

农产品亚临界流体萃取的理论研究现状与趋势

Current status and trends of theoretical research on subcritical fluid extraction of agricultural products

吴其飞 史嘉辰 孙俊 陈中伟 徐斌

WU Qi-fei SHI Jia-chen SUN Jun CHEN Zhong-wei XU Bin

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013)

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

摘要:文章首先介绍亚临界流体萃取的基本原理,分析萃取溶剂、萃取温度和压力、萃取时间和次数以及料液比对萃取效果的影响,并在此基础上,阐释亚临界流体萃取过程的动力学、热力学变化规律。同时通过对比采用亚临界流体萃取与其他萃取技术所得油脂的品质,说明油脂有益伴随物在亚临界流体萃取中的迁移情况。最后展望亚临界流体萃取理论的未来研究方向。

关键词:亚临界流体;萃取;动力学;热力学;有益伴随物

Abstract: As a new extraction technology, subcritical fluid extraction has received more and more attention, due to its high efficiency and quality. The paper first introduces the basic principle of subcritical fluid extraction, and analyzes the effects of extraction solvent, temperature and pressure, time and frequency, and volume of solvent on the extraction efficiency. Furthermore, the kinetics and thermodynamics of the subcritical fluid extraction process are explained. Then, the quality of the oils obtained by subcritical fluid extraction and other extraction techniques is compared, indicating the migration of bioactive concomitants in the subcritical fluid. Finally, the future research direction of subcritical fluid extraction theory is prospected.

Keywords: subcritical fluid; extraction; kinetics; thermodynamics; bioactive concomitant

亚临界流体萃取是继超临界流体萃取后发展起来的一种新型分离技术,具有效率高、产能大的突出优点,被越来越多地应用于食品、医药、化工、环保等领域^[1]。1934年,美国学者 Rosenthal 等^[2]采用亚临界流体萃取得到了高品质棉籽油,开创了油脂亚临界流体萃取的先河。此后,又有多国学

者论证了亚临界流体萃取技术在不同油料加工中应用的可行性。然而,这些研究大多集中在亚临界流体萃取工艺的应用方面,缺乏对萃取理论的深入探讨,特别是对萃取过程中油脂及有益伴随物的动态变化规律分析不足。因此,本文以农产品(油脂)及其功能成分(有益伴随物)的亚临界流体萃取为例,在明确亚临界流体萃取原理的基础上,对影响亚临界流体萃取效果的关键因素进行全面分析,重点介绍油脂在亚临界流体萃取过程中的动力学、热力学研究进展以及有益伴随物的迁移情况,为亚临界流体萃取技术在农产品加工中的应用提供理论参考。

1 亚临界流体萃取原理

亚临界流体萃取是指在一定温度和压力条件下,采用亚临界溶剂对物料进行萃取,所得萃取液在常温常压下即可完成溶剂与目标组分的分离,得到液相或固相的目标物,再经减压蒸发脱除残留溶剂后得到最终产品;期间,汽化的溶剂被压缩液化后可循环使用,具体工艺流程见图1。其中,溶剂的亚临界状态是指溶剂的压力和温度均低于临界值,而高于常压沸点的状态;处于该状态区域的物质具有高传质、易扩散的特性,是一种良好的萃取溶剂^[3-4]。

由于亚临界流体对目标组分的萃取能力主要是依据相

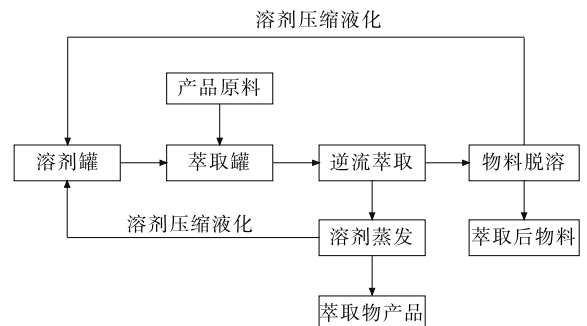


图1 亚临界流体萃取工艺流程

Figure 1 The progress of subcritical fluid extraction

基金项目:国家“十三五”重点研发计划(编号:2016YFD0401401-01)

作者简介:吴其飞,男,江苏大学副研究员,硕士。

通信作者:徐斌(1968—),男,江苏大学教授,博士生导师,博士。

E-mail: food_oil@126.com

收稿日期:2018-05-23

似相溶原理确定的,因此,溶剂性质是影响亚临界流体萃取效果的首要因素。与此同时,对于完整的亚临界流体萃取工艺而言,萃取温度和压力、萃取时间和次数以及料液比也是影响萃取效果的重要因素。为此,从萃取原理的角度分析了各影响因素对萃取效果的作用特点。

2 亚临界流体萃取关键影响因素

2.1 萃取溶剂

目前,常用的亚临界萃取溶剂包括:丁烷、丙烷、二甲醚(DME)、1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)和液氨等,它们的理化性质见表1^[5]。

丁烷和丙烷是应用最早、最为广泛的亚临界萃取溶剂,也是中国国家标准中允许使用的食品加工助剂。二者极性偏弱,常被用于萃取脂溶性物质。这2种萃取溶剂也可以混合使用(如液化石油气),当混合比例不同时,萃取系统的压力不同,所得产品也会有所差异^[6-7]。此外,R134a也是一

种弱极性溶剂,具有绿色环保,无毒不燃的特点,弥补了短链烃类、醚类作为亚临界溶剂易燃易爆的致命缺陷^[8]。

液氨性质与水相近,作为一种极性较强的溶剂,可用来萃取植物多酚、色素、生物碱、黄酮和生物甙等各类水溶性成分。液氨价格低、来源广、毒性小、纯度高(中国国标要求99.9%),被视为是水和乙醇等极性溶剂的理想替代品^[3]。

二甲醚极性适中,能与多种极性或非极性溶剂互溶,可同时萃取原料中的极性和非极性成分^[9]。二甲醚是由甲醇脱水缩合制成,产品纯度一般能达到99.9%,毒性极低,在国际上作为生物可再生能源而被大力推崇,是理想的多用途亚临界萃取溶剂。

此外,六氟化硫、氟利昂R12、氟利昂R22等低沸点物质也可作为亚临界流体萃取溶剂,但由于价格或环境政策等因素的限制,这些溶剂还停留在试验室阶段,未能实现大规模工业化应用。

表1 亚临界流体萃取溶剂的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of subcritical fluid extraction

溶剂	分子量	沸点/ ℃	蒸气压(25℃)/ MPa	临界温度/ ℃	临界压力/ MPa	液体密度(30℃)/ (g·cm ⁻³)	临界点密度/ (g·mL ⁻¹)
丙烷	44.10	-42.04	1.09	96.67	4.25	0.48	0.22
丁烷	58.12	-0.50	0.32	151.92	3.79	0.57	0.58
二甲醚	46.07	-24.85	0.51	127.00	5.33	0.67	0.66
1,1,1,2-四氟乙烷	102.03	-26.26	0.66	101.10	4.07	0.65	0.51
液氨	17.04	-33.42	0.88	132.30	11.30	0.61	0.61

溶剂	介电常数	汽化潜热/ (kJ·kg ⁻¹)	爆炸极限/ %	毒性及LC ₅₀ / (mg·m ⁻³)	溶解性	性状
丙烷	1.69	329	2.1~9.5	微毒	微溶于水,溶于乙醇、乙醚	无色无味
丁烷	1.78	358	1.5~8.5	微毒	微溶于水,溶于乙醚	无色无味
二甲醚	5.02	—	3.4~17.0	308 000	同大多数极性和非极性溶剂混溶	无色、具有轻微醚香味
1,1,1,2-四氟乙烷	—	216	—	无毒	—	无色无味
液氨	16.90	1 369	16.0~25.0	1 390	易溶于水,易液化	无色、有刺激性气味

2.2 萃取温度和压力

萃取温度是影响亚临界流体萃取效率和溶剂选择性的因素之一,对萃取效果的影响表现在以下两个方面。一方面,升高温度有利于降低目标组分与基质间的分子相互作用,减小溶剂和溶质的表面张力,溶剂形成空泡而增强目标组分溶解性;同时,升高温度有利于降低溶剂黏度,增强溶剂向基质内渗透,从而提升萃取效率。但是,在高温条件下,溶剂对混合组分的选择性有所降低,会对热敏性成分造成不利影响;同时,过高温度也会导致溶剂密度减小,降低目标组分的溶解度^[10-11]。因此,在工业化生产中,油脂的亚临界流体萃取通常是在室温条件下进行。

在常见的亚临界流体萃取形式下(间歇式),由于萃取压力和温度之间存在一定的函数关系($\ln P = A + B/T + C \ln T + DT^E$,式中: P 为压力,Pa; T 为温度,K; A 、 B 、 C 、 D 、 E 均为经验常数)^[12],导致萃取压力对萃取效果的影响与萃取温度息息相关。当萃取温度升高时,萃取压力升高,溶剂

表面张力减小,促使溶剂进入基质孔隙中与目标组分接触,萃取效率提高;升高压力的同时会使基质产生破裂,促进目标组分从基质到溶剂中的传质。但是,过高的系统压力会导致基质内形成阻碍溶剂扩散的气泡,对萃取效果产生不利影响^[13]。所以,在油脂的亚临界流体萃取中,通常保持系统压力在0.8 MPa以下。综合以上分析可以看出,萃取温度和压力对亚临界流体萃取效果的影响主要是通过改变萃取溶剂的物理性质实现的。

2.3 萃取时间和次数

萃取时间和次数对亚临界流体萃取效果的影响主要来源于其对萃取过程进行程度的控制。一般情况下,随着萃取时间延长,油脂及有益伴随物的提取率逐渐上升但增长率逐渐下降;当时间足够长时,增长率趋于零而提取率达到最大值,即整个萃取过程达到平衡状态^[14]。为了保证工业化生产效率,应使萃取过程在尽量短的时间内达到平衡状态。因而企业通常采用短时多次的萃取方式,即选择合适萃取时间

(20~30 min/次)的同时适当增加萃取次数(3~5次)。

2.4 料液比

料液比对亚临界流体萃取效果的影响主要表现为对油脂及有益伴植物向溶剂扩散速率的影响。当溶剂用量不足,溶剂与基质间的接触不充分,导致目标组分的扩散速率偏低;当溶剂用量增加,溶剂与基质充分接触,同时目标组分在溶剂与基质间的浓度差扩大,使目标组分扩散速率增加^[14]。但是,溶剂使用过量会延长后续脱溶时间,增加能源消耗。因此在工业化生产时,通常保持料液比在 1:1~1:1.5。

3 油脂的亚临界流体萃取动力学与热力学

3.1 萃取动力学与热力学简介

从不同因素对亚临界流体萃取效果的影响可看出,目标组分在亚临界流体中达到萃取平衡的速率是表征萃取效果的关键参数,也是评价萃取工艺的重要依据。各国学者对影响萃取平衡速率的因素进行了大量研究。其中,萃取动力学主要是围绕平衡速率与萃取时间的关系进行研究,而萃取热力学主要是围绕平衡速率与萃取温度的关系进行研究。解析不同萃取条件下,不同油料的萃取动力学、热力学变化规律,对油脂的亚临界流体萃取工业化应用有重要指导意义。

现阶段中,对萃取动力学的研究^[15-17]大多是以传质扩散定律为基础,在一定假设条件下建立相应的数值模型,然后根据具体试验结果对模型参数进行拟合求解,进而分析萃取过程中不同时间段内萃取速率的变化情况。同样,对于萃取热力学的研究则多是建立在 Arrhenius(阿伦尼乌斯)方程和 van't Hoff(范特霍夫)方程的基础上,通过分析不同目标组分的萃取过程活化能,计算萃取过程中焓变 ΔH^0 、熵变 ΔS^0 等热力学参数,进而判断萃取温度对平衡速率的影响效果。最终,通过对油脂亚临界流体萃取的动力学与热力学研究,为最佳萃取时间和萃取温度的选择提供理论依据。

3.2 动力学模型分析

虽然目前常见的油脂萃取动力学模型是根据正己烷间歇式萃取方式建立,但是在一定条件下也可用于对油脂亚临界流体萃取过程的动力学分析。

在油脂正己烷萃取动力学研究的诸多模型中,So 等^[15]在对菜籽油浸提过程动力学研究时提出扩散模型和相应的理论,即把压榨后菜籽饼的油脂浸提首先分为洗涤和扩散 2 个阶段,然后又将其中的扩散阶段分为快速扩散和慢速扩散。该研究认为:菜籽在压胚处理后,有部分细胞被挤出造成破裂,也有部分细胞仍保留完好,但大部分油脂被挤出细胞而附着于菜籽饼表面,其他油脂则被留在破碎的细胞内、细胞间隙或完整细胞中;在浸提过程中,由于扩散阻力的差异,不同位置的油脂扩散速率不同,菜籽饼表面油脂最先溶解扩散(洗涤过程),其次是破碎细胞及细胞间隙中的油脂溶解扩散(快速扩散过程),最后是完好细胞中的油脂溶解扩散(慢速扩散过程),基于上述理论,建立了三项式模型:

$$C_t = C_e^w(1 - e^{-k_w t}) + C_e^d(1 - e^{-k_d1 t}) + C_e^d(1 - e^{-k_d2 t}), \quad (1)$$

式中:

C_e^w —— 洗涤过程中,平衡时油脂在溶剂中的浓度, g/100 mL;

C_e^d —— 扩散过程中,平衡时油脂在溶剂中的浓度, g/100 mL;

k_w —— 洗涤过程中传质系数, min^{-1} ;

k_d —— 扩散过程中传质系数, min^{-1} ;

1,2 —— 分别代表快速扩散和受阻扩散 2 种形式。

Sun 等^[16]采用以上模型对大豆胚芽油的亚临界流体萃取动力学试验数据进行拟合,结果表明,该模型可有效预测大豆胚芽油提取率随时间的变化规律($R^2 > 0.98$)。

曹雁平等^[17]根据间歇式萃取动力学模型特点,将萃取动力学模型分为平衡浓度模型和瞬时浓度模型,而大多数有关植物有效成分萃取动力学的研究都是以平衡浓度模型为基础。该模型是建立在菲克第一定律之上,认为某时刻有效成分浓度梯度随时间递减的速率与浓度梯度呈正比,利用边界条件积分,可得到该模型。同时,还总结得出平衡浓度模型、不稳定扩散模型和 Ponomaryov 经验方程都可以视为有效成分浓度(或得率)与时间的关系符合一级反应方程规律,即为式(2)。

$$C_t = C_\infty(1 - e^{-kt}), \quad (2)$$

式中:

C_t —— 随时间 t 变化的有效成分的浓度, mg/g;

C_∞ —— 萃取达到平衡时(C 不再随时间 t 变化)有效成分的浓度, mg/g;

k —— 表观萃取速率常数(或溶质浓度梯度的比递减速率)。

该模型中植物有效成分的含量远不如油料作物的含油率高,因此,在拟合油脂的亚临界流体萃取动力学上会有一定限制。但是,该模型可为预测亚临界流体萃取中油脂有益伴植物的动力学变化提供参考。

除采用根据油脂正己烷萃取建立的动力学模型外,Huang 等^[18]介绍了描述超临界流体从不同固体基质中萃取有效成分的动力学模型,也可为亚临界流体萃取动力学研究提供参考。所涉及的理论模型包括:热球扩散、破损-完整细胞(BIC)、缩核模型以及一些简单的模型如扩散层理论(DLT)、解吸(一级和二级动力学解吸)和分配系数模型。这些模型都是以传质守恒为基础,其中,热球扩散和缩核模型是把固体原料视为理想球形,运用单个颗粒的质量守恒来分析整个萃取体系,从而建立方程。但当原料形状与球形相差较大时,采用这些模型会产生较大误差,因此有一定的限制性。

3.3 热力学参数分析

在油脂亚临界流体萃取热力学研究中,同样借鉴了常压液体溶剂间歇式萃取方式下建立的热力学研究模型。Baümler 等^[19]、Fernandez 等^[20]和 Krishnan 等^[21]针对颗粒物料,依据菲克第二定律,在 Crank^[22]提出的扩散方程基础上,结合洗涤和扩散理论建立了简化的萃取动力学方程,并

探讨了方程中扩散系数(或传质系数、萃取速率常数)对温度的依赖程度,研究表明,温度对目标组分扩散系数的影响符合 Arrhniues 方程,根据试验数据可求出不同目标组分的萃取过程活化能,进而判断萃取过程发生所需的温度条件。通过设定不同萃取温度,可实现对油脂及有益伴随物的选择性萃取。

根据 Bäumler 等^[19]的研究,想要明确温度对油脂亚临界流体萃取平衡移动方向的影响,就需要计算萃取过程中焓变 ΔH^0 、熵变 ΔS^0 和自由能变 ΔG^0 等热力学参数。其中,萃取焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 可由 van't Hoff 方程计算;自由能变 ΔG^0 可由 Gibbs 自由能公式计算。最后,通过分析这些热力学参数的大小和正负情况,可明确温度对萃取过程的影响程度以及判断萃取过程能否自发进行。

陈中伟等^[23]依据上述理论模型计算得到了米糠油、生育酚和 γ -谷维素在亚临界丙烷萃取中的萃取活化能(5.23, 7.05, 9.11 kJ/mol),证明了这些成分在亚临界丙烷萃取过程中对温度的依赖程度,可为米糠油的工艺参数优化提供依据。另外, Sun 等^[6]通过对大豆胚芽油的亚临界丁烷萃取热力学参数分析,证明在室温条件,大豆胚芽油向亚临界丁烷溶剂的扩散是吸热过程($\Delta H^0 > 0$),可自发进行($\Delta G^0 > 0$)。

4 油脂有益伴随物在亚临界流体中迁移情况

除了对油脂亚临界流体萃取工艺参数的关心外,由于功能性食品越来越受到重视,油脂企业也开始关注亚临界流体对油脂及有益伴随物的协同萃取能力。为此,国内外学者对比了亚临界流体萃取与其他制油技术,结果见表 2。

综合不同研究结果表明,亚临界流体萃取不仅能够获得较高的油脂提取率,同时对其中重要的植物化学素也有较强的选择萃取特性,如色素(类胡萝卜素、叶绿素),生育酚等。此外,由于亚临界流体萃取的操作压力低于超临界流体萃取,降低了设备投资,因而更具有经济竞争力。

此外,徐斌等^[32-34]从有益伴随物迁移情况和对油脂氧化稳定性的影响两方面,对比研究了亚临界丙烷、超临界 CO_2 和常规有机溶剂对大豆胚芽油、小麦胚芽油和米糠油的萃取效果。不同油脂中有益伴随物迁移情况见表 3,亚临界丙烷对磷脂等极性分子的萃取效果优于超临界 CO_2 。

丁芬^[35]研究表明,采用亚临界丙烷萃取所得米糠油的氧化稳定性最强,超临界 CO_2 萃取次之,正己烷浸提所得米糠油最易氧化。由于这 3 种米糠油的脂肪酸组成并无明显差异,因而推断三者氧化稳定性的差异可能来源于其中所含

表 2 不同原料及萃取方法所得油脂品质对比研究

Table 2 Comparison of oil quality obtained by different extraction methods

原料	目标物	分析指标	萃取设备	萃取方法及条件	参考文献
辣椒粉	油性树脂	提取率,类胡萝卜素、生育酚和辣椒素	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 260D,美国)	CO_2 : 35, 55 °C, 10~40 MPa 丙烷: 25 °C, 3~5 MPa	[24]
米糠	油	提取率,油脂组成(甘油三酯、游离脂肪酸以及脂肪酸组成)和经济性	超临界 CO_2 萃取设备(Thar Technologies Inc., 美国); 亚临界丙烷萃取设备(AgraPure, Inc.)	CO_2 : 45, 65, 80 °C, 20~35 MPa 丙烷: 20 °C, 0.62, 0.69, 0.76 MPa	[25]
葡萄籽	油	提取率和游离甘油化合物(主要为脂肪酸、乙基和甲基酯)	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 260D,美国)	CO_2 或丙烷: 30~60 °C, 6.0~25.4 MPa	[26]
豆蔻	油	提取率,色素(类胡萝卜素、叶绿素)、脂肪酸组成和生育酚	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 500D,美国)	CO_2 : 35~55 °C, 10~30 MPa; 25 °C, 8~10 MPa 丙烷: 25 °C, 2~5 MPa 对照: 1, 2 - 二氯乙烷/丙酮/甲醇 体积比 2:1:1	[27]
芝麻	油	提取率,脂肪酸组成以及油脂氧化稳定性	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 500D,美国)	CO_2 : 40~60 °C, 19~25 MPa 丙烷: 30~60 °C, 8~12 MPa 正己烷: 索氏抽提, 69 °C	[28]
菜籽	油	提取率,脂肪酸组成以及油脂氧化稳定性	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 500D,美国)	CO_2 : 40, 60 °C, 20, 25 MPa; 丙烷: 30, 60 °C, 8, 12 MPa; 正己烷: 索氏抽提, 60 °C	[29]
葵花籽	油	提取率,脂肪酸组成、油脂氧化稳定性以及 α -生育酚	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 500D,美国)	CO_2 : 40, 60 °C, 19, 25 MPa 丙烷: 30, 60 °C, 8, 12 MPa; 正己烷: 索氏抽提, 69 °C	[30]
辣木籽	油	提取率,氧化稳定性,抗氧化能力及热力学特性	自主设计组装(主要配件:注射泵,ISCO 500D,美国)	CO_2 : 25~35 °C, 15~40 MPa 正己烷: 索氏抽提, 60 °C	[31]

表 3 超临界流体、亚临界流体和常规溶剂对油脂伴随物的萃取效果[†]

Table 3 The effects on concomitants extracted by super/subcritical fluid and conventional solvent mg/g

萃取方法	大豆胚芽油			小麦胚芽油			米糠油	
	生育酚	甾醇	磷脂	生育酚	甾醇	磷脂	生育酚	谷维素
亚临界丙烷	1.89±0.03 ^b	27.73±0.50 ^b	23.92±0.52 ^b	3.59±0.32 ^a	23.26±3.56 ^a	12.41±0.40 ^b	0.97±0.07 ^a	14.33±0.03 ^c
超临界 CO ₂	2.28±0.04 ^a	39.82±0.51 ^a	0.45±0.08 ^c	3.57±0.08 ^a	13.81±2.31 ^b	0.39±0.02 ^c	0.74±0.03 ^c	21.08±0.08 ^a
正己烷	1.71±0.01 ^c	14.37±0.18 ^c	38.47±0.31 ^a	3.74±0.13 ^a	9.21±0.96 ^b	17.78±0.31 ^a	0.84±0.02 ^b	17.73±0.25 ^b

[†] 同列相同字母表示无显著性差异, P>0.05。

抗氧化活性物质的种类和含量不同。由于米糠油中的叶绿素和类胡萝卜素与油脂的自动氧化和光致氧化机制有关^[36],结合文献^[35]²⁹可知,亚临界丙烷萃取所得米糠油中叶绿素和类胡萝卜素的含量最高,氧化稳定性也最好。此外,由于正己烷浸提油脂的温度高于其他 2 种方式,可能导致油脂氧化加快。综上所述,对于某些油脂而言,由于亚临界流体萃取对极性组分和色素具有较优提取效果,因而能够增加油脂的氧化稳定性。

5 展望

虽然亚临界流体萃取在农产品加工领域中的应用范围不断扩大,但是关于萃取基础理论的研究依然不足。其中,对于农产品有效组分的亚临界流体萃取理论而言,应包含萃取平衡速率分析和溶解度测定两方面。然而,现有文献报道主要集中在亚临界流体萃取平衡速率的研究上,忽视了对有效组分在亚临界流体中溶解度变化规律的研究。此外,关于萃取平衡速率的研究也多是建立在常压液体或超临界流体的萃取理论上,缺乏针对亚临界状态溶剂特性的理论分析,限制了相关模型在亚临界流体萃取中应用的准确性。为解决上述两方面的问题,需要农产品加工领域和化工领域的科研工作者携起手来,通过学科交叉融合,构建一套完整的亚临界流体萃取理论体系。

参考文献

[1] LIU Zeng-gen, MEI Li-juan, WANG Qi-lan, et al. Optimization of subcritical fluid extraction of seed oil from *Nitraria tangutorum*, using response surface methodology [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 56(1): 168-174.

[2] ROSENTHAL H, TREVITHICK H P. Low boiling hydrocarbons as oil extraction media[J]. *Oil & Soap*, 1934, 11(7): 133-134.

[3] 祁鲲. 亚临界低温萃取技术在天然产物提取中的应用及前景[C]// 首届中国亚临界生物萃取技术发展论坛论文集. 安阳: 中国国际科技促进会, 国家级安阳高新技术产业开发区管委会, 河南省亚临界萃取设备工程技术研究中心, 2016: 68-74.

[4] 宋国辉, 黄纪念, 孙强, 等. 加压液化气亚临界萃取技术在农产品加工中的应用[J]. *农产品加工: 学刊*, 2014(8): 62-66.

[5] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 107-110.

[6] 张思, 谢红旗, 刘雪辉, 等. 超临界及亚临界萃取澳洲薄荷挥发性成分的对比[J]. *食品与机械*, 2016, 32(10): 137-139.

[7] 詹少颖, 何静仁, 常琳萍, 等. 亚临界提取蜜桔皮精油成分分析及其微乳液制备[J]. *食品与机械*, 2017, 33(7): 160-164.

[8] 常大伟, 孙娇娇, 刘树兴. 利用亚临界萃取技术提取生姜中的姜油[J]. *食品与机械*, 2015, 31(1): 159-163.

[9] HOSHINO M, KAWAMOTO Y, YAMATO K, et al. Application of a DME extraction method to agricultural produce[C]// Joint International Symposium on regional Revitalization and Innovation for Social Contribution and e-Asia Functional Materials and Biomass Utilization 2015. Tagawa: [s.n.], 2015: 10-11.

[10] 姚茂君, 李静. 牡丹籽油亚临界流体萃取工艺优化[J]. *食品科学*, 2014, 35(14): 53-57.

[11] 刘日斌, 汪学德, 胡华丽, 等. 芝麻油亚临界流体低温萃取工艺及品质研究[J]. *河南工业大学学报: 自然科学版*, 2014, 35(1): 30-36.

[12] 万楚筠, 黄凤洪, 张明, 等. 亚临界流体萃取胡麻籽低温压榨饼中油脂[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(21): 324-331.

[13] 廖传华, 黄振仁. 超临界 CO₂ 流体萃取技术: 工艺开发及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 23-40.

[14] 张明, 万楚筠, 黄凤洪. 亚临界萃取菜籽脱皮低温压榨饼中油脂[J]. *中国油脂*, 2015, 40(5): 14-17.

[15] SO G C, MACDONALD D G. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed)[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2010, 64(1): 80-86.

[16] SUN Jun, SHI Jia-chen, MU Yao-yao, et al. Subcritical butane extraction of oil and minor bioactive components from soybean germ; Determination of migration patterns and a kinetic model[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2018(2018-05-10). <https://doi.org/10.1111/jfpe.12697>.

[17] 曹雁平, 朱雨辰. 植物有效成分间歇浸取动力学研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2011, 29(6): 20-26.

[18] HUANG Zhen, SHI Xiao-han, JIANG Wei-juan. Theoretical models for supercritical fluid extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1 250(15): 2-26.

[19] ERICA R Bäumlner, MARÍA E Carrín, AMALIA A Carelli. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 178: 190-197.

[20] FERNÁNDEZ M B, PEREZ E E, CRAPISTE G H, et al. Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction; Parameter comparison of nonlinear models[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 111(4): 682-689.

[21] KRISHNAN R Y, RAJAN K S. Microwave assisted extraction of flavonoids from *Terminalia bellerica*: Study of kinetics and thermodynamics[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 157: 169-178.

(下转第 220 页)

(上接第 168 页)

- [22] CRANK J. The Mathematics of Diffusion[M]. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975: 1-89.
- [23] 陈中伟, 赵芳芳, 丁芬, 等. 亚临界丙烷萃取米糠油及其微量活性组分动力学模型[J]. 农业工程学报, 2016, 32(19): 280-286.
- [24] DAOOD H G, ILLÉS V, GNAYFEED M H, et al. Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2002, 23(2): 143-152.
- [25] DARRELL S, RAFAEL H, MARK Z, et al. Extraction of rice brain oil using supercritical carbon dioxide and propane[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2006, 83(10): 885.
- [26] DOS S F L, DE OLIVEIRA J V, DARIVA C, et al. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(8): 2558-2564.
- [27] HAMDAN S, DAOOD H G, TOTH-MARKUS M, et al. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2008, 44(1): 25-30.
- [28] CORSO M P, FAGUNDES-KLEN M R, SILVA E A, et al. Extraction of sesame seed (*Sesamum indicum*, L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2010, 52(1): 56-61.
- [29] PEDERSSETTI M M, PALÚ F, DA S E, et al. Extraction of

canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 102(2): 189-196.

- [30] NIMET G, SILVA E A D, PALÚ F, et al. Extraction of sunflower (*Heliantus annuus*, L.) oil with supercritical CO₂, and subcritical propane: Experimental and modeling[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 262-268.
- [31] RUTTARATTANAMONGKOL K, PETRASCH A. Oxidative susceptibility and thermal properties of moringa oleifera seed oil obtained by pilot-scale subcritical and supercritical carbon dioxide extraction [J]. Journal of Food Process Engineering, 2016, 39(3): 226-236.
- [32] 周世龙. 大豆胚芽油的亚临界丁烷萃取特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014: 21-26.
- [33] XU Bin, HAN Ji-hua, ZHOU Shi-long, et al. Quality characteristics of wheat germ oil obtained by innovative subcritical butane experimental equipment[J]. Journal of Food Process Engineering, 2016, 39(1): 79-87.
- [34] 陈中伟, 丁芬, 吴其飞, 等. 亚临界丙烷、超临界 CO₂ 及正己烷对米糠油提取品质的对比研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(3): 36-41.
- [35] 丁芬. 分级米糠品质及其油脂的亚临界丙烷萃取特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- [36] KIM M J, PARK J W, JI Y K, et al. Effects of heat treatment and visible light exposure on the oxidative: stability of rice bran and of rice bran oil[J]. Food Science & Biotechnology, 2013, 22(5): 1223-1228.

(上接第 185 页)

- [3] 汪亮华, 唐树平, 彭名军, 等. 高良姜中 4 种黄酮化合物的体外抗氧化能力及抑制菌活性研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 168-172.
- [4] 陆小元. 姜黄抗癌、抗氧化等活性成分鉴定分析[J]. 现代中西医结合杂志, 2015, 24(18): 2033-2034.
- [5] SHEN Chun-yan, JIANG Jian-guo, LI Yang, et al. Anti-ageing active ingredients from herbs and nutraceuticals used in traditional Chinese medicine: pharmacological mechanisms and implications for drug discovery[J]. British Journal of Pharmacology, 2017(174): 1395-1425.
- [6] CICERO AFG, FOGACCI F, COLLETTI A. Food and plant bioactives for reducing cardiometabolic disease risk: an evidence based approach[J]. Food and Function, 2017(8): 2076-2088.
- [7] AJAIKUMAR B Kunnumakkara, DEVIVASHA Bordoloi, GANESAN Padmavathi, et al. Curcumin, the golden nutraceutical: multitargeting for multiple chronic diseases[J]. British Journal of Pharmacology, 2017(174): 1325-1348.

- [8] GONG Jing-wen, ZHANG Zhong, ZHANG Xu-guang, et al. Effects and possible mechanisms of *Alpinia officinarum* ethanol extract on indomethacin-induced gastric injury in rats[J]. Pharmaceutical Biology, 2018(56): 294-301.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27588—2011 露酒[S]. 北京: [出版者不详], 2011.
- [10] 孙宝国, 李贺贺, 胡萧梅, 等. 健康白酒的发展趋势[J]. 中国食品学报, 2016, 16(8): 1-6.
- [11] 王卿, 秦昆明, 王彬, 等. 高良姜挥发性成分的气相色谱/质谱分析[J]. 世界中西医结合杂志, 2015, 10(10): 1371-1373.
- [12] 樊钰虎, 刘江, 王泽秀, 等. 顶空固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取姜黄挥发性成分的比较[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(10): 1787-1792.
- [13] 袁观富, 韦杰, 郑二丽, 等. 干姜和鲜姜水溶性风味物质的 GC-MS 研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(34): 12304-12306.
- [14] 郭胜男, 卢金清, 蔡君龙, 等. HS-SPME-GC-MS 联用分析不同产地肉桂挥发性成分[J]. 中国调味品, 2014, 39(12): 113-117.