

超声场强化超临界 CO₂ 萃取 除虫菊酯的初步研究^{*}

李娟^{1,2} 张智燕¹ 郭可勇¹ 叶钊^{1†} 陶大贵³

(1 福州大学化学化工学院 福州 350002)

(2 洛阳大学环境与化学工程学院 洛阳 471023)

(3 福建宁德民农技应用研究所 福建 352100)

摘要 本文以除虫菊花中的除虫菊酯萃取为对象, 研究用超临界 CO₂ 对其萃取时, 施加超声场对萃取物降解及萃取速率的影响。结果表明, 在实验范围内施加超声场 (200kHz, 200W 电功率) 没有引起超临界 CO₂ 流体“空化”, 从而没有使易分解组分除虫菊酯降解; 施加超声场可以提高除虫菊酯的萃取速率, 且对萃取速率的影响比用水为共溶剂强, 在实验范围内, 萃取优化工艺条件为: 萃取压力 (20MPa); 施加超声场 (200kHz, 200W 电功率); 萃取温度 (40°C); 添加共溶剂水 (0.5ml 水 /g 干花); CO₂ 流量 (2.0L·min⁻¹)。

关键词 超声场, 除虫菊酯, 超临界 CO₂, 降解, 萃取

Preliminary study on the effect of ultrasound on supercritical carbon dioxide extraction of pyrethrins

LI Juan^{1,2} ZHANG Zhi-Yan¹ GUO Ke-Yong¹ YE Zhao¹ TAO Da-Gui³

(1 The Chemical and Chemical Engineering Institute in Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(2 The environmental and Chemical Engineering Institute in Luoyang University, Luoyang 471023)

(3 Jimin institute of agricultural science and technology in Ningde Fujian, Fujian Fuding 352100)

Abstract The effect of ultrasound on the degradation of pyrethrins and the velocity of extraction are studied through the supercritical carbon dioxide extraction of pyrethrins from pyrethrum. Experimental results show that the ultrasound (200kHz, 200W) could not produce supercritical carbon dioxide “cavitation”, so the pyrethrins are not degraded. By using ultrasound, the velocity of extraction is increased and the influence is more powerful than using water as co-solvent. The optimizing technological conditions is known to be: extraction pressure: (20MPa); ultrasound (20kHz, 200W); co-solvent

2004-09-24 收稿; 2005-08-18 定稿

^{*} 福建省科技厅资助项目 (I028); 福建省科技三项资助项目 (K02016); 福建省自然科学基金资助项目 (D0410011)

作者简介: 李娟 (1980-), 女, 河南省洛阳人, 硕士, 研究方向: 超临界流体技术与应用。

张智燕 (1983-), 女, 在读本科生。郭可勇 (1978-), 男, 在读硕士生。叶钊 (1948-), 男, 教授。陶大贵 (1958-), 男, 技术员。

[†] 通讯联系人 Email: yeruobai@fzu.edu.cn

($0.5\text{mL}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{flower}}$); extraction temperature: (40°C); flow rate of CO_2 : ($2.0\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).

Key words ultrasound, pyrethrins, supercritical carbon dioxide, degradation, extraction

1 引言

除虫菊花中含有的除虫菊酯对温血动物无毒,是理想的绿色生物杀虫剂,在国际市场供不应求^[1]。用超临界 CO_2 ($\text{SC}-\text{CO}_2$) 为溶剂,从除虫菊花中提取除虫菊酯是一种较好的选择^[2],为了提高超临界流体萃取速率,可以在超临界流体 (SCF) 中添加共溶剂来强化其传质过程^[3]。共溶剂虽能影响 SCF 的性质,提高某些萃取过程的速率,但由于植物中的有效成分被母体所束缚,不易从母体中释放出来,因此,萃取过程阻力较大,待萃取成分提取率不高;用添加共溶剂的方法仍不能很好地解决上述问题。超声波能强化常规液体的萃取过程^[4],SCF 的密度接近其液体的密度,超声波能在 SCF 中传播^[5]。本文在超声场中用 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 萃取除虫菊酯,研究在 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 中,超声波是否将引起被萃取组分除虫菊酯的降解及其速率大小。

2 实验部分

2.1 实验材料与设备

2.1.1 实验材料

除虫菊花:福州市北峰区宦溪镇产(肯尼亚引种,自然干燥干花,粉碎至 20 目);二氧化碳:食品级,含量 $> 99.5\%$ (福建三明化工厂);正己烷:分析纯(中国医药上海化学试剂公司);除虫菊酯色谱标准样:美国 Chem-Service 公司产品;空化检测材料:锡箔纸。

2.1.2 实验仪器

气相色谱仪:美国 VARIAN Cp-3800

扫描电镜:荷兰 Philips-FEI 公司 XL30 ESEM-TMP

2.1.3 实验装置

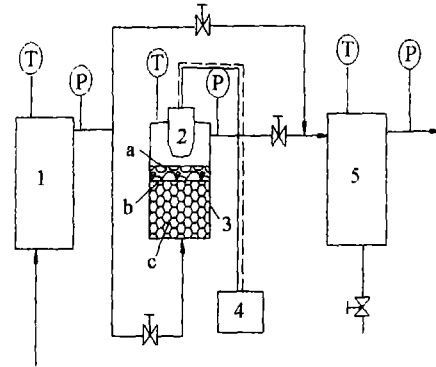


图 1 超声强化 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 萃取实验装置

a 除虫菊花 b 铁丝网 c 玻璃球

1. 萃取釜 (0.5L) 2. 20kHz 压电陶瓷换能器 3. 带超声场的萃取釜 (0.5L) 4. SCUT-200 超声频电发生机 (电功率 200W) (上述 2、3、4 均为华南理工大学现代技术重点实验室制) 5. 分离釜

2.2 实验方法

2.2.1 超声场对除虫菊酯降解的影响

将 100g 除虫菊花置于图 1 萃取釜 (1) 中,控制萃取压力 20MPa,萃取温度 40°C , $\text{SC}-\text{CO}_2$ 流量 40L/h,让出釜 (1) 的流体直接进分离釜 (5),该釜压力 2MPa,温度为常温,连续进行 3h 萃取,此时釜 (5) 中的除虫菊酯用正己烷洗涤,得样品 a_2 ,用气相色谱仪分析样品 a_2 中的除虫菊酯浓度 C_2 ^[6], C_2 定义如下:

$$C_2 =$$

$$\frac{3\text{h 萃取过程中分离釜中所得除虫菊酯总量 (mg)}}{\text{该萃取过程中流经萃取釜的标准态 } \text{CO}_2 \text{ 体积 (L)}}$$

当研究超声场的影响时,使出萃取釜 (1) 含除虫菊酯的 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 在基本不降压下流经带超声波的萃取釜 (3) (此时该釜不装除虫菊花),只让频率 20kHz、电功率约为 200W 的超声场对此含有除虫菊酯的 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 流体进行作用外(流体在该釜中停留时间约为 5h,该釜温度同萃

取釜), 其余操作条件均同上, 得样品 a_3 , 分析得除虫菊酯浓度 C_3 (定义同 C_2)。

2.2.2 超声场对萃取速率的影响

选用 $L_{16} (4^4 \times 2^3)$ 正交表安排实验 [7], 考察萃取压力、萃取温度、萃取所用 CO_2 流量、添加的共溶剂 (水, 0.5ml 水 /g 干花) 及施加的超声场对除虫菊酯萃取速率的影响 (每个组合实验萃取时间均为 3h), 实验的因素、水平见表 1。正交实验不同组合下的萃取速率以该组合条件下实验所得除虫菊酯平均浓度 (记为: $\bar{C}_i$) 表征, $\bar{C}_i$ 的定义同 C_2 。

现在的实验方法基本同 2.2.1, 在图 1 流程中去掉 (1), 将 (3) 作为萃取釜, 为使料层与换能头距离约 0.5cm(详见图 1 中釜 (3) 所示), 在釜底垫玻璃球 (c) 与铁丝网 (b), 然后装上除虫菊花 (a)。若某实验组合中不使用超声场, 则关闭 (4), 否则打开, 得实验样品 a_i , 及其 $\bar{C}_i$ 。

表 1 实验因素、水平表

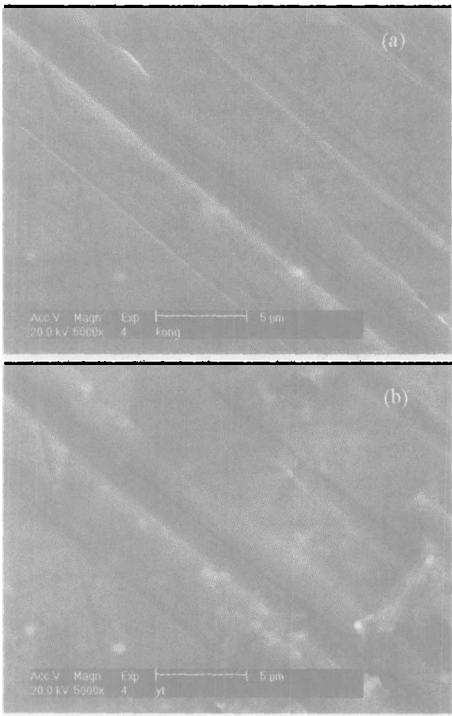
因素	水 平			
	1	2	3	4
压力 (MPa)	8	12	16	20
温度 (°C)	30	35	40	45
流量 (L·min ⁻¹)	2.0	4.0	6.0	8.0
施加超声场	无	有		
共溶剂	无	有		

2.3 超声超临界 CO₂ 流体萃取中空化现象的观察

先将空化测试材料 (锡箔纸) 用环境扫描电镜观察, 结果如图 2(a) 所示, 然后将其置于图 1 的釜 (3) 中, 此时釜 (3) 不装除虫菊花, 控制釜中 CO_2 的压力: 20MPa、温度: 45°C, 施加超声场 (20kHz, 200W 电功率) 作用 4h, 为使锡箔纸与釜 (3) 中换能器的距离约在 0.5cm 处, 同 2.2.2 在釜 (3) 底部垫玻璃球, 作用后的锡箔纸用电镜观察, 结果如图 2(b) 所示。

2.4 除虫菊酯的分析方法

分析采用与标样所附色谱图相同的色谱柱和分析条件, 除虫菊酯由除虫菊酯 I、II。



(a) 超声场作用前 SEM 照片 (×5000)

(b) 在 SC-CO₂ 中用超声场作用后 SEM 照片 (×5000)

图 2 锡箔纸在超声强化 SC-CO₂ 中作用前后的 SEM 照片

(pyrethrin I、II)、瓜叶除虫菊酯 I、II。(cinerin I、II)、茉莉酮除虫菊酯 I、II。(jasmolin I、II) 等六个组分组成。标样为上述六个组分的混合物, 由于实验仪器和分析时外界条件的不同, 使实验样品中各组分的出峰时间与标样所附色谱图略有不同, 但各组分的出峰顺序不变, 将实验样品的色谱图与标样所附的 GC-MS 谱图相对照, 可以确定实验样品中六种除虫菊酯的成份。将标样配制成五种不同浓度的标准液, 在上述气相色谱分析条件下, 测得各标准液中除虫菊酯的峰面积, 将各样品所得色谱图中六组分峰面积总和 (记为: y_i) 和配制的除虫菊酯浓度 (记为: x_i) 进行关联, 得相关关系式为: $y_i = 800589x_i + 0.1971$, 相关系数为 0.9997。由色谱分析得实验各样品中各组分峰

面积总和, 通过上式求得各样品中除虫菊酯的含量, 图 3 示出 C_1 、 C_2 、 C_3 谱图 (其中 C_1

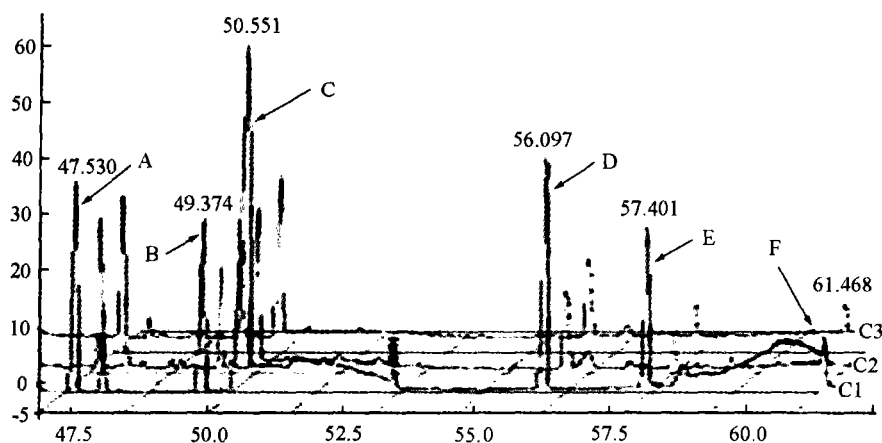


图 3 C_1 、 C_2 、 C_3 样品的色谱图

C_1 - 标准样品 C_2 - 无超声萃取的样品 C_3 - 施加超声场作用萃取的样品

A- 瓜叶除虫菊酯 I B- 茉莉酮除虫菊酯 I C- 除虫菊酯 I D- 瓜叶除虫菊酯 II E- 茉莉酮除虫菊酯 II F- 除虫菊酯 II

3 结果与讨论

3.1 超声场作用对除虫菊酯降解的影响

在 2.2.1 的两实验中, 两实验仅在是否让出萃取釜 (1) 的流体通过带超声波高压釜 (3) 有所不同, 其余操作条件均保持不变。由图 3 可见, a_2 、 a_3 样品的色谱图中, 除虫菊酯的六种成分出峰时间、峰面积基本一样, 因此, 其除虫菊酯浓度基本一样。 C_2 、 C_3 分别为 0.5532mg/l 和 0.5470mg/l, 相对误差仅为 1.12%, 进行两次重复实验, 数据吻合, 表明超声强化 SC- CO_2 萃取除虫菊酯, 没有引起易分解组分除虫菊酯的降解。

在常规液体中, 由于超声场的作用, 将会引起液体“空化”, “空化”作用产生的局部高温、高压有可能引起易分解组分的降解^[8]。虽然超声临界流体的密度接近其液体密度, 在其中能传递超声波^[5], 但如图 3 所示, 超声场作用并未引起除虫菊酯的降解, 这与图 2 的结论一致,

在图 2 中经超声场作用, 锡箔纸上没有空洞、破裂的变化, 表明超声场没有引起 SC- CO_2 流体“空化”, 这可能是由于 SCF 流体处于一种非气、非液的状态, 不存在产生气泡的气液界面, 同时流体的压力较高, 在超声的负压相作用时, 流体不会被“拉裂”, 形成类似常规液体中的空穴, 产生类似常规液体中的“空化”现象, 从而引起除虫菊酯的降解, 这与文献 [9] 的结论是一致的。

3.2 超声场对萃取速率的强化

把萃取压力、萃取温度、 CO_2 流体流量、超声场影响、共溶剂 (水) 影响诸因素分别置于 $L_{16} (4^4 \times 2^3)$ 正交表的第一、第二、第三、第五、第六列, 不考虑交互作用进行实验, 得到实验结果 (除虫菊酯平均浓度 $\bar{C}_i / mg \cdot l^{-1}$) 依次为: 0.2013、0.2476、0.2908、0.2261、0.3079、0.3192、0.2994、0.2437、0.3106、0.2826、0.4739、0.4021、0.3221、0.4462、0.3780、0.3752。

表 2 为 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 正交试验结果的方差分析。由表可见，各因素对指标影响的强弱顺序为：萃取压力 > 超声波作用 (20kHz、200W 电功率) > 萃取温度 > 共溶剂 (水) > CO₂ 流量。

共溶剂水的作用主要是使除虫菊花物料在水预浸渍下，颗粒细胞膨胀，减小了内扩散阻力，同时提高了 SC-CO₂ 溶剂的极性，增强了弱极性的除虫菊酯与溶剂分子的相互作用^[10]，从而可以提高萃取速率。在 SC-CO₂ 中施加超声波作用，虽然没有使 SC-CO₂ 流体产生“空

化”，但其可能会使颗粒外部的流体湍动加剧，破坏物料表面的滞留膜层，减少外扩散阻力，促进颗粒外部的传质过程；质点的振动作用还可能波及到颗粒内部。对颗粒内表面进行“冲刷”、“更新”，对微孔内的溶剂形成“微搅拌”，促进了溶剂向植物组织内渗透、扩散、溶解的过程，强化内扩散，从而强化传质。从正交实验结果分析可知，施加超声波的影响比添加共溶剂水对萃取速率的影响大，因此施加超声场对强化传质更有利。

表 2 试验结果方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F 值	F _α	显著性
压力	0.051221	3	0.017074	36.48	F _{0.05} (3, 4) = 6.59	**
温度	0.011666	3	0.003889	8.31	F _{0.05} (1, 4) = 7.71	*
CO ₂ 流量	0.008419	3	0.002806	5.99	F _{0.01} (3, 4) = 16.69	
超声波	0.012651	1	0.012651	27.03	F _{0.01} (1, 4) = 21.2	**
共溶剂	0.003816	1	0.003816	8.15		*
误差	0.001873	4	0.000468			

由正交实验可知，实验范围优化组合为：压力 20MPa；施加超声场 (20kHz、200W 电功率)；萃取温度 40℃；添加共溶剂水 (0.5ml 水 /g 干花)；SC-CO₂ 流量 2.0L·min⁻¹。以上述组合进行重复试验，试验所得除虫菊酯平均浓度为：0.4805mg·L⁻¹，其余操作条件均同上，不加超声波作用时，萃取所得平均浓度为：0.4203mg·L⁻¹，施加超声场萃取可使萃取速率提高约 14.3%。

4 结语

在 SC-CO₂ 流体中引入超声场，在试验范围超声波没有引起 SC-CO₂ 流体“空化”，也没有使易分解组分除虫菊酯降解，与添加共溶剂 (水) 强化 SC-CO₂ 对除虫菊酯萃取比较，施加超声场对提高除虫菊酯萃取速率的影响更显著；在实验范围内优化组合为：萃取压力

20MPa；施加超声场 (20kHz、200W 电功率)；萃取温度 40℃；添加共溶剂水 (0.5ml 水 /g 干花)；SC-CO₂ 流量 2.0L·min⁻¹。

参 考 文 献

1 江平. 世界农药, 2000, 22(1):23~29.

2 李淑芬, 陈宝良, 韩金玉. 化工进展, 1997, (2):10~14.

3 曾琦华, 黄少烈. 广东药学, 2001, 11(6):7~9.

4 李晖. 沈阳化工学院学报, 1994, 8(3):175~182.

5 汪尔康, 潘景浩, 郭安城等. 分析化学新进展. 太原: 山西科学技术出版社, 1997.1243~1244.

6 张灿河, 李娟, 林驹等. 福建化工, 2004, 4:22~24.

7 林维宜. 实验设计方法. 大连: 大连海事大学出版社, 1995,12:194~196.

8 冯若, 李化茂. 声化学及其应用. 安徽: 安徽科学技术出版社, 1992.27.

9 陈钧, 杨克迪, 陈洁等. 全国第一届超临界流体学术及其应用研讨会论文集, 北京: 清华大学出版社, 1996,50~53.

10 胡爱军, 丘泰球, 梁汉华. 精细化工, 2001, 18(12):736~740.