

超滤膜富集干姜挥发油的工艺优化研究

沈洁^{1,2}, 韩志峰^{1,3}, 郭立玮^{1*}, 樊文玲¹

1. 南京中医药大学 中药复方分离工程重点实验室, 江苏 南京 210029

2. 南京市第二医院 药剂科, 江苏 南京 210002

3. 江苏济川药业集团有限公司, 江苏 泰州 225400

摘要: 目的 确定超滤膜富集干姜挥发油的最佳工艺。方法 以干姜含油水体模拟体系为研究对象, 采用正交设计, 将稳定膜通量和化学需氧量(COD)截留率的综合值作为评价指标, 优化干姜挥发油富集工艺。结果 截留相对分子质量 7×10^4 的平板超滤膜用于干姜挥发油水分离的最佳条件: 压力 0.15 MPa、温度 60 °C、转速 150 r/min; 各工艺参数的主次顺序: 压力、温度、转速。结论 超滤膜富集干姜挥发油的工艺, 在中药大生产中具有广阔的应用前景。

关键词: 干姜挥发油; 超滤膜; 油水分离; 膜通量; 化学需氧量

中图分类号: R284.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)08-1526-05

Enriching technology optimization of volatile oil from *Zingiberis Rhizoma* by ultrafiltration membrane

SHEN Jie^{1,2}, HAN Zhi-feng^{1,3}, GUO Li-wei¹, FAN Wen-ling¹

1. Key Laboratory of Separation Engineering of Chinese Traditional Medicine Compound, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China

2. Department of Pharmacy, Second Hospital of Nanjing, Nanjing 210002, China

3. Jiangsu Junchuan Pharmaceutical Group Co., Ltd., Taizhou 225400, China

Abstract: Objective To optimize the enriching technology of volatile oil from *Zingiberis Rhizoma* by ultrafiltration membrane.

Methods The oil-water system of *Zingiberis Rhizoma* was selected as subject, using orthogonal design, taking stable membrane flux and chemical oxygen demand (COD) retention rate as comprehensive evaluation indexes. **Results** The optimum conditions of YSM- 7×10^4 ultrafiltration membrane for oil-water separation of *Zingiberis Rhizoma* volatile oil were as following: the pressure of 0.15 MPa, temperature at 60 °C, and the rotation speed at 150 r/min. The sequence for process parameters was: pressure, temperature, and rotation speed. **Conclusion** Enriching technology for the volatile oil of *Zingiberis Rhizoma* by ultrafiltration membrane has a broad applying prospect in large-scale production.

Key words: *Zingiberis Rhizoma* volatile oil; ultrafiltration membrane; oil-water separation; membrane flux; chemical oxygen demand (COD)

中药挥发油水分离的传统方法是采用醋酸乙酯等萃取, 缺点是存在有机溶剂残留。膜分离技术具有分离时不受热、无二次污染、分离效率高、节能、操作方便等特点^[1-2], 被国际上认为是 21 世纪最有发展前途的一项重大高新技术^[3]。本课题组提出采用膜分离技术来富集中药挥发油, 相关研究成果^[4-7]表明该技术是实现中药油水分离可行而有效的方法。

本实验参照系统模拟的方法, 根据中药含油水体中挥发油的量建立模拟体系, 以干姜含油水体模拟体系为实验对象, 采用正交设计, 以影响膜分离工艺的参数: 压力、温度、转速为 3 因素, 分别设定 3 水平, 用超滤膜进行油水分离, 测定膜通量及分离前后原液、渗透液的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)值, 以稳定膜通量和 COD 截留率的综合值作为评价指标, 采用 SPSS、Origin

收稿日期: 2011-11-28

基金项目: 国家科技部“十一五”支撑课题(2006BAI09B07-03)

作者简介: 沈洁(1985—), 女, 江苏镇江人, 南京市第二医院药剂科。Tel: (025)83626163 E-mail: shenjie5821298@126.com

*通讯作者 郭立玮 Tel: (025)86798066 E-mail: guoliwei815@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2012-07-06 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120706.1708.001.html>

等计算机软件进行正交分析和数据处理, 确定影响因素的主次以及最佳膜工艺参数。

1 仪器与材料

300 mL 超滤杯(上海摩速有限公司); YSM 平板膜: 截留相对分子质量为 7×10^4 , 面积为 33.2 cm^2 (中国科学院上海应用物理研究所膜分离技术研究中心研制); HH—1 型恒温水浴锅(国华电器有限公司); 赛多利斯 BL—1500 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); 88—1 型大功率磁力搅拌器(常州国华电器有限公司); PTHW 型 250 mL 调温电热套(巩义市予华仪器有限责任公司)。

干姜 *Zingiberis Rhizoma* 购自河南聚仁中药饮片有限公司(批号 091101), 经南京中医药大学生药学教研室吴启南教授鉴定符合《中国药典》2010 年版一部的规定。

重铬酸钾(上海凌峰化学试剂有限公司); 1, 10-菲罗啉(上海三爱思试剂有限公司); 七水合硫酸亚铁(广东汕头市西陇化工厂); 六水合硫酸亚铁铵(北京益利精细化学品有限公司); 浓硫酸(上海中试化工有限公司); 醋酸乙酯(南京化学试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取与含油水体模拟体系的制备

由于直接使用干姜含油水体进行实验时, 不能准确得到含油水体中挥发油的量, 不能控制含油水体的质量浓度, 所以使用自配的干姜含油水体模拟溶液进行实验, 而前期的验证试验证明, 中药含油水体模拟体系的粒径分布、物化参数与工业上含油水体的性质十分相似^[8], 因而可以采用模拟体系。

依据《中国药典》2010 年版一部附录 XD 中所载的挥发油测定装置, 以水蒸气蒸馏法中的共水蒸馏法, 提取干姜挥发油, 装入具塞棕色瓶中备用。

量取上述干姜挥发油 2 mL 于 500 mL 烧杯中, 置于天平上加水至 250 g, 放入磁力搅拌转子, 用保鲜膜封紧烧杯口后置于恒温磁力搅拌器上搅拌, 温度为常温, 转速为 600 r/min, 时间为 2 h, 制成含油水体模拟体系。

2.2 膜分离及膜过程特征量的测算

将“2.1”项中的干姜含油水体(原液)倒入超滤杯中, 超滤杯通过蠕动泵外接特定温度条件下的恒温水进行循环, 按正交试验表的操作条件进行膜分离, 随时间记录膜通量, 每 1 min 记录 1 次, 直至膜通量稳定, 待分离结束时停止, 收集渗透液和

截留油。实验装置为自行研制^[5]。通量测定时单位记为 g/min , 结合膜有效面积 33.2 cm^2 , 换算为 $\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。初始膜通量为膜分离过程刚开始时的通量; 稳定膜通量为膜分离过程中膜通量基本不随时间而改变时的膜通量。

2.3 COD 值的测定及截留率的计算

将“2.1”项中的干姜含油水体(原液)和“2.2”项中得到的渗透液, 按照我国标准的 COD 测定方法——重铬酸钾氧化法^[9], 在强酸性溶液中, 用一定量的重铬酸钾氧化样品中还原性物质, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液回滴, 根据硫酸亚铁铵的用量算出样品中还原性物质耗氧量, 即 COD 值。

$$\text{COD 截留率} = (\text{原液 COD 值} - \text{渗透液 COD 值}) / \text{原液 COD 值}$$

2.4 膜工艺优化正交试验及结果

2.4.1 正交试验的因素与水平 由前期的实验结果可知, 除膜种类外, 中药含油水体的膜分离过程与操作压力、体系温度、搅拌转速等条件有着密切的关系^[4,8]。在预试验的基础上, 选择 YSM 超滤膜(截留相对分子质量 7×10^4), 以压力、温度、转速为 3 个因素, 每个因素拟定 3 个水平。由于该膜的最高操作压力为 0.20 MPa, 而过高的压力不仅对膜有损伤, 而且会加速膜污染致通量急剧衰减, 因此压力不宜过大, 因此选择最高水平为 0.15 MPa; 鉴于挥发油具有挥发性, 过高的温度会致油损失较大, 因此温度也不宜过高, 故选择最高水平为 60 °C; 对于转速, 结合实际应用的可行性, 选择 0、150、300 r/min 3 水平。本试验选用 $L_9(3^4)$ 正交设计表, 进行 9 次试验, 见表 1。

2.4.2 正交试验的结果 由于在实际操作过程中, 膜截留的挥发油不可避免会有少许损失, 不能完全收集, 且很难精确测定其体积, 因此采用截油率来评价膜的截留性能并不准确, 而 COD 值能相对反映含油水体中油的量, 故可用以评价膜的截油能力。同时, 工业生产中要求膜分离含油水体的最佳工艺应兼有较高的膜通量和较好的截油性能, 因此, 本试验以稳定膜通量和 COD 截留率的综合值为依据, 分别对干姜含油水体的正交试验结果进行直观分析和方差分析, 结果见表 1 和 2。

$$\text{综合值} = (\text{某次稳定膜通量} / 9 \text{ 次稳定膜通量的最大值} + \text{某次 COD 截留率} / 9 \text{ 次 COD 截留率的最大值}) / 2$$

由表 1 可知最佳工艺为 $A_3B_3C_2$, 即压力 0.15

表1 正交试验设计及结果

Table 1 Design and results of orthogonal test

试验号	A / MPa	B / °C	C / (r·min ⁻¹)	D (空白)	稳定膜通量 / (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)	COD 截留率 / %	综合值
1	0.05 (1)	20 (1)	0 (1)	(1)	66.87	72.55	0.545 520
2	0.05 (1)	40 (2)	150 (2)	(2)	153.61	76.00	0.676 056
3	0.05 (1)	60 (3)	300 (3)	(3)	189.76	76.77	0.726 181
4	0.10 (2)	20 (1)	150 (2)	(3)	184.34	74.98	0.708 017
5	0.10 (2)	40 (2)	300 (3)	(1)	236.75	78.55	0.796 380
6	0.10 (2)	60 (3)	0 (1)	(2)	254.82	76.51	0.806 003
7	0.15 (3)	20 (1)	300 (3)	(2)	274.70	75.49	0.824 390
8	0.15 (3)	40 (2)	0 (1)	(3)	345.18	77.28	0.924 001
9	0.15 (3)	60 (3)	150 (2)	(1)	399.40	75.74	0.982 124
K ₁	1.947 757	2.077 927	2.275 524	2.324 023			
K ₂	2.310 400	2.396 437	2.366 197	2.306 449			
K ₃	2.730 515	2.514 308	2.346 951	2.358 199			
R	0.260 919	0.145 460	0.030 224	0.017 250			

表2 方差分析

Table 2 Analysis of variance

方差来源	离差平方和	自由度	F 值	显著性
A	0.102 302	2	221.601 273	$P < 0.01$
B	0.033 974	2	73.593 962	$P < 0.05$
C	0.001 522	2	3.295 886	
D(误差)	0.000 462	2		

$$F_{0.05}(2, 2) = 19.00 \quad F_{0.01}(2, 2) = 99.00$$

MPa, 温度 60 °C, 转速 150 r/min, 恰为第 9 次正交试验。由表 2 可知, 3 个影响因素的主次顺序为 A>B>C, 即压力>温度>转速, 且压力和温度对膜分离结果分别有极显著影响 ($P < 0.01$) 和显著影响 ($P < 0.05$)。

2.4.3 正交试验的工艺验证 为考察最佳工艺条件的稳定性, 按该工艺条件 (截留相对分子质量 7×10^4 的 YSM 超滤膜、0.15 MPa、60 °C、150 r/min) 重复 3 次试验, 分别测定稳定膜通量和 COD 截留率, 结果稳定膜通量分别为 390.20、397.30、393.60 L/(h·m²), COD 截留率分别为 74.61%、73.47%、75.13%。3 次测定结果同正交试验结果一致, 说明该工艺可行。

2.5 不同正交条件下膜通量的比较

由图 1 可知, 初始和稳定膜通量均随正交试验号 1~9 而逐渐上升, 且变化趋势一致, 在条件 0.15 MPa、60 °C、150 r/min (9 号试验) 时达到最大, 符合最佳工艺的要求。由前面的分析可知, 转速对

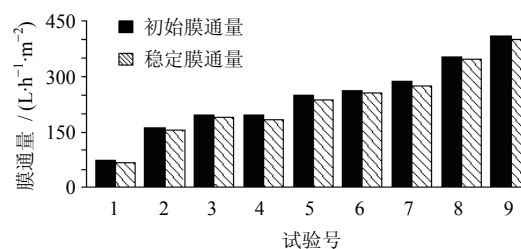


图1 干姜 9 次正交试验的膜通量

Fig. 1 Membrane flux of nine orthogonal tests of *Zingiberis Rhizoma*

膜过程的影响不显著, 因此暂且忽略其影响。从图 1 发现, 在温度相同时, 随着压力增大, 初始和稳定膜通量均增大, 说明加压有助于水透过膜孔导致通量增大, 但压力过大也会使部分油滴在膜表面沉积, 增大渗透阻力, 甚至使油滴被挤压变形而嵌入膜孔, 产生较为严重的堵孔污染, 导致膜通量很快衰减。

在压力相同时, 随着温度上升, 初始和稳定膜通量也增大, 这可能因为升温导致含油水体的物化参数发生变化, 由表 3 可知随着温度上升电导率增大、pH 值变化不明显、浊度和黏度均减小。随着体系温度升高, 黏度降低, 会增大溶质扩散系数和降低渗透阻力, 从而提高膜通量, 有利于膜过程^[10]; 同时浊度降低说明升温使油滴在水中的溶解度增大, 沉积于膜面的溶质易于返回流体主体, 使膜表面的滞流层变薄, 流动状况改善, 减轻了膜面的浓差极化现象, 故稳定膜通量仍较大。

表 3 干姜含油水体的物化参数
Table 3 Physicochemical parameters of oil-water of *Zingiberis Rhizoma*

温度 / ℃	电导率 / ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH 值	浊度 / NTU	黏度 / ($\times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)
20	14.42	4.785	18.8	1.16
40	22.60	4.508	12.1	0.96
60	29.20	4.534	10.2	0.79

2.6 不同正交条件下 COD 截留率的比较

COD 是在强酸并加热条件下,采用一定的强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量^[11]。对于污水,其中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等,我国规定用重铬酸钾法测定 COD,重铬酸钾氧化还原性物质所消耗的氧化剂的量,也作为有机物相对质量分数的指标之一,所测得的 COD 反映了水受还原性物质污染的程度^[12]。由于重铬酸钾的氧化性很强,可氧化大部分有机物,加入硫酸银作催化剂时直链脂肪族化合物可完全被氧化,而动植物油中大部分为直链脂肪族化合物,因此废水中动植物油的质量分数理论上与其 COD_{Cr} 值应成一定的正相关^[11]。据此,由于中药挥发油的基本组成为脂肪族、芳香族和萜类化合物等,所以可采用 COD 来评价膜对含油水体中挥发油的截留效果。由图 2 可知,COD 截留率随压力上升,开始略有增大、随后有所减小;随温度升高也变化不规律;但从总体上看,COD 截留率波动不大,最佳工艺时已较高,此时由于压力、温度均较高,油滴的运动速率加快,在膜表面易碰撞聚集,从而被膜截留,导致渗透液中的油质量分数较低,因此截油率较高,相应地,COD 截留率也较高。

2.7 膜工艺参数与正交试验结果的相关系数分析

对上述膜工艺参数以及采集的稳定膜通量、COD 截留率,利用 SPSS 统计软件进行数据处理,分析膜工艺参数与正交试验结果之间的相关性,结果见

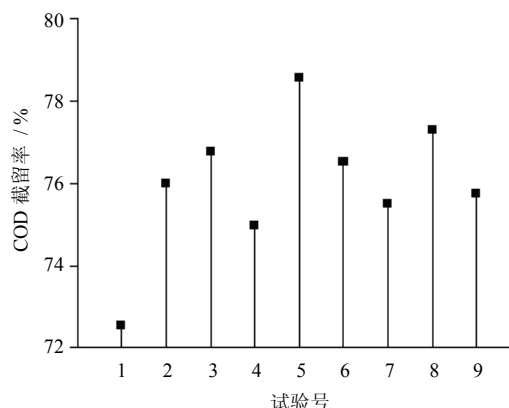


图 2 干姜 9 次正交试验的 COD 截留率

Fig. 2 COD retention rates of nine orthogonal tests of *Zingiberis Rhizoma*

表 4。膜过程中的操作压力分别与稳定膜通量、以及稳定膜通量和 COD 截留率的综合值存在极显著的正相关性,相关系数分别为 0.876 (双侧 $P=0.002<0.01$) 和 0.859 (双侧 $P=0.003<0.01$),均接近 0.9,因此线性关系均较好;而体系温度、搅拌转速与正交试验结果均无显著的相关性,但前者的相关系数大于后者,因此温度比转速对试验结果的影响要大。这一结果与“2.4.2”项中的方差分析结果一致,说明正交试验 3 因素中,操作压力对膜通量和膜截留性能的影响较大,并呈正比关系,体系温度次之,搅拌转速最小。

2.8 膜工艺参数与正交试验结果的线性回归分析

为进一步探索膜工艺参数与正交试验结果的定性和定量关系,将有关数据输入 SPSS 18.0,以稳定膜通量和 COD 截留率的综合值 (Y) 为目标变量,以压力 (X_1)、温度 (X_2)、转速 (X_3) 为自变量,进行线性回归,结果见表 5。

由表 5 数据建立线性回归模型,复相关系数 $R=0.987$,决定系数 $R^2=0.974$;回归模型的假设检验: $F=63.192$, $P=0.000$,有统计学意义,故回归方程/模型成立;方程为 $Y=0.358+2.609 X_1+0.004$

表 4 膜工艺参数与正交试验结果的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between membrane process parameters and orthogonal test results

参 数	稳定膜通量 / ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)		COD 截留率 / %		综合值	
	Pearson 相关性	显著性 (双侧)	Pearson 相关性	显著性 (双侧)	Pearson 相关性	显著性 (双侧)
压力 / MPa	0.876**	0.002	0.276	0.472	0.859**	0.003
温度 / °C	0.457	0.216	0.519	0.152	0.479	0.192
转速 / ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.049	0.900	0.387	0.304	0.078	0.841

**在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关

**significantly correlated at 0.01 level (bilateral)

表5 回归系数
Table 5 Regression coefficients

模型	非标准化系数		标准系数	<i>t</i>	<i>P</i> 值	B 的 95.0%置信区间
	B	标准误差				
常量	0.358	0.034	—	10.588	0.000	0.271~0.445
压力 / MPa	2.609	0.218	0.859	11.988	0.000	2.050~3.169
温度 / °C	0.004	0.001	0.479	6.683	0.001	0.002~0.005
转速 / (r·min ⁻¹)	7.936×10 ⁻⁵	0.000	0.078	1.094	0.324	0.000~0.000

因变量为 Y

Y dependent variable

$X_2 + 7.963 \times 10^{-5} X_3$ 。从表5可以看出,经*t*检验,自变量压力、温度与因变量的偏回归系数的*P*值分别为0.000和0.001,均小于0.01,故均有统计学意义;且由方程可知压力的偏相关系数较大,故对*Y*造成的影响也就较大,而温度次之,转速最小。

2.9 与干姜挥发油常规富集方法的比较

为了突出膜富集挥发油方法的优越性,本实验还进行了干姜挥发油的常规富集(醋酸乙酯萃取法),与膜法进行对比。

将干姜含油水体置于分液漏斗中,按1:1的比例加入醋酸乙酯进行萃取,充分震荡,收集醋酸乙酯层,水层继续加醋酸乙酯进行萃取,直至水层澄清为止,合并醋酸乙酯层,置于旋转蒸发器中进行减压蒸馏,回收醋酸乙酯,收集干姜挥发油。结果挥发油体积:膜分离法1.1 mL,醋酸乙酯萃取法1.5 mL;含油水体中挥发油富集率:膜分离法55%,醋酸乙酯萃取法75%。可知,虽然醋酸乙酯萃取法富集挥发油的收率比膜分离法稍高,但鉴于该法原始粗放,且存在有机溶剂残留等缺点,因此很难符合环保和无毒的要求,而膜分离法能最大程度地保留中药物质的完整性,且整个油水分离过程不涉及有机溶剂,因而具有传统萃取法无法比拟的优势,是富集干姜挥发油的理想方法。

3 讨论

本实验对超滤膜富集干姜挥发油的工艺优化进行了研究,确定了超滤膜富集干姜挥发油各影响因素的主次,以及最佳膜工艺参数。与常规挥发油富集方法相比,膜法是可行而有效的方法,这不仅扩大了膜分离技术的应用范围,而且为中药油水分离提供了一个新思路,具有一定的现实意义。

同时,由于实验条件的限制,本实验中所使用的分离膜可能还存在着一些质量问题,这也是导致

挥发油收率低的一个原因;并且膜分离技术目前还处于研究发展阶段,因此可以通过对膜条件的优化,找到进一步提高挥发油收率的方法,使膜分离技术的优势更加凸显。

参考文献

- [1] 郭立玮,付廷明,李玲娟.面向中药复杂体系的陶瓷膜污染机理研究思路与方法[J].膜科学与技术,2009,29(1):1-7.
- [2] 王永香,刘涛,王振中,等.活血通络注射液超滤工艺的膜污染及清洗研究[J].中草药,2011,42(5):913-915.
- [3] 郭立玮.关于“中药制备高新技术”的思考与实践[J].南京中医药大学学报:自然科学版,2002,18(3):129-132.
- [4] 樊文玲,陆晓峰.膜法处理中药领域中含油水体的应用基础研究[D].上海:中国科学院研究生院上海应用物理研究所,2009.
- [5] 李博,曹桂萍,郭立玮,等.用于中药含油水体分离的超滤膜化学清洗研究[J].南京中医药大学学报,2008,24(3):165-167.
- [6] 郭立玮,李博,付廷明,等.一种用于油水分离的离心膜分离耦合装置[P].中国专利:CN200920043447.1,2010-05-05.
- [7] 郭立玮,李博,樊文玲,等.膜分离杯[P].中国专利:CN200920230799.8,2010-05-19.
- [8] 李博.中药挥发油油水分离膜分离工艺优化研究[D].南京:南京中医药大学,2009.
- [9] GB 11914—89,水质-化学需氧量的测定-重铬酸盐法[S].1991.
- [10] 曹桂萍,李博,郭立玮,等.不同温度下超滤对中药含油水体物理化学参数影响的初步研究[J].化工时刊,2008,22(9):14-17.
- [11] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法编委会》.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [12] 王小春,金慕珍.含油废水COD_{Cr}分析的探讨[J].干旱环境监测,2002,16(2):128.