

液相脉冲放电辅助提取千金藤素的工艺研究

王毓,周鑫彪,向兵*

(四川大学化学工程学院,四川成都610065)

摘要:利用液相脉冲放电技术提取金线吊乌龟中千金藤素并优化了工艺流程,以千金藤素的产量为响应指标,通过响应面法优化了放电电压、提取时间和液固比3种因素。结果表明,放电电压为5.5 kV、提取时间为4.2 min、液固比为52 mL/g时千金藤素的最大产量为 (13.07 ± 0.52) mg/g,与传统热浸提取产量 $[(6.3 \pm 0.103)$ mg/g]相比大幅提高;同时液相脉冲放电法的能量消耗为225 kJ/kg,低于传统热浸提取所耗能量(2041.2 kJ/kg)。

关键词:金线吊乌龟;提取;液相脉冲放电;千金藤素;响应面优化

中图分类号:TQ461

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0191-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.035

Study on process for liquid phase pulse discharge assisted extraction of cepharanthine

WANG Yu, ZHOU Xin-biao, XIANG Bing*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The liquid phase pulse discharge technology is utilized to extract cepharanthine from *Stephania cepharantha* Hayata, and the process is optimized. Taking the yield of cepharanthine as response index, three factors such as discharge voltage, extraction time and liquid-solid ratio are optimized by using response surface method. Results show that the optimal process conditions are as follows: discharge voltage is 5.5 kV, extraction time is 4.2 min, and liquid-solid ratio is 52 mL · g⁻¹. Under these conditions, the maximum yield of cepharanthine is 13.07 ± 0.52 mg · g⁻¹, which is significantly higher than the 6.3 ± 0.103 mg · g⁻¹ yield by traditional hot maceration extraction. Meanwhile, the energy consumption of the liquid pulse discharge method is 225 kJ · kg⁻¹, which is lower than the 2,041.2 kJ · kg⁻¹ of the traditional hot maceration extraction.

Key words: *Stephania cepharantha* Hayata; extraction; liquid phase pulse discharge; cepharanthine; response surface optimization

金线吊乌龟属于防己科(Menispermaceae),其内部含有多种药理特性的生物碱而常被用作中草药,其中千金藤素是唯一被批准可用于人类的双苄基异喹啉类生物碱^[1-2]。自新型严重急性呼吸综合征冠状病毒2型(SARS-CoV-2)爆发以来,越来越多的研究表明,千金藤素有望成为治疗COVID-19(Corona Virus Disease 2019)的潜在候选药物^[3-4]。

千金藤素的提取是其临床应用的前提^[5],一般采用有机溶剂(如二氯甲烷)提取千金藤素^[6]。有机溶剂提取虽然具有实施方便、设备简单等优点,但由于耗时、费力、效率低等缺点,已逐渐被新方法所取代。微波和超声作为一种新的提取技术被引入到植物材料中提取千金藤素^[7-8]。但仍然存在许多难以解决的问题,如超声在材料基体中的衰减、加工均匀性差、提取过程中噪声污染等^[9]。微波提取是一种很有前途的辅助提取技术,但操作过程中产生的

高温限制了其应用^[10]。

液相脉冲放电是一种先进的非热电化学技术,其原理是利用水中产生的高能量密度脉冲电弧放电来处理生物材料,广泛应用于有机化学杂质污染水体的修复、废水处理和微生物灭活等领域^[11]。近年来,液相脉冲放电作为一种新型的提取技术,以其快速获取目标化合物、低成本、低能耗等优点得到迅速发展^[12-14]。液相脉冲放电过程中会发生强烈的液体湍流和空化等^[15],这些剧烈的物理现象会导致细胞体结构的破坏,增强溶质的传质,提高传质速率,从而大大缩短提取时间。因此,笔者开发了一种高效、非热的液相脉冲放电提取千金藤素的方法。

1 实验材料与仪器

材料:金线吊乌龟块根,广西菩提医药食品供应处生产;磷酸二氢钾,成都科隆化学有限公司(中国

收稿日期:2023-12-07;修回日期:2024-05-28

作者简介:王毓(1999-),男,硕士生,研究方向为天然产物分离提取,13835735046@163.com;向兵(1995-),男,博士生,研究方向为天然产物分离提取,通讯联系人,825663417@qq.com。

成都)生产;HPLC 级乙腈,上海泰坦科技有限公司(中国上海)生产;无水乙醇(分析纯)、千金藤素(纯度 $\geq 99.06\%$),成都曼思特生物科技有限公司(中国成都)生产;所用其他试剂均为分析纯。

仪器:高压发电机,上海徐吉电气有限公司生产;FA1204B 电子分析天平,上海精科天美科学仪器有限公司生产;LC-15C 高效液相色谱,日本岛津生产;TGL-15B 离心机,上海安亭科学仪器厂生产。

2 实验方法

2.1 液相脉冲放电辅助提取

按实验室规模设计了液相脉冲放电提取配置,该系统主要由 3 个单元组成:液相脉冲放电发生器、处理室(有效容积 130 mL)和电子示波器。处理室为聚碳酸酯制成的带有针板电极的圆柱形容器。处理室的顶部和底部有 2 个不锈钢电极。顶部有长 32 mm 的电极针,底部为直径 30 mm 的板电极。针与板之间的间隙固定为 2 mm,脉冲放电频率为 1 Hz。

2.2 千金藤素提取单因素实验

在不同放电电压(0、3、5 kV 和 7 kV)、乙醇质量分数(15%、20%、25%、30%和 35%)、处理时间(1、2、3、4 min 和 5 min)和液固比(30、40、50、60 mL/g 和 70 mL/g)条件下进行液相脉冲放电辅助提取实验,考察了不同实验条件对千金藤素产量的影响。每个实验进行 3 次,实验均在常压和室温下进行。

2.3 响应面法优化

根据上述单因素实验结果,选取提取时间(A)、液固比(B)、放电电压(C) 3 个影响因素,基于 Box-Behnken 设计的响应面法优化千金藤素的提取产量,实验因素水平如表 1 所示。

表 1 响应面实验因素水平表

变量	水平		
	-1	0	1
提取时间(A)/min	3	4	5
液固比(B)/(mL·g ⁻¹)	40	50	60
放电电压(C)/kV	3	5	7

2.4 传统溶剂提取法

对照实验采用乙醇溶剂浸泡提取实验,参照 Xiao 等^[16]所述方法并进行改进:将 1 g 样品粉末和 80%乙醇溶液充分混合后加入容量为 50 mL 的烧杯中,液固比固定为 12 mL/g,在 70℃下水浴加热 90 min。

2.5 千金藤素的含量测定

采用费文玲等^[17]设计的方法并稍加修改对千

金藤素产量进行定量分析。检测方法如下:采用 Shimadzu LC-15C 高效液相色谱(HPLC)系统(Shimadzu, Japan)对千金藤素的产量进行定量分析。HPLC 分析参数:C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, Shimadzu);探测器波长:282 nm;流动相 A:25 mmol 磷酸钾缓冲液,用磷酸调 pH 至 3.5,流速 0.8 mL/min;流动相 B:乙腈,流速 0.2 mL/min;进样量:20 μL;柱温:30℃。具体检测方法如下:将 1 mL 提取的上清液用 4 mL 的无水乙醇稀释 5 倍,混合均匀,室温静置 10 min。千金藤素的标准曲线方程计算公式如下:

$$Y = 0.4889x + 0.0412$$

式中:Y 为千金藤素/内标峰面积比;x 为千金藤素/内标浓度比;相关系数 $R^2 = 0.9964$ 。

3 实验结果与分析

3.1 单因素实验结果

3.1.1 乙醇质量分数对千金藤素产量的影响

相关研究表明^[8],一定质量分数的乙醇溶液提取的千金藤素产量最高,优于二氯甲烷和甲醇,因此,采用的溶剂为乙醇溶液。固定提取时间为 3 min,液固比为 50 mL/g,放电电压为 5 kV,考察了不同乙醇质量分数(15%、20%、25%、30%、35%)对千金藤素产量的影响,重复实验 3 次,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,乙醇质量分数从 15%增加到 25%时千金藤素的产量也逐渐升高,在乙醇质量分数达到 25%时,千金藤素在乙醇溶液中的产量最高。随着乙醇质量分数的进一步升高,千金藤素的产量逐渐降低。其原因是在较高的乙醇质量分数下,放电总入射能量中只有一部分用于形成水下等离子体通道,其余能量沉积在溶液中,因此放电强度随乙醇质量分数的增加而降低。因此,选择 25%乙醇溶液作为液相脉冲放电辅助提取的最优溶剂参数^[18]。

表 2 乙醇浓度对千金藤素提取产量的影响

乙醇质量分数/%	千金藤素产量/(mg·g ⁻¹)	乙醇质量分数/%	千金藤素产量/(mg·g ⁻¹)
15	9.18±0.14 ^{cd}	30	9.63±0.11 ^c
20	10.23±0.05 ^b	35	8.68±0.23 ^d
25	11.43±0.04 ^a		

注:不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

3.1.2 液固比对千金藤素产量的影响

在固定乙醇质量分数为 25%、放电电压为

5 kV、提取时间为3 min的实验条件下,考察了液固比(30、40、50、60、70 mL/g)对千金藤素产量的影响,结果如表3所示。从表3中可以看出,当液固比从30 mL/g增加到50 mL/g时,千金藤素的提取产量从(8.43±0.05) mg/g上升到最高的(11.70±0.44) mg/g;而当液固比增加为70 mL/g时,千金藤素的提取率略有下降,为9.80 mg/g。较低的液固比会导致目标化合物提取不充分,较高的液固比可以保证目标化合物在完全溶解前不会达到饱和,较高的细胞内外浓度梯度会促进传质。但过量的溶剂会导致溶剂吸收的能量增加,使体系的有效能量降低,导致提取过程中的阻力增加,从而降低目标化合物的收率^[19]。因此,最佳液固比为50 mL/g。

表3 液固比对千金藤素提取产量的影响

液固比/ (mL·g ⁻¹)	千金藤素产量/ (mg·g ⁻¹)	液固比/ (mL·g ⁻¹)	千金藤素产量/ (mg·g ⁻¹)
30	8.43±0.05 ^e	60	10.68±0.33 ^b
40	9.39±0.19 ^d	70	9.80±0.16 ^c
50	11.70±0.44 ^a		

注:不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

3.1.3 液相脉冲放电辅助提取时间对千金藤素产量的影响

在乙醇质量分数为25%、放电电压为5 kV、液固比为50 mL/g的条件下,考察液相脉冲放电提取时间(1、2、3、4 min)对千金藤素产量的影响,结果如表4所示。从表4中可以看出,随着液相脉冲放电提取时间的增加,千金藤素产量在1~4 min内从(6.10±0.36) mg/g增加到(12.93±0.19) mg/g,4 min后增加趋于平缓。这是因为液相脉冲放电提取在开始时极大地破坏了组织和细胞,使更多的目标物质快速地进入溶剂中,而足够的提取时间可以保证提取过程和目标化合物扩散过程的完成。然而,随着提取时间的进一步延长,千金藤素的产量保持不变,这是由于提取时间为4 min时传质已达到平衡。

表4 提取时间对千金藤素提取产量的影响

提取时间/ min	千金藤素产量/ (mg·g ⁻¹)	提取时间/ min	千金藤素产量/ (mg·g ⁻¹)
1	6.10±0.36 ^d	4	12.93±0.19 ^a
2	9.49±0.25 ^c	5	12.76±0.09 ^a
3	11.85±0.11 ^b		

注:不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

3.1.4 液相脉冲放电辅助提取放电电压对千金藤素产量的影响

放电电压决定了提取过程中激波、空化和化学反应物质等二次现象的强度,从而影响植物组织的破坏效率和活性成分的传质速率^[20]。固定液固比为50 mL/g、提取时间为4 min、乙醇质量分数为25%的条件下,考察放电电压(0、3、5 kV和7 kV)对千金藤素产量的影响,结果如表5所示。从表5中可以看出,千金藤素产量随着电压的升高而显著增加,在5 kV时达到最大值(13.02±0.19) mg/g。然而,超过此电压后,千金藤素产量略有下降。这是由于在较低电压(3 kV)下发生了电晕放电而不是电弧放电。电晕放电是一种局部放电,与电弧放电相比,其激波强度较弱。因此,放电产生的能量不足以完全提取植物组织中所含的千金藤素^[21]。

表5 放电电压对千金藤素提取产量的影响

放电电压/ kV	千金藤素产量/ (mg·g ⁻¹)	放电电压/ kV	千金藤素产量/ (mg·g ⁻¹)
0	3.92±0.19 ^d	5	13.02±0.19 ^a
3	9.11±0.20 ^c	7	12.84±0.11 ^b

注:不同字母表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

3.2 响应面实验优化结果

根据单因素实验结果,选取提取时间(A , min)、液固比(B , mL/g)和放电电压(C , kV)3个影响因素进行响应面优化实验。在不同条件下的千金藤素产量如表6所示。利用Design-Expert 12.0对所得结果进行分析,二阶多项式方程对数据进行拟合的回归方程为:

$$Y = 12.8 + 0.0619A + 0.3450B + 0.5864C + 0.1617AB + 0.3924AC + 0.0057BC - 0.2086A^2 - 1.202B^2 - 1.21C^2$$

表6 千金藤素响应面设计数据结果

试验号	提取时间 (A)/ min	液固比 (B)/ (mL·g ⁻¹)	放电电压 (C)/ kV	千金藤素 产量/ (mg·g ⁻¹)
1	3(-1)	50(0)	7(1)	11.33±0.84
2	4(0)	40(-1)	3(-1)	9.45±0.77
3	4(0)	60(1)	7(1)	11.36±1.28
4	5(1)	50(0)	3(-1)	10.67±0.97
5	4(0)	50(0)	5(0)	12.79±0.19
6	4(0)	60(1)	3(-1)	10.96±0.80
7	3(-1)	60(1)	5(0)	11.69±0.72
8	5(1)	50(0)	7(1)	12.23±0.10

续表

试验号	提取时间 (A)/ min	液固比 (B)/ (mL·g ⁻¹)	放电电压 (C)/ kV	千金藤素 产量/ (mg·g ⁻¹)
9	3(-1)	40(-1)	5(0)	10.98±0.33
10	5(1)	60(1)	5(0)	12.14±0.01
11	4(0)	50(0)	5(0)	12.83±0.20
12	4(0)	50(0)	5(0)	13.07±0.38
13	4(0)	50(0)	5(0)	12.45±0.06
14	5(1)	40(-1)	5(0)	10.785±0.37
15	4(0)	40(-1)	7(1)	11.24±0.77
16	3(-1)	50(0)	3(-1)	11.33±0.84
17	4(0)	50(0)	5(0)	12.88±0.09

利用响应面得到的回归方程的显著性参数来检验上述二次模型的显著性,结果如表 7 所示。

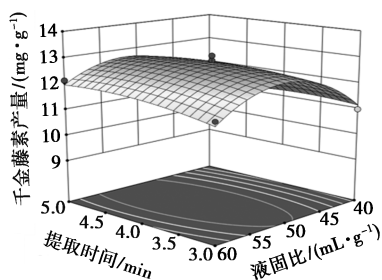
表 7 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
模型 Model	17.78	9	1.98	18.88	0.0004	显著
时间(A)	0.0306	1	0.0306	0.2928	0.6052	
液固比(B)	0.9522	1	0.9522	9.10	0.0195	
放电电压(C)	2.75	1	2.75	26.29	0.0014	
AB	0.1047	1	0.1047	1.00	0.3505	
AC	0.6147	1	0.6147	5.88	0.0458	
BC	0.0001	1	0.0001	0.0013	0.9726	
A ²	0.1831	1	0.1831	1.75	0.2274	
B ²	6.03	1	6.03	57.65	0.0001	
C ²	6.12	1	6.12	58.54	0.0001	
残差	0.7323	7	0.1046			
失拟项	0.5314	3	0.1771	3.53	0.1275	不显著
误差	0.2009	4	0.0502			
总和	18.51	16				

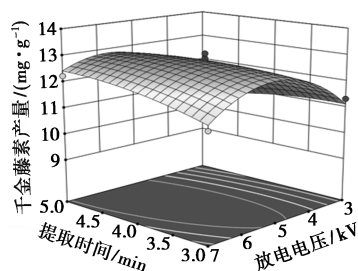
由表 7 中可以看出,模型具有较低的 p 值(0.0004)、高 F 值、高相关系数($R^2=0.9604$)、调整相关系数较高(Adj. $R^2=0.9096$),证明该模型极显著,模型拟合较好,回归方程可以较好地反映三个因素对千金藤素提取率的影响。同时,从各模型的 p 值和线性系数(A、B、C)、交互系数(AB、AC、BC)、二次系数(A²、B²、C²)的显著性可以看出,3 个因素对千金藤素的产量均有正向影响。

利用该模型生成三维响应面图,提取时间、液固比、放电电压 3 个单变量交互作用的响应面如图 1

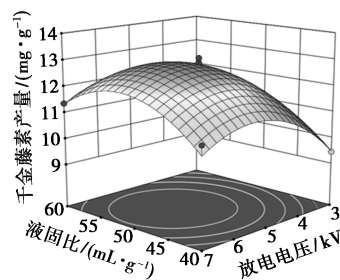
所示。



(a) 提取时间和液固比对千金藤素产量的影响



(b) 提取时间和放电电压对千金藤素产量的影响



(c) 液固比和放电电压对千金藤素产量的影响

图 1 不同影响因素的三维响应面图

一个变量固定在中心水平,两个变量在三维表面图中描述。通过三维图探讨了 2 个变量之间的相互作用对千金藤素产量的影响。同时,从图 1 中可以直接看到千金藤素产量各变量的最优水平。采用 Design Expert 软件计算千金藤素的最大产量,最佳提取条件为:提取时间 4.528 min,液固比 51.808 mL/g 和放电电压 5.659 kV。在此条件下,千金藤素产量为 12.92 mg/g。通过实验验证了模型的可靠性。通过实验验证证实了微调模型的可靠性(4.2 min,52 mL/g,5.5 kV),在此条件下,千金藤素提取率为(13.07±0.52)mg/g,符合预测值(1.2%)。良好的相关性证实了模型的可靠性和准确性。

3.3 传统提取方法对比实验

采用传统有机溶剂热浸提取方法作为对照实验。2 种提取方法的能耗和提取产量如表 8 所示。从表 8 中可以看出,与传统方法相比,液相脉冲放电提取的优势是明显的。液相脉冲放电对千金藤素提取产量为 13.07 mg/g,比传统热浸提取方法(6.3±

0.103) mg/g 大幅提高。同时液相脉冲放电的提取时间(4 min)大大短于传统方法所需的提取时间(120 min)。此外,虽然传统方法中使用的提取设备相对简单、操作方便,但其对乙醇质量分数(80%)的要求高于液相脉冲放电提取(25%)。一是因为液相脉冲放电在细胞膜上形成的孔隙有利于乙醇在细胞内外的运输^[22],从而加速了千金藤素的提取;其次,放电产生的等离子体和各种活性自由基降低了溶剂的极性,因此液相脉冲放电提取所需的乙醇质量分数低于传统热浸法所需的乙醇质量分数。此外,液相脉冲放电提取和热浸泡过程的能耗的计算式分别为:

$$W_{\text{LPD}} = [n(CU^2)/2]/M \quad (1)$$

式中: n 为脉冲数; C 为容量,F; U 为峰值电压,kV; M 为物料质量,kg。

$$W_{\text{WME}} = [(m_1 + m_2) \times C \times \Delta T]/m_1 \quad (2)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为溶剂和物料的质量,g; C 为热容[估计为 4.2 kJ/(kg·K)]; ΔT 为加热温度与室温(25℃)之间的增量。

表 8 液相脉冲放电与传统方法提取千金藤素的比较

方法	时间/ min	能量消耗/ (kJ·kg ⁻¹)	提取产量/ (mg·g ⁻¹)
液相脉冲放电	4.2	225.0	13.07±0.52
传统热浸方法	90.0	2041.2	6.3±0.103

实验中,液相脉冲放电的能耗为 225 kJ/kg,而传统方法的能耗为 2 041.2 kJ/kg。因此,液相脉冲放电提取比传统热浸提取更高效、节能。

4 结论

千金藤素因其良好的抗病毒作用而逐渐成为治疗 COVID-19 的有前景的药物之一。采用响应面法优化实验得出的最佳提取条件为:放电电压为 5.5 kV、提取时间为 4.2 min、液固比为 52 mL/g,在此条件下,千金藤素的最大产量为(13.07±0.52) mg/g。液相脉冲放电提取比传统热浸法提取产量(6.3±0.103) mg/g 更高且能耗更低,说明液相脉冲放电是一种高效的绿色提取技术,对千金藤素的开发利用具有重要研究意义。

参考文献

[1] Li J, Chen G, Meng Z, *et al.* Bioavailability enhancement of cepharanthine via pulmonary administration in rats and its therapeutic potential for pulmonary fibrosis associated with COVID-19 infection

[J]. *Molecules*, 2022, 27(9):2745.

- [2] Hijikata A, Shionyu-Mitsuyama C, Nakae S, *et al.* Evaluating cepharanthine analogues as natural drugs against SARS-CoV-2[J]. *Federation of European Biochemical Societies*, 2022, 12(1):285-94.
- [3] Ohashi H, Watashi K, Saso W, *et al.* Potential anti-COVID-19 agents, cepharanthine and nelfinavir, and their usage for combination treatment[J]. *Isience*, 2021, 24(4):102367.
- [4] Zhang S, Huang W, Ren L, *et al.* Comparison of viral RNA-host protein interactomes across pathogenic RNA viruses informs rapid antiviral drug discovery for SARS-CoV-2[J]. *Cell Research*, 2022, 32(1):9-23.
- [5] Wang Y, Zhou X, Wei S, *et al.* Current status and future challenges in extraction, purification and identification of cepharanthine (a potential drug against COVID-19) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309:123038.
- [6] Sothavireak B, Bun S S, Baghdikian B, *et al.* Simultaneous HPLC determination of three bioactive alkaloids in the asian medicinal plant *Stephania rotunda* [J]. *Natural Product Communications*, 2010, 5:877-882.
- [7] Xie D T, Wang Y Q, Kang Y, *et al.* Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica* [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 130:173-181.
- [8] Desgrouas C, Baghdikian B, Mabrouki F, *et al.* Rapid and green extraction, assisted by microwave and ultrasound of cepharanthine from *Stephania rotunda* Lour [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 123:9-14.
- [9] Soltani Firouz M, Farahmandi A, Hosseinpour S. Recent advances in ultrasound application as a novel technique in analysis, processing and quality control of fruits, juices and dairy products industries: A review [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2019, 57:73-88.
- [10] Routray W, Orsat V. Microwave-assisted extraction of flavonoids: A review [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2011, 5(2):409-424.
- [11] Wang X, Zhao D, Tan X, *et al.* Discharge characteristics of plasma induced by water drop and its potential for water treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328:708-16.
- [12] Boussetta N, Lesaint O, Vorobiev E. A study of mechanisms involved during the extraction of polyphenols from grape seeds by pulsed electrical discharges [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013, 19:124-132.
- [13] Boussetta N, Vorobiev E. Extraction of valuable biocompounds assisted by high voltage electrical discharges: A review [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2014, 17(3):197-203.
- [14] El Kantar S, Rajha H N, Boussetta N, *et al.* Green extraction of polyphenols from grapefruit peels using high voltage electrical discharges, deep eutectic solvents and aqueous glycerol [J]. *Food chemistry*, 2019, 295:165-171.
- [15] Qin D, Wang Y, Wu Y, *et al.* Optimization of protein extraction from watermelon seeds by liquid-phase pulsed discharge based on energy input for scale-up application [J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2021, 152:112355.

(下转第 202 页)

- 2017, 51(17):9940–9949.
- [6] Ma Y, Liu H, Wu J, *et al.* The adverse health effects of bisphenol a and related toxicity mechanisms [J]. *Environmental Research*, 2019, 176: 108575.
- [7] Rat P. Bisphenol a, bisphenol f, and bisphenol s; The bad and the ugly. Where is the good? [J]. *Life*, 2021, 11(4): 314.
- [8] Ullah A, Pirzada M, Jahan S, *et al.* Bisphenol a and its analogs bisphenol b, bisphenol f, and bisphenol s: Comparative in vitro and in vivo studies on the sperms and testicular tissues of rats [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 508–516.
- [9] Zhang L, Zhang J, Fan S, *et al.* A case-control study of urinary concentrations of bisphenol a, bisphenol f, and bisphenol s and the risk of papillary thyroid cancer [J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137162.
- [10] Su Y C, Wang C C, Chen C Y E. Preparing high ratio of trans/trans 2, 2-bis-(4-hydroxycyclohexyl) propane isomer by one-dimensional nickel-palladium catalyst [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical*, 2021, 129: 15–25.
- [11] He M, Urban M W, Bauer R S. Exudation processes in hydrogenated bisphenol-a-based epoxy coatings; Spectroscopic study [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49(2): 345–359.
- [12] Liao T C, Chuang J J, Chen C Y, *et al.* Hydrogenation method for preparing hydrogenated bisphenol-a having a higher trans/trans isomer ratio; US10611712 [P]. 2020–04–07.
- [13] Sun W, Zhang L, Liang Y, *et al.* Mechanically robust epoxy with electrical breakdown healing capability for power equipment insulation via dynamic networks [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 176: 105307.
- [14] Wei J, Ma S, Yue H, *et al.* Comparison of hydrogenated bisphenol a and bisphenol a epoxies; Curing behavior, thermal and mechanical properties, shape memory properties [J]. *Macromolecular Research*, 2018, 26(6): 529–538.
- [15] Wang X, Ma B, Chen S, *et al.* Properties of epoxy-resin binders and feasibility of their application in pavement mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 295: 123531.
- [16] Lu W Y, Bhattacharjee S, Lai B X, *et al.* Hydrogenation of bisphenol a-type epoxy resin (be186) over vulcan xc72-supported rh and rh-pt catalysts in ethyl acetate-containing water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16326–16337.
- [17] Morita Y, Sugino H. Non-catalytic anhydride curing of hydrogenated bisphenol-a glycidyl ether with 1,2,4-cyclohexanetricarboxylic anhydride and light emitting diode encapsulation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 100(2): 962–966.
- [18] Terada, Akira. The isomers of the hydrogenation products of bisphenol a. The separations and configurations of three isomers of 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl) propane and two of 2-(4-hydroxycyclohexyl)-2-(p-hydroxyphenyl) propane [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1966, 39(10): 2194–2201.
- [19] Gerard H, Christian L. Process for manufacturing dicyclohexanol propane by hydrogenation of diphenol propane; US4192960 [P]. 1980–03–11.
- [20] Kumar K V, Porkodi K, Rocha F. Langmuir-hinshelwood kinetics—A theoretical study [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(1): 82–84.
- [21] Korre S C, Klein M T, Quann R J. Polynuclear aromatic hydrocarbons hydrogenation. 1. Experimental reaction pathways and kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(1): 101–117.
- [22] Schoenmaker-Stolk M C, Verwijs J W, Don J A, *et al.* The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts; I. Gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium-on-silica [J]. *Applied Catalysis*, 1987, 29(1): 91–105.
- [23] Toppinen S, Salmi T, Rantakylä T K, *et al.* Liquid-phase hydrogenation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6): 2101–2109.
- [24] Emig G. Heterogeneous reactions; Analysis, examples, and reactor design. Vol 1; Gas-solid and solid-solid reactions, vol. 2; Fluid-fluid-solid reactions [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1986, 58(8): 665–665.
- [25] He C, Li P, Cheng J, *et al.* A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over pd/zsm-5 catalyst; Mutual effects and kinetics [J]. 2010, 209(1): 365–376.
- [26] Mears D E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1971, 10(4): 541–547. ■
-
- (上接第 195 页)
- [16] Xiao J, Pan Y, Zhang L, *et al.* High-Performance liquid chromatography determination and optimization of the extraction process for the total alkaloids from traditional herb *Stephania cepharantha* Hayata [J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 388.
- [17] 费文玲, 秦兰, 陈庆庆, 等. 响应曲面法优化千金藤素环糊精微球制备工艺研究 [J]. *当代化工*, 2022, 51(8): 1845–1849.
- [18] Deng Y, Ju T, Xi J. Circulating polyphenols extraction system with high-voltage electrical discharge: Design and performance evaluation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15402–15410.
- [19] Deng Y, Ju T, Xi J. Optimization of continuous extraction of polyphenols from grape pomace by a pulsed electrical discharge system with a “needle-ring type” treatment chamber [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9342–9351.
- [20] Li Z, Fan Y, Xi J. Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials [J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 246–260.
- [21] Qin D, Xiang B, Zhou X, *et al.* Microemulsion as solvent for naphthoquinones extraction from walnut (*Juglans mandshurica* Maxim) green husk using high voltage electrical discharge [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119983.
- [22] Boussetta N, Vorobiev E, Le L H, *et al.* Application of electrical treatments in alcoholic solvent for polyphenols extraction from grape seeds [J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2012, 46(1): 127–134. ■