

苏籽油在超临界 CO₂ 流体中溶解度及其抗氧化性能研究

刘阳阳,赵修华,祖元刚*,葛云龙,李媛媛,吴铭芳

(东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室,黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:采用超临界 CO₂ 流体萃取技术分别探讨压力、温度对苏籽油溶解度及得率的影响,利用 Chrastil 方程对不同萃取条件下苏籽油溶解度进行模型拟合,并利用 GC-MS 技术对超临界 CO₂ 流体萃取和索氏提取得到的苏籽油进行脂肪酸成分分析,并利用 DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)测定苏籽油的自由基清除能力。结果表明,相同温度下,苏籽油溶解度与得率随压力增大而增大;相同压力下,苏籽油溶解度与得率随温度增大而减小;在 313 K,35 MPa 条件下,溶解度 S 最大为 16.68 g/L,并得到以温度(T)和 CO₂ 密度(ρ)为相关因素的苏籽油溶解度模型方程;苏籽油中不饱和脂肪酸含量达 90% 以上,且不同提取方法得到的苏籽油组分差异不大,超临界萃取与索氏提取得到的苏籽油的自由基清除能力的 IC₅₀ 值分别为 22.66、27.76 mg/mL。

关键词: 苏籽油,溶解度,DPPH,超临界 CO₂,Chrastil 模型

Solubility evaluation of *Perilla frutescens* seed oil in supercritical carbon dioxide and its antioxidative activity

LIU Yang-yang, ZHAO Xiu-hua, ZU Yuan-gang*, GE Yun-long, LI Yuan-yuan, WU Ming-fang

(Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Northeast Forestry University, Ministry of Education, Harbin 150040, China)

Abstract: In this research, oil was extracted from *Perilla frutescens* seed by using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) to investigate the effect of pressure and temperature on the solubility and yield. The solubility data was correlated based on the Chrastil model, fatty acid compositions of *Perilla frutescens* seed oil was further investigated through gas chromatography-mass spectrometry. Results showed that solubility was increased with increasing pressure at constant temperature and decreased with increasing temperature at constant pressure. The highest solubility was obtained at 313 K, 35 MPa. A solubility model of *Perilla frutescens* seed oil based on the temperature and the density of CO₂ was obtained. Moreover, GC-MS analysis results showed no significant difference in the fatty acid composition of *Perilla frutescens* seed oil among different extraction methods and over 90% of poly unsaturated fatty acid was obtained from *Perilla frutescens* seed oil. DPPH-scavenging capacity study showed that the IC₅₀ value of oil extracted using SC-CO₂ and Soxhlet method were 22.66 mg/mL and 27.76 mg/mL.

Key words: *Perilla frutescens* seed oil; solubility; DPPH·; supercritical CO₂; Chrastil model

中图分类号: TS224.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)13-0116-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.13.015

紫苏 (*Perilla frutescens*), 属唇形科紫苏属, 一年生草本植物, 在我国具有悠久的栽培历史, 紫苏籽叶可入药, 具有镇痛、解毒、祛痰之功效^[1], 是卫生部公布的首批 60 种既是药品又是食品的物种之一。紫苏的种籽称为苏籽。苏籽富含多种脂肪酸, 其中不饱和脂肪酸含量达 90% 以上, 其中 α-亚麻酸含量高达 60% 以上, 长链多不饱和脂肪酸的前体物质, 在人体内可以转化生成二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳

六烯酸 (DHA)^[2-3] 这两种被称为脑黄金的生命活性因子是构成大脑细胞和人体神经细胞的主要成分, 具有降血压、提高记忆力、延缓机体衰老等作用^[4-5]。目前紫苏已被广泛应用于保健食品和医药行业^[6]。

目前, 植物种子油常用的提取方法有溶剂浸提法、冷榨法、热榨法、超声波萃取法、超临界 CO₂ 流体萃取法等^[7-10]。溶剂浸提法由于溶剂残留量较大, 采用此法提取的植物油由于溶剂残留较大, 很难达到

收稿日期: 2016-01-08

作者简介: 刘阳阳 (1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 植物化学与植物药, E-mail: lybotanynefu@163.com。

* 通讯作者: 祖元刚 (1953-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 植物资源生态利用, E-mail: yuangangzu@163.com。

基金项目: 林业公益性行业科研专项 (20140470102)。

食用标准;热榨法,由于对种子采取了高温处理,在后续种子油储藏以及氧化稳定方面会受到较大影响;冷榨法,虽然在低温状态下提取避免了氧化,但产率相对较低;超声波萃取法,由于得率太低,提取效率不高而往往很少被采用;作为一种新兴的油脂提取方法,超临界 CO₂ 流体萃取法,由于提取效率高、产品纯度高、无溶剂残留、绿色、环保等优点,已广泛应用于植物提取方面^[7-12]。

早在 1982 年,Chrastil^[13]在大量实验的基础上提出了物质在超临界 CO₂ 中溶解度与温度、压强、密度等存在一定的关系,并提出了著名的 Chrastil 溶解度方程,在此之后,国外学者已经对杏仁油^[14]、米糠油^[15]、大麻油^[16]、菜籽油^[17]、花生油^[18]等油脂在超临界 CO₂ 中溶解度进行了研究,Adachi^[19]、J. M. A. delValle^[20]、Sparks^[21]等人开展了大量关于物质在超临界 CO₂ 中溶解度的研究,并提出了几个溶解度模型。在国内,关于油脂在超临界 CO₂ 中的溶解度的研究鲜有报道。目前,国内外对苏籽油在超临界 CO₂ 中的溶解度问题尚未有报道。因此,探讨苏籽油在超临界 CO₂ 中的溶解度,进而为工业化生产苏籽油,优化苏籽油生产工艺显得尤为重要。

本实验采用超临界 CO₂ 流体萃取苏籽油,探讨萃取的压力、温度等因素对油脂回收率及油脂在超临界 CO₂ 中溶解度的影响,利用气相-质谱(GC-MS)对超临界 CO₂ 与索氏提取得到的油脂的脂肪酸成分进行了分析,并对苏籽油的自由基清除能力进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

苏籽 产自于河南,由黑龙江省药材公司提供,经机械脱壳后进行粉碎,60℃烘干 48 h 后备用;无水乙醇 分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;正己烷 色谱纯,迪马科技;甲醇 色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、特丁基对苯二酚(TBHQ)、维生素 E(V_E) 上海源叶生物科技有限公司。

HA221-50-06 型超临界萃取装置 江苏南通华安超临界设备公司;气相色谱仪-质谱仪、UV2550 型紫外-可见分光光度计 日本岛津公司;旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;循环水式真空泵 郑州长城科工;电热恒温鼓风干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司;K Q 250 DB 型数控超声波仪 上海精密仪器生产有限公司;恒温水浴锅 金坛市美特仪器厂;FA2004 电子天平 上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苏籽油提取方法 取 320 g 烘干的苏籽种子粉,装入 1 L 的超临界萃取釜中,开启 CO₂ 钢瓶,打开高压泵进行加压。以恒定较小的二氧化碳流速进行萃取以保证反应釜内处于平衡状态,分别设定萃取压力为 20、25、30、35 MPa,萃取温度为 40、60、80℃,分别在萃取开始后 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、70、80、90、100、120、150、180、210 min 时收

集油脂,并进行称重,同时记录二氧化碳的消耗量。收集后的油脂进行密封后,置于 4℃ 的冷库中进行贮藏,以防止油脂变质氧化。

取 20 g 烘干的苏籽粉,装入索氏提取装置,采用正己烷作溶剂进行抽提,10 h 后停止提取,旋转蒸发回收正己烷得到苏籽油,收集后称重。收集后的油脂进行密封后,置于 4℃ 的冷库中进行贮藏,以防止油脂变质氧化。分别计算苏籽油得率、回收率及溶解度,以二氧化碳消耗量为横坐标,收集得到的苏籽油为纵坐标,得到的提取曲线的斜率即为苏籽油在超临界 CO₂ 中的溶解度^[16]。

苏籽油得率(%) = 收集得到的苏籽油质量 m (g)/苏籽种子粉的质量 M (g) × 100

苏籽油回收率(%) = 超临界提取得到的苏籽油质量 m (g)/索氏提取得到的苏籽油质量 M (g) × 100

溶解度 S (g/L) = 收集得到的苏籽油质量 M (g)/消耗的二氧化碳的体积 V (L)

1.2.2 苏籽油甲酯化方法 采用碱式甲酯化,取 100 μL 苏籽油置于圆底烧瓶中,加入 10 mL 正己烷与 10 mL 0.5 mol/L 的氢氧化钠-甲醇溶液,振荡 3 min,80℃水浴加热 30 min,反应完全后,加入 10 mL 蒸馏水,静置分层,取上层溶液,备分析用。

1.2.3 苏籽油 GC-MS 检测方法 气相色谱条件:色谱柱:HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温程序为 150℃保持 1 min,以 5℃/min 升至 250℃,保持 1 min;载气为高纯氦气(99.99%),流速 40 mL/min;进样量 1 μL;分流比 10:1;进样口温度:250℃。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;传输线温度 280℃;离子源温度 250℃;质量扫描范围 50~1000 m/z ,全扫描。

1.2.4 DPPH 自由基清除能力 分别以乙酸乙酯-乙醇(1:2)溶液为溶剂,制备 6 mL 不同浓度(10~80 mg/L)的苏籽油与(0.625~80 μg/L)的 V_E 与 TBHQ 溶液,分别向上述溶液加入 10 mL DPPH 乙醇溶液,黑暗处理 30 min 后,以乙酸乙酯-乙醇(1:2)溶液作为空白对照实验,在波长为 517 nm 处检测其吸光度。并分别计算其自由基清除率。

$$\text{自由基清除率}(\%) = \frac{A_i - A_j}{A_i} \times 100$$

其中: A_j 代表样品的吸光度, A_i 代表空白对照的吸光度。

1.2.5 数据处理 采用 SPSS17.0 与 excel2007 对所得数据进行拟合处理。

2 结果与分析

2.1 压力对苏籽油质量的影响

压力对苏籽油得率的影响如图 1 所示,曲线的斜率即为苏籽油溶解度。不同条件下苏籽油质量随二氧化碳消耗量增加而增加,且增加的幅度即曲线斜率越来越小,即溶解度越来越小,这主要是因为随着反应的进行,物料中剩余的油脂越来越少,CO₂ 溶解的苏籽油不足以达到饱和状态,进而导致溶解度减小。在恒定的温度条件下,在 20~35 MPa 范围内,低压下苏籽油的质量相对较低,随着压力的增加,苏

籽油的质量逐渐增加。如表 2 所示,在高压条件下,苏籽油的得率与回收率相对高,更接近索氏提取的得率。这可能是由于在同一温度下,压力越大,二氧化碳的密度就越大。这与张君萍等^[22]对沙葱,刘瑞雪等^[23]对牡丹籽油的研究结果相一致。

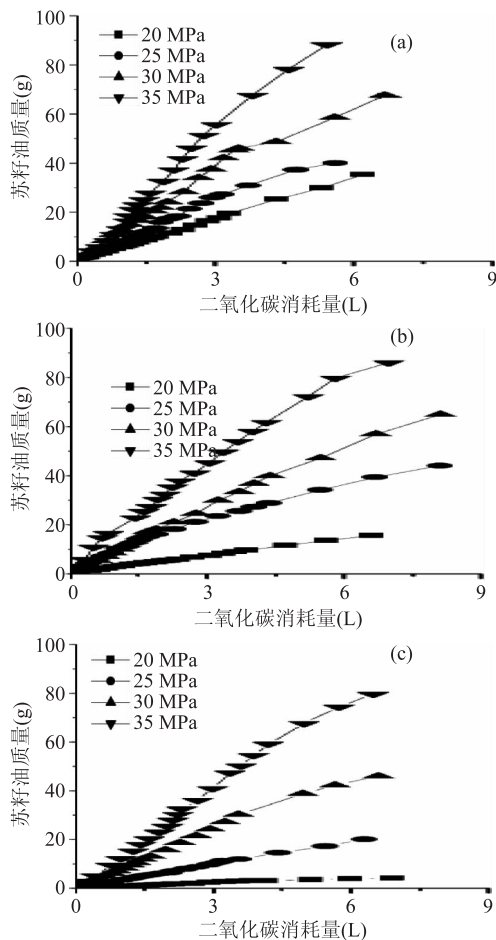


图 1 不同压力下苏籽油质量与二氧化碳消耗量的关系曲线

Fig.1 Pressure dependence of extraction yield of *Perilla frutescens* seed oil in relation to CO₂ consumption

注:(a)313 K;(b)333 K;(c)353 K。

表 1 不同条件下超临界 CO₂ 萃取苏籽油的得率与回收率
Table 1 The yield and recovery of *Perilla frutescens* seed oil of SC-CO₂ extraction at different conditions

压力 (MPa)	温度 (K)	得率(g/g 苏籽 种子质量)	回收率 (%)
20	313	0.110	24.99
25	313	0.125	28.29
30	313	0.211	47.71
35	313	0.276	62.43
20	333	0.049	11.08
25	333	0.138	31.17
30	333	0.203	45.87
35	333	0.272	61.47
20	353	0.013	3.00
25	353	0.075	17.02
30	353	0.144	32.54
35	353	0.249	56.32

2.2 温度对苏籽油质量的影响

图 2 表明,在恒定的压力条件下,313~353 K 范围内,苏籽油的质量随着温度的增加而逐渐减小。原因可能是同一压力下,温度越高,二氧化碳的密度越小。这与 Tomita^[16]、Po-Yen Chen^[24]等的研究结果相一致。在 20 MPa 条件下,不同温度条件下苏籽油质量差异相对较大;在 35 MPa 条件下,不同温度条件下苏籽油质量差异相对较小,说明低压条件下,温度对苏籽油质量影响较大;高压条件下,温度对苏籽油质量影响较小;这可能是由于低压条件下,不同温度下二氧化碳密度差异相对较大,高压条件下,不同温度条件下二氧化碳密度差异相对较小。

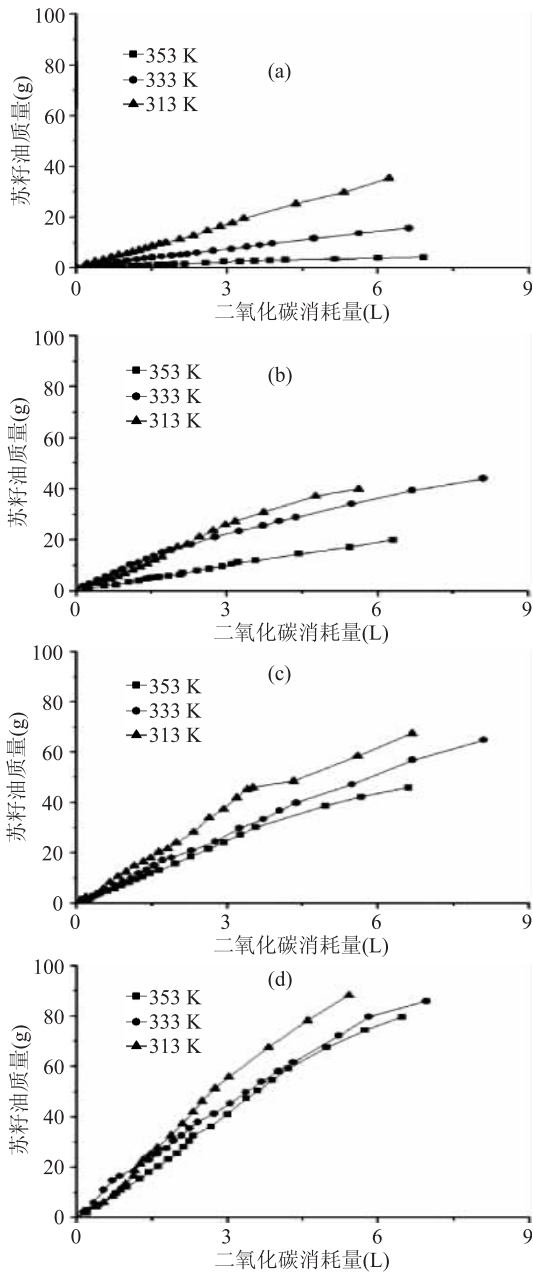


图 2 不同温度下苏籽油质量与二氧化碳消耗量的关系曲线

Fig.2 Temperature dependence of extraction yield of *Perilla frutescens* seed oil in relation to CO₂ consumption
注:(a)20 MPa;(b)25 MPa;(c)30 MPa;(d)35 MPa。

2.3 苏籽油在超临界二氧化碳中的溶解度

采用 Chrastil 方程对苏籽油的溶解度数据进行拟合,Chen Po-Yen, Gong Xiao-Yan, Jokic Stela, Kwon Kyung-Tae 等人已验证了此模型^[24-27],Chrastil 认为物质在超临界流体中的溶解度 S 与溶剂的密度 ρ 与温度 T 有关,其关系模型如下:

$$\ln(S) = k \ln(\rho) + a/T + b$$
$$a = \Delta H/R \text{ and } b = -\ln(M_c/(M_s + k M_c)) + q$$

式(1)

式(2)

其中 S(g/L) 代表溶质在超临界流体中的溶解度,ρ(g/L) 代表超临界流体的密度,T(K) 代表反应温度,k 代表结合常数,ΔH 代表反应的总热量,q 为常数,Ms 代表溶质的相对分子质量,Mc 代表溶剂的相对分子质量。

表 2 苏籽油在超临界 CO₂ 中的实验溶解度与理论溶解度
Table 2 Solubility data of *Perilla frutescens* seed oil in SC-CO₂ and correlation data

温度 (K)	压力 (MPa)	CO ₂ 密度 (g/L)	实验溶解度 S _{oil} (g/L)	理论溶解度 S _{oil} ^{exp} (g/L)
313	20	839.81	5.63	5.37
313	25	879.49	8.38	8.56
313	30	909.89	12.33	12.06
313	35	934.81	16.68	15.84
333	20	723.68	2.57	2.68
333	25	786.55	5.99	6.21
333	30	829.71	10.11	10.65
333	35	862.94	15.15	15.83
353	20	593.89	0.76	0.74
353	25	686.22	3.21	3.20
353	30	745.60	7.81	7.40
353	35	788.97	13.52	13.10

如表 2 所示,在恒定温度下,苏籽油在超临界二氧化碳中的溶解度随着压力的增加而增加;在恒定压力下,苏籽油的溶解度随着温度的增加而减小。这与 Tomita 等^[16]的研究结果相一致。在 313 K、35 MPa 条件下,苏籽油的溶解度达到最大值 16.68 g/L。如图 3、图 4 所示,同一温度,不同压力下的苏籽油溶解度呈线性趋势。采用 Chrastil 方程对苏籽油的溶解度数据进行拟合,得到 ln(S) 与 ln(ρ) 的关系曲线。拟合结果为 k = 10.096; a = -4204.654; b = -55.864, a 为负值表示当 CO₂ 密度恒定时,溶解度随温度增加而增加。在 313~353 K 范围内拟合结果的 R² 为 99%。

为检验拟合结果的可靠性,通过计算平均偏差(AARD)进行检验,平均偏差计算方法如下:

$$AARD(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{S_{oil} - S_{oil}^{exp}}{S_{oil}^T} \right| \right)$$

式(3)

其中 n 代表溶解度实验数据总个数,S_{oil} 代表实验测得的溶解度,S_{oil}^{exp} 代表通过拟合的方程模型计算所得到的理论溶解度。本研究中通过对苏籽油溶解度进行模型拟合后计算得到的平均偏差为 3.5%。

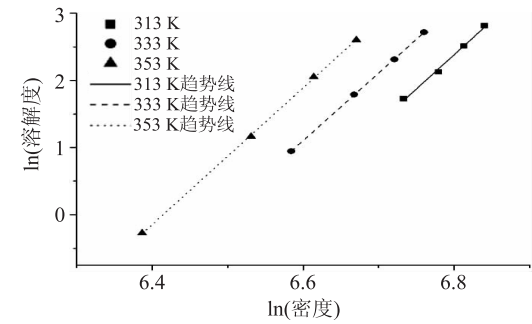


图 3 ln(S) 与 ln(ρ) 关系曲线
Fig.3 Plots of ln(S) versus ln(ρ)

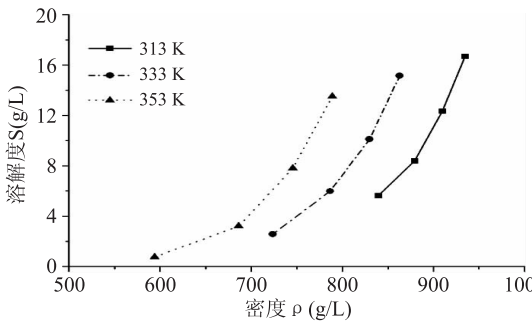


图 4 溶解度 S 与 CO₂ 密度 ρ 关系图
Fig.4 Plots of S versus ρ

由于平均偏差小于 10% 且苏籽油的理论溶解度与实验测得的溶解度差异不大,所以苏籽油在超临界 CO₂ 中的溶解度与 CO₂ 密度在 313~353 K 范围内具有较强的关联性。

2.4 苏籽油脂肪酸成分分析

采用气相色谱法检测苏籽油主要成分,总离子流图如图 5、图 6 所示,采用超临界 CO₂ 流体萃取得到苏籽油共鉴别出 5 种主要成分,采用索氏提取技术得到的苏籽油亦鉴别出 5 种成分,苏籽油中主要有亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸、棕榈酸。采用面积归一法得到各个组分的相对含量如表 3 所示,各个峰相应的质谱采用与标准谱图 NIST 对照进行检索,并逐个解析各个峰对应的质谱图。

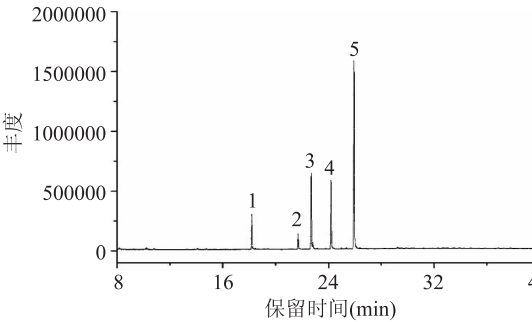


图 5 超临界提取得到的苏籽油总离子流图
Fig.5 GC chromatogram of *Perilla frutescens* seed oil extracted by SC-CO₂

注:1.棕榈酸;2.硬脂酸;3.油酸;4.亚油酸;5.亚麻酸。

如表 3 所示:超临界 CO₂ 流体萃取得到苏籽油中亚麻酸含量约为 59.83%,索氏提取得到的苏籽油中亚麻酸仅为 51.93%。索氏提取得到的苏籽油中亚油酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸均略高于超临界提取得

表3 不同提取方法得到的苏籽油的脂肪酸成分对比

Table 3 The fatty acid composition of *paeonia ostii* seed oil extracted by different methods

序号	保留时间(min)	名称	相对分子质量	化学式	相对含量(%)	
					超临界	索氏
1	18.218	棕榈酸	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	5.84	7.70
2	21.054	硬脂酸	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.15	3.25
3	22.730	油酸	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	16.67	20.74
4	24.224	亚油酸	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	15.51	16.43
5	25.979	亚麻酸	278	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	59.83	51.93

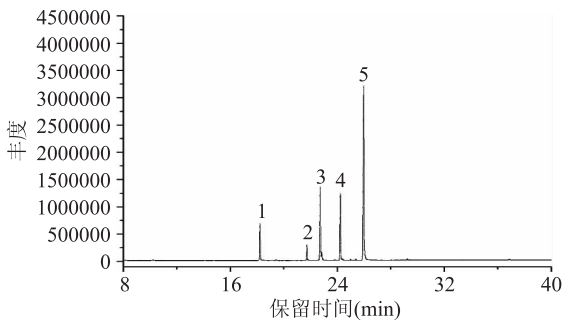


图6 索氏提取得到的苏籽油总离子流图
Fig.6 GC chromatogram of *Perilla frutescens* seed oil extracted by soxhlet method

到的苏籽油的含量,这可能是由于溶剂浸提过程中长时间高温造成的,超临界 CO₂ 流体萃取得到苏籽油中不饱和脂肪酸含量约为 92%,高于索氏提取方法得到的苏籽油中的含量。

2.5 苏籽油 DPPH 自由基清除能力分析

以 DPPH 为例对苏籽油自由基清除能力进行了探究,同时以 V_E 和 TBHQ 作为对照,图 7 表明,随着苏籽油浓度的增加,对 DPPH 自由基的抑制率逐渐增加,说明苏籽油对 DPPH 自由基的抑制率与浓度在一定程度上成正相关作用。V_E 和 TBHQ 的 IC₅₀ 值分别为 3.76、3.22 μg/mL,而超临界萃取与索氏提取得到的苏籽油的 IC₅₀ 值分别为 22.66、27.76 mg/mL。索氏提取得到的苏籽油的 IC₅₀ 值高于超临界流体萃取得到的苏籽油的 IC₅₀ 值,这可能是由于在索氏提取过程中温度持续较高而造成的。

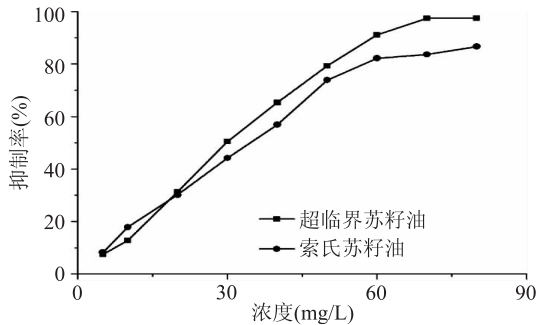


图7 不同提取方法得到的苏籽油自由基清除能力
Fig.7 Scavenge DPPH capacity of *Paeonia ostii* seed oil extracted by different methods

3 结论

苏籽油在超临界 CO₂ 中的溶解度与温度和密度有关,并首次确定了苏籽油溶解度模型方程:ln(S)

= 10.096ln(ρ) - 4204.654/T - 55.864。同一温度下,苏籽油的溶解度随压力的增加而增加。同一压力条件下,苏籽油的溶解度,随温度的增加而减小。因此,适度的低温和高压有利于进行苏籽油的超临界萃取,在时间和二氧化碳消耗量恒定的情况下,本研究得到了苏籽油的超临界 CO₂ 流体最佳萃取温度为 313 K,压力为 35 MPa。

不同提取方法得到的苏籽油组分差异不大,超临界萃取得到的苏籽油的自由基清除能力强于索氏提取得到的苏籽油。

苏籽油脂肪酸含量丰富,主要成分有亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸、棕榈酸。其中亚麻酸是人体必需的不饱和脂肪酸,能够促进 EPA 和 DHA 的转化合成。因此,对苏籽油的溶解度进行研究,进而为超临界萃取工艺优化提供理论基础,对于苏籽油的开发利用具有非常重要的意义。

参考文献

[1]吴征镒等.中国植物志[M].科学出版社,北京:2004, 282-283.
[2]Valenzuela R B,Gormaz J G,Masson L S,et al.Evaluation of the hepatic bioconversion of alpha - linolenic acid (ALA) to eicosapentaenoic acid(EPA) and docosahexaenoic acid(DHA) in rats fed with oils from chia (Salvia hispanica) or rosa mosqueta (Rosa rubiginosa)[J].Grasas Y Aceites,2012,63(1):61-69.
[3]高颀雄,张坚.α-亚麻酸体内转化为二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的研究进展[J].中国油脂,2015,40(9):27-31.
[4]张琮,张燕燕,叶玲敏,等.多不饱和脂肪酸饮食对载脂蛋白 E 缺失小鼠含载脂蛋白 B100 脂蛋白代谢的影响[J].生物化学与生物物理进展,2015,42(9):843-849.
[5]韩丽丽,侯占群,文剑,等.富含亚麻酸的功能性油脂及其微胶囊化研究进展[J].食品研究与开发,2015,36(21):185-189.
[6]王计平,史华平,李润植.紫苏种子脂肪酸组成及合成代谢研究进展[J].生物技术通报,2011(4):31-34+51.
[7]Khaxhiu,Kledi,Wenclawiak,et al.Comparison of Supercritical CO₂ and Ultrasonic Extraction of Orange Peel Essential Oil from Albanian Moro Cultivars[J].Journal of Essential Oil Bearing Plants,2015,18(2):289-299.
[8]Tsuchiya Yooko,Sako Takeshi,Okajima Idzumi,et al.Improved Jatropha Oil Separation by Entrainer - Aided Supercritical CO₂ Extraction[J].Journal of Chemical Engineering of Japan,2015,48(1):16-21.
[9]Santos Philipe,Aguar Ana C,Barbero Gerardo F,et al.Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from

malagueta pepper(*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 78–88.

[10] Saito – Shida Shizuka, Nemoto Satoru, Matsuda Rieko, et al. Multiresidue Analysis of Pesticides in Vegetables and Fruits by Supercritical Fluid Extraction and Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry [J]. *Food Hygiene and Safety Science*, 2014, 55(3): 142–151.

[11] 周娜, 张玲, 易翠平, 等. 芫荽籽精油的超临界 CO₂ 萃取工艺研究及其成分解析 [J]. *粮食与食品工业*, 2015, 6(22): 13–17.

[12] 张婧, 李薇薇. 响应面法优化石榴籽油的超临界 CO₂ 萃取工艺 [J]. *食品工业*, 2015, 36(10): 152–155.

[13] J.Chrastil. Solubility of solids and liquids in supercritical gases [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 15(86): 3016–3021.

[14] Ozkal SG, Yener ME, Bayindirli L, et al. The solubility of apricot kernel oil in supercritical carbon dioxide [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2006, 41(4): 399–404.

[15] Tomita Karin, Machmudah Siti, Wahyudiono, et al. Extraction of rice bran oil by supercritical carbon dioxide and solubility consideration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 125: 319–325.

[16] Tomita Karin, Machmudah Siti, Quitain Armando T, et al. Extraction and solubility evaluation of functional seed oil in supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 79: 109–113.

[17] Eggers R, Sievers U, Stein W. High pressure extraction of oil seed [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1985, 62(8): 1222–1230.

[18]. Goodrum J W, Kilgo M B. K. Peanut oil extraction with SC-CO₂: solubility and kinetic functions [J]. *Transactions of the ASAE*, 1987, 30(6): 1865–1868.

(上接第 115 页)

of major enzymes in bile acids biosynthesis pathways by cholesterol, cholic acid and taurine in mice and rats [J]. *Life Sci*, 77(2005): 746–757.

[6] 张珊, 郭俊霞, 张艳贞, 等. 牛磺酸对 HepG2 细胞胆固醇水平的影响 [J]. *食品科学*, 2014, 35(23): 21–24.

[7] Hong MH, Jia Y, Jun H, et al. Taurine is a liver X receptor- α ligand and activates transcription of key genes in the reverse cholesterol transport without inducing hepatic lipogenesis [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2012, 56(6): 900–911.

[8] Lam NV, Chen W, Suruga K, et al. Enhancing effect of taurine on CYP7A1 mRNA expression in HepG2 cells [J]. *Amino Acids*, 2006, 30(1): 43–48.

[9] Omodoso SF, Marchesini S, Fishman PH, et al. A sensitive enzymatic assay for determination of cholesterol in lipid extracts [J]. *Anal Biochem*, 1984, 142(2): 347–350.

[10] 陈昱杨. 炎症干扰细胞内胆固醇外排导致肝脏脂质异常积聚的分子机制 [D]. 重庆: 重庆医科大学, 2011.

[11] Chiang JY. Bile acids: regulation of synthesis [J]. *J Lipid Res*, 2009, 50(10): 1955–1966.

[12] Yanagita T, Han SY, Hu Y, et al. Taurine reduces the secretion of apolipoprotein B100 and lipids in HepG2 cells [J].

[19] Adachi Y, Lu B C Y. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 14: 147–156.

[20] Del Valle J M, Aguilera J M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(8): 1551–1553.

[21] Sparks Darrell L, Hernandez Rafael, Estevez L Antonio, et al. Evaluation of density-based models for the solubility of solids in supercritical carbon dioxide and formulation of a new model [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(17): 4292–4301.

[22] 张君萍, 侯喜林, 董海艳, 等. 沙葱籽油的超临界 CO₂ 萃取及成分分析 [J]. *食品科学*, 2011, 32(6): 53–56.

[23] 邓瑞雪, 刘振, 秦琳琳, 等. 超临界 CO₂ 流体提取洛阳牡丹籽油工艺研究 [J]. *食品科学*, 2010, 31(10): 142–145.

[24] Chen Po-Yen, Chen Wei-Heng, Lai, Shih-Ming, et al. Solubility of *Jatropha* and *Aquilaria* oils in supercritical carbon dioxide at elevated pressures [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 55(3): 893–897.

[25] Gong Xiao-Yan, Cao Xue-Jun. Measurement and correlation of solubility of artemisinin in supercritical carbon dioxide [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 284(1): 26–30.

[26] Jokic Stela, Svilovic Sandra, Zekovic Zoran, et al. Mathematical modelling of soybean oil solubility in supercritical carbon dioxide [J]. *International Journal of Food Science And Technology*, 2011, 46(5): 1031–1037.

[27] Kwon Kyung-Tae, Uddin Md. Salim, Jung Go-Woon, et al. Solubility of red pepper (*Capsicum annum*) oil in near- and supercritical carbon dioxide and quantification of capsaicin [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(6): 1433–1438.

Lipids in Health and Disease, 2008, 7: 38.

[13] Peet DJ, Truly SD, Ma W, et al. Cholesterol and bile acid metabolism are impaired in mice lacking the nuclear oxysterol receptor LXR- α [J]. *Cell*, 1998, 93: 693–704.

[14] Goodwin B, Jones SA, Price RR, et al. A regulatory cascade of the nuclear receptors FXR, SHP-1 and LRH-1 represses bile acid biosynthesis [J]. *Mol Cell*, 2006, 6: 517–526.

[15] Cooper AD, Chen J, Botelho – Yetkinler MJ, et al. Characterization of hepatic-specific regulatory elements in the promoter region of the human cholesterol 7 α -hydroxylase gene [J]. *J Biol Chem*, 1997, 272: 3444–3452.

[16] Inoue Y, Yu AM, Yim SH, et al. Regulation of bile acid biosynthesis by hepatocyte nuclear factor 4 α [J]. *J Lipid Res*, 2006, 47: 215–227.

[17] Kim DH, Lee JW. Tumor suppressor p53 regulates bile acid homeostasis via small heterodimer partner [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2011, 108(30): 12266–12270.

[18] Li T, Jahan A, Chiang JY. Bile acids and cytokines inhibit the human cholesterol 7 α -hydroxylase gene via the JNK/c-jun pathway in human liver cells [J]. *Hepatology*, 2006, 43(6): 1202–1210.