

超临界 CO₂ 萃取八角油树脂及其成分分析

陈建华^{1,2}, 陈晨¹, 韦茂山¹, 黎 珊³, 张 静²

(1. 上海旭梅香精有限公司, 上海 200237; 2. 旭梅(开封)香料有限公司, 河南开封 475502; 3. 通标标准技术服务(上海)有限公司, 上海 200233)

摘要: 以大红八角整果为原料, 考察超临界 CO₂ 不同萃取条件对油树脂萃取及成分的影响。实验结果显示: 超临界 CO₂ 萃取八角油树脂的最佳条件为原料粉碎后过 1.50 mm 孔径筛, 萃取压力 25 MPa, 萃取温度 55 °C, 萃取时间 2.5 h (5 L 容积萃取釜, CO₂ 体积流量 50~60 L/h)。在此条件下, 油树脂相对于原料的得率为 12.83%, 挥发油萃取效率为 92.31%, 用 GC-MS 方法对八角油树脂的挥发性成分进行了分析, 其主要成分为反式茴香脑、D-柠檬烯、龙蒿脑等, 反式茴香脑的相对含量为 83.74%。

关键词: 八角油树脂; 反式茴香脑; 超临界 CO₂ 萃取; GC-MS 分析

中图分类号: TQ 54.2 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2014)12—1326—06

Supercritical Fluid CO₂ Extraction and Component Analysis of Star Anise Oleoresin

CHEN Jianhua^{1,2}, CHEN Cheng¹, WEI Maoshan¹, LI Shan³, ZHANG Jing²

(1. Shanghai Xumei Flavour Co. LTD, Shanghai 200237, China; 2. Kaifeng Xumei Flavour Co. LTD, Kaifeng 475502, China; 3. Shanghai Sgs-Cstc Standards Technical Services Co. LTD, Shanghai 200233, China)

Abstract: The extraction of da-hong star anise oleoresin by supercritical fluid CO₂ was studied. The results showed The optimum process parameters were as follows: mesh size was 1.50 mm, the pressure was 25 MPa and 55 °C for 2.5 h (extraction kettle of 5 L, the flow rate of CO₂ was 55 L/h). In this condition, the yield was 12.83%, the extraction rate was 92.31%. In addition, the volatile components of star anise oleoresin were analyzed by GC-MS. The main components were trans-anethole (83.74%), D-Limonene, estragole, etc.

Keywords: star anise, oleoresin, SFE-CO₂, GC-MS analysis

八角, 又称八角茴香、大茴香、大料, 为木兰科八角属植物八角茴香 (*Illicium verum* Hook.) 的果实。我国是八角的主产国, 产区主要分布在广西、广东、云南、贵州、福建等省^[1]。八角果实按成熟季节分

类可分为春花八角、冬果、干枝八角和大红八角等。其中, 大红八角是秋季成熟期采收并经脱青处理后晒干或烤干的八角果实, 颜色大红, 饱满肥厚。

八角的干燥成熟果实含有芳香油、脂肪油以及

收稿日期: 2014-02-19

作者简介: 陈建华(1979—), 男, 福建泉州人, 工学博士, 高级工程师, 主要从事天然产物(香料)萃取分离纯化技术研究及工程开发。

E-mail: kelvin_chan@live.cn

蛋白质、树脂等^[2]。传统使用方式为整粒或八角粉,这样既不能充分利用原料,而且食用时残存的八角颗粒或粉末影响了食品的感官品质,再加上八角有易氧化、霉变等不易保存和有效成分不易计量等问题,直接制约了八角的应用范围^[3]。八角精油或油树脂可有效解决这些问题,其提取方法通常有水蒸气蒸馏、溶剂提取和超临界 CO₂ 萃取(SFE-CO₂)等。水蒸气蒸馏的得油率较低,主要获得的是挥发性头香成分,缺少相对分子质量大的口感成分,且由于蒸馏过程中温度高、受热时间长,部分呈香物质容易被分解,所得产品难以保持原有的天然芳香和天然色调,目前主要是在产地用于枝叶等低端精油的初级提取。溶剂提取的产物有溶剂残留问题,且在溶剂回收脱除过程中,头香中挥发性成分损失明显。而超临界 CO₂ 萃取法工艺过程简单,温度低,萃取选择性强,无溶剂残留,可以得到高产率且性能优良的八角茴香萃取物^[4-9]。

作者主要通过对超临界 CO₂ 萃取工艺参数的单因素实验,考察超临界 CO₂ 不同萃取条件对油树脂成分及萃取的影响,以确定最佳的萃取工艺条件,并对所萃取的八角油树脂进行了 GC-MS 检测,分析了其主要成分。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

大红八角整果购自广西,按《GB/T 7652-2006 八角》的分级制度鉴定为一级大红八角。

无水乙醇,无水硫酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;二氧化碳,纯度≥99.9%,液化空气上海有限公司产品。

SFE231-50-06 型超临界 CO₂ 萃取设备,南通华兴石油仪器有限公司产品;GFSF-8 型高效粉碎机,江阴鑫海科技有限公司产品;7890-5975C 型气质联用仪,美国安捷伦公司产品。

1.2 挥发油含量的测定

按《GB/T 7652-2006 八角》中挥发油测定的方法测定。

1.3 超临界 CO₂ 萃取方法

以大红八角为原料,按实验设计粒度粉碎过筛后,准确称取 1.5 kg 装入 5 L 的萃取釜中,密封后加热升温到设定温度,通过高压泵泵入 CO₂ 气体至设计压力后调节 CO₂ 流量进行循环萃取,在分离釜中

进行 CO₂ 流体与萃取物的分离,达到萃取时间后从分离釜中收集萃出物。萃取出的产物经油水分离除去水分便得到八角油树脂。

以油树脂的得率、挥发油萃取效率、油树脂中的反式茴香脑含量及油树脂的感官品质为评价指标,考察原料粉碎粒度、萃取压力、萃取温度、萃取时间 4 个单因素对萃取结果的影响。每组条件重复实验 3 次,依所得数据计算其 RSD,在 RSD≤5% 的情况下,结果取平均值。否则增加重复次数。而后进行油树脂得率计算和挥发油萃取率计算。

1.4 感官评测

由 7~10 位专业评香师组成的品评小组,用闻香纸蘸取少量八角油树脂进行香气评香,辨别香气并描述,评价八角油树脂中八角的特征风味。见表 1。

表 1 八角油树脂评分表

Table 1 Score table of star anise oleoresin

评测项目	等级	描述细则	分数
香气	优	八角甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	94±4
	良	八角甜味和芳香气味纯正、强度尚好	84±4
	中	八角甜味和芳香气味欠纯正,强度较弱	74±4
	差	八角甜味和芳香气味有异味,强度严重不足	64±4

1.5 GC/MS 成分分析

1.00 g 油树脂用无水乙醇定容至 10 mL,经无水硫酸钠过滤后用于 GC/MS 分析。色谱条件:石英毛细管柱 HP-5MS,30 m×250 μm×0.25 μm;进样量 0.2 μL;载气为氦气,分流比为 20:1;溶剂延迟 3 min;进样口温度 250 ℃,接口温度 280 ℃。升温程序:初始温度 40 ℃保持 5 min,然后以 2 ℃/min 的速率升至 240 ℃,保持 15 min。EI 离子源;离子源温度 230 ℃;电子能量为 70 eV,扫描质量范围 20~500 amu。以面积归一化法计算结果。

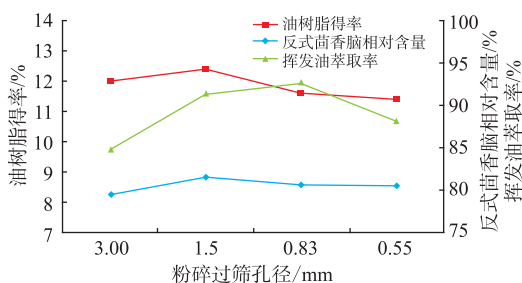
2 结果与讨论

2.1 原料粉碎粒度的确定

将超临界萃取条件调为萃取压力 25 MPa,萃取温度 50 ℃;分离 I 压力 8 MPa,温度 50 ℃;分离 II 压力 5 MPa,温度 20 ℃;萃取时间 3.0 h,CO₂ 体积流量 50~60 L/h。分别在原料粉碎过筛孔径为 0.55、0.83、1.50、3.00 mm 的条件下研究其对八角油树脂

萃取及成分的影响,确定最适粉碎粒度。

2.1.1 原料粉碎粒度对八角油树脂的影响 重复实验3次,RSD计算结果均小于5%,图1中各数据点为3次平行数据的平均值。



注:反式茴香脑相对含量指反式茴香脑峰面积占全部峰面积的比率。以下各图同。

图1 原料粉碎粒度对油树脂萃取及其成分的影响

Fig. 1 Effect of particle size on the extract rate and the content of trans-anethole

由图1可见,不同的过筛孔径,萃取所得的八角油树脂中反式茴香脑含量相近,说明原料粉碎粒度的大小对八角油树脂中的反式茴香脑含量影响不大。而随着过筛孔径的减小,八角油树脂的得油率增加,但过筛孔径小于1.50 mm后,八角油树脂的得油率反而下降。挥发油萃取率变化规律与油树脂得率基本一致。这主要是由于粉碎有利于超临界流体与物料间的接触,细胞壁破坏,增加了接触面积,有利于八角油树脂的萃取;但是粉碎过细,会造成粉碎机“发热”,致使挥发性成分损失。并且,粉碎过细在萃取过程中还会造成萃取釜出口的过滤网堵塞,增加“沟流”、“短路”现象的发生概率。

2.1.2 原料粉碎粒度对八角油树脂感官品质的影响 不同粉碎粒度萃取所得油树脂均为棕黄色澄清液体,常温下无凝固。不同的粉碎粒度对八角油树脂的香气影响如下表2所示。

表2 不同粉碎粒度的八角油树脂香气评价

Table 2 Star anise oleoresin aroma evaluation of different particle size

粉碎过筛孔径/mm	产品香气描述	分数
0.55	八角挥发油香气缺少	70
0.83	八角甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	90
1.50	八角甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	91
3.00	八角甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	90

由香气评价结果得出,八角原料粉碎过细,会造成挥发油的损失而影响油树脂的香气。原料粉碎

过筛孔径为0.83、1.50、3.00 mm的3组油树脂香气较好,且差别不大。综合提取效率和感官品质,选择1.50 mm孔径筛。

2.2 萃取温度的确定

在原料粉碎后过1.50 mm孔径筛,萃取压力25.0 MPa;分离Ⅰ压力8 MPa,温度50℃;分离Ⅱ压力5 MPa,温度20℃;萃取时间3.0 h,CO₂体积流量50~60 L/h的条件下研究萃取温度分别为40、45、50、55、60℃对八角油树脂萃取及成分的影响,确定最适萃取温度。

2.2.1 萃取温度对八角油树脂的影响 重复实验3次,RSD计算结果均小于5%,图2中各数据点为3次平行数据的平均值。

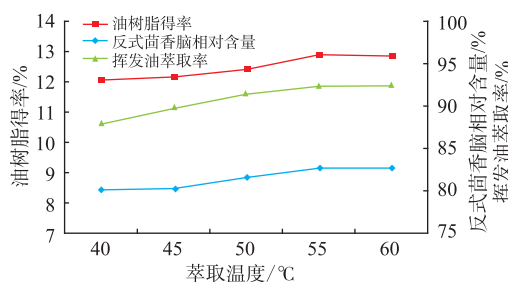


图2 萃取温度对油树脂萃取及其成分的影响

Fig. 2 Effect of extracting temperature on the extract rate and the content of trans-anethole

由图2可见,随着萃取温度的增加,八角油树脂的萃取得率、挥发油萃取效率和油树脂中反式茴香脑的含量都呈现上升趋势,55℃之后达到峰值。萃取温度对超临界流体溶解能力的影响比较复杂,温度升高有利于目标成分蒸汽压提高,利于萃取;但温度升高,CO₂流体密度降低,溶解能力下降,不利于提取。当升温对八角油树脂蒸汽压的提高影响超过溶解能力的下降影响时,萃取得率增加;反之,萃取得率下降。萃取温度主要通过影响这两方面的关系来影响八角油树脂的得率。

2.2.2 萃取温度对八角油树脂感官品质的影响

不同温度萃取所得油树脂均为棕黄色澄清液体,常温下无凝固。不同的萃取温度对八角油树脂的香气影响如下表3所示。40℃和45℃萃取的八角油树脂香气较单薄,60℃香气低沉,50℃和55℃的油树脂香气得分最高。从萃取角度出发,55℃时八角油树脂的萃取得率、挥发油萃取效率和油树脂中反式茴香脑的含量都达到峰值;超过55℃,CO₂萃取循环不易建立,且能耗过大^[10],成本增加。通过对生产

成本消耗、得率及品质等因素进行综合分析评价,萃取温度选择 55 ℃。

表 3 不同萃取温度的八角油树脂香气评价

Table 3 Star anise oleoresin aroma evaluation of different extraction temperature

萃取温度/℃	产品香气描述	分数
40	八角甜味和芳香性纯正、挥发性强度一般	82
45	八角甜味和芳香性纯正、挥发性强度一般	82
50	甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	91
55	甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	91
60	八角甜味纯正、挥发性差	78

2.3 萃取压力的确定

在原料粉碎后过 1.50 mm 孔径筛,萃取温度 55 ℃;分离 I 压力 8 MPa,温度 50 ℃;分离 II 压力 5 MPa,温度 20 ℃;萃取时间 3.0 h,CO₂ 体积流量 50~60 L/h 的条件下研究萃取压力分别为 10、15、20、25、30 MPa 时对八角油树脂萃取及成分的影响,确定最适萃取压力。

2.3.1 萃取压力对八角油树脂的影响 重复实验 3 次,RSD 计算结果均小于 5%,图 3 中各数据点为 3 次平行数据的平均值。

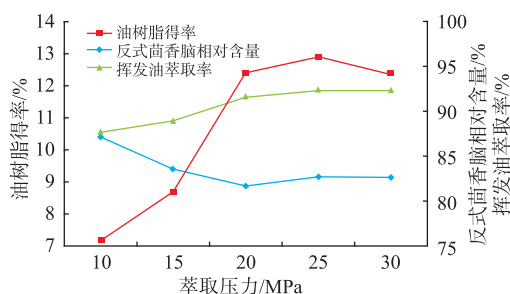


图 3 萃取压力对油树脂萃取及其成分的影响

Fig. 3 Effect of extracting pressure on the extract rate and the content of trans-anethole

如图 3 所示,萃取压力是影响八角油树脂萃取的一个重要因素。一定条件下压力增加,不仅会增加 CO₂ 的密度,还会减小分子间的传质距离,CO₂ 介质进入萃取物颗粒内部与被萃取组分作用的能力增强,有效地克服了传质阻力,对溶质的溶解能力增强^[1],利于萃取。随着萃取压力的增加,八角油树脂得率和挥发油萃取效率增加,但萃取压力超过 25 MPa 后,萃取得率基本不变。随着萃取压力的增加,八角油树脂中的反式茴香脑含量减少,主要是由于反式茴香脑易于被萃取,在低压时已基本被萃

取出来,然而随着萃取压力增加,二氧化碳溶解能力增加,八角中更多的油脂类成分被萃取出来,稀释了反式茴香脑,致使其相对含量降低。

2.3.2 萃取压力对八角油树脂感官品质的影响 各压力条件下所萃取的油树脂常温下均无凝固,且随着压力增加,油树脂颜色变深:10、15 MPa 组萃取所得油树脂颜色为浅黄色,20、25、30 MPa 组为棕黄色澄清液体。不同的萃取压力对八角油树脂的香气影响如下表 4 所示。

表 4 不同萃取压力的八角油树脂香气评价

Table 4 Star anise oleoresin aroma evaluation of different extraction pressure

萃取压力/MPa	产品香气描述	分数
10	香气挥发性好	76
15	香气挥发性较好、甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	82
20	甜味和芳香气味纯正、香气浓、八角特征强度高	90
25	甜味和芳香气味纯正、香气浓、八角特征强度高	91
30	挥发性较差,香气较闷	68

10 MPa 和 15 MPa 萃取的油树脂挥发性最好,但八角的特征香气强度没有 20 MPa 和 25 MPa 萃取压力的高;30 MPa 下的产物挥发性较差,香气低沉。从萃取角度出发,25 MPa 时,八角油树脂的萃取得率及挥发油萃取效率都达到最高;高压下 CO₂ 密度较大,可压缩性较小,增加压力对物质的溶解度影响已经很小,反而会增加设备的负担。因此,再提高萃取压力已无多大意义。综合感官品质,萃取压力选择 25 MPa。

2.4 萃取时间的确定

在原料粉碎后过 1.50 mm 孔径筛,萃取压力 25 MPa,萃取温度 55 ℃;分离 I 压力 10 MPa,温度 50 ℃;分离 II 压力 5 MPa,温度 20 ℃;CO₂ 体积流量 50~60 L/h 的条件下研究萃取时间分别为 2.0、2.5、3.0、3.5 h 时对八角油树脂萃取及成分的影响,确定最适萃取时间。

2.4.1 萃取时间对八角油树脂的影响 重复实验 3 次,RSD 计算结果均小于 5%,图 4 中各数据点为 3 次平行数据的平均值。可以看出,随着萃取时间的增加,挥发油萃取率变化不大,即萃取时间的增加并不能增加挥发油萃取率。而随着萃取时间的延长,八角油树脂的得率增加,油树脂中反式茴香脑

的含量略有降低,在萃取时间超过 2.5 h 后趋于平衡。

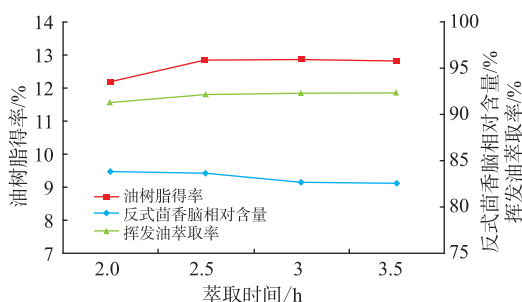


图 4 萃取时间对油树脂萃取及其成分的影响

Fig. 4 Effect of extracting time on the extract rate and the content of trans-anethole

2.4.2 萃取时间对八角油树脂感官品质的影响

不同萃取时间所得的油树脂均为棕黄色澄清液体,常温下无凝固。不同的萃取时间对八角油树脂的香气影响如下表 5 所示。

表 5 不同萃取时间的八角油树脂香气评价

Table 5 Star anise oleoresin aroma evaluation of different extraction time

萃取时间/h	产品香气描述	分数
2.0	甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	90
2.5	甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	93
3.0	甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	93
3.5	甜味和芳香气味纯正、强度高、香气浓	93

香气评价表明,不同萃取时间所得八角油树脂的香气属于同一类型,没有较大的区别。从萃取角度出发,当萃取时间达到 2.5 h 后,再延长时间,萃取率增加缓慢,单位萃取时间内萃取量会明显减小,而单位萃取时间内能源消耗是不变的,延长萃取时间只会增加萃取成本。综合油树脂的感官品质,萃取时间选择 2.5 h。

2.5 八角油树脂的 GC-MS 分析

在上述研究所得的最佳萃取条件下进行八角油树脂的萃取,对萃取所得八角油树脂进行 GC-MS 分析,结果见表 6 及图 5。可见,大红八角油树脂中,以 D-柠檬烯和芳樟醇为代表的萜类化合物种类最多,但总的相对含量较低。反式茴香脑、龙蒿脑、大茴香醛等芳香族化合物种类较少,但总的相对含量较高,是油树脂的主要组成物质。

表 6 八角油树脂化学成分及其相对含量

Table 6 Chemical constituents and relative contents of star anise oil

序号	化合物	相对含量/%
1	α -蒎烯 Pinene	0.69
2	桉烯 4-methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hexane	0.54
3	月桂烯 myrcene	0.22
4	α -水芹烯 α -phellandrene	0.31
5	3-蒎烯 3-carene	0.54
6	α -蒎品烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene	0.04
7	D-柠檬烯 D-Limonene	5.10
8	桉树脑 eucalyptol	0.23
9	γ -蒎品烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	0.04
10	蒎品油烯 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	0.07
11	芳樟醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	0.59
12	4-蒎品醇 4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	0.11
13	α -松油醇 trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	0.11
14	龙蒿脑 estragole	0.77
15	顺式茴香脑 cis-anethole	0.20
16	大茴香醛 4-methoxy-benzaldehyde	0.68
17	反式茴香脑 trans-anethole	83.74
18	α -古巴烯 copaene	0.15
19	对甲氧基苯基丙酮 1-(4-methoxyphenyl)-2-propanone	0.05
20	石竹烯 caryophyllene	0.41
21	α -香柠檬烯 α -bergamotene	0.49
22	β -法尼烯 7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	0.15
23	β -甜没药烯 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-cyclohexene	0.14
24	α -法呢烯 α -farnesene	0.08
25	反式-橙花叔醇 (E)-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	0.26
26	桉木醇 2-hydroxy-4-(1-methylethyl)-2,4,6-cycloheptatrien-1-one	0.30
27	2-羟基-2-(4-甲氧基苯基)-N-甲基乙酰胺 2-Hydroxy-2-(4-methoxy-phenyl)-N-methyl-acetamide	0.28
28	1-(3-甲基-2-丁氧基)-4-(1-丙烯基)苯 1-(3-methyl-2-butenyloxy)-4-(1-propenyl)benzene	1.50

注:相对含量指 GC-MS 的结果用面积归一法计算所得各组峰面积占全部峰面积的比率。

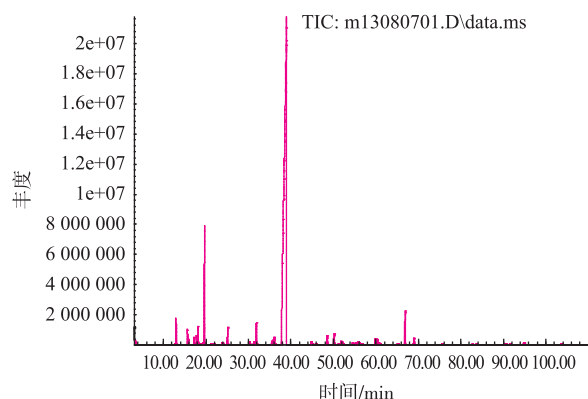


图5 八角油树脂总离子流图

Fig. 5 TIC chromatogram of oil from star anise

3 结 语

单因素实验结果表明,超临界 CO₂ 萃取八角油树脂的最佳条件为原料粉碎后过 1.50 mm 孔径筛,萃取压力 25 MPa,萃取温度 55 ℃,萃取时间 2.5 h (5 L 的萃取釜,CO₂ 体积流量 50~60 L/h)。在此条件下,油树脂的得率为 12.83%,挥发油萃取率为 92.31%,油树脂中反式茴香脑相对含量为 83.74%。

GC-MS 分析表明,八角油树脂的主要成分为反式茴香脑、D-柠檬烯、龙蒿脑等,其中反式茴香脑相对含量为 83.74%。

参考文献:

- [1] 何春茂,冯晓. 八角的加工、深加工与利用[J]. 广西林业科学,2004,33(1):36-38.
HE Chunmao,FENG Xiao. Process,intensive process and utilization of star anise [J]. *Guangxi Forestry Science*,2004,33(1):36-38.(in Chinese)
- [2] 王琴,蒋林,温其标. 八角茴香的研究进展[J]. 中国调味品,2005(5):18.
WANG Qin,JIANG lin,WEN Qibiao. Advances in studies on *Illicium verum*[J]. *China Condiment*,2005(5):18.(in Chinese)
- [3] 王永斌,王家良. CO₂ 超临界萃取八角油树脂工艺优化研究[J]. 食品科学,2007,27(8):133-137.
WANG Yongbin,WANG Jialiang. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of aniseed oleoresin [J]. *Food Science*,2007,27(8):133-137.(in Chinese)
- [4] 杨靖,李瑞丽,陈芝飞,等. 八角精油的超临界 CO₂ 萃取及分析[J]. 中国调味品,2010,35(12):96-98.
YANG Jing,LI Ruili,CHEN Zhifei,et al. Supercritical CO₂ extraction and analysis of star anise oil [J]. *China Condiment*,2010,35(12):96-98.(in Chinese)
- [5] 陈建华,孙伟,翁少伟,等. 香桂桂皮精油的超临界 CO₂ 萃取及其 GC-MS 分析[J]. 中国调味品,2013,38(9):107-111.
CHEN Jianhua,SUN Wei,WENG Shaowei,et al. Super fluid CO₂ extraction and GC-MS analysis of *Cinnamomum subavenium* essential oil[J]. *China Condiment*,2013,38(9):107-111.(in Chinese)
- [6] 孙晔,郭媛,张赟彬,等. 超临界 CO₂ 提取八角精油及其对肉类抑菌效果稳定性的研究[J]. 中国调味品,2011,36(3):33-37.
SUN Ye,GUO Yuan,ZHANG Yunbin,et al. Study on the antimicrobial stability of essential oil from star anise by supercritical carbon dioxide extraction[J]. *China Condiment*,2011,36(3):33-37.(in Chinese)
- [7] 郭勇,缪剑华,雷衍国,等. 正交实验优选八角精油的超/亚临界 CO₂ 萃取工艺[J]. 天然产物研究与开发,2008,20:142-149.
GUO Yong,MIAO Jianhua,LEI Yanguo,et al. Optimization of supercritical CO₂ fluid extraction and subcritical CO₂ fluid extraction experiment of star anise oil by orthogonal experiments from *Illicium verum hook. f.*[J]. *Natural Products Research & Development*,2008,20:142-149.(in Chinese)
- [8] 翁少伟,陈建华,黄少烈,等. 超临界 CO₂ 萃取及分子蒸馏技术联用提取分离杭白菊精油[J]. 广东化工,2008,35(4):68-71.
WENG Shaowei,CHEN Jianhua,HUANG Shaolie,et al. Extracting and separating flos chrysanthemum essential oil with supercritical fluid and molecular distillation[J]. *Guangdong Chemical Industry*,2008,35(4):68-71.(in Chinese)
- [9] Pereira C G,Meireles M A A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds:fundamentals,applications and economic perspectives[J]. *Food Bioprocess Technology*,2010(3):340-372.
- [10] 陈建华,翁少伟,李忠,等. 超临界 CO₂ 萃取黑胡椒中有效成分的研究[J]. 精细化工,2010,27(10):991-995.
CHEN Jianhua,WENG Shaowei,LI Zhong,et al. Comprehensive extraction of active components from black pepper by supercritical CO₂[J]. *Fine Chemicals*,2010,27(10):991-995.(in Chinese)
- [11] 孙国峰,李凤飞,杨文江,等. 花椒有效成分的 CO₂ 超临界萃取工艺[J]. 食品与生物技术学报,2011,30(6):899-904.
SUN Guofeng,LI Fengfei,YANG Wenjiang,et al. Study on the effects of factors on prickly ash by supercritical CO₂ extraction[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*,2011,30(6):899-904.(in Chinese)