

• 制剂与质量 •

0.2 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷膜微滤杞菊地黄丸水提液的污染机制研究

林 瑛,樊文玲,郭立玮\*

(南京中医药大学 植物药研究与开发中心,江苏 南京 210029)

**摘要:**目的 研究 0.2 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷膜微滤杞菊地黄丸水提液过程中的膜污染机制。方法 以杞菊地黄丸水提液为研究对象,根据 Darcy-Poiseuille 定律确定滤过阻力分布情况,对污染膜表面沉积层的组成物质进行了傅里叶转换红外光谱分析和粒径分析,同时对污染膜表面和截面进行高分辨扫描电镜观测。结果 膜滤过阻力主要集中在表面沉积层,膜本身的阻力及浓差极化层阻力起了次要作用,膜孔内部污染阻力所占比例最小。并且,这与通过 SEM 图像的分析所得到的结论大致相吻合。通过红外光谱对膜污染物进行定性分析可知膜污染物中分子主要具有肽键、羰基和羟基。污染膜表面沉积层的组成物质的粒径分布情况为:占有较大体积百分数的粒子的半径集中在 18.627 μm 左右,而占有较高数量的粒子的半径集中在 0.424 μm 左右。结论 研究微滤过程中的膜污染机制对于采用减缓膜通量减少的措施及寻找有效的膜再生方法有重要指导作用。

**关键词:**杞菊地黄丸;陶瓷膜;微滤;膜污染

**中图分类号:**R286.02 **文献标识码:**B **文章编号:**0253-2670(2006)03-0353-03

Fouling mechanism of 0.2 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic membrane in microfiltration of Qiju Dihuang Pill aqueous extract

LIN Ying, FAN Wen-ling, GUO Li-wei

(Plant Medicine Research and Development Center, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)

**Abstract: Objective** To discuss the fouling mechanism of 0.2 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic membrane in the microfiltration of Qiju Dihuang Pill aqueous extract. **Methods** Qiju Dihuang Pill aqueous extract was microfiltered in this experiment. The distributions of filtration resistance were studied according to the Darcy-Poiseuille principle. The substance of deposit on the membrane surface was analysed by Fourier transform infra-red spectrum and particle diameter analysis. The characteristic of the surface and cross section of the polluted membrane was observed by SEM. **Results** The filtration resistance was mainly concentrated on the surface of deposit resistance, the membrane itself and the concentration polarization resistance were less important, and the pore blocking resistance was the least important. Moreover, this result was proved by SEM analysis. The molecule of the fouling substance mainly contained peptid, carbonyl, and hydroxy bonds by IR. The particle size distribution of the deposit substance on the polluted membrane surface: The particle radius taking a larger percentage in volume concentrated in 18.267 μm around, while the particle radius taking a larger percentage in quantity concentrated in 0.424 μm around. **Conclusion** Study on the fouling mechanism of the membrane in the microfiltration provides a great significant guidance for exploring the effective measure of relieving the reduced membrane flux and the appropriate cleaning proccotrol.

**Key words:** Qiju Dihuang Pill; ceramic membrane; microfiltration; fouling of membrane

膜分离技术在中药精制方面的应用具有独到的优势<sup>[1]</sup>。但膜通量随着时间的延长而降低是限制膜分离技术广泛应用的主要原因之一,微滤膜滤过水样时的通量可能要比清水通量小 1~2 个数量级,膜

通量减少的现象是膜滤过阻力不断增加的结果<sup>[2]</sup>。中药水提液中化学成分非常复杂,其非有效成分(如淀粉、果胶、鞣质、蛋白质等)是造成膜通量下降及膜污染的主要因素。

收稿日期:2005-06-07

基金项目:国家自然科学基金项目(30171161;30572374);国家中医药管理局中医药科学技术研究专项(02-03ZP33)

作者简介:林 瑛(1979—),女,江苏南京人,南京中医药大学 2003 级硕士研究生,主要从事中药提取分离高新技术和中药新型制剂的研究、开发。E-mail: ly-colia@163.com

\* 通讯作者 郭立玮 Tel: (025) 86798188 E-mail: guoliwei815@yahoo.com.cn

本实验以杞菊地黄丸水提液为实验体系,采用膜分离技术,考察了 0.2 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无机陶瓷膜对杞菊地黄丸水提液微滤后滤过阻力分布情况,对污染膜表面沉积层的组成物质进行了理化分析,并对其表面和截面进行高分辨扫描电镜观测。研究微滤过程中的膜污染机制对于采用减缓膜通量减少的措施及寻找有效的膜再生方法有重要指导作用。

### 1 仪器与材料

微型陶瓷膜装置(南京工业大学膜科学与技术研究所研制,膜孔径:0.2 μm,膜材质:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,外形尺寸为外径 12 mm,内径 7 mm,长 22 mm);JSM—5900 型扫描电镜;NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱(美国 Nicolet 公司);AS20500A 型超声装置;MALVERN 2000 型粒度分析仪;Snimahzhulibror AEL—40SM 电子天平(十万分之一);UV—754 型紫外可见分光光度计(上海分析仪器厂);DHG—9053A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

枸杞、菊花、地黄等药材均购自南京市药材公司,符合《中国药典》2005 年版一部规定。

### 2 方法与结果

2.1 药材的提取:枸杞、菊花、地黄等药材 500 g 加 10 倍水煎煮,沸腾 1 h 后滤过得一煎滤液;药渣中加入 5 倍量水,沸腾 0.5 h 后滤过得二煎滤液,合并滤液并调整药液至 7 500 mL。

2.2 滤过阻力的测定:按照 Darcy-Poiseuille 定律滤过模型,将滤过阻力  $R_T$  分解为膜阻力  $R_m$ 、吸附阻力  $R_a$ 、堵孔阻力  $R_i$  和浓差极化阻力  $R_p$ 。测定方法和原理详见文献报道<sup>[3]</sup>。

MDa-Cin 等指出采用此型来比较各部分滤过阻力的相对大小时,往往过高估计浓差极化阻力而过低估计因溶质吸附引起的阻力。他对该模型进行了修正,采用如下的公式来比较各部分滤过阻力的相对大小, $D_e$ 、 $D_i$  和  $D_p$  可分别称之为修正后的膜阻力、吸附阻力、堵孔阻力和浓差极化阻力<sup>[4]</sup>。本实验按此方法计算滤过阻力。

根据上述原理,在操作压力  $\Delta P$  为 0.15 MPa,膜面流速为 3 m/s,温度  $T$  为 308~323 K 的条件下<sup>[5]</sup>,将孔径为 0.2 μm 的膜在实验装置上错流微滤,待通量稳定后,测其相应的膜通量,计算各分解阻力  $D_m$ 、 $D_e$ 、 $D_i$  和  $D_p$  在总阻力  $D_{\Sigma}$  中所占的百分比,分别为 19.8%、14.6%、9.9%、55.7%。

2.3 污染物的红外光谱测定:用毛刷刮去膜表面污染物,并用蒸馏水将其冲刷下来,再将此冲刷液干

燥,研磨成粉末压片后,用 NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱对其进行定性分析。污染物的红外光谱图见图 1。

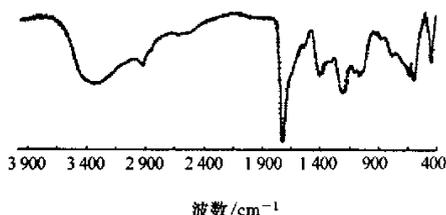


图 1 污染物的红外光谱图

Fig. 1 IR Spectrum of fouling substance

2.4 污染物的粒径分布测定:用毛刷刮去膜表面污染物,并用蒸馏水将其冲刷下来,再将此冲刷液以 MALVERN 2000 型粒度分析仪测定其平均粒径及分布,以体积百分数做正态分布及以个数百分数做正态分布,结果分别见图 2、图 3。

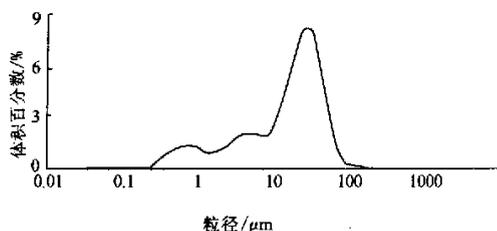


图 2 粒径体积百分数的正态分布图

Fig. 2 Gaussian distribution of particle size taking percentage in volume

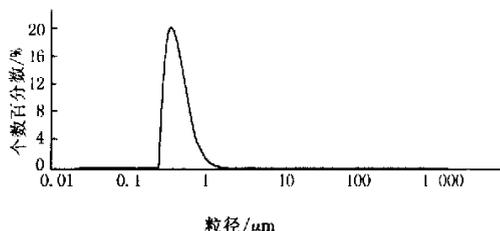


图 3 粒径个数百分数的正态分布图

Fig. 3 Gaussian distribution of particle size taking percentage in quantity

2.5 扫描电镜分析:用电锯割下约 1 cm<sup>2</sup> 的膜块,用 JSM—5900 型扫描电镜观察其表面和截面的形貌。未污染膜和污染膜的微观结构的 SEM 图像见图 4、图 5。

### 3 讨论

在 0.2 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷膜微滤杞菊地黄丸水提液过程中,膜阻力主要集中在表面沉积层,占了总阻力的 55.7%。膜本身的阻力及浓差极化层阻力起了次要作用,其中膜本身阻力占 19.8%,浓差极化所产生的阻力占 14.6%。膜孔内部污染阻力所占比例

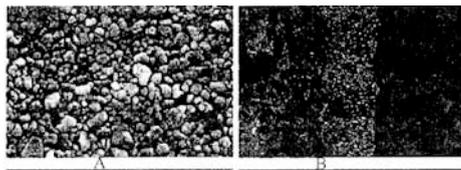


图 4 未污染陶瓷膜的表面(A)和截面(B)的 SEM 图  
Fig. 4 SEM pattern of surface (A) and cross section (B) of ceramic membrane unfouled

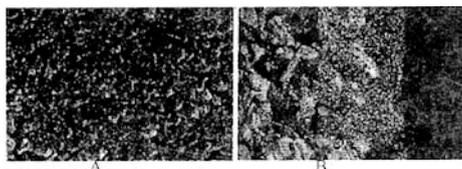


图 5 通过杞菊地黄丸水提液后污染的陶瓷膜的表面(A)和截面(B)的 SEM 图  
Fig. 5 SEM pattern of surface (A) and cross section (B) of ceramic membrane fouled by Qiju Dihuang Pill aqueous extract

最小,只占总阻力的 9.9%。

通过红外光谱对微滤杞菊地黄丸水提液的膜污染物进行定性分析可知膜污染物中分子主要具有肽键、羰基和羟基。如果采用一定方法测定水提液中物质组成,就可知某一类非有效成分是造成膜通量下降及膜污染的主要因素。

污染膜表面沉积层的组成物质的粒径分布情况为:占有较大体积百分数的粒子的半径集中在 18.627  $\mu\text{m}$  左右,而占有较高数量的粒子的半径集中在 0.424  $\mu\text{m}$  左右。此结果提示在进行微滤前可对药液进行预处理。如将药液经过高速离心,沉降药液中粒径在 18.627  $\mu\text{m}$  左右,以及粒径在 0.424  $\mu\text{m}$

左右的粒子。将会有效地减轻 0.2  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜的污染程度,提高膜的药液通量,提高生产效率,降低生产成本。亦可能使得药效成分的转移率得到一定程度地改善。但上述结论有待进一步验证。

SEM 图中,未受污染的无机陶瓷膜表面光滑,均匀,组成皮层和支撑层的颗粒清晰可见。污染膜的表面,可见膜皮面为有一层污染物,将皮层覆盖住。SEM 图中可以清楚地看见膜皮层表面堆杂着大量污染物,膜孔内未见明显的污染物堆积。由此可知,在这一杞菊地黄丸水提液微滤系统中膜污染主要是由于膜吸附截留污染物粒子从而在膜表面形成一层污染物造成的,即形成表面沉积层,并且,这一阻力是控制膜的微滤性能和污染情况的主要阻力之一。膜表面形成表面沉积层的同时污染物粒子也会进入膜孔,但膜孔中污染物质与表面污染物相比要少得多。这与本实验中计算出的阻力分布的结果大致相吻合。但仅根据 SEM 图像无法判断污染物的状态。

References:

- [1] Guo L W, Shang W B, Liu T S, et al. Effects of membrane separation purificatory technology on solid compositions and hypoglycemic action of Tangkeqing [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2000, 22 (7): 494.
- [2] Guell C, Davis R H. Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures [J]. *J Membr Sci*, 1996, 119: 269-284.
- [3] Qusman M, Benneer M. Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of starch grain suspension throw inorganic membranes [J]. *J Membr Sci*, 1995, 105: 1-21.
- [4] Dal-Cin M, Mclellan F. Membrane performance with a pulp mill effluent: relative contributions of fouling mechanisms [J]. *J Membr Sci*, 1996, 120: 272-285.
- [5] Dong Y, Yuan Y, Guo L W. Optimism of refined production of Qingluotongbi granule with inorganic pottery membrane [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 2004, 20 (2): 99.

## 大孔吸附树脂分离纯化荷叶中阿朴啡类生物碱

王 普, 罗旭彪, 陈 波\*, 姚守拙

(化学生物学及中药分析省部共建教育部重点实验室 湖南师范大学, 湖南 长沙 410081)

摘要:目的 优化大孔吸附树脂分离纯化荷叶中阿朴啡类生物碱的洗脱条件。方法 采用大孔吸附树脂柱色谱法,以不同体积分数甲醇水溶液进行洗脱,分离富集阿朴啡类生物碱,并配以 HPLC 进行同步监控。结果 基于不同体积分数甲醇水洗脱液对各种阿朴啡类生物碱洗脱能力不同,采用 70%、80%、95% 甲醇水溶液进行梯度洗脱,荷叶中 3 种主要的阿朴啡类生物碱得到了分离富集。70% 甲醇水溶液洗去目标物以外的杂质后,75.58% 的 N-降

收稿日期:2005-05-08

基金项目:国家“十五”重大专项“创新药物及中药现代化”、“食品安全关键技术”及湖南省杰出青年基金资助(03JJY1002,2001BA746C,2001BA804A21,2003AA2Z3515)。

\* 通讯作者 陈 波 Tel: (0731) 8865515 E-mail: dr-chenpo@vip.sina.com