

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.03.011

黄芪多糖提取工艺及真空膜蒸馏浓缩提取液的研究

袁丽娜, 张 蕾, 韩怀远, 唐 娜

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 以黄芪提取液的多糖得率为考核指标, 采用正交实验设计的方法优化并确定了黄芪多糖提取的最佳工艺条件为: 提取温度 70 °C, 加水 7 倍, 提取 3 次, 每次提取 120 min. 采用真空膜蒸馏浓缩黄芪提取液, 以不同条件下制备的聚丙烯疏水微孔膜作为膜材料, 考察了过程通量变化, 并分析了在膜蒸馏浓缩过程中膜污染产生的原因. 结果表明, 提高膜蒸馏过程的进料流量可以减轻膜污染程度.

关键词: 真空膜蒸馏; 黄芪提取液; 膜污染

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2014)03-0053-05

Extracting Conditions of Astragalus Polysaccharides and the Concentration of its Solution through Vacuum Membrane Distillation

YUAN Lina, ZHANG Lei, HAN Huaiyuan, TANG Na

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,

Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Taking the extracting rate of astragalus polysaccharides as the target index, the extracting conditions of astragalus polysaccharides were optimized and determined through orthogonal experiments. The extracting conditions are as follows: the temperature is 70 °C, the added amount of water is 3 times of the raw astragalus materials, extracting 3 times, and 120 min each. While concentrating the solution of the astragalus extracts through vacuum membrane distillation with pre-fabricated polypropylene membranes, the flux change was examined, and the cause of membrane fouling during this process was analyzed. Results show that the membrane fouling could be effectively reduce by increasing feed flow.

Key words: vacuum membrane distillation; solution of astragalus extracts; membrane fouling

膜蒸馏(membrane distillation, MD)是一种以疏水微孔膜两侧水蒸气压差为传质推动力的膜浓缩过程. 只需维持膜两侧适当的温差, 无需加热到沸点, 该过程即可进行^[1]. 同其他分离方式相比, 膜蒸馏在低温常压下可以得到更高的分离能力以及更少的膜堵塞, 在浓缩热敏性和高渗透压的溶液时具有广阔的应用前景.

黄芪是我国传统中药之一, 应用广泛, 且畅销国外^[2], 其制药过程包括提取、浓缩、纯化、干燥和制剂等. 提取液的浓缩是制药的关键单元操作之一^[3-4]. 传统的浓缩技术主要采用蒸发浓缩和冷冻浓缩, 存在浓缩过程能耗大、成本高、产品的质量低及设备复杂

等问题.

近年来, 膜蒸馏的研究成果逐渐在中药、牛奶、果汁、咖啡等溶液的浓缩中应用. 蔡宇等^[5]证实了真空膜蒸馏浓缩益母草提取液的可行性. 刘喆等^[6]利用膜蒸馏技术浓缩中药提取液, 在蒸馏过程中发现膜污染现象, 并采用气-液两相流进料来控制膜污染. 由于中药提取液体系复杂, 除含有主要有效成分外, 还含有一定量的鞣质、蛋白、胶类和树脂等杂质, 因此在中药提取液的膜蒸馏过程中膜表面会出现沉积物, 这将破坏膜的疏水性, 影响膜蒸馏传递过程, 降低渗透通量.

本文首先对黄芪多糖提取工艺进行优化, 然后分

收稿日期: 2013-11-28; 修回日期: 2014-02-18

基金项目: 天津市滨海新区科技小巨人成长计划资助项目(2011-XJR13020); 天津市科技支撑计划资助项目(12ZCDZSF06900-3)

作者简介: 袁丽娜(1990—), 女, 内蒙古乌兰察布人, 硕士研究生; 通信作者: 唐 娜, 教授, tjtangna@tust.edu.cn.

别采用两种疏水性微孔膜浓缩黄芪提取液,考察了在浓缩过程中两种膜的膜污染情况以及通过料液预处理来剔除不溶物,减轻膜污染。

1 材料与方法

1.1 原料及试剂

黄芪饮片,北京同仁堂科技发展股份有限公司;葡萄糖,分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂;苯酚,分析纯,天津市红岩化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,天津科茂化学试剂有限公司。

1.2 黄芪多糖提取方法

取一定量的黄芪饮片,加入适量去离子水,在一定温度、时间下水浴浸提,过滤,收集滤液;将滤渣再加入适量去离子水,继续水浴浸提一定时间,过滤,收集滤液;合并几次收集的滤液作为待测样品溶液^[7]。

1.3 黄芪多糖得率的计算

利用苯酚-硫酸法^[8],以葡萄糖溶液为对照,采用752型紫外可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)在490 nm处测定吸光度,以吸光度对质量浓度进行线性回归,回归方程为 $Y = 18.242 X - 0.0667$ ($R^2 = 0.9989$),葡萄糖质量浓度在5~35 μg/mL 时与吸光度呈良好的线性关系。

精确称取黄芪饮片2 g,浸提后以苯酚-硫酸法测定吸光度,计算样品溶液中多糖相当于葡萄糖的含量,按式(1)计算其黄芪多糖得率^[8]。

$$\text{多糖得率} = \frac{\rho D f}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ 为样品溶液中以葡萄糖为测定结果的质量浓度, μg/mL; D 为样品溶液的稀释因素; f 为换算因子,经测定其值为1.03; m 为样品质量, μg。

1.4 真空膜蒸馏浓缩实验

1.4.1 膜的制备

实验所用疏水微孔膜采用热致相分离法(thermally induced phase separation, TIPS)制备^[9],制备条件及膜的性能参数分别见表1和表2。

表1 膜制备条件

Tab. 1 Membrane fabrication conditions

编号	质量分数/%		
	SiO ₂	聚丙烯	豆油
1	0	20	80
2	2	20	78

表2 膜性能参数

Tab. 2 Measured data of membranes

编号	平均孔径/μm	最大孔径/μm	孔径范围/μm	孔隙率/%	接触角/(°)
1	0.38	0.80	0.20~0.50	35.45	98.00 ± 0.30
2	0.13	0.29	0.10~0.15	59.75	111.08 ± 0.30

1.4.2 实验装置

真空膜蒸馏装置运行工艺流程见图1。在正常工作状态下,关闭阀门3、4,原料液从阀门1进入膜组件内,透过膜而被浓缩,剩余的料液由阀门2流回原料槽,完成膜蒸馏过程。在清洗时,关闭阀门1、2,打开阀门3、4,进行反向清洗。

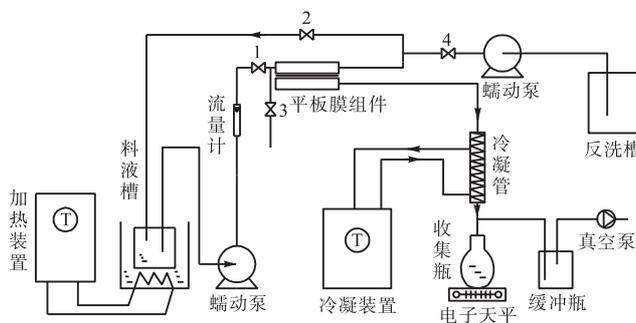


图1 真空膜蒸馏实验装置图

Fig. 1 Schema of the vacuum membrane distillation system

1.4.3 通量、通量衰减速率、通量恢复率计算

真空膜蒸馏过程中膜通量的计算公式为

$$J = \frac{\Delta m_w}{A \Delta t} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Δm_w 为一定时间收集的膜下游冷凝水的质量, kg; A 为膜的有效面积, 0.002264 m²; Δt 为收集 Δm_w 冷凝水所需时间, h。

膜通量的衰减速率为某时刻的膜通量与为初始膜通量的比值。

用通量恢复率表示清洗后膜通量的恢复效果,定义为清洗后膜通量与新膜通量的比值。

2 结果与讨论

2.1 黄芪多糖提取工艺优化

采用正交实验设计的方法优化黄芪多糖提取的工艺条件。选择提取次数、提取温度、提取时间、加水量为因素考察指标,每因素各取3个水平^[10],进行L₉(3⁴)正交实验,实验结果见表3。

表3 黄芪多糖提取优化工艺正交实验结果

Tab. 3 Orthogonal experiment results of process optimization of astragalus polysaccharides extracting

序号	提取温度/°C	提取次数	提取时间/min	加水倍数	多糖得率/%
1	70	2	90	5	8.376
2	70	3	120	7	10.009
3	70	4	150	9	11.759
4	80	2	120	9	10.402
5	80	3	150	5	10.871
6	80	4	90	7	9.174
7	90	2	150	7	10.383
8	90	3	90	9	9.191
9	90	4	120	5	10.937
k_1	10.382	9.721	9.580	10.061	
k_2	10.482	10.690	10.783	10.522	
k_3	10.504	10.956	11.004	10.784	
R	0.122	1.236	1.424	0.723	

以各因素水平为横坐标、实验指标的平均值为纵坐标,绘制的正交实验趋势图见图2。

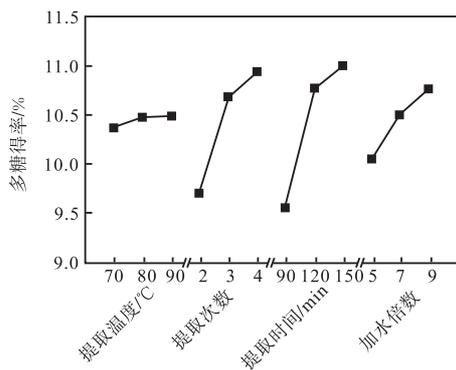


图2 黄芪多糖提取优化工艺正交实验趋势

Fig. 2 Trend of orthogonal experiments for the process optimization of astragalus polysaccharides extracting

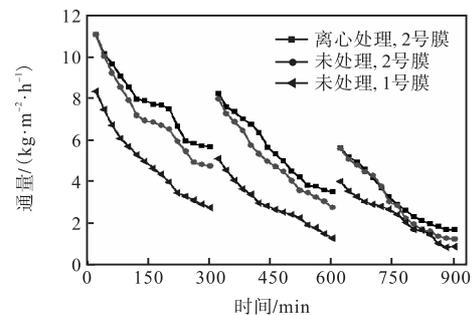
由表3可知各影响因素的主次关系:提取时间>提取次数>加水倍数>提取温度。

由正交实验趋势图可以更加直观的看出各实验指标随因素水平的变化趋势。由图2可知:在提取过程中,随提取温度升高黄芪多糖得率提高,但温度从70 °C升高至90 °C时,多糖得率提高幅度很小,考虑能耗因素,所以选择70 °C作为提取温度;随提取次数增加,黄芪多糖得率提高,3次提取比2次提取的得率提高很多,而提取4次的得率提高幅度不大,所以选择提取次数为3次;提取时间从90 min增至120 min时的多糖得率增幅较从120 min增加至150 min的增幅大,所以选择提取时间为120 min;随着加水倍数的增大多糖得率也提高,加水倍数从7倍

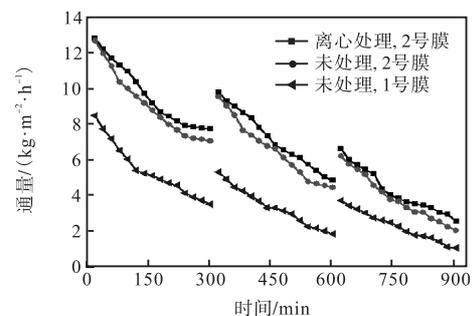
增至9倍的多糖得率稍小于加水倍数从5倍增至7倍时的得率,考虑到加水量过大会给后续膜蒸馏浓缩过程带来极大困难,使能耗增加较多,故加水倍数选取7倍。综上,确定黄芪提取优化工艺条件为:提取温度70 °C,加水7倍,提取3次,每次提取120 min。

2.2 膜蒸馏浓缩黄芪提取液研究

膜蒸馏实验的进料温度为70 °C,真空侧压力为0.095 MPa。在此条件下,考察进料流量分别为30、50 L/h时,黄芪提取液膜蒸馏过程及膜污染情况。原料液分别经离心处理(5 000 r/min, 10 min)和未处理,所用膜为1号膜和2号膜。每隔300 min进行一次反清洗,总共运行900 min。通量随时间的变化情况见图3。前300 min通量衰减速率随时间的变化见图4。清洗后膜通量恢复率(原料液为新制备黄芪提取液)见图5。



(a) 进料流量 30 L/h



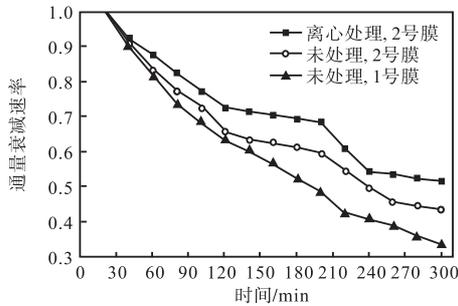
(b) 进料流量 50 L/h

图3 进料流量分别为30、50 L/h时通量随时间的变化
Fig. 3 Flux changes over time when feed flow is 30 and 50 L/h

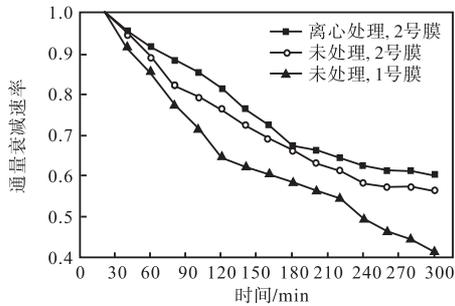
由图3可以看出,经过离心处理的提取液相比未经处理的提取液,其通量衰减的慢,但也可以观察到通量衰减现象。原因是,尽管提取液已经离心处理,但并不能完全除去污染物颗粒,提取液中仍有可溶物质吸附在膜表面,当蒸汽透过膜孔时产生传递阻力,长时间运行导致通量衰减。

比较1号膜与2号膜:进料流量为30 L/h时,膜

蒸馏进行 300 min, 1 号膜的通量从 8.36 kg/(m²·h) 衰减到 2.79 kg/(m²·h), 衰减了 66.63%, 2 号膜的通量从 11.09 kg/(m²·h) 衰减到 4.78 kg/(m²·h), 衰减了 56.90%; 进料流量为 50 L/h 时, 膜蒸馏进行 300 min, 1 号膜的通量从 8.48 kg/(m²·h) 衰减到 3.49 kg/(m²·h), 衰减了 58.84%, 2 号膜通量从 12.64 kg/(m²·h) 衰减到 7.03 kg/(m²·h), 衰减了 44.38%. 由此可知 2 号膜的抗污染能力强于 1 号膜, 这与膜自身的性质有关. 1 号膜为纯聚丙烯膜, 而 2 号膜添加了一定量疏水性纳米 SiO₂, 2 号膜的疏水性显著高于 1 号膜. 在膜蒸馏过程中, 料液与膜表面接触, 疏水性高的膜, 其膜表面与料液的接触角较大, 料液中携带的不溶性污染物不易沉积在膜表面而对膜蒸馏的传质、传热形成阻力, 所以在蒸馏过程中表现为膜通量衰减较缓慢.



(a) 进料流量 30 L/h

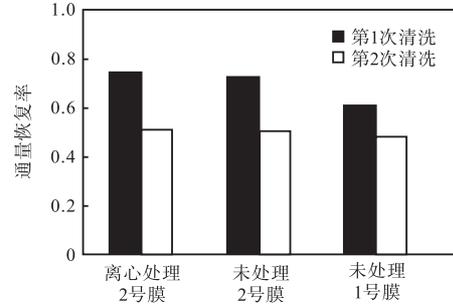


(b) 进料流量 50 L/h

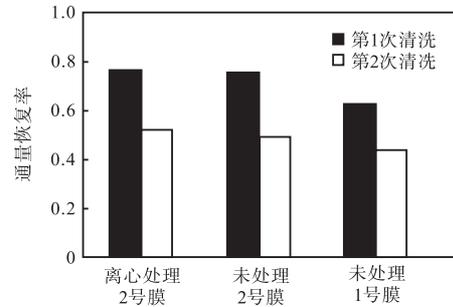
图 4 进料流量分别为 30、50 L/h 时通量衰减速率随时间变化
Fig. 4 Flux decline rate over time when feed flow is 30 and 50 L/h

由图 4 可见不同流量下的通量衰减情况: 原料液均未经处理, 对于 1 号膜, 进料流量为 30 L/h 时, 通量衰减了 66.63%, 进料流量为 50 L/h 时, 通量衰减了 58.84%; 对于 2 号膜, 进料流量为 30 L/h 时, 膜的通量衰减了 56.90%, 进料流量为 50 L/h 时, 通量衰减了 44.38%. 进料流量为 30 L/h 的通量衰减程度高于进料流量为 50 L/h 时的通量衰减程度. 这是因为在膜蒸馏过程中原料液中的污染物会沉积在膜表面, 破坏

膜的疏水性且增加跨膜传质阻力. 提高流量使得原料侧的流速增大, 膜表面的剪切力增加, 被带到膜表面的部分污染物随着原料液的流动重新流回料液主体, 沉积在膜表面的污染物减少, 使得跨膜传质阻力减弱, 表现为通量衰减程度减弱.



(a) 进料流量 30 L/h



(b) 进料流量 50 L/h

图 5 进料流量分别为 30、50 L/h 时清洗后膜通量恢复率
Fig. 5 Flux recovery rate after cleaning when feed flow is 30 and 50 L/h

由图 5 可以看出: 2 号膜的通量恢复率明显优于 1 号膜; 对于 30 L/h 的进料流量, 原料经离心处理后的膜通量恢复率 (74.52%) 与未经处理的膜通量恢复率 (72.13%) 相差很小, 而在相同条件下, 1 号膜的通量恢复率 (61%) 低于 2 号膜的通量恢复率 (72.13%); 对于 50 L/h 的进料流量也可以得出同样的结论.

综上所述可知: 进料条件不同对膜在运行过程中的通量衰减程度有很大影响, 而对膜清洗后的通量恢复率影响很小, 通量恢复率与膜本身的性质 (疏水性、结构等) 及清洗条件有关.

3 结 论

(1) 通过考察黄芪多糖提取过程多因素正交实验, 得到黄芪提取优化工艺条件为: 提取温度 70 °C, 加水 7 倍, 提取 3 次, 每次提取 120 min.

(2) 经过比较离心处理后的黄芪提取液与未经处

理的提取液通量衰减情况,可以确定经过离心预处理后的原料液对膜的污染程度减弱。

(3) 提高膜蒸馏过程的进料流量可以减轻膜污染程度。

致谢:本研究得到国家自然科学基金资助(21376178),谨致谢忱!

参考文献:

- [1] El-Bourawi M S, Ding Z, Khayet M. A framework for better understanding membrane distillation separation process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1/2): 4-29.
- [2] 王艳芳,鲍建材,郑友兰,等. 黄芪的研究概况[J]. *人参研究*, 2004(1): 10-16.
- [3] 元英进,刘明言,董岸杰. 中药现代化生产关键技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002:154.
- [4] 曹光明. 中药工程学[M]. 2版. 北京:中国医药科技出版社,2001:101.

- [5] 蔡宇,高增梁,陈冰冰,等. 益母草提取液真空膜蒸馏浓缩实验研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2003, 31(6): 658-659, 661.
- [6] 刘喆,丁忠伟,刘丽英,等. 采用气-液两相流动抑制膜蒸馏浓缩过程的膜污染[J]. *北京化工大学学报:自然科学版*, 2009, 36(5): 1-4.
- [7] 司单单,顾正荣,徐伟,等. 黄芪提取液纳滤浓缩的实验研究[J]. *中成药*, 2007, 29(12): 1854-1857.
- [8] 许会生. 当归多糖和黄芪多糖的提取工艺研究[D]. 天津:天津大学,2007.
- [9] 杨振生,范丽菲,崔东胜,等. 热致相分离法 iPP/Nano-SiO₂ 共混微孔膜的结构与透过性能[J]. *天津工业大学学报*, 2010, 29(3): 1-5.
- [10] 咎日增,胡万杨,余跃,等. 黄芪中主要活性成分提取工艺的研究[J]. *中华中医药学刊*, 2010, 28(12): 2570-2573.

责任编辑:常涛

(上接第52页)

达 Na₂SO₄、Gla 及 NaCl 三相共饱点,直至蒸干。卤水实际系统轨迹与理论轨迹存在差异,主要是因为实验是在 15℃条件下进行,其温度要比 25℃低,实验卤水会形成自己独特的结晶路线。

3 结论

钠盐在蒸发率达到 52%时以硫酸钠形式析出,在蒸发率达到 86%时氯化钠开始析出;钾盐在蒸发率 87%之后才有钾盐析出,析出钾盐为硫酸钾和氯化钾。整个蒸发过程中,硼一直是处在富集状态,母液中硼的最高质量浓度可达 15.92 g/L;锂在蒸发率为 82%时达到最高质量浓度 2.30 g/L,此后由于卤水中有 CO₃²⁻存在, Li⁺会以 Li₂CO₃形式析出。

参考文献:

- [1] 于昇松. 西藏盐湖及其水系中的痕量金属[J]. *海洋与湖沼*, 1992, 23(4): 407-413.
- [2] 刘俊英,郑绵平,罗健. 西藏拉果错卤虫: I. 生物学特征[J]. *湖泊科学*, 1998, 10(2): 92-95.

- [3] 姬连敏,李丽娟,张波,等. 我国硫酸盐型盐湖钾镁锂资源的分析工艺以及与犹他州合作领域的探讨[J]. *材料导报:纳米与新材料专辑*, 2011, 25(专辑 17): 198-202.
- [4] 程怀德,马海州. 我国硫酸盐型盐湖资源与开发现状[J]. *矿产保护与利用*, 2009(6): 52-55.
- [5] 纪律,林浩宇,程学业,等. 青海硫酸盐型钾矿资源制取硫酸钾工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2003, 32(6): 5-7.
- [6] 孙之南,郭绍珍. 海水蒸发浓缩析盐规律研究[J]. *盐湖盐与化工*, 1985, 14(4): 1-8.
- [7] Kılıc Ö, Kılıc A M. Recovery of salt co-products during the salt production from brine[J]. *Desalination*, 2005, 186(1/2/3): 11-19.
- [8] 左秉坚. 制盐工业手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994:105-106.
- [9] 中国科学院青海盐湖所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 2版. 北京:科学出版社,1988.
- [10] 牛自得,程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社,2002.

责任编辑:周建军