

环糊精在环境治理中的应用

Application the Cyclodextrin in Environmental Management

庄一廷¹ 张杰² 张勇²

1(福州市环境监测中心站,福州 350011)

2(海洋环境科学教育部重点实验室,厦门大学环境科学研究中心,厦门 361005)

摘要 介绍了环糊精在富集和治理环境有机污染物方面的应用成果,以及环糊精对有机污染物生物降解过程影响方面的研究结果,提出环糊精在污染治理方面实际应用的可能性。

关键词: 环糊精;应用;环境有机污染物

Abstract The utilization of cyclodextrins(CDs)in enrichment and removal of environmental organic pollutants and their effects on biodegradation of environmental organic pollutants have been introduced in this paper. It claims that CDs can play a very important role in managing environmental organic pollutants.

Key words: Cyclodextrins; Application; Environmental organic pollutants

1 引言

环糊精(Cyclodextrins, CDs)是淀粉在环糊精酶的作用下产生的筒型多聚糖。常见的有 α -、 β -、 γ -三种环糊精,它们分别由6—8个葡萄糖单体在 C_1 、 C_4 上连接而成。其中以 β -环糊精产率最高,因此应用也最为广泛。在环糊精分子结构中,其内腔是由 C_3 、 C_5 上的氢原子和 C_4 的氧原子组成,由于 C_3 、 C_5 上的氢原子对 C_4 上的氧原子有一定的覆盖作用,因此环糊精的内腔有强烈的疏水性;而环糊精大端口是由 C_6 上的伯羟基组成,小端口是由 C_2 、 C_3 上的仲羟基组成,其外壁具有强烈的亲水性。因此环糊精能根据其空腔与有机物分子体积大小匹配程度,形成包络物而改变客体有机物分子的物理化学性质。但总体而言,CDs的溶解度不高,因此近期人们通过对环糊精进行修饰所获得的修饰环糊精如羟丙基- β -环糊精(HPCD)、甲基环糊精(MCD)、羟甲基环糊精等上述特点更加突出。

环糊精的上述特点使其在许多领域得到了广泛

的应用。仅在环境科学研究领域,1978年,Bender^[1]等人报道了利用与环糊精形成包络物来增加弱极性有机化合物在水中的溶解度的可能性。此后,环糊精在制药、食品、电化学、水处理等方面得到广泛的应用^[2]。1993年,Wang Xiaojiang^[3]等报道的实验结果表明,三氯乙烯、氯苯、葱、萘、DDT在HPCD的表现溶解度大大增加,且溶解度随着HPCD浓度的增加而呈线性增加。并且指出HPCD对弱极性有机物的增溶能力在可混溶有机溶剂和表面活性剂之间,但与可混溶有机溶剂和表面活性剂相比,HPCD具有明显的优越性,如易溶于水、用量少、无毒、易降解、不易被吸附等。目前,进一步在环糊精包络物体系中加入其它物质以增强环糊精对弱极性有机污染物的增溶能力也是人们努力的方向之一。如在 β -环糊精和芘的体系中加入表面活性剂增加包络常数^[4];在环糊精溶液中加入少量的环戊醇等有机小分子,可以使环糊精对PAHs的增溶作用大大增强^[5]。在 γ -环糊精中加入1%体积的环戊醇可以使

为1.4771,初馏点为152℃,至170℃时馏出液体积为86%,与一级松节油产品质量相当。

3 结论

3.1 经过以上实验,我们得出了处理粗硫酸盐松节油污染成份的较佳方法,即用12%用量的65%的 HNO_3 、10%用量的98%的 H_2SO_4 、4%用量的85%的 H_3PO_4 、4%用量的30%的 H_2O_2 处理的粗硫酸盐松节油基本达到去除恶臭气味、净化环境的目的。

3.2 净化处理后的粗硫酸盐松节油产品质量与一级松节油产品质量相当,可代替脂松节油用于生产油漆和有机合成冰片、松油醇、樟脑等产品。

参考文献

- 1 南京林产工业学院主编.天然树脂生产工艺学.北京:中国林业出版社,1996
- 2 梁金联.用化学试剂除去粗硫酸盐松节油中的硫化物.林产工业通讯,1990,(2):21~22

γ -环糊精对 PAHs 的增溶作用增加数倍至数十倍,在 β -环糊精中加入 0.1% 的环戊醇可以使 β -环糊精对非线性环糊精的增溶作用增加 50—80 倍。但这一结果对线性 PAHs 分子作用不明显,对蒽和萘甚至出现负作用。

2 环糊精用于环境中有机污染物的富集和治理

环糊精对难溶有机污染物有明显的增溶作用这一结论为许多研究结果证实。近年来,环糊精在环境科学领域的研究逐步转向实用化。由于修饰环糊精溶解度的增加,环糊精在有机污染物处理方面得到应用。1994 年,Brusseau^[6]等研究了 HPCD 对弱极性有机污染物在土壤中传输行为的影响,结果表明 HPCD 的存在对三氯乙烯、萘、联苯、2-氯联苯、3-氯联苯、蒽、芘等有机污染物在土壤中的传输有明显的促进作用(见表 1)。这种促进作用随着 HPCD 浓度的增加而增强。同时,HPCD 在土壤中没有明显的滞留和吸附作用,没有二次污染,而且其对有机污染物在土壤中传输促进作用强于其它有机物质。1993 年,Fetzer 等^[7]将 α 、 β 、 γ 环糊精及其衍生物固定在非水溶性介质上,用以处理废水中的有机物污染物。所提方法可用于处理有机物含量低于 15% 的废水。1996 年,Murai 等^[8]用 β -环糊精聚合物回收水中的非离子表面活性剂。在 150ml 浓度为 200mg/l 的非离子表面活性剂烷基酚乙氧基醚(APE)的水溶液中加入 1 克的 β -环糊精聚合物可以将 85% 的 APE 吸附,吸附了 APE 的 β -环糊精聚合物用低级脂肪醇的洗脱,环糊精聚合物可重复使用。同年,Butterfield 等^[9]用固体环糊精来富集空气中的有机污染物,通过对其作用机理的研究证明环糊精和气态有机污染物的结合是一种包络作用,而不是一般的吸附和缔合作用。通过形成包合物可以降低有机污染物的挥发,利用这一成果研制出改进的空气样品采集系统。1997 年,Bizzgotti 等人^[10]研究了 HPCD 对四氯乙烯(PCE)的增溶作用以及对 PCE 和铁反应速率的影响。发现无论是在静止或流动系统中 HPCD 都能有效地提高 PCE 在水中的溶解度;在 HPCD 和铁相对 PCE 过量的条件下,铁和 PCE 的反应基本上是一级动力学反应,反应速率常数随 HPCD 浓度的增加而降低(见表 2)。1998 年,Shoji Murai^[11]等研究了 β -环糊精和苯二酸酯类物质(PAEs)形成包合物后对水溶液中 PAEs 去除的影响,所形成的包合物的稳定常数和 PAEs 甲基链的长度有关, β -环糊精聚合物可吸附 PAEs,其等温吸附线可以很好地符合 Freundlich 等温吸附方程,吸附的 PAEs 可以用水和甲醇的混合溶液洗脱,洗脱效率和甲醇/水的比例有关(见表 3),洗脱后 β -环糊

精聚合物可重复使用。同年,Buschmann^[12]等用环糊精来处理纺织工业废气中的有机污染物,模拟实验的结果表明环糊精可以有效去除废气中芳香类和脂肪类有机污染物。1996 年,Hawari 报道了^[13]用环糊精来处理爆炸后污染的土壤,有效去除三硝基甲苯(TNT)和三甲撑三硝基胺(RDX),加快污染土壤的生物恢复的进程。1999 年,Thoamas Boving^[14]等人进行了用 HPCD 和 MCD 去除疏松介质中三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)的研究,发现在环糊精存在下,上述 2 种污染物的溶解度分别提高 9.5 到 36 倍,柱淋洗实验的结果表明,环糊精的存在,可以有效提高淋洗效率,这一结果提供了将环糊精用于污染治理上的前景。

表 1 环糊精对有机物在土壤中滞留因子的影响

污染物	无 HPCD 存在	HPCD 存在
三氯乙烯	8.0	5.2
萘	92.0	15.7
联苯	2.1	1.1
三氯苯	2.2	1.1
2-氯联苯	5.0	1.1
蒽	28.6	1.1
芘	161.8	2.4
三氯联苯	828	1.6

表 2 四氯乙烯在铁表面的表现反应速率

HPCD 浓度	反应速率常数	平均反应速率常数
0	1.10×10^{-2}	
0	1.30×10^{-2}	1.20×10^{-2}
45	2.40×10^{-3}	
45	2.46×10^{-3}	2.43×10^{-3}
70	8.74×10^{-4}	
70	8.65×10^{-4}	8.70×10^{-4}

表 3 甲醇/水溶液洗脱环糊精聚合物吸附 PAEs 回收率

甲醇水比例	回收率	
	DMP	DPP
10:0	71.8	68.4
9:1	83.6	79.6
8:2	92.5	91.7
7:3	88.5	85.1
6:4	84.0	77.6
5:5	76.4	68.3
4:6	65.7	61.1

3 环糊精用于有机污染物生物降解过程的影响

由于环糊精能有效地提高难溶有机污染物在水

中的溶解度,提高有机污染物在水中的生物有效性,因此环糊精的存在,会对有机污染物的生物降解过程产生影响。而上述将环糊精用于环境污染治理方面的研究,主要还是利用糊精改变有机污染物的物理性质,或是从环境中分离富集有机污染物然后进行处理,因此从本质上看还是一些物理过程。要将有机污染物彻底地从环境中清除出去,目前认为最好的方法是通过生物降解过程,将有机污染物转变为小分子物质。这方面的研究结果尚不多见,近期的研究工作开始在环糊精影响有机污染物生物降解速率和去除率及作用机理方面展开。1995年,Kamaya^[15]等研究了 β -环糊精及其衍生物的包络作用对有机磷农药在富含腐殖质的碱性介质中水解的影响,提出环糊精可以对有机磷农药的水解起催化作用,催化作用的大小与环糊精中的二级羟基的甲基化作用及环糊精对农药的包络深度有关。1998年,Jianming Wang^[16]等研究了羟丙基- β -环糊精(HPCD)对非生物降解速率的影响,作者对降解过程采取了直接测定菲浓度的变化以及细胞计数的办法,结果表明HPCD对菲的生物降解速率有显著的提高,降解的速率与HPCD的浓度正相关,并且降解体系中菲的残留量显著降低(表4)。实验结果还表明,在菲的生物降解过程,环糊精不作为降解菌生长的碳源和能量源。

表4 HPCD对菲生物降解的影响

HPCD 浓度 mg/L	去 除 速 率	菲 剩 余 量 mg/L		
		2 天	5 天	7 天
10^5	22.35	0.3	0.1	0
10^4	14.35	12.3	0.9	0.1
0	4.07	45.2	13.2	7.2

4 结 论

由于环糊精可以有效地增加难溶有机污染物在水中的溶解度,从而提高难溶有机污染物化学活性和生物有效性,加快难溶有机污染物的去除和生物降解速率。随着研究工作的深入,作者深信环糊精在处理环境中难溶有机污染物方面的实际应用将有良好的前景。

参 考 文 献

1 M. L., Bender, et. al., Cyclodextrin Chemistry, Springer-

Verlag, New-York, 1978

- 2 吴纯德等. 环糊精在水处理中的研究和作用. 水处理技术, 1998, 24(3): 167—170
- 3 Xiaojiang Wang, et. al., Solubilization of Some Low-Polarity Organic Compounds By Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin, Environ. Sci. Technol., 1993, 27(13): 2821—2825
- 4 S. Hashimoto, et. al., Fluorescence Study of Pyrene and Naphthalene in Cyclodextrin-Amphiphile Complex System, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 4655—4662
- 5 Xiaojiang Wang, et. al., Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin, Environ. Sci. Technol., 1995, (29) 2346—2350
- 6 M. L. Brusseau, et. al., Enhanced Transport of Low-Polarity Organic Compounds through Soil By Cyclodextrin, Environ. Sci. Technol. 1994, 28(5), 952—956
- 7 John Fetzer, USS, 1993, 190, 663—668
- 8 S. Murai, et. al., Adsorption and Recovery of Nonionic Surfactants by β -Cyclodextrin Polymer, J. Colloid Interface Sci., 1996, 183(1), 118—122
- 9 Butterfield, et. al., Extraction of Volatile PAHs from Air by Use of Solid Cyclodextrin, Anal. Chem., 1996, 68(7), 1187—1193
- 10 Bizzigotti, et. al., Enhanced Solubilization and Destruction of Tetrachlorethylene by Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin, Environ. Sci. Technol., 1997, 31(2), 472—478
- 11 Shoji Murai, et. al., Removal of Phthalic Acid Esters from Aqueous Solution by Inclusion and Adsorption on β -Cyclodextrin, Environ. Sci. Technol., 1998, 32(6), 782—787
- 12 Buschmann, Melli and Textilber, 1998, 79(11—12), 872—873
- 13 J. Hawari, et. al., Challenges Propellants Combust., 1996, 4th
- 14 Thomas Boving, et. al., Cyclodextrin Enhanced Solubilization and Removal of Residual-Phase Chlorinate Solvent from Porous Media, Environ. Sci. Technol., 1999, 33(5), 764—770
- 15 Kamaya, et. al., Chemosphere, 1995, 30(4), 653—658
- 16 Jianming Wang, Cyclodextrin Enhanced Biodegradation of Phenanthrene, Environ. Sci. Technol., 1998, 32(13), 1907—1912