

· 药剂与炮制 ·

# 絮凝法去除川乌炮制废水中生物碱类成分的可行性分析

易剑平<sup>1</sup>, 迟玉明<sup>1</sup>, 李东影<sup>1</sup>, 张宏宇<sup>2</sup>, 崔有为<sup>2\*</sup>

(1. 北京中研同仁堂医药研发有限公司, 北京 100079;

2. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

**[摘要]** 目的:探讨5种常用絮凝剂对川乌炮制废水中6种生物碱类成分的去除效果。方法:采用HPLC测定絮凝处理前后川乌炮制废水中6种生物碱类成分,流动相乙腈-四氢呋喃(25:15,A)-0.1 mol·L<sup>-1</sup>乙酸铵水溶液(每1 L含冰乙酸0.5 mL,B)梯度洗脱(0~48 min,15%~26% A;48~49 min,26%~35% A;49~58 min,35% A;58~65 min,35%~15% A),流速1.0 mL·min<sup>-1</sup>,检测波长235 nm。比较三氯化铁、硫酸铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝/聚丙烯酰胺(PAC/PAM)和聚丙烯酸钠5种常用絮凝剂对这6种生物碱类成分的去除特性和效果,并进行了初步工艺优化。结果:5种絮凝剂对不同类型的生物碱具有一定的选择性,6种生物碱的去除呈现明显的差异,其中PAC/PAM的减毒作用相对优越,在pH 6,PAC/PAM投加量为0.25 g·L<sup>-1</sup>,PAC-PAM(30:1)时,川乌炮制废水中的乌头碱类成分综合去除效果较佳,其中新乌头碱去除率85.4%,次乌头碱去除率58.3%。结论:絮凝法仅可作为一种前处理工艺,初步实现对川乌炮制废水的减毒处理。

**[关键词]** 川乌; 炮制废水; 絮凝剂; 生物碱; 生物毒性; 化学需氧量; 正交试验

**[中图分类号]** R22;X703;R28;R943.1;TL285 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)04-0134-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20190449

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20181031.0948.018.html>

**[网络出版时间]** 2018-11-02 10:15

## Feasibility Analysis of Removal of Alkaloids from Processing Wastewater of Aconiti Radix by Flocculation

YI Jian-ping<sup>1</sup>, CHI Yu-ming<sup>1</sup>, LI Dong-ying<sup>1</sup>, ZHANG Hong-yu<sup>2</sup>, CUI You-wei<sup>2\*</sup>

(1. Beijing Zhongyan Tongrentang Pharmaceutical Research and Development Co. Ltd., Beijing 100079, China;

2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate the removal effect of 5 kinds of common flocculants on 6 kinds of toxic alkaloids in processing wastewater of Aconiti Radix. **Method:** HPLC was employed to determine contents of 6 kinds of alkaloids in the processing wastewater of Aconiti Radix before and after flocculation. The mobile phase consisted of acetonitrile-tetrahydrofuran (25:15) -0.1 mol·L<sup>-1</sup> ammonium acetate solution (each 1 L contains 0.5 mL of glacial acetic acid) for gradient elution, volume flow rate was 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, detection wavelength was 235 nm. The removal characteristics and effects of five common flocculants of ferric chloride, aluminum sulfate, polymeric ferric sulfate, polyaluminum chloride/polyacrylamide (PAC/PAM) and sodium polyacrylate were compared and preliminarily optimized. **Result:** The 5 kinds of flocculants had certain selectivity for different types of alkaloids, and the removal of 6 kinds of alkaloids showed obvious differences. Among them, the PAC/PAM attenuated relative superiority, when the pH 6, adding amount of 0.25 g·L<sup>-1</sup> and PAC-PAM dosing ratio of 30:1, comprehensive removal effect was relatively good, removal rates of mesaconitine and hypaconitine was 85.4% and 58.3%, respectively. **Conclusion:** The flocculation method can be used as a pretreatment process to reduce the

**[收稿日期]** 20180814(003)

**[基金项目]** 北京市东城区2015年科技计划项目(2015-3-001)

**[第一作者]** 易剑平,博士,副研究员,从事中药开发研究,E-mail:jianping74@163.com

**[通信作者]** \* 崔有为,博士,教授,从事污水处理新技术研究,E-mail:cyw@emals.bjut.edu.cn

toxicity of processing wastewater of Aconiti Radix.

[**Key words**] Aconiti Radix; processing wastewater; flocculants; alkaloids; biotoxicity; chemical oxygen demand; orthogonal test

川乌主产于我国四川、陕西、湖北等地,以四川为道地产区。川乌为常用中药,是毛茛科植物乌头的干燥母根,具有回阳救逆、温中补肾、散寒止痛等功效<sup>[1]</sup>。川乌中的双酯型生物碱(乌头碱、新乌头碱、次乌头碱)等毒性很强,用药剂量与中毒剂量接近。有报道称川乌中的生物碱对人体有极大的毒性作用,例如纯乌头碱可降低肾上腺功能、对呼吸中枢有抑制作用。人类口服乌头碱类物质中毒剂量为 0.2 mg,致死量为 3~4 mg<sup>[2]</sup>,所以川乌在入药之前必须要经过严格的炮制加工处理,使其减毒后入药<sup>[3]</sup>。在炮制的浸泡工序中,浸泡使生物碱类成分含量降低,随浸泡程度加深,双酯型生物碱总量的降低率分别为 28.7%、36.8% 和 44.9%,单酯型生物碱总量的降低率分别为 21.8%、25.5% 和 40%<sup>[4]</sup>,在此过程中,川乌中的生物碱会转移到炮制废水中,形成川乌炮制废水。如果川乌炮制废水不经过处理直接排入环境中,不仅对环境动植物产生危害,最终可能也会危害人类健康,所以有效处理川乌炮制废水已成为该药材制药行业亟待解决的问题。

目前,制药行业废水常用的处理方法有物理法、化学法、生化法、其他组合工艺等。絮凝沉降法是向废水中加入絮凝剂并使之水解产生水合配离子及氢氧化物胶体,中和废水中某些物质表面所带的电荷,使这些带电物质发生凝集并逐步沉降到水底的一种方法。常见的絮凝剂有硫酸铝、氯化铁和聚合氯化铝等。该工艺比较成熟,具有操作管理方便、处理效果比较稳定、设备投资低等优势,常被用于污水处理研究。叶定江等<sup>[5]</sup>研究了石灰处理草乌废水的效果,选择了石灰絮凝和过滤工艺相结合的方式,发现其对草乌炮制废水的总生物碱最高去除率可以达到 65%。谢绍东等<sup>[6]</sup>用 MgSO<sub>4</sub> 作为混凝剂处理高浓度印染废水,结果表明用重铬酸钾为氧化剂测出的需氧量去除率和脱色率分别达到 80% 和 90% 以上。基于上述研究现状,本实验选择 5 种常用絮凝剂,在优化絮凝剂的絮凝条件基础上,评价絮凝对川乌废水中 6 种生物碱类成分的去除效果,对实现川乌炮制废水的解毒处理具有重要的参考意义。

## 1 材料

e2695 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司,含 2998 型紫外检测器),Delta 320 型 pH 计和 AB-135S

型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司),REO basic C 型磁力搅拌器(德国 IKA 公司),5B-1(V8)型智能多参数消解器和 5B-3C(V8)型化学需氧量(COD)快速测定仪(广州仪科实验室技术有限公司),Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

三氯化铁,硫酸铝,聚合硫酸铁,聚合氯化铝(PAC),聚丙烯酰胺(PAM)和聚丙烯酸钠(分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司);乌头碱、次乌头碱、新乌头碱、苯甲酰乌头原碱、苯甲酰次乌头原碱、苯甲酰新乌头原碱对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 110720-200410,110798-200805,110799-200404,111794-200901,111796-200901,111795-200901,纯度依次为 100%,99.5%,100%,98.6%,99.5%,99.6%),供试品溶液[北京同仁堂(亳州)饮片有限责任公司按 2008 年版《北京市中药饮片炮制规范》<sup>[7]</sup>川乌炮制项下的规定,依据实验需求所提供的川乌炮制过程中产生的炮制废水],水为超纯水,乙腈、四氢呋喃为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 供试品溶液的处理** 分别采用三氯化铁,硫酸铝,聚合硫酸铁,PAC/PAM,聚丙烯酸钠作为絮凝剂处理川乌废水。取川乌炮制废水 300 mL,置于锥形瓶中,添加一定质量的絮凝剂,采用 1 mol·L<sup>-1</sup>盐酸溶液和 1 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液调节 pH。采用快速机械搅拌(1 000 r·min<sup>-1</sup>,1 min)和中速搅拌(400 r·min<sup>-1</sup>,19 min)相结合的方式对絮凝反应。絮凝反应结束后沉淀 30 min。每次实验重复测试 2 次,取平均值。

### 2.2 检测条件

**2.2.1 三氯化铁絮凝减毒** 取 3 组相同的川乌废水,分别调节至酸性(pH 4),偏酸性(pH 6)和碱性(pH 9),每组等分成 3 份,每份分别加入质量浓度为 0.1,0.5,0.8 g·L<sup>-1</sup>的氯化铁,按 2.1 项下方法处理后进行 COD 测定和组分分析。

**2.2.2 硫酸铝絮凝减毒** 取 3 组相同的川乌废水,分别调节至酸性(pH 4),偏酸性(pH 6)和碱性(pH 9),每组等分成 3 份,每份分别加入质量浓度为 0.1,0.5,0.8 g·L<sup>-1</sup>的硫酸铝,按 2.1 项下方法处理后进行 COD 测定和组分分析。

**2.2.3 聚合硫酸铁絮凝减毒** 取 3 组相同的川乌废水,分别调节至酸性(pH 2),偏酸性(pH 6)和碱性(pH 8),每组等分成 3 份,每份分别加入质量浓度为 0.1,0.5,0.8 g·L<sup>-1</sup>的聚合硫酸铁,按 2.1 项下方法处理后进行 COD 测定和组分分析。

**2.2.4 PAC/PAM 絮凝减毒** 取 3 组相同的川乌废水,以溶液的 pH,PAC/PAM 比例和用量为考察因素,采用正交试验优选 PAC/PAM 絮凝减毒工艺,按 2.1 项下方法处理后进行 COD 测定和组分分析。

**2.2.5 聚丙烯酸钠絮凝减毒** 取 2 组相同的川乌废水,由于聚丙烯酸钠絮凝只能在酸性环境中反应,为此每个质量浓度下分别调节至酸性(pH 2)和偏酸性(pH 6),每组等分成 3 份,每份分别加入质量浓度为 0.1,0.5,0.8 g·L<sup>-1</sup>的聚丙烯酸钠,按 2.1 项下方法处理后进行 COD 测定和组分分析。

**2.3 COD 测定和组分分析** 分别采集原水和絮凝沉淀后上清液检测 COD 和乌头碱、新乌头碱、次乌头碱、苯甲酰乌头原碱、苯甲酰新乌头原碱和苯甲酰

次乌头原碱的含量。COD 根据标准方法测定<sup>[8]</sup>,6 种生物碱类成分的含量采用 HPLC 同时检测。

**2.3.1 色谱条件** Phenomenex Luna 5u C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 250 mm,5 μm),流动相乙腈-四氢呋喃(25:15,A)-0.1 mol·L<sup>-1</sup>乙酸铵水溶液(每 1 L 含冰乙酸 0.5 mL,B)梯度洗脱(0~48 min,15%~26% A;48~49 min,26%~35% A;49~58 min,35% A;58~65 min,35%~15% A),流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 50 μL,柱温 35 ℃,检测波长 235 nm。川乌炮制废水以原液进样分析。

**2.3.2 线性范围考察** 取苯甲酰新乌头原碱、苯甲酰乌头原碱、苯甲酰次乌头原碱、新乌头碱、次乌头碱、乌头碱对照品适量,精密称定,加乙腈-0.05% 乙酸水溶液(30:70)配制系列质量浓度的单个对照品溶液,以进样量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,其回归方程见表 1。结果表明各成分在检测的质量浓度范围内与峰面积呈良好线性关系。

表 1 川乌炮制废水中 6 种生物碱类成分的线性关系考察

Table 1 Regression equations, correlation coefficients and linear ranges of 6 kinds of alkaloids in processing wastewater of Aconiti Radix

成分	回归方程	r	线性范围/μg
苯甲酰新乌头原碱	$Y = 1\ 823.1X - 6\ 417.1$	1.000 0	$4.515 \times 10^{-3} \sim 451.5 \times 10^{-3}$
苯甲酰乌头原碱	$Y = 1\ 484.1X - 6\ 980.7$	1.000 0	$6.305 \times 10^{-3} \sim 630.5 \times 10^{-3}$
苯甲酰次乌头原碱	$Y = 2\ 024.3X - 9\ 324.0$	1.000 0	$5.910 \times 10^{-3} \sim 591.0 \times 10^{-3}$
新乌头碱	$Y = 1\ 736.5X - 10\ 115.0$	0.999 9	$6.025 \times 10^{-3} \sim 602.5 \times 10^{-3}$
次乌头碱	$Y = 1\ 134.8X - 6\ 491.8$	0.999 8	$4.515 \times 10^{-3} \sim 451.5 \times 10^{-3}$
乌头碱	$Y = 1\ 039.1X - 8\ 128.1$	0.999 7	$4.705 \times 10^{-3} \sim 470.5 \times 10^{-3}$

**2.4 川乌炮制废水的性质考察** 制川乌参照 2008 年版《北京市中药饮片炮制规范》<sup>[7]</sup>进行炮制,其在炮制过程中产生的含毒性成分的废水主要产生在前期的“水浸泡至内无干心”阶段,该过程历时长,约 7~10 d,且每天均需换水 2 次,产生的毒性污水量大,其中含有双酯型乌头碱和单酯型乌头碱,为了更加明显地确定不同絮凝剂对川乌炮制废水中双酯型乌头碱和单酯型乌头碱的去除效果,采用生川乌破碎后前 3 d 的炮制废水混合溶液进行研究,测得川乌炮制废水中 COD 质量浓度(1 676.40 ± 231) mg·L<sup>-1</sup>,乌头碱、新乌头碱、次乌头碱、苯甲酰乌头碱、苯甲酰新乌头碱、苯甲酰次乌头碱质量浓度分别为(10.30 ± 1.53), (28.21 ± 3.29), (105.40 ± 13.23), (8.00 ± 0.25), (50.65 ± 3.56), (11.70 ± 1.02) mg·L<sup>-1</sup>。

**2.5 絮凝效果**

**2.5.1 三氯化铁** 见表 2。结果发现当 pH 9 时,

COD 的去除效果和三氯化铁投加量呈线性增加关系,在三氯化铁投加量为 0.8 g·L<sup>-1</sup>时 COD 去除率 33.4%;而在酸性和偏酸性条件下三氯化铁投加量 >0.5 g·L<sup>-1</sup>时,随着絮凝剂用量的加大,COD 去除效果没有增加。pH <6 时,三氯化铁对单酯型生物碱和双酯型生物碱都没有明显的絮凝解毒作用,尽管对三氯化铁的用量进行了优化,但是三者的去除率基本保持不变;当 pH 9 时,随着三氯化铁投加量的增加,单酯型生物碱的去除率呈现负增长,表明单酯型生物碱含量有所增加,双酯型生物碱均有一定的去除效果,新乌头碱、乌头碱和次乌头碱的最高去除率分别为 69.6%,6.3% 和 1.5%。

**2.5.2 硫酸铝** 见表 3。结果表明 pH 4 时,硫酸铝对川乌炮制废水 COD 的去除率随着硫酸铝投加量的增加略有下降;当 pH 6 时,随着硫酸铝投加量的增加,COD 去除率先增大后减小,在硫酸铝投加

表 2 三氯化铁对川乌炮制废水 COD 及生物碱类成分的去除率

pH	三氯化铁质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	COD	乌头碱	新乌头碱	次乌头碱	苯甲酰乌头原碱	苯甲酰新乌头原碱	苯甲酰次乌头原碱	%
4	0.1	20.6	0	0	0	0	3.1	0	
	0.5	20.9	0	0	0	0	3.1	0	
	0.8	16.3	0	0	0	0	3.1	0	
6	0.1	16.1	0	0	0	0	1.8	0	
	0.5	28.3	0	0	0	0	3.7	0	
	0.8	26.3	0	1.3	0	0	1.2	0	
9	0.1	17.0	0	0	0	-4.3	1.8	-11.8	
	0.5	25.7	6.2	38.5	1.2	-8.9	-1.6	-15.0	
	0.8	33.4	6.3	69.6	1.5	-27.3	-18.7	-22.0	

量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时达最大值,约 20%;当 pH 9 时, COD 的去除效果随硫酸铝投加量的增加而略有增强,在投加量为  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时效果最好, COD 去除率 21.6%。在 pH 9 时,川乌炮制废水中 3 种双酯型生物碱仅次乌头碱有一定的去除效果,但出现了 3 种单酯型生物碱含量上升的情况。

表 3 硫酸铝对川乌炮制废水 COD 和生物碱类成分的去除率

pH	质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	COD	次乌头碱	苯甲酰乌头原碱	苯甲酰新乌头原碱	苯甲酰次乌头原碱	%
4	0.1	14.9	0	0	3.7	0	
	0.5	14.5	0	0	3.5	0	
	0.8	12.2	0	0	1.7	0	
6	0.1	10.2	0	0	2.6	0	
	0.5	20.5	0	0	1.5	0	
	0.8	19.3	0	0	0	0	
9	0.1	13.3	2.3	-5.1	2.0	-7.0	
	0.5	20.8	19.0	-31.0	-12.0	-15.4	
	0.8	21.6	26.2	-26.8	-25.8	-35.1	

注:乌头碱、新乌头碱的去除率均为 0。

**2.5.3 聚合硫酸铁** 见表 4。结果表明随着 pH 和聚合硫酸铁投加量的增加, COD 去除率基本呈现逐渐增加的趋势,最优处理效果出现在 pH 9 和聚合硫酸铁投加量为  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COD 去除率达 38.2%。聚合硫酸铁在碱性环境下对双酯型生物碱具有去除效果,在聚合硫酸铁投加量不同时,乌头碱、新乌头碱、次乌头碱的最高去除率分别达到 5.0%, 75.1%, 67.5%。对单酯型生物碱苯甲酰新乌头原碱在酸性环境下略有去除;而在碱性条件下单酯型生物碱的含量大多数增加,仅苯甲酰新乌头原碱在聚合硫酸铁投加量为  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时有去除效果。

**2.5.4 PAC/PAM** 见表 5。结果表明 PAC/PAM

在各个水平上 COD 的去除率都  $< 15\%$ , 低于上述 3 种其他絮凝剂。尽管 COD 去除不是很显著,但是在  $\text{pH} \geq 6$  的条件下,双酯型生物碱中新乌头碱的去除率都在 55% 以上,其最大去除率 85.6% 出现在 pH 8, PAC/PAM 投加量  $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PAC-PAM (40:1) 时;次乌头碱去除率在 pH 8, PAC/PAM 投加量  $0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PAC-PAM (30:1) 时达到最大值 81.7%。苯甲酰新乌头原碱在 pH 为 2 和 6 时均有少量去除;而在碱性条件下,3 种单酯型生物碱含量均有上升。

**2.5.5 聚丙烯酸钠** 见表 6。结果表明聚丙烯酸钠在不同的酸性条件下 COD 的去除效果都很差,且基本上呈现投加量越大去除效果越差的趋势。聚丙烯酸钠对双酯型生物碱有一定的去除效果,其中新乌头碱和次乌头碱的最大去除率分别为 69.6% 和 43.1%, 但仅对单酯型生物碱中苯甲酰新乌头原碱有少量去除。

### 3 讨论

**3.1 三氯化铁絮凝效果分析** 在碱性条件下 COD 的去除效果和三氯化铁投加量呈线性关系,而在非碱性条件下,其去除效果无此趋势。这是由于三氯化铁在水中水解、聚合反应形成多种单核组分或多核组分的配合物和聚合物,如  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  等,依靠这些聚合物通过电性中和、卷扫、吸附架桥等过程进行胶体粒子的去除,碱性条件会促进这些配合物和聚合物的生成,故碱性条件有利于三氯化铁处理川乌炮制废水 COD。在非碱性条件下,三氯化铁对单酯型生物碱基本没有絮凝解毒作用,而在碱性条件下,单酯型生物碱的去除率呈现负增长,这可能是由于在碱性条件下,双酯型生物碱可能水解转化为单酯型生物碱,进而使得单酯型生物碱含量的

表 4 聚合硫酸铁对川乌炮制废水 COD 和生物碱类成分的去除率

pH	质量浓度 /g·L <sup>-1</sup>	COD	生物碱类成分			苯甲酰乌头原碱		
			乌头碱	新乌头碱	次乌头碱	乌头原碱	苯甲酰新乌头原碱	苯甲酰次乌头原碱
2	0.1	14.0	0	0	0	0	4.8	0
	0.5	15.7	0	0	0	0	4.5	0
	0.8	18.0	0	0	0	0	4.8	0
6	0.1	19.0	0	0	0	0	4.0	0
	0.5	24.7	0	0	0	0	3.6	0
	0.8	28.4	5.0	0	5.6	0	5.0	0
8	0.1	16.5	0	75.1	16.0	-24.5	-16.1	-16.1
	0.5	24.7	0	50.0	21.0	-24.4	-18.1	-18.0
	0.8	38.2	5.0	17.8	67.5	-8.9	10.4	-18.0

表 5 PAC/PAM 处理川乌炮制污水效果的正交试验分析

No.	A pH	B PAC/PAM 投加量/g·L <sup>-1</sup>	C PAC-PAM	去除率/%					
				COD	新乌头碱	次乌头碱	苯甲酰乌头原碱	苯甲酰新乌头原碱	苯甲酰次乌头原碱
1	2	0.10	30:1	10.2	0	0	0	3.0	0
2	2	0.15	40:1	7.1	0	0	0	2.3	0
3	2	0.25	50:1	5.9	0	0	0	3.7	0
4	6	0.10	50:1	4.3	75.6	14.4	0	0.9	0
5	6	0.15	40:1	2.7	55.9	5.8	0	2.1	0
6	6	0.25	30:1	7.4	85.4	58.3	0	2.4	0
7	8	0.10	50:1	4.9	76.3	22.9	-35.6	-32.1	-27.4
8	8	0.15	30:1	8.4	57.3	81.7	-14.9	-24.7	-22.1
9	8	0.25	40:1	13.0	85.6	19.3	-41.3	-32.3	-25.0

注:乌头碱的去除率均为 0。

表 6 聚丙烯酸钠对川乌炮制废水 COD 和生物碱类成分的去除率

pH	质量浓度 /g·L <sup>-1</sup>	COD	生物碱类成分			苯甲酰新乌头原碱
			新乌头碱	次乌头碱	乌头原碱	
2	0.1	-16.9	0	0	3.6	
	0.5	-37.8	0	0	1.2	
	0.8	-40.2	0	0	3.9	
6	0.1	1.6	65.0	43.1	2.2	
	0.5	-25.5	65.0	5.8	1.3	
	0.8	-22.0	69.6	11.8	2.4	

注:乌头碱、苯甲酰乌头原碱以及苯甲酰次乌头原碱的去除率均为 0。

增高;叶定江等<sup>[5]</sup>研究了石灰处理草乌废水的结果也支持这一推断。究其原因,三氯化铁矾花颗粒的离散性强,并且带正电荷多,根据胶体双电层原理,胶核带正电荷使其扩散层带负电荷,胶核周围产生远远大于胶核范围的碱性环境,从而促使双酯型生物碱进行水解。

### 3.2 硫酸铝絮凝效果分析 硫酸铝处理川乌炮制

废水 COD 和 6 种生物碱的去除效果均不佳,且出现在其他 5 种生物碱在非碱性条件下基本没有去除,却在碱性条件下 3 种生物碱含量还出现了增加的情况,这可能是由于硫酸铝是离子型化合物,在一定的 pH 范围内还能发生水解反应生成不同的水解产物<sup>[9-10]</sup>,但其原因还需要进一步深入分析和研究。

### 3.3 聚合硫酸铁絮凝效果分析 聚合硫酸铁絮凝剂实质上是硫酸铁在水体中水解-络合-聚合-胶凝-沉淀等转化过程的中间产物,不同 pH 下,混凝剂的水解产物会有若干种化合物同时存在<sup>[11-12]</sup>。当 $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} = 0 \sim 0.4$ 时, $\text{Fe}^{3+}$ 的形态主要以低聚物存在,既可以发挥吸附凝聚脱稳作用,又可以发挥粘接絮凝作用。但是当 $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} > 0.4$ 时, $\text{Fe}^{3+}$ 的形态主要以低电荷的高聚物为主,以电中和脱稳的作用为辅。但 $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} > 1.5$ 时 $\text{Fe}^{3+}$ 的形态主要是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀物,主要以粘结架桥和卷扫作用为主。在本研究中双酯型生物碱在碱性条件 ( $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} > 0.4$ ) 下均有去除,表明聚合硫酸铁主要以电中和脱稳的作用完成对双酯型生物碱的去除。

此外,在碱性环境下,单酯型生物碱中除了苯甲酰新乌头原碱有一定量的去除外,都呈现负增长,表明双酯型生物碱在碱性环境下会发生水解反应。苯甲酰新乌头原碱在酸性和碱性环境下均能被去除,表明聚合硫酸铁可能对其具有选择性的去除。

**3.4 PAC/PAM 絮凝效果分析** 本实验中联合使用了 PAC 和 PAM,其中 PAM 为非离子型絮凝剂,PAM 分子链中含有一定数量的极性基团,其能通过吸附废水中悬浮的固体粒子,使粒子间架桥或通过电荷中和使粒子凝聚形成大的絮凝物<sup>[13]</sup>。由于 PAC 在不同 pH 下会呈现出  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Al(OH)_2]^+$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $[Al_6(OH)_{14}]^{4+}$ ,  $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$ ,  $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$  和  $[Al_{13}(OH)_{34}]^{4+}$  等物质,这些物质均会影响絮凝的发生,而研究一致支持 PAC/PAM 的最佳 pH 6 ~ 8<sup>[14]</sup>,这与本研究的结论相同。由正交试验结果可知,在 pH 6,PAC/PAM 投加量为  $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,PAC-PAM(30:1)时,川乌废水中的乌头碱类成分综合去除效果最佳。与硫酸铝处理川乌炮制废水时类似,在碱性条件下 3 种单酯型生物碱含量也出现了增加的情况,这可能与  $Al^{3+}$  和  $OH^-$  在川乌废水中存在的组合形式有关,其原因还需要进一步深入研究和分析。

**3.5 聚丙烯酸钠絮凝效果分析** 聚丙烯酸钠 ( $C_3H_3NaO_2$ ) 在酸性条件下会电离生成  $C_3H_3O_2^-$  和  $Na^+$ ,说明  $C_3H_3NaO_2$  是阴离子型絮凝剂<sup>[15]</sup>。其作用机制主要是使用絮凝剂让液体中胶体颗粒脱稳而产生絮凝沉淀。液体颗粒脱稳是通过絮凝剂和胶体的电荷中和效应和桥联作用实现的。遇到的是带负电荷的胶体颗粒,则通过桥联机制来达到使颗粒沉降<sup>[16]</sup>。本文研究结果显示,在酸性条件下 COD 的去除效果都很差,且投加量越大去除效果越差。这是因为聚丙烯酸钠是含碳的高分子有机物,其对废水中 COD 没有有效的去除,反而因自身能产生 COD 而使实验中测量的 COD 升高。而由于 PAC/PAM 和聚丙烯酸钠都属于高分子有机絮凝剂,其对 6 种生物碱对絮凝机制基本相同,对双酯型生物碱有一定的去除效果。

由于目前尚无对川乌炮制废水处理的研究报道,为探讨出较为有效的川乌炮制废水减毒处理方法,本课题组对常用的几种污水处理方法进行了系统研究,而絮凝剂广泛用于工业污水的处理中,本文就絮凝剂是否适用于川乌炮制废水的减毒处理进行了研究,对比了 5 种常用絮凝剂对川乌炮制废水中 6 种毒性生物碱的去除效果,结果表明 5 种絮凝剂

对单酯型生物碱基本没有去除效果,对毒性更强的双酯型生物碱中新乌头碱和次乌头碱具有普遍的去除作用,但是对毒性最强的乌头碱仅聚合硫酸铁和三氯化铝有少量去除;在 5 种絮凝剂中,无机高分子絮凝剂对生物碱的去除效果普遍好于普通无机絮凝剂,其中 PAC/PAM 对新乌头碱和次乌头碱具有最大的去除率,优于其他的絮凝剂。总体而言,絮凝剂不适合用于川乌炮制废水减毒处理,仅可作为一种前处理工艺,初步实现对川乌炮制废水的减毒处理。

[参考文献]

- [1] 郭志勇,吕永磊,许晓嘉,等. 炮制对乌头母根、子根中生物碱类成分的影响与其自身含量差异的比较研究[J]. 中医药学报,2014,42(3):60-63.
- [2] 赵玉森. 浅谈川乌的毒性与其用量[J]. 现代中药研究与实践,1995,9(4):40-41.
- [3] 张玉生,吴戈. 川乌的炮制研究概况[J]. 中医药信息,1992,9(2):25-27.
- [4] 王哲,谭鹏,刘红玉,等. 浸泡程度对川乌炮制品传统质量及生物碱成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(11):7-9.
- [5] 叶定江,丁安伟,蔡宝昌. 草乌废水处理及解毒试验[J]. 南京中医学院学报,1982,1(1):55-57.
- [6] 谢绍东,李爱国. 混凝法处理高浓度印染废水的研究[J]. 四川师范学院学报:自然科学版,1994,15(4):335-340.
- [7] 北京市药品监督管理局. 北京市中药饮片炮制规范[M]. 北京:化学工业出版社,2008:15-17.
- [8] Taras M T. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [M]. New York: American Public Health Association,2002:5-13.
- [9] 郭雅妮,李硕文,同帆. 聚硅酸硫酸铝絮凝剂铝硅间的相互作用及其絮凝机理[J]. 纺织高校基础科学学报,2001,14(4):323-326.
- [10] 赵励军,张辉. 硫酸铝对黄腐酸絮凝作用的研究[J]. 化学工程师,2004,18(11):63-64.
- [11] 靳侠侠,张伟才. 絮凝剂的种类之浅谈[J]. 过滤与分离,2009,19(1):44-48.
- [12] 蒋晓芬,潘克华,史成武. 聚合硫酸铁混凝性能的研究[J]. 安徽大学学报:自然科学版,1996,20(3):85-87.
- [13] 张雪,张安龙,魏江浪,等. PAC 和 PAM 在造纸废水处理中的应用[J]. 湖北造纸,2013(2):24-25.
- [14] 申丽芬,孙宝盛,张燕. PAC 和 PAM 复合混凝剂对垃圾渗滤液预处理的研究[J]. 工业水处理,2014,34(2):59-61.
- [15] 占平珍. 聚丙烯酸钠絮凝剂的开发及应用[J]. 企业家天地,2010(12):96.
- [16] 宋建恒,刘军深. 聚丙烯酸钠的制备及其絮凝效果研究[J]. 广州化工,2006,34(6):26-28.

[责任编辑 刘德文]