

研究简报

聚酰胺纳滤膜对黄连中生物碱的截留性能

肖谷清*, 尹志芳, 李春英

(湖南城市学院化学与环境工程学院, 益阳 413000)

摘要:以盐酸小檗碱为模型分子,考察循环时间、操作压力、料液浓度和离子强度等因素对聚酰胺纳滤膜截留盐酸小檗碱性能的影响。实验表明:聚酰胺纳滤膜对盐酸小檗碱的截留率 80min 后基本稳定;随着操作压力的增加,膜通量和截留率都增大;随着料液浓度的增加,聚酰胺纳滤膜通量下降,对盐酸小檗碱的截留率先增大后下降;随着溶液中离子强度的增加,膜通量和截留率都减小。在黄连提取液中生物碱含量为 0.025g/L、操作压力为 0.4MPa 条件下,聚酰胺纳滤膜 5min 可使黄连提取液中生物碱浓缩 6.27 倍。

关键词:纳滤膜;黄连;生物碱;截留率

黄连是人们常用的中药,其味极苦,苦味源于其所含的多种生物碱,主要为盐酸小檗碱、药根碱和巴马汀^[1,2]。盐酸小檗碱具有泻火、杀菌、杀虫等作用,多用于治疗细菌性痢疾、肺结核等疾病^[2]。药根碱具有降糖作用^[3],而巴马汀有广谱抗菌、治疗糖尿病等作用^[4]。盐酸小檗碱、药根碱和巴马汀为季铵型生物碱,其结构如下。

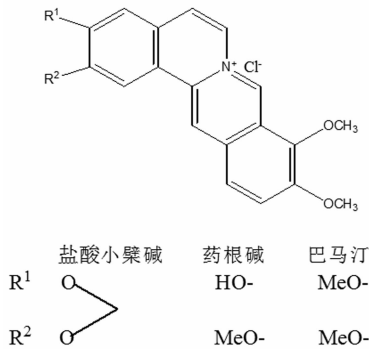


图1 黄连中生物碱的结构

Figure 1 The structure of alkaloids in rhizoma coptidis

纳滤膜由于其特殊的孔结构和表面荷负电的特性,使其表现出独特的分离特性^[5]。纳滤分离过程中无化学反应、无需加热、无相变、不破坏生物活性,因而被广泛地应用于化工、医药、食品等行业中的分离、精制和浓缩^[5,6]。考虑到盐酸小檗碱、药根碱和巴马汀结构类似,本文以盐酸小檗碱为模型分子,考察循环时间、操作压力、料液浓度和离子强度等因素对聚酰胺纳滤膜截留盐酸小檗碱性能的影响,在实验优化条件下进一步考察纳滤膜对黄连提取液中生物碱的截留浓缩能力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV3010 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);聚酰胺纳滤膜(型号 LVJ-NF102)由厦门绿珍膜有限

收稿:2013-01-18;修回:2013-03-12;

基金项目:湖南省科技计划资助项目(批准号:07C185);湖南省应用基础研究基地开放基金项目(湘科计字[2012]154号);

* 通讯联系人,肖谷清,男,博士,副教授,主要从事功能高分子材料研究。E-mail: xiaoguqing@yahoo.com.cn.

公司提供。盐酸小檗碱对照品(中国药品生物制品检定所);黄连(湖南益阳益丰大药房);氯化钠等试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.2 实验装置与检测

聚酰胺纳滤膜有效面积为 2.4m²,纳滤实验装置采用厦门绿瑜膜有限公司生产 LJ-2540ST 卷式膜中试设备。实验过程中温度恒定为 10℃,操作压力范围为 0.15~0.5MPa,溶液中总生物碱浓度采用 UV3010 紫外可见分光光度计进行检测。

1.3 膜通量和截留率

纳滤过程中膜通量(J)和表观截留率(R)是用来表征膜组件工作能力和截留性能的重要参数,其计算公式如下:

$$J = \frac{V_p}{S \times t} \dots\dots\dots (1)$$

$$R = \frac{c_0 - c_p}{c_0} \times 100\% (2)$$

式中:V_p、S 和 t 分别表示透过液的体积(L)、纳滤膜的面积(m²)和分离时间(h);c₀和 c_p分别表示原料液和透过液的浓度(g/L)。

2 结果与讨论

2.1 纳滤膜通量的测定

将聚酰胺纳滤膜在去离子水中浸泡 8h,然后将纳滤膜装入膜中试设备,在 0.4MPa 下用去离子水预压 1h,使纳滤膜的性质达到稳定,将透过液排出。然后测定纯水时膜通量-压力的关系,结果如图 2 所示。纳滤膜的纯水通量随操作压力的增加而线性递增,说明纳滤膜已清洗干净,且透水性能良好,进一步可求出纳滤膜的纯水渗透系数为 37.42[L·m⁻²·h·(MPa)⁻¹]。

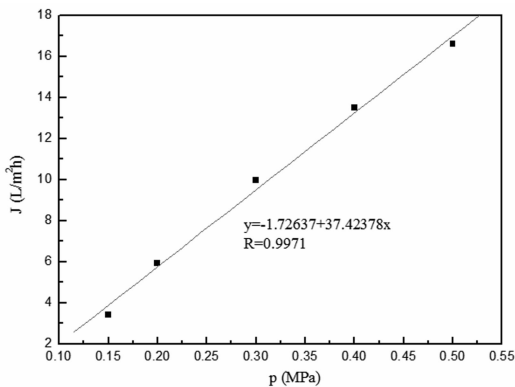


图 2 压力对纳滤膜纯水通量的影响

Figure 2 Effect of operation pressure on pure water flux of NF membrane

2.2 循环时间的影响

为了有效评价聚酰胺纳滤膜对盐酸小檗碱的截留性能,避免浓度的影响,将膜浓缩液和透过液都流入原料桶。实验测定了 0.4MPa、0.0025g/L 和 0.2MPa、0.025g/L 下,循环时间对纳滤膜截留盐酸小檗碱的影响,研究结果如图 3 所示。由图可知,在运行初期,纳滤膜对盐酸小檗碱的截留率较高;随着时间的增加,盐酸小檗碱的截留率随之下降,80min 后基本稳定。根据纳滤细孔吸附模型,聚酰胺纳滤膜截留盐酸小檗碱分为两步^[7]:首先是盐酸小檗碱吸附至纳滤膜表面,然后盐酸小檗碱扩散通过纳滤膜。随着时间的增加,吸附在纳滤膜表面的盐酸小檗碱通过溶解扩散透过纳滤膜,从而使截留率有所下降。

2.3 操作压力的影响

盐酸小檗碱的浓度 0.025g/L,操作压力为 0.15MPa、0.2MPa、0.3MPa、0.4MPa、0.5MPa 的条件下,考察操作压力对聚酰胺纳滤膜的通量和盐酸小檗碱截留率的影响,实验结果如图 4 所示。从图 4 可

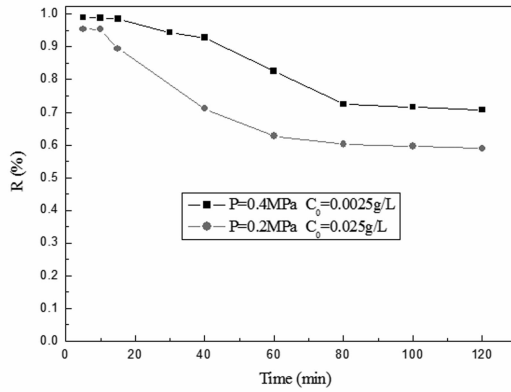


图 3 循环时间对纳滤膜截留盐酸小檗碱的影响

Figure 3 Effect of operation time on rejection rate of berberine by NF membrane

以看出,操作压力增加,膜通量随之增大。这是因为随着操作压力的增加,聚酰胺纳滤膜两侧的压力差增大,所以膜通量增大。从图 4 还可以看出,随着操作压力的增加,聚酰胺纳滤膜对盐酸小檗碱的截留率增加。这是因为增大操作压力对溶质盐酸小檗碱通量的影响不大,但透过纳滤膜的水量增加,故纳滤膜对盐酸小檗碱的表观截留率增加。随着操作压力的增大,聚酰胺纳滤膜的通量和盐酸小檗碱的截留率都增加,但由于操作压力越高,能耗越大,纳滤膜的使用寿命缩短。因此在后续的实验中确定操作压力为 0.4MPa。

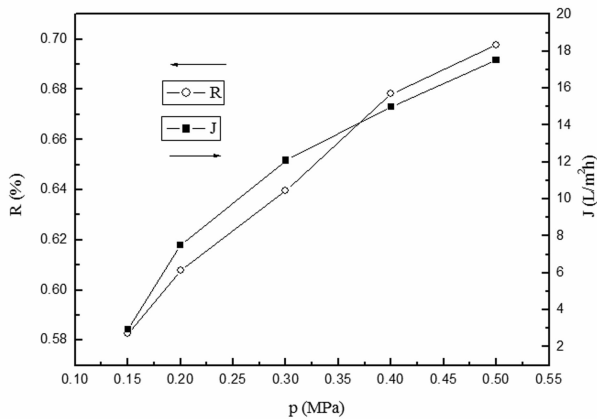


图 4 压力对纳滤膜通量和截留率的影响

Figure 4 Effect of operation pressure on flux and rejection rate of berberine by NF membrane

2.4 料液浓度的影响

操作压力为 0.4MPa,考察不同盐酸小檗碱浓度对聚酰胺纳滤膜的通量和截留率的影响,实验结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着料液浓度的增加,聚酰胺纳滤膜通量下降。这是因为随着溶液中盐酸小檗碱浓度的增加,吸附在聚酰胺纳滤膜表面的盐酸小檗碱增加,致使聚酰胺纳滤膜的有效孔径变小,从而使膜通量下降;同时由于浓差极化,随着溶液中盐酸小檗碱浓度的增加,使聚酰胺纳滤膜浓水侧的渗透压升高,从而降低了聚酰胺纳滤膜的有效过滤压力,膜通量下降。由图 5 可知,随着料液浓度的增加,聚酰胺纳滤膜对盐酸小檗碱的截留率先增大后下降。这是因为随着料液浓度的增加,吸附在聚酰胺纳滤膜表面的盐酸小檗碱增加,致使膜的有效孔径变小,从而使更多的溶质被膜截留,因而截留率先增大;盐酸小檗碱本身为电解质,随着膜表面吸附的盐酸小檗碱的增加,盐酸小檗碱正离子会致使纳滤膜膜表面的有效负电荷密度减小,膜的透过性增强,盐酸小檗碱扩散通过纳滤膜,因此截留率后下降。

2.5 离子强度的影响

操作压力为 0.4MPa,盐酸小檗碱浓度为 0.025g/L,加入 NaCl 调节溶液中的离子强度,考察不同离

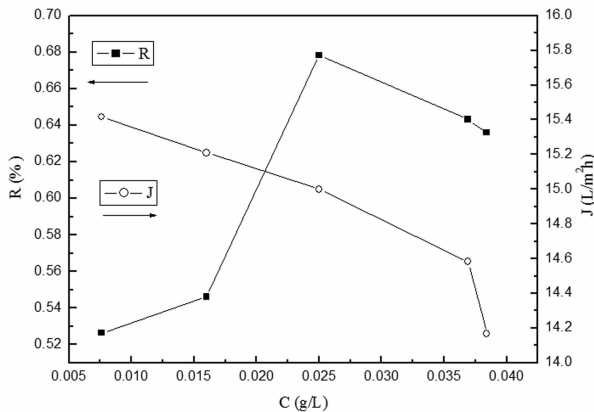


图 5 浓度对纳滤膜通量和截留率的影响

Figure 5 Effect of concentration on flux and rejection rate of berberine by NF membrane

离子强度对聚酰胺纳滤膜的通量和截留率的影响,实验结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着溶液中离子强度的增加,聚酰胺纳滤膜的通量和截留率都下降。这是因为离子强度增大会压缩聚酰胺纳滤膜表面的双电层,使膜孔径变小,从而使膜通量下降;溶液中离子强度增大会增加溶液的渗透压,导致纳滤驱动力减小而使膜通量下降。溶液中离子强度增大会部分抵消聚酰胺纳滤膜表面的负电荷,使溶质与纳滤膜之间的静电作用减小而使盐酸小檗碱的截留率降低。

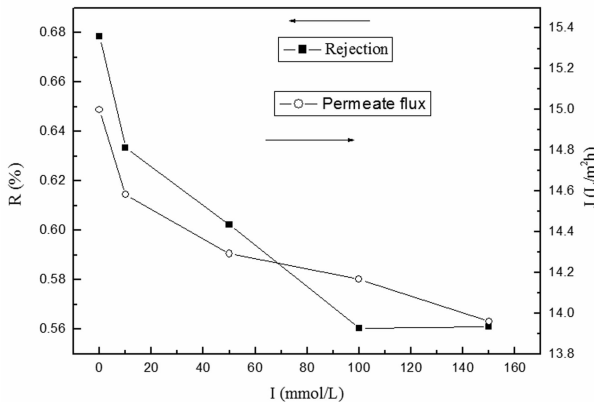


图 6 离子强度对纳滤膜通量和截留率的影响

Figure 6 Effect of ionic strength on flux and rejection rate of berberine by NF membrane

2.6 纳滤膜对黄连提取液中生物碱的截留浓缩能力

将黄连粉碎过 60 目筛,取黄连 10g,加 1L 沸水,超声 15min,重复提取一次,两次提取液合并。将黄连提取液稀释至生物碱含量为 0.025g/L,在操作压力为 0.4MPa 条件下用聚酰胺纳滤膜浓缩,浓缩液返回原料桶,透过液全部排出并收集,测定不同时间内浓缩液和透过液中生物碱的浓度,结果如图 7 所示。从 5min 到 10min,截留率从 83.08%缓慢增加到 84.36%,浓缩倍数从 6.27 缓慢增加到 6.51。由图 7 可知,在实验条件下聚酰胺纳滤膜 5min 可使黄连提取液中生物碱浓缩 6.27 倍。聚酰胺纳滤膜在生物碱浓缩方面有良好的应用前景。

3 结论

聚酰胺纳滤膜对盐酸小檗碱的截留率 80min 后基本稳定;随着操作压力增加,膜通量和截留率都增大;随着料液浓度的增加,聚酰胺纳滤膜通量下降,对盐酸小檗碱的截留率先增大后下降;随着溶液中离子强度的增加,膜通量和截留率都减小。在黄连提取液中生物碱含量为 0.025g/L、操作压力为 0.4MPa 条件下,聚酰胺纳滤膜 5min 可使黄连提取液中生物碱浓缩 6.27 倍。工业生产中可应用聚酰胺纳滤膜使

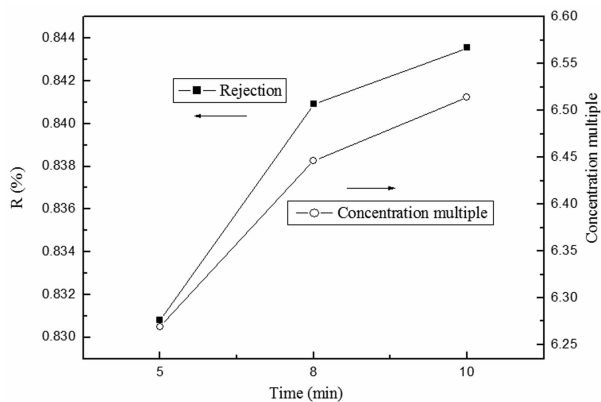


图 7 纳滤膜对黄连提取液中生物碱的浓缩能力

Figure 7 The ability of concentration of alkaloids in rhizoma coptidis by NF membrane

黄连提取液中生物碱在短时间内快速浓缩,聚酰胺纳滤膜在生物碱浓缩方面有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Gupta P K, Hubbard M, Gurley B. J Pharmac Biomedic Anal, 2009, 49: 1021~1026.
- [2] 肖谷清, 龙立平, 王姣亮, 陈莉. 化学研究与应用, 2010, 22(8): 1082~1087.
- [3] 田浩, 石瑶, 吴丽华, 侯春, 肖丹, 李智敏, 李晚谊. 云南大学学报(自然科学版), 2012, 34(5): 570~576.
- [4] 王道武, 郑金龙, 庞雪, 张龙. 合成化学, 2012, 20(6): 784~786.
- [5] 王薇, 杜启云. 高分子通报, 2007, (12): 10~16.
- [6] 王薇. 高分子通报, 2009, (10): 24~29.
- [7] Braeken L, Van der Bruggen B. Desalination, 2009, 24:127~131.

Rejection Performance of Alkaloids in Ahizoma Coptidis by Polyamide Nanofiltration Membrane

XIAO Gu-qing*, YIN Zhi-fang, LI Chun-ying

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: The molecule of berberine was selected as a model molecule. The effects of operation time, operation pressure, solution concentration, ionic strength, and other factors on the rejection efficiency were investigated. The results indicated that the rejection rates of berberine by polyamide nanofiltration membrane were approximately equivalent after 80 min. The flux and rejection rate of berberine increased with the increase of operation pressure. The flux decreased with the increase of berberine concentration, and the rejection rate of berberine first rose up then decreased with the increase of berberine concentration. Both flux and rejection rate of berberine decreased with the increase of ionic strength. At the condition of the content of alkaloids 0.025g/L and operation pressure 0.4MPa, alkaloids in the extract of ahizoma coptidis were concentrated 6.27 times.

Key words: Nanofiltration membrane; Ahizoma coptidis; Alkaloids; Retention rate