

XDLVO 理论解析中药共性高分子的超滤膜污染行为

陆登荣^{1,2}, 刘红波^{1,2*}, 钱大玮^{3*}, 唐志书^{1,2,4}, 朱华旭⁵, 宋忠兴^{1,2}

1. 陕西中医药大学/陕西中药资源产业化省部共建协同创新中心, 陕西 咸阳 712083

2. 秦药特色资源研究与开发国家重点实验室(培育)/陕西省创新药物研究中心, 陕西 咸阳 712083

3. 南京中医药大学/江苏省方剂高技术重点实验室/江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023

4. 中国中医科学院, 北京 100700

5. 南京中医药大学/江苏省植物药深加工工程研究中心/江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023

摘要: **目的** 基于扩展的德亚盖因-兰多-弗韦-奥弗比克(extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, XDLVO)理论解析蛋白质、鞣质、果胶、淀粉4种中药共性高分子与超滤膜及各高分子之间的界面相互作用, 预测其超滤膜污染行为。**方法** 以蛋白质、果胶、鞣质、淀粉4种中药共性高分子作为模拟污染物进行超滤膜过滤实验。采用XDLVO理论定量分析中药共性高分子与超滤膜之间的界面相互作用, 评价极性作用力(AB)、范德华力(LW)、双电层作用力(EL)对超滤膜污染的相对贡献, 预测中药共性高分子的超滤膜污染行为, 并将XDLVO理论预测结果与膜过滤通量进行比较分析。**结果** 4种中药共性高分子与超滤膜之间的总界面作用能大小顺序依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋白质, 且皆为负值, 表明4种中药共性高分子与超滤膜之间表现为相互吸引。其中, 极性作用力最大, 在总界面作用能中占主导地位; 双电层作用力最小, 其对总界面作用能的影响可以忽略。除果胶-果胶之间相互吸引外, 蛋白质-蛋白质、鞣质-鞣质、淀粉-淀粉之间均表现为相互排斥。各高分子溶液的超滤膜通量衰减严重程度依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋白质, 其与XDLVO理论预测的各高分子膜污染行为相一致。**结论** XDLVO理论可以有效地预测中药共性高分子的超滤膜污染行为, 为从微观角度分析中药膜污染现象提供了参考借鉴。

关键词: XDLVO理论; 中药共性高分子; 超滤; 界面相互作用; 膜污染; 蛋白质; 鞣质; 果胶; 淀粉; 极性作用力; 范德华力; 双电层作用力

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)09-2642-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.09.006

Analysis of ultrafiltration membrane fouling behavior of common polymers in traditional Chinese medicine using XDLVO theory

LU Deng-rong^{1,2}, LIU Hong-bo^{1,2}, QIAN Da-wei³, TANG Zhi-shu^{1,2,4}, ZHU Hua-xu⁵, SONG Zhong-xing^{1,2}

1. Shaanxi University of Chinese Medicine/Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine Resources Industrialization by Shaanxi & Education Ministry, Xianyang 712083, China

2. State Key Laboratory of Research & Development of Characteristic Qin Medicine Resources (Cultivation)/Shaanxi Innovative Drug Research Center, Xianyang 712083, China

3. Nanjing University of Chinese Medicine/Jiangsu Provincial Key Laboratory of Prescription High-tech Research/Jiangsu Province Collaborative Innovation Center for the Industrialization Process of Traditional Chinese Medicine Resources, Nanjing 210023, China

4. China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

5. Nanjing University of Chinese Medicine/Jiangsu Provincial Engineering Research Center for Deep Processing of Plant Medicines/Jiangsu Province Collaborative Innovation Center for the Industrialization Process of Traditional Chinese Medicine Resources, Nanjing 210023, China

收稿日期: 2021-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(81803744); 国家自然科学基金项目(81773919); 国家自然科学基金项目(81873015); 陕西省教育厅重点实验室项目(19JS018)

作者简介: 陆登荣(1993—), 女, 陕西延安, 硕士研究生, 主要从事中药制剂新技术研究。E-mail: 1445250026@qq.com

*通信作者: 刘红波, 讲师, 主要从事中药制剂新技术研究。E-mail: 15319084280@126.com

钱大玮, 研究员, 硕士生导师, 主要从事中药质量控制研究。E-mail: qiandwnj@126.com

Abstract: Objective The extended Derjaguin-Laudau-Verwey-Overbeek (XDLVO) theory was used to evaluate the interfacial interactions between four common polymers of traditional Chinese medicines (including protein, tannin, pectin, and starch) and ultrafiltration membranes to predict the ultrafiltration membrane fouling behaviors. The predicted results were verified by the membrane filtration experiment. **Methods** Four common polymers of traditional Chinese medicine such as protein, pectin, tannin and starch were used as simulated pollutants for the ultrafiltration experiment. XDLVO theory was used to quantitatively analyze the interface interaction between common polymers and ultrafiltration membranes, evaluate the relative contributions of polar force (AB), van der Waals force (LW) and electric double layer force (EL) to ultrafiltration membrane fouling, and predict the fouling behavior of common polymers. The predicted results of the XDLVO theory were compared with membrane filtration flux. **Results** The order of total interfacial interaction energy between the four common polymers and ultrafiltration membrane was pectin > starch > tannin > protein, and all of them were negative, indicating that the four common polymers and ultrafiltration membrane attract each other. The polar force was the most powerful and played a significant role in the total interface energy. The electric double layer force was the smallest, so its impact on total interface energy can be ignored. In addition to the attraction between pectin and pectin, protein-protein, tannin-tannin and starch-starch were mutually exclusive. The severity of ultrafiltration membrane flux attenuation of each polymer solution was pectin > starch > tannin > protein, which was consistent with the pollution behavior of each polymer membrane predicted by XDLVO theory. **Conclusion** The XDLVO theory can accurately predict the ultrafiltration membrane fouling behavior of common polymers in traditional Chinese medicine, providing a reference for micro-analysis of the membrane fouling phenomena in traditional Chinese medicine.

Key words: XDLVO theory; common polymer of traditional Chinese medicine; ultrafiltration; interface interaction; membrane fouling; protein; tannin; pectin; starch; polarity force; van der waals force; electric double layer force

膜技术是一种新型高效的分离技术，在中药制药的分离、纯化、浓缩等方面得到了一定的研究与应用^[1-5]。然而，目前仍然存在一些问题严重制约着膜技术在中药制药领域的应用与发展，其中严重膜污染问题就是制约中药膜技术应用的共性关键问题之一^[6-7]。膜污染会导致跨膜压力增大、膜寿命缩短、运行效率低等问题，大大提高了膜工艺运行成本，严重影响了膜技术的实际应用^[8]。中药提取物中除含有生物碱、黄酮、皂苷等药效小分子物质外，还含有一些大分子杂质成分，如蛋白质、果胶、鞣质、淀粉等，它们的相对分子质量较大，可称之为中药的“共性高分子”^[9]。这些共性高分子既是中药分离去除的对象，又是中药提取物产生膜污染的主要物质基础。

“界面”是指两相密切接触的约几个分子厚度的过渡区，处于界面过渡区的分子间会发生微界面作用，产生微界面作用力（包括范德华力、双电层作用力、极性作用力等），具有界面自由能。研究表明^[10-13]，污染物与膜材料间的微界面作用在很大程度上决定着膜污染的发生及其发展趋势，深刻影响着膜污染行为。因此，针对污染物与膜材料间的微界面作用研究，对深层次揭示膜污染机制，优化膜分离过程具有重要意义。由 van Oss^[14]提出的扩展的德亚盖因-兰多-弗韦-奥弗比克（extended Derjaguin-Laudau-Verwey-Overbeek, XDLVO）理论

可用于定量描述两平面固体表面之间的界面自由能，该理论界定总界面自由能由极性自由能、范德华自由能和静电双电层自由能组成。XDLVO 理论可有效定量分析物质间的界面作用，已在解析胶体颗粒、微生物、天然有机污染物等的膜污染行为方面得到了验证与应用^[11-13,15]。

目前，基于 XDLVO 理论针对中药共性高分子污染物与膜之间的微界面作用研究报道较少，对中药膜污染的深入认识与理解尚显不足。将 XDLVO 理论引用到中药膜污染领域，可从微观角度定量分析中药膜污染特性，为揭示中药膜污染机制和调控中药膜污染行为提供理论基础和研究依据。基于此，本实验应用 XDLVO 理论解析蛋白质、果胶、鞣质、淀粉 4 种中药共性高分子的超滤膜污染行为，从微观角度分析中药共性高分子污染物与超滤膜之间的微界面作用，并通过膜过滤实验对分析预测结果进行验证，以解析中药共性高分子的超滤膜污染行为，为进一步认识与理解中药膜污染行为提供理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

8400 型超滤膜杯，美国密理博公司；DSA100 型光学接触角测量仪，德国 KRUSS 公司；SurPASS 型 Zeta 电位测定仪，奥地利 Anton Paar 公司；CPA225D 型电子天平，德国赛多利斯科学仪器有限公司。

1.2 材料

聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜 (平均截留相对分子质量 50 000) 购自中科瑞阳膜技术 (北京) 有限公司; 牛血清白蛋白 (BSA, 批号 J12GS15165) 购自上海源叶生物科技有限公司; 果胶 (批号 C10348706)、鞣质 (批号 C10322594) 均购自上海麦克林生化科技有限公司; 可溶性淀粉 (批号 20130116) 购自天津天力化学试剂有限公司。

2 方法

2.1 膜过滤实验

分别将蛋白质、果胶、鞣质、淀粉 4 种高分子物质用纯化水配制成质量浓度均为 1 g/L 的溶液, 放置于 4 °C 冰箱中, 备用。

过滤前, 先对 PVDF 超滤膜进行预处理, 具体操作为将 PVDF 超滤膜置于纯化水中浸泡 12 h 后, 用 95%乙醇浸泡 1 h, 取出, 纯化水冲洗数次, 放置于纯化水中, 备用。将预处理后的 PVDF 超滤膜用纯化水在 300 kPa 压力下预过滤 15 min, 使通量达到稳定。然后用纯化水在压力 200 kPa、转速 180 r/min 条件下过滤 1 h, 记录纯水膜通量, 记作 J_0 。再将蛋白质、果胶、鞣质、淀粉 4 种高分子溶液在相同操作条件下进行膜过滤实验, 其膜通量记作 J 。采用相对通量 J/J_0 表示膜通量的衰减情况。过滤结束后, 将超滤膜自然晾干, 备用。

2.2 接触角和 Zeta 电位测定

采用光学接触角测量仪检测 PVDF 超滤膜及各高分子污染物与纯化水、甘油、二碘甲烷的接触角。每样品平行测定 7 次, 取平均值。采用 Zeta 电位测定仪测定 PVDF 超滤膜及各高分子污染物的 Zeta 电位, 测试液为 1 mol/L KCl 溶液。

2.3 XDLVO 理论

根据 XDLVO 理论, 膜与污染物以及污染物与污染物之间的总界面相互作用能 (G^{TOT}), 包括极性作用力 (AB)、范德华力 (LW)、双电层作用力 (EL) [12-13,16-18]。

$$G_{mif}^{TOT} = G_{mif}^{AB} + G_{mif}^{LW} + G_{mif}^{EL} \quad (1)$$

式中下标 m 、 l 、 f 分别代表膜、液体、污染物。当 $G_{mif}^{TOT} > 0$, 表示膜与污染物之间是相互排斥, 即污染物不易附着于膜表面。当 $G_{mif}^{TOT} < 0$, 表示膜与污染物之间是相互吸引的, 即污染物更易于吸附于膜表面, 造成膜污染。公式 (1) 中 G_{mif}^{AB} 、 G_{mif}^{LW} 、 G_{mif}^{EL} 计算公式如下。

$$\Delta G_{mif}^{AB} = 2\gamma_l^{+1/2}(\gamma_m^{-1/2} + \gamma_f^{-1/2} - \gamma_l^{-1/2}) + 2\gamma_l^{-1/2}(\gamma_m^{+1/2} + \gamma_f^{+1/2} -$$

$$\gamma_l^{+1/2}) - 2[(\gamma_m^+ \gamma_f^-)^{1/2} + (\gamma_m^- \gamma_f^+)^{1/2}] \quad (2)$$

$$\Delta G_{mif}^{LW} = 2(\gamma_l^{LW1/2} - \gamma_m^{LW1/2})(\gamma_l^{LW1/2} - \gamma_l^{LW1/2}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{mif}^{EL} = \varepsilon_0 \varepsilon_r k (\zeta_m^2 + \zeta_f^2) [1 - \coth(kd_0) + 2\zeta_m \zeta_f \operatorname{csch}(kd_0) / (\zeta_m^2 \zeta_f^2)] / 2 \quad (4)$$

式中 γ^{LW} 、 γ^+ 、 γ^- 分别代表范德华力、电子供体、电子受体表面张力分项, ε_0 (8.85×10^{-12} F/m)、 ε_r (80 F/m) 分别表示真空介电常数和溶液相对介电常数, k (0.104 nm^{-1}) 为德拜常数的倒数, d_0 (0.158 nm) 是两平面之间的最小距离, ζ_m 、 ζ_f 分别表示膜和模型污染物的 ζ 电位。 γ_l^+ 、 γ_l^- 、 γ_l^{LW} 是已知的, γ_m^+ 、 γ_m^- 、 γ_m^{LW} 、 γ_f^+ 、 γ_f^- 、 γ_f^{LW} 等表面张力分量由已知的 3 个量通过以下公式结合杨氏方程计算[11,19]。

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (5)$$

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^- \gamma^+)^{1/2} \quad (6)$$

$$\gamma(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_l^- \gamma_s^+)^{1/2} + 2(\gamma_s^- \gamma_l^+)^{1/2} \quad (7)$$

式中 θ 为所测溶液在待测表面的接触角, 下标 l 为接触角待测液体, 下标 s 为待测固体物 (膜或污染物滤饼层)。计算黏聚阶段污染物与污染物层之间的界面作用能时, 将上述公式中的超滤膜各项参数换成污染物的参数即可。

为了更精准的描述膜与污染物间的界面作用能与界面距离的关系, 把污染物看作为球形分子, 把膜看作为一个无限平面。膜与污染物间的界面作用能与界面距离呈现一定的函数关系, 运用 Derjaguin 积分近似法可将二者之间的界面作用能与距离之间的函数关系表示如下[20-21]。

$$U_{mif}^{LW}(h) = 2\pi d_0^2 \Delta G_{mif}^{LW}(a/h) \quad (8)$$

$$U_{mif}^{AB}(h) = 2\pi a \lambda \Delta G_{mif}^{AB} \exp[(d_0 - h)/\lambda] \quad (9)$$

$$U_{mif}^{EL}(h) = \pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \{ 2\zeta_m \zeta_f \ln[(1 + e^{-kh})/(1 - e^{-kh})] + (\zeta_m^2 + \zeta_f^2) \ln(1 - e^{-2kh}) \} \quad (10)$$

式中, a 表示污染物颗粒的水力学半径, λ (0.6 nm) 是极性相互作用在水中的衰减特征长度。

运用 Derjaguin 近似法可以计算出污染物与污染物之间的界面相互作用, 公式如下[18]。

$$U_{ff}^{LW}(h) = 2\pi d_0^2 \Delta G_{d_0}^{LW}(a/2h) \quad (11)$$

$$U_{ff}^{AB}(h) = \pi a \lambda \Delta G_{d_0}^{AB} \exp[(d_0 - h)/\lambda] \quad (12)$$

$$U_{ff}^{EL}(h) = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a \zeta_f^2 \ln(1 + e^{-kh}) / 2 \quad (13)$$

3 结果与分析

3.1 膜与高分子的理化性质

表 1 为超滤膜和高分子的接触角与 ζ 电位检测结果。从结果中可得知, PVDF 超滤膜的水接触角大于 80° , 具有较强的疏水性。4 种高分子的水接触角均小于超滤膜的水接触角, 其表面水润湿性强弱

表 1 超滤膜和高分子的接触角与 ζ 电位

Table 1 Contact angles and ζ potentials of ultrafiltration membrane and macromolecules

物质	$\theta_w/(\circ)$	$\theta_g/(\circ)$	$\theta_d/(\circ)$	ζ 电位/mV
超滤膜	82.09±3.07	72.39±3.59	39.40±1.74	-50.41±4.26
蛋白质	50.40±1.61	37.08±3.02	43.84±2.22	-47.91±2.68
鞣质	39.53±2.90	63.46±2.16	43.66±3.04	-54.73±1.89
果胶	71.69±4.18	63.05±1.61	40.36±2.11	-48.93±2.05
淀粉	49.77±4.52	69.27±0.62	46.90±2.27	-40.55±1.15

θ_w 、 θ_g 、 θ_d 分别表示纯化水、甘油、二碘甲烷的接触角

θ_w , θ_g , θ_d represent the contact angles of purified water, glycerin and diiodomethane, respectively

依次为鞣质>淀粉>蛋白质>果胶。超滤膜和 4 种高分子的 ζ 电位均为负值, 据相关文献记载物质分子结构中含有羟基、羧基、羰基等官能团时会使物质表现出负 ζ 电位性质^[22-23]。鞣质为多酚类物质, 含有大量酚羟基与羰基, 表现出较强的负 ζ 电位性质; 果胶、淀粉为多糖类化合物, 含有大量羟基; 其中果胶又含有羧基官能团, 因而亦具有较强的负 ζ 电位。

超滤膜和高分子的表面张力参数结果见表 2。 γ^{LW} 表示物质表面的非极性特征; γ^+ 、 γ^- 是电子供体和电子受体表面张力分项, 表示物质表面的极性特征。超滤膜及各高分子的 γ^{LW} 差异较小, 但 γ^- 和 γ^+ 差异较大, 且 γ^- 均远大于 γ^+ ; 表明蛋白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种高分子之间的极性差异较大, 且各高分子的电子供体性质均远强于电子受体性质。

从表 2 结果中亦可看到, 在极性作用力 γ^{AB} 性质方面, 蛋白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种高分子的极性作用力均大于超滤膜的极性作用力。这是因为蛋白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种高分子中含有的羟基、羧基、羰基、氨基等极性基团, 使其比疏水性超滤膜具有更强的极性。这亦与表 1 中的水接触角

表 2 超滤膜和高分子的表面张力

Table 2 Surface tension of ultrafiltration membrane and macromolecules

物质	表面张力/(mJ·m ⁻²)				
	γ^+	γ^-	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^{TOT}
PVDF 膜	0.001 3	5.366 5	39.908 4	0.166 5	40.074 9
蛋白质	2.969 7	19.435 6	37.625 5	15.194 7	52.820 2
鞣质	0.393 5	59.541 4	37.722 6	9.680 7	28.041 9
果胶	0.285 7	10.621 2	39.427 6	3.019 7	42.447 3
淀粉	0.543 6	49.767 4	35.985 6	10.402 7	25.582 9

检测结果相吻合。

3.2 界面作用能分析

3.2.1 高分子-超滤膜的界面作用能 高分子-超滤膜的界面黏附作用能理论计算结果见表 3。当界面作用能为正值时, 表示相接触的两界面处于热力学稳定状态, 表现为相互排斥, 其数值绝对值越大, 则相互排斥力越大; 当界面作用能为负值时, 表示相接触的两界面处于热力学不稳定状态, 表现为相互吸引, 其数值绝对值越大, 则相互吸引力越大。从表 3 中可看到, 在 4 种高分子-超滤膜的黏附阶段, 蛋白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种高分子与超滤膜的总界面黏附作用能均为负值, 表明 4 种高分子均能与超滤膜产生相互吸引作用, 其相互吸引力大小顺序依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋白质, 进而可推断出各高分子对超滤膜的污染性严重程度顺序依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋白质。

表 3 高分子-超滤膜的界面黏附作用能

Table 3 Adhesion energy between macromolecules and ultrafiltration membrane

物质	界面作用能/(mJ·m ⁻²)			
	ΔG_{mif}^{LW}	ΔG_{mif}^{AB}	ΔG_{mif}^{EL}	ΔG_{mif}^{TOT}
蛋白质	-4.829 1	-8.011 3	-0.014 0	-12.854 4
鞣质	-4.855 2	-8.997 9	-0.041 8	-13.894 9
果胶	-5.307 7	-38.791 0	-0.004 9	-44.103 6
淀粉	-4.383 5	-17.349 1	-0.217 9	-21.950 6

同时, 在各高分子总界面作用能中, 各作用力大小顺序均依次为极性作用力 ΔG^{AB} > 范德华力 ΔG^{LW} > 双电层作用力 ΔG^{EL} 。其中, 极性作用力 ΔG^{AB} 和范德华力 ΔG^{LW} 对总界面黏附作用能的贡献较大, 而双电层作用力 ΔG^{EL} 的贡献极少(可以忽略)。这亦说明在膜过滤初期阶段, 极性作用力在各高分子超滤膜污染行为中均发挥着主要作用。

图 1 为高分子-超滤膜界面作用能随界面距离的变化情况。从图 1 中可看到, 蛋白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种高分子与超滤膜间的总界面作用能均随界面距离的减小而增大; 其中, 极性作用能较大且其变化趋势与总界面黏附作用能变化趋势大致相同, 说明在 4 种高分子接近膜表面的过程中, 极性作用力发挥着主要作用。当污染物接近于膜表面时, 污染物与膜表面之间存在着能量势垒, 即污染物黏附于膜表面需要克服污染物与膜间的排斥能, 能量势垒越大, 则污染物在膜表面的黏附就越困难^[21]。从图 1 得知, 各高分子与膜表面的能力势垒强弱顺序

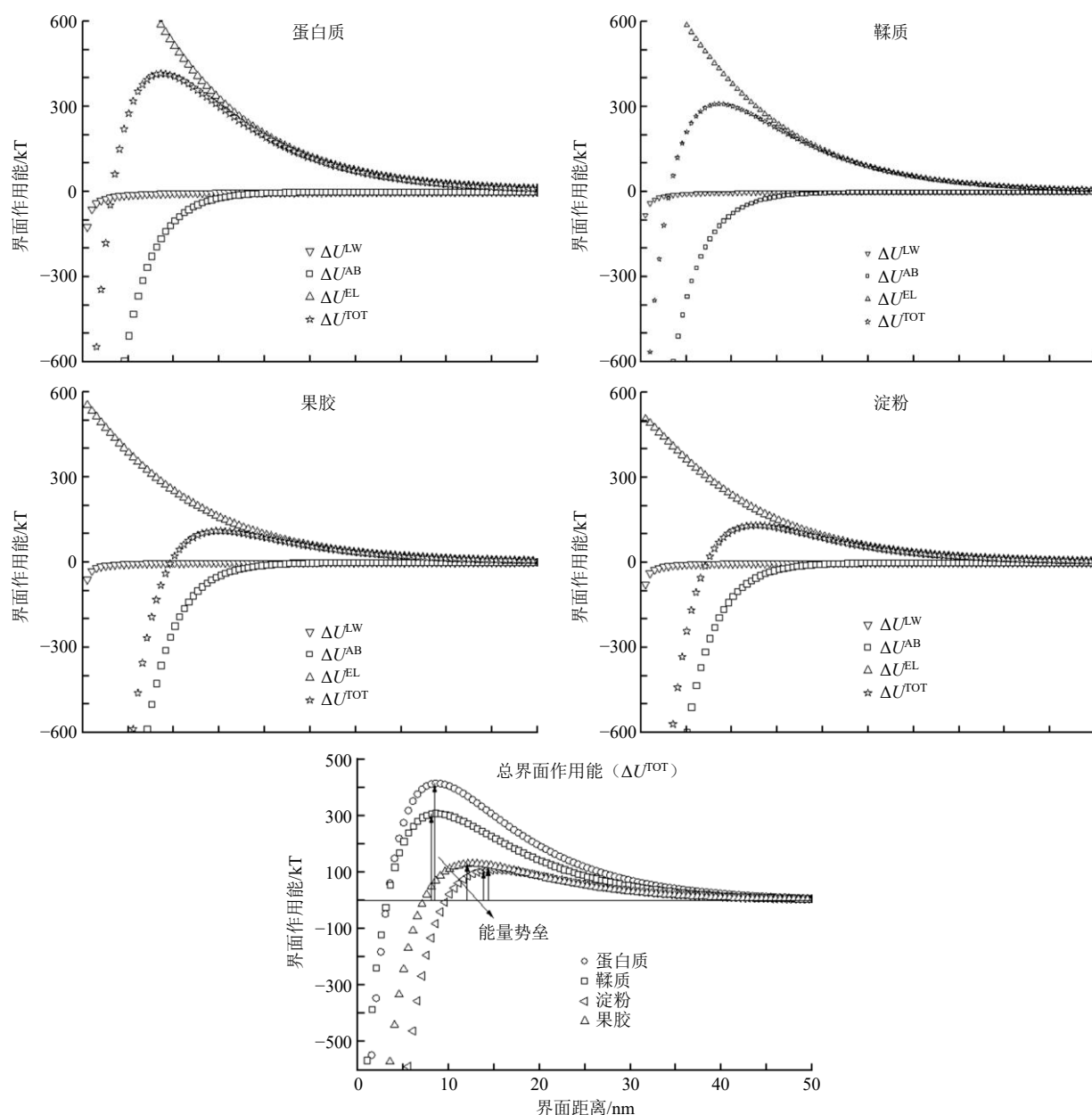


图1 高分子-超滤膜界面作用能随界面距离的变化 (1 kT=4.115×10⁻²¹ J)

Fig. 1 Variation of interfacial energy between macromolecules and ultrafiltration membrane with interface distance (1 kT = 4.115 × 10⁻²¹ J)

依次为蛋白质 (407.33 kT, 1 kT=4.115×10⁻²¹ J) > 鞣质 (308.77 kT) > 淀粉 (130.74 kT) > 果胶 (109.16 kT), 即蛋白质最难以吸附于超滤膜表面, 而果胶最容易吸附于膜表面。

3.2.2 高分子-高分子的界面作用能 高分子-高分子的界面黏聚作用能理论计算结果见表 4。随着膜过滤的不断进行, 污染物会吸附于膜表面或堵塞于膜孔内部, 在膜表面逐渐形成滤饼层, 此时膜污染进入黏聚阶段, 界面作用主要表现为污染物-污染物间的相互作用。从表 4 中可看到, 蛋白质-蛋白质、

鞣质-鞣质、淀粉-淀粉 3 种高分子之间的总界面黏聚作用能均为正值, 表现为相互排斥, 其分子间排斥作用大小顺序依次为蛋白质 > 鞣质 > 淀粉; 而果胶-果胶的总界面黏聚作用能为负值, 表现为相互吸引。这说明在膜过滤后期, 果胶-果胶间的相互吸引作用会加重膜污染。同时, 在蛋白质-蛋白质、鞣质-鞣质、果胶-果胶、淀粉-淀粉的总界面黏聚作用能中, 极性作用力 ΔG^{AB} 均占主导作用。

对比表 3 和表 4 可以发现, 在 高分子-超滤膜的黏附阶段, 即膜过滤的初期, 蛋白质、鞣质、果胶、

淀粉 4 种高分子及其混合物与超滤膜之间均具有相互吸附作用, 致使高分子迅速地吸附于膜表面或堵

表 4 高分子-高分子的界面黏聚作用能

Table 4 Cohesion energy between macromolecules and macromolecules

物质	界面作用能/(mJ·m ⁻²)			
	ΔG_{ff}^{LW}	ΔG_{ff}^{AB}	ΔG_{ff}^{EL}	ΔG_{ff}^{TOT}
蛋白质	-4.291 9	52.247 6	2.21×10^{-6}	47.955 7
鞣质	-4.338 4	21.829 2	1.76×10^{-6}	17.490 8
果胶	-5.184 8	-21.899 2	1.21×10^{-6}	-27.084 0
淀粉	-3.536 5	4.797 2	9.13×10^{-7}	1.260 8

塞于膜孔中, 从而会造成膜通量的迅速降低。在高分子-高分子的黏聚阶段, 即膜过滤的后期, 除果胶-果胶之间相互吸引外, 蛋白质-蛋白质、鞣质-鞣质、淀粉-淀粉之间均具有相互排斥作用, 不易于造成膜污染。对于果胶, 其黏附作用与黏聚作用均表现为吸附作用, 进而可推断在膜过滤初期及膜过滤后期, 果胶都会产生严重的膜污染行为。

图 2 为高分子-高分子界面作用能随界面距离的变化情况。从图 2 中可看到, 蛋白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种高分子的总界面黏聚作用能均随界面距离的减小而增大; 其中, 极性作用能较大且其变化趋

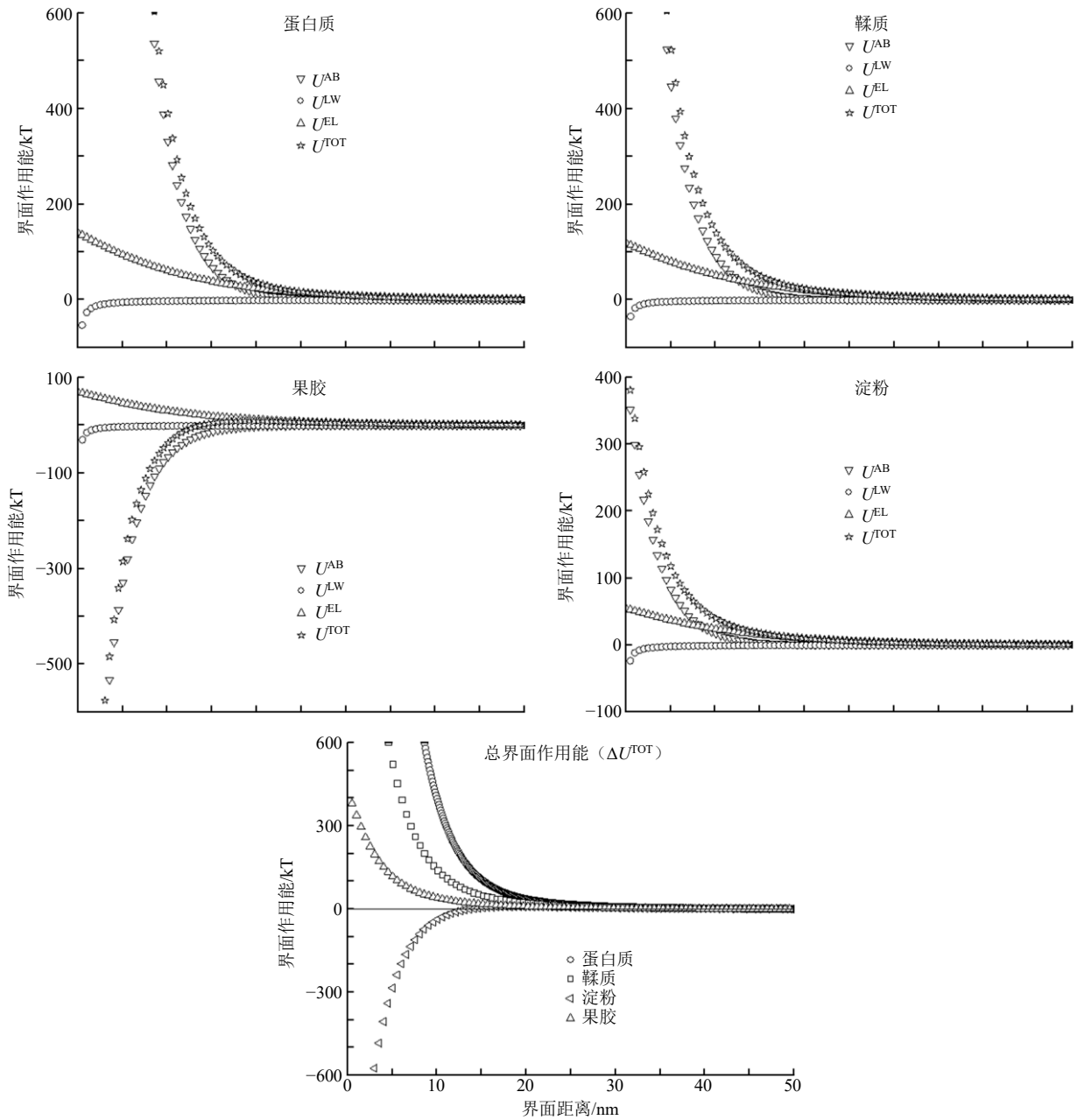


图 2 高分子-高分子界面作用能随界面距离的变化

Fig. 2 Variation of interfacial energy between macromolecules and macromolecules with interface distance

势与总界面黏聚作用能变化趋势大致相同,说明在 高分子-高分子的黏聚阶段,高分子间的极性作用力 依然发挥着主要作用。从图 2 中亦可看到,在短界 面距离范围内时,蛋白质、鞣质、淀粉的总界面黏 聚作用能均为正值,表现为相互排斥,不易于造成 膜污染;果胶总界面黏聚作用能均为负值,表现为 相互吸引,会造成严重的膜污染。

3.3 高分子溶液的膜通量变化

图 3 为各高分子溶液的膜通量变化情况。从图 3 中可看到,在膜过滤的初期阶段,膜通量在短 时间内迅速大幅度衰减(0~5 min),之后膜通量逐渐 趋于相对稳定。各高分子溶液膜通量衰减严重程度 依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋白质。这与上述基于 XDLVO 理论分析所得的各高分子膜污染趋势相吻 合,表明 XDLVO 理论能够较好地 从微观角度解析 中药共性高分子的膜污染行为。

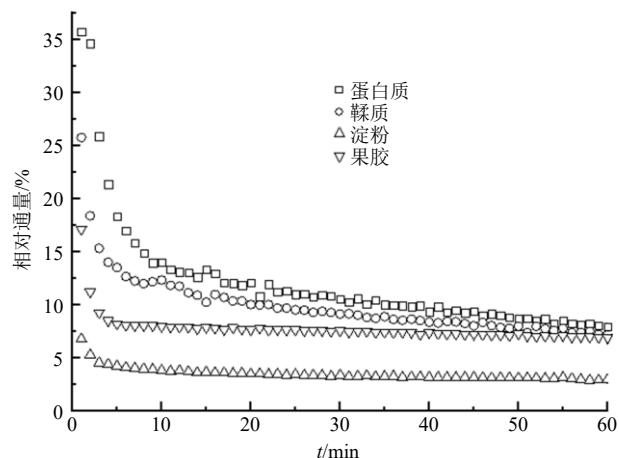


图 3 高分子溶液的膜通量变化

Fig. 3 Flux reduction of macromolecular solution

物料性质、溶液环境、膜材质及膜操作条件等 都是影响膜污染行为的关键因素。从上述研究结果 可以得知,污染物-膜材料及污染物-污染物之间的 相互作用在膜污染行为中具有重要影响。基于 XDLVO 理论,可通过调节物料性质及溶液环境,优 化膜制备工艺与膜操作条件,以改善污染物-膜材料 及污染物-污染物之间的相互作用,调控膜污染行 为,从而达到降低膜污染的目的。

4 讨论

本实验利用 XDLVO 理论从微观角度解析了蛋 白质、鞣质、果胶、淀粉 4 种中药共性高分子的超 滤膜污染行为。结果发现,在膜过滤初期,蛋白质、 鞣质、果胶、淀粉 4 种中药共性高分子污染物与超 滤膜的总界面黏附作用能均为负值,表现为相互吸

引作用;其与超滤膜间的相互吸引及其超滤膜污染 强弱顺序依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋白质。通过 各高分子溶液膜过滤实验,结果表明各高分子溶液 膜通量衰减严重程度依次为果胶>淀粉>鞣质>蛋 白质,这与 XDLVO 理论分析所得的各高分子膜污 染趋势相吻合,表明 XDLVO 理论可以很好地从微 观角度解析中药共性高分子的膜污染行为。同时发 现,在膜过滤后期,除果胶-果胶之间相互吸引外, 蛋白质-蛋白质、鞣质-鞣质、淀粉-淀粉之间均表现 为相互排斥,不易于造成严重膜污染。在整个膜污 染过程中,极性作用能对总界面作用能的贡献最大, 对膜污染过程具有主导作用。

膜污染是膜技术应用过程中的共性问题。由于 中药提取物的复杂性与特殊性,严重膜污染是影响 膜技术高效应用的关键瓶颈。污染物与膜材料间的 界面相互作用是影响膜污染行为的关键因素。从本 研究结果中亦可以得知,中药共性高分子污染物与 膜之间存在着相互吸附作用,因而如何调节中药共 性高分子污染物与膜之间的界面吸附作用,对减低 中药膜污染具有重要意义。通过调节中药提取物溶 液环境(如 pH 值、离子强度等)、改善膜表面性质 (如粗糙度、荷电性、亲疏水性等),优化操作条件 (如渗透压差、体积流量、温度等)可调控中药共性 高分子污染物与膜之间的界面相互作用,减弱污染 物与膜之间的界面吸附性,从而降低膜污染。从调 节中药溶液环境、膜表面性质及操作条件方面开展 深入研究,可为降低中药膜污染提供有效途径。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 王晋东,周伟,刘锦明.膜分离技术在制药领域中的运用初探[J].现代盐化工,2020,47(1):3-4.
- [2] 钟文蔚,郭立玮,袁海,等.以“材料化学工程”理念构建“基于膜过程的中药绿色制造工程理论、技术体系”的探索[J].中草药,2020,51(14):3609-3616.
- [3] 卢宝伟,朱明,王梦丽,等.新膜技术集成化在中药提取中的应用和研究进展[J].中华中医药杂志,2018,33(9):4006-4008.
- [4] 王晗,刘红波,李博,等.基于超滤和蒸汽渗透膜法广藿香挥发油分离研究[J].中草药,2021,52(6):1582-1590.
- [5] 汤岳桦.膜分离技术在中药制药领域中的应用[J].中国高新区,2017(23):176.
- [6] 朱华旭,唐志书,潘林梅,等.面向中药产业新型分离过程的特种膜材料与装备设计、集成及应用[J].中草

- 药, 2019, 50(8): 1776-1784.
- [7] 郭立玮, 邢卫红, 朱华旭, 等. 中药膜技术的“绿色制造”特征、国家战略需求及其关键科学问题与应对策略 [J]. 中草药, 2017, 48(16): 3267-3279.
- [8] 李博, 彭静, 郭立玮, 等. 基于 Hermia 模型的中药鞣质模拟体系的膜过程污染机制研究 [J]. 中草药, 2019, 50(8): 1811-1817.
- [9] 唐和礼, 张冰, 黄冬梅, 等. XDLVO 理论在膜污染解析中的应用研究 [J]. 化工学报, 2021, 72(3): 1230-1241.
- [10] 孙春意. xDLVO 理论定量解析纳米 SiO₂ 和天然有机物超滤膜污染机理 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [11] 寇朝卫, 张干伟, 沈舒苏, 等. 基于 XDLVO 理论分析物理化学相互作用对纳滤膜有机污染影响 [J]. 水处理技术, 2017, 43(8): 32-39.
- [12] 赵飞, 许柯, 任洪强, 等. XDLVO 理论解析有机物和钙离子对纳滤膜生物污染的影响 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(12): 3602-3611.
- [13] Ding Y, Tian Y, Li Z P, *et al.* Interaction energy evaluation of the role of solution chemistry and organic foulant composition on polysaccharide fouling of microfiltration membrane bioreactors [J]. *Chem Eng Sci*, 2013, 104: 1028-1035.
- [14] van Oss C J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 1993, 78: 1-49.
- [15] 申露文, 沈宗泽, 王一惠, 等. 膜污染层微生物与聚丙烯微滤膜间的界面作用及其吸附特征 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(7): 2561-2571.
- [16] Subramani A, Huang X F, Hoek E M V. Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 336(1): 13-20.
- [17] 赵文静, 张鲜丽, 李博, 等. XDLVO 理论解析超滤处理中药含蛋白质模拟废水膜筛选研究 [J]. 中草药, 2021, 52(6): 1601-1607.
- [18] 刘晓倩. xDLVO 理论定量解析混合有机物微滤膜污染机理 [D]. 济南: 山东大学, 2017.
- [19] Lin T, Lu Z J, Chen W. Interaction mechanisms and predictions on membrane fouling in an ultrafiltration system, using the XDLVO approach [J]. *J Membr Sci*, 2014, 461: 49-58.
- [20] Cai H H, Fan H, Zhao L H, *et al.* Effects of surface charge on interfacial interactions related to membrane fouling in a submerged membrane bioreactor based on thermodynamic analysis [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 465: 33-41.
- [21] Shen L G, Cui X, Yu G Y, *et al.* Thermodynamic assessment of adsorptive fouling with the membranes modified via layer-by-layer self-assembly technique [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 494: 194-203.
- [22] Tian Y, Li Z P, Ding Y, *et al.* Identification of the change in fouling potential of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactor coupled with worm reactor [J]. *Water Res*, 2013, 47(6): 2015-2024.
- [23] Wang Q, Wang Z, Zhu C, *et al.* Assessment of SMP fouling by foulant-membrane interaction energy analysis [J]. *J Membrane Sci*, 2013, 446: 154-163.

[责任编辑 郑礼胜]