produced with CO₂ of varying solvent power

(1)咖啡及茶葉中咖啡因的去除（7、12）：這是目前在食品工業上，規模最大的應用實例。圖4乃西德HAG公司，生產無咖啡因咖啡間設備略圖，其操作方式是以90℃，160-220atm CO₂，導入內置已浸過水的綠咖啡豆的萃取槽中萃取咖啡因。再將含咖啡因的CO₂導入洗滌槽以70~90℃的水溶洗CO₂中的咖啡因。經除氣槽（減壓）除氣，即可將咖啡因水溶液導入蒸餾塔，回收咖啡因。此種萃取方式可使咖啡因的含量由0.7~3%降至0.02%以下。不含咖啡因的綠咖啡豆，再經烘烤處理，即可得芳香的無咖啡因咖啡（7）。

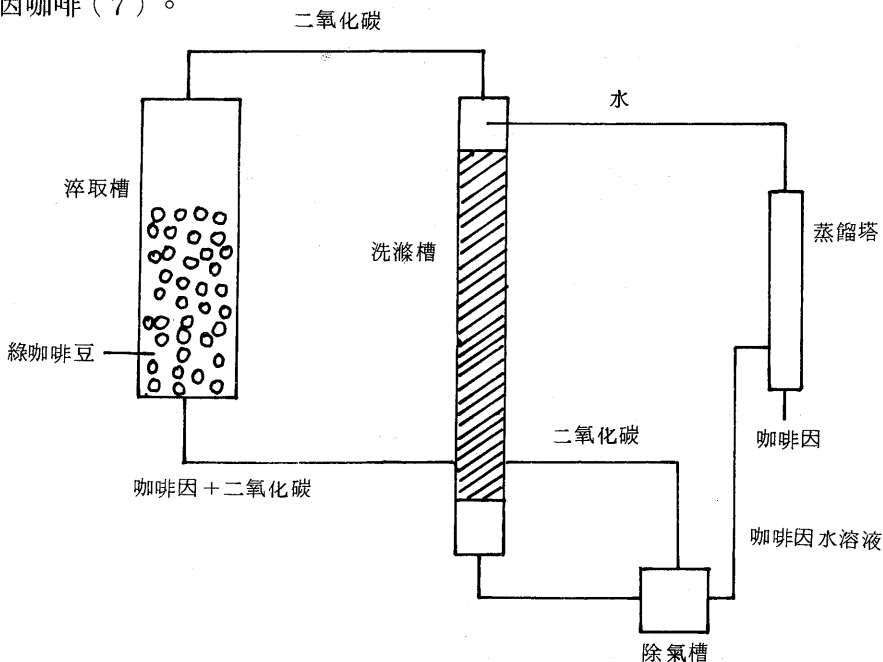


圖4 以超臨界二氧化碳去除咖啡因之設備

(2)啤酒苦味花(hop)的淬取：

(a)苦味花抽出物的組成份

很早以前將苦味花抽出分添加到啤酒中主要是防止啤酒的腐敗。但苦味花也造成了啤酒特殊的香味(aroma)風味(flaver)及苦味(bitterness)。目前已知啤酒的特殊香味是源於苦味花抽出份中的揮發性油類(其因苦味花的品種而異)；而苦味則是由苦味花中的軟質樹脂(soft resin)其可溶於冷甲醇中的樹脂(圖5)。軟質樹脂中的主要成分 α -acids在釀造的煮沸過程中異化成 iso- α -acids。iso- α -acids是使啤酒具苦味的最重要物質。在剛採收時軟質約佔收成的苦味花重的10~20%，但採收後，軟質樹脂經氧化作用生成不具苦味效果的硬質樹脂(不溶於冷甲醇中，會隨著儲藏時間的增加而增加。

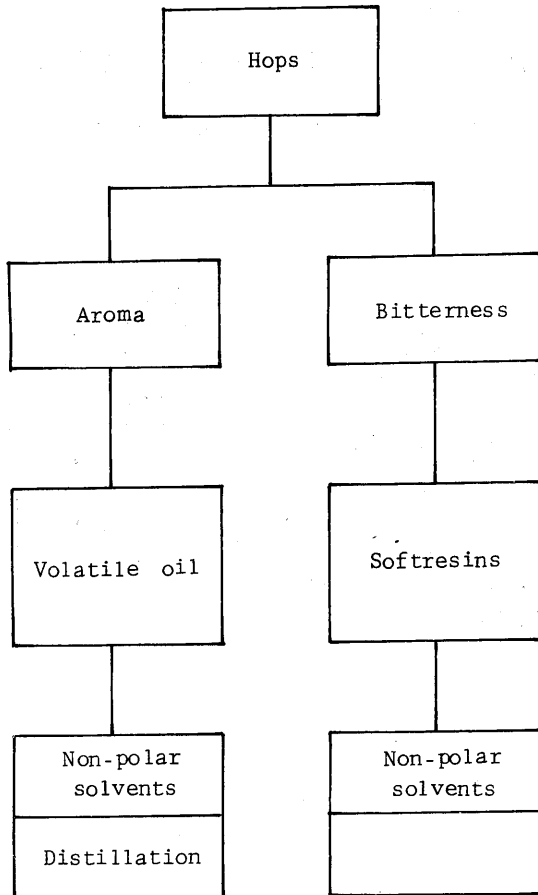


Fig 5 Classification of hop constituents

(b) 苦味花的萃取設備

圖 6 是苦味花原料的前處理過程，原料先經一次磨碎後，壓成小球狀，再經二次磨碎後予以儲藏備用。在磨碎以貯藏的過程中，都須要通以 CO_2 氣體，以免軟質樹脂發生氧化 (6)。圖 7 是苦味花的萃取設備，其每小時可以處理 500 公斤的苦味花。圖 7 中有 3 個萃取槽， CO_2 槽中的 S. P. CO_2 由 A 萃取槽底部導入，由其頂端滲出流入 B 槽中，最後由 C 槽上端滲出的濾液經 preheater 加熱後進入 condenser-evaporater tank 中，在此 CO_2 沸騰而氧化使其對軟質樹脂的溶解力下降急速，由槽的底部流出。氧化的 CO_2 經再壓縮及冷卻槽調整熱能後，再回到 condenser-evaporater tank 中，提供濾液蒸發所需要的熱能，之後再回到 CO_2 tank 中。 CO_2 tank 中的 CO_2 經 chiller 使溫度降至 $7^\circ \sim 10^\circ\text{C}$ ，而使萃取槽能在 $12 \sim 15^\circ\text{C}$ 下進行萃取。圖上方內一對氣球，可以暫時儲存由萃取槽上端氣化的不純 CO_2 (純度 $< 99.5\%$)，以供苦味子前處理時所需 CO_2 氣體。純的 CO_2 氣體則經由壓縮後送至 CO_2 槽中再循環使用 (6、13)。

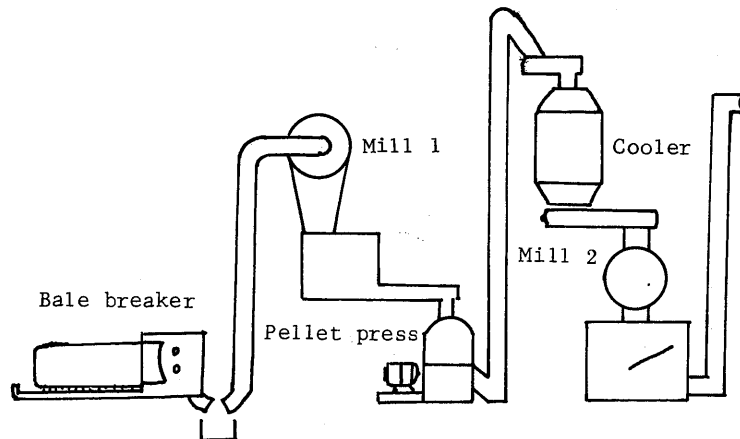


Fig 6 Hop preparation plant

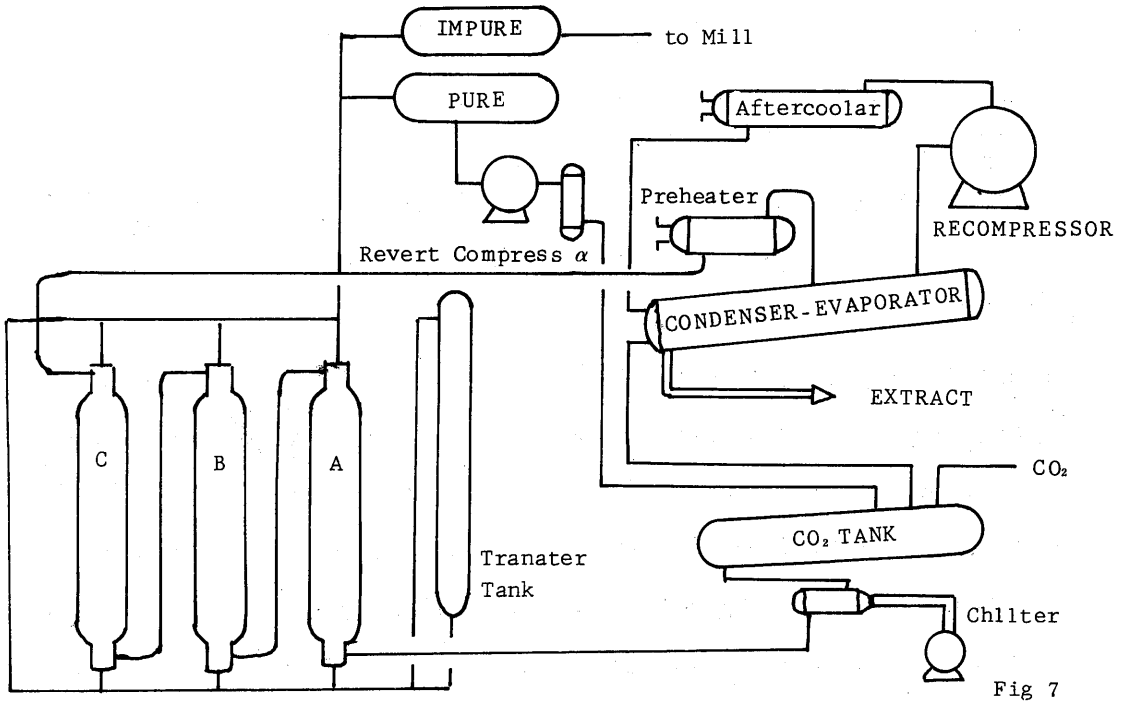


Fig 7

(c) S. P. CO₂ 萃取苦味花的優點

Table 1

Compuition of Extract. Watoht%

Process	$\alpha \cdot$ Acids	$\beta \cdot$ Acids	Solt Resins	Hard Resins
CH ₂ Cl ₂ Extraction	40	42	82	7
Liquid Carbon Dioxide				
UK	40-60	18-45	70-98	—
Australia	45-50	30-35	95-100	—
Supercritical Carbon Dioxide	41	44	85	5

- (i)由表 1 可知以 S. P. CO₂ 或 liquid CO₂ 萃取可傳統純度 95% 以上的軟質樹脂 (12)。
- (ii)抽出分中不會含有農藥、無機鹽如 CuClO 及其他的氯化物 (4)。
- (iii)抽出分中所含的 DTC(dithiocarbonates)的碳氫化物約 0.7~7.0ppm 較苦味子本身所含的 527~487ppm 及以有機溶劑抽出的量低很多 (4)。

(3)油脂的抽取

利用 S. P. CO₂ 或液態 CO₂ 抽取油脂目前尚無工業上的應用。不過在實驗室與實驗發現液態 CO₂ 或 S. P CO₂ 萃取大豆油，可得僅含微量磷脂質，糖脂類 (glycolipid) (100~500atm, 10~80°C)，並幾乎不含卵磷脂及其他極性脂質的大豆油，故可省去脫膠的操作過程。同時利用低密度的 S. P. CO₂ 可在低溫下進行油脂的脫臭 (萃取出具揮發性的醇類，酮類及游離脂肪酸) (10)。除此之外，Egon stahl et. al. 實驗發現高價格的 jojoba oil (含有 97% 的 wax ester，多應用於化粧品工業中) 在壓力為 500 atm(bar)，溫度為 80°C 時，在 S. P CO₂ 中的溶解度高達 100mg/NL (at 0°C, 1 atm, 1NL CO₂ = 1000cm³ = 1.977 g CO₂) (8、11)。而且此溶解度會隨著壓力的增加而迅速的上升 (但以 P ≤ 1400 bar 為限) (11)

C. 區分萃取 (fraction extraction)

以 S. P. CO₂ 進行萃取時，改變環境中的壓力與溫度，就能改變 S. P. CO₂ 的溶劑能力 (諸參看圖 3d) 由於 S. P. CO₂ 在臨界點的附近區域其密度 (溶劑能力) 梯度的變化最劇 (由 min → max)，只要對壓力與溫度做少許的改變即可得不同各種密度的 S. P. CO₂，故多以此區域之 S. P. CO₂ 進行分段萃取的操作 (1)。

目前在食品工業上的應用有

(1)將香料中的香味成分的抽出與分離，例如

(a)從檸檬皮中抽出檸檬皮油 (lemon peel oil)。檸檬皮油是香水及香料中不可缺少的高價格原料。傳統的檸檬油是以冷壓榨法取得的，但其所需之設備非常複雜。若以 S. P. CO₂ 在 40°C 300 bar 下萃取可得 0.9% 的產率，但所得的檸檬油其中的醇類量較

冷壓法多，而檸檬醛的含量則較少（5）。

(b)黑胡椒(black pepper)

傳統以蒸氣蒸餾黑胡椒所得不具刺激味的精油多用於香水與香料中，而黑胡椒所特有的刺激味，是屬於精油樹脂(oleoresin)中的 piperine，必須要用有機溶劑才能將其抽出。如果以 S. P. CO₂ 在 60°C 300 bar，可將黑胡椒中的精油及 piperine 同時抽出，再以低壓的 S. P. CO₂ 使 piperine 與其他抽出物分離。

(2)將抽出的油脂再分成含豐富香味的脂肪酸；含多量甘油酯(glyceride)及含多量臘質及色素的三個部分（2）。

(3)將油脂中的三甘油酯、雙甘油酯及單甘油酯各自區分開來（2）。

(4)移除精油中不含氧的碳氫化物。

精油中的成份主要可分成四大類①單烯萜碳氧化物(monoterpene hydrocarbon)②含氧的單烯萜碳氫化物和苯兩烷的衍生物(oxygen containing monoterpene hydrocarbon and phenylpropane derivatives)③半烯萜碳氫化物(sesquiterpene hydrocarbon)，④含氧的半烯萜碳氫化物(oxygen containing sesquiterpene)（8）。而其呈味成份最主要是由含氧的碳氫化物，而不含氧的碳氫化物所提供的則非常少。而且不含氧的碳氫化物易進行氧化及聚合造成精油的變敗。在高級的無烯萜精油或濃縮精油多利用溶劑或真空真餾將烯萜類移除（19）。

D. 液體——液體 CO₂ 和液體——S. P CO₂ 的淬取 (liquid & liquid-Supercritical cextraction)

目前液體——液體 CO₂ 淬取已由 Schultz 發展成功，但液體——S. P CO₂ 淬取目前仍在實驗階段。而液體——液體 CO₂ 淬取法多用於以液態 CO₂ 將溶於水中的微量非極性或低極性的物質淬取出來。通常此法還具濃縮的效果（1）。目前應用的實例有：

(1)果汁中香味物質(flavours & scents)的淬取：果汁中的香味物質多為低分子的，醇類，醛類，酮類及脂類。其在水中的溶解度大多低於(0.1% w/w)，而在液體 CO₂ 中的溶解度都很高。經實驗證明，Bartlett Pear juic 經液態 CO₂ 抽取後其揮發性成份並未減少，且有濃縮的效果（12）。

- (2)水溶液的脫臭。
- (3)水溶液中非極性不純物的移除。
- (4)從生化反應的基質中移除任何需要物的化合。如將發酵液中的甲醇抽出(4)。

六、結論

超臨界或液態二氧化碳取法，應用於食品工業中的優點，
在生產成本方面：

- (1)二氧化碳是除水以外的最便宜的溶劑，並容易回收再利用。
- (2)壓縮 CO₂ 氣體成爲液體所需的能量遠小於傳統蒸餾或溶劑萃取所需的能量。
- (3)因液體或超臨界 CO₂ 具高擴散性而有較大的質傳速率，使其萃取速率大於傳統萃取法。(1、3、5、7、12)

在產品品質方面：

- (1)因在低溫(temp<100℃)下操作，可避免熱敏感物質的破壞
- (2)CO₂ 具高揮發性，故產品中溶劑的殘留量幾乎可忽略。
- (3)液體及超臨界 CO₂ 具良好選擇性，可分離一些傳統方法所無法分離的成分，而得特製之成品可供特殊之用途或新產品之開發。(1、3、9、12)

但是目前工業化規模的生產，尚不普的原因主要爲：

- (1)需高壓操作，及精密的安全管理系統，自動化系統，及線上分析系統，使初期的設廠投資成本過高
- (2)平時的維修費用較高
- (3)尚無連續式的操作設備。
- (4)一些單獨或不同的操作步驟都已申請專利以避免競爭，使業者在使用某一操作步驟時會耽心是否違法(3)。

因此在目前筆者認爲可利用批式生產方式生產一些不需大型設備的高價值產品，如抽取咖啡因，啤酒苦味花，香料物質；食品中的脂肪的抽取以生產低脂質或低膽固醇的食品；及利用其能在低溫下操作的特性抽取高價價位的 EPA 等等，將較具市場潛力。

在降低生產成本方面開發連續式的淬取裝置是必須的。再就目前食品工業尋求高品質，低生產成本，及食品安全法日趨嚴重發展、臨界二氧化碳淬取法，將成爲未來的主要淬取方法。

參考文獻

1. Heidi Brogle(1982), CO₂ as a solvent: Its properties and applications. chemistry & Industry, vol. 19 P. 385~390
2. Richard P de Filippi(1982), CO₂ as a solvent: application to fats, oils and other materials, chemistry & Industry vol. 19 P. 390-394
3. T Reg Bott(1982)Foundamentals of carbon dioxide in solvent extraction. chemistry & Industry vol. 19 P. 394-397
4. Rudiger Vollbrecht(1982), Extraction of hops with supercritical CO₂. Chemistry & Industry vol. 19 P. 397-399
5. Jean Piere Calame and Rudold Steiner(1982)CO₂ extraction in the flavor and perfumery industry vol. 19 p399-402
6. Pavid S Gardner(1982)Industrial scale hop extraction with liquid CO₂, chemistry & Industry vol. 11. P. 402-405
7. 郭美琴(1984)臨界二氧化碳淬取~明日的新方法食品工業 vol 17. No. 2. p. 19~24
8. Egon stahl & p. Gerard(1985)Solubility and fractionation of essential oil in dense carbon dioxide. Perfumer & Flavorist Vol. 10, P29~35
9. Owen R. Fennerma(1983)Principles of Food Science part I. Food chemistry chapter 9,p. 433~434
10. Egon Stahl, K-W Qwrin and D Gerard(1983)Solubilities of soybean oil, Jojoba oil and cuticular wax in dense carbon dioxide. Fette Seifen Anstrichmittl No. 12, P. 458-463
11. H. K. Mangold(1983), Liquid phases and supercritical fluids in oil seed extraction.

JAOCS, vol. 60 No. 2, P. 226~228

12. Alegia B Caragay, Arthur D. Little, Inc., Combridge, MA(1981) Supercritical fluids extraction of flavors and fragrances from natural products. Perfumer & Flavorist. Vol. 6, P. 43~55
13. David A. Moyler, (1984): Carbon dioxide extracted ingredients for fragrances. Perfumer & Flavorist. Vol. 9, P. 109~114
14. 李敏達(1985)物理化學 chapter 2 P. 31 三民書局印行。