

宋立岩, 赵由才, 王国建. 2006 仿生脂肪细胞制备以及对水体中林丹去除的研究 [J]. 环境科学学报, 26(6): 893-896

Song L Y, Zhao Y C, Wang G J. 2006 Bionics fat cell (BFC) preparation and using in removal lindane from aqueous solution [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 26(6): 893-896

[免审稿件] 责任编辑提示: 本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

仿生脂肪细胞制备以及对水体中林丹去除的研究

宋立岩¹, 赵由才^{1*}, 王国建²

1 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092

2 同济大学材料学院高分子材料研究所, 上海 200092

收稿日期: 2005-12-02 修回日期: 2006-03-30 录用日期: 2006-04-03

摘要: 利用生物体脂肪组织可以对脂溶性有机物有效富集的原理, 通过界面聚合合成了类似脂肪细胞结构的仿生脂肪细胞, 并对其结构进行了初步表征。仿生脂肪细胞具有亲水性膜以及亲脂性的内部结构, 亲水性的膜允许携带脂溶性有机物的水体穿过膜, 亲脂性的内含物将脂溶性有机物富集截留。仿生脂肪细胞对林丹具有较好的去除效果, 15% 三油酸甘油酯含量的仿生脂肪细胞与粉末活性炭具有相当的林丹去除能力。仿生脂肪细胞对林丹的去除机理包括内含物的生物富集以及膜上空腔的物理吸附两部分, 而内含物的生物富集作用则是主要作用方式。

关键词: 界面聚合; 仿生脂肪细胞; 林丹; 富集

文章编号: 0253-2468(2006)06-0893-04 中图分类号: X52 文献标识码: A

Bionics fat cell (BFC) preparation and using in removal lindane from aqueous solution

SONG Lijian¹, ZHAO Youcai^{1*}, WANG Guojian²

1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse School of Environmental Science and Engineering Tongji University, Shanghai 200092

2 Institute of Polymer Materials School of Material Science and Engineering Tongji University, Shanghai 200092

Received 2 December 2005 received in revised form 30 March 2006 accepted 3 April 2006

Abstract Fat tissue of organism can accumulate hydrophobic chemicals efficiently and the accumulation level has the positive relationship with fat quantity. In this research, interface polymerization was employed to synthesize bionics fat cell (BFC), and the basic characteristics of BFC were also observed. BFC has the hydrophobic core and hydrophilic membrane structure; the water carrying with the hydrophobic chemicals can pass through the membrane of BFC into the interior, and then the hydrophobic chemicals are accumulated by hydrophobic core-tri olein. BFC has a good lindane removal capacity close to powder active carbon (PAC), and they both can reduce the lindane from 7 to 0.2 ppm in aqueous solution. BFC could be regenerated easily comparing with PAC though the lindane removal capacity decreases with the regeneration times. BFC possible has two kinds of lindane removal mechanisms which includes bioaccumulation of core material and physical adsorption of membrane's hollows, and the bioaccumulation is the main removal way.

Keywords bionics fat cell (BFC); interface polymerization; lindane; accumulation

水体中含有的难降解有机污染物, 很多为脂溶性有机污染物, 由于其对生物降解、光解、化学分解作用有较高的抵抗能力, 一旦排放到环境中, 它们难于被分解, 可以在水体、土壤和底泥等环境中长久存留; 同时由于其低水溶性、高脂溶性特性, 一旦进入生物体会产生生物蓄积性 (Adrian Covaci *et al.*, 2002; Galassi *N et al.*, 2002). 研究表明, 生物

体的脂肪组织可以对脂溶性物质有效富集, 而且与生物体的脂肪含量成正比 (Miltner *R J et al.*, 1989; Mason *Y Z et al.*, 1990; Alexander *A M et al.*, 2000; Karena *A K et al.*, 2001; Bugaz *S et al.*, 1994; Costabeber *I et al.*, 2003).

本文拟基于上述原理, 通过界面聚合制备了类似脂肪细胞结构的仿生脂肪细胞 (Bionics Fat Cell

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20177104)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20177104)

作者简介: 宋立岩 (1975—), 男, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zhaoyoucai@mail.tongji.edu.cn

Biography: SONG Lijian (1975—), male, Ph.D. candidate; * **Corresponding author:** E-mail: zhaoyoucai@mail.tongji.edu.cn

BFC), 并对其结构进行表征. 林丹作为一种广泛应用的有机氯农药, 由于其中等脂溶性、难降解的性质广泛存在于农产品以及地下水体中, 并对生物包括人类具有潜在的危害. 本文选取中等脂溶性的有机物林丹作为处理对象, 通过与粉末活性炭 (Powder Active Carbon, PAC) 对林丹的吸附作对比, 以此确定 BFC 对林丹的去除效果.

1 实验部分 (Experiments)

1.1 试剂

对苯二甲酰氯、1, 6-己二胺(上海国药集团)、三油酸甘油酯、ween-20(上海润捷化学有限公司)均为分析级.

林丹纯度为 99.8% (德国有机工业所).

粉末活性炭(上海活性炭厂)使用前在蒸馏水中煮沸 2h, 然后用大量蒸馏水冲洗, 以除去其中的水溶性和挥发性杂质, 再在 120℃下烘干 24h 装入干燥器中待用.

氯仿、环己烷、甲醇均为分析纯.

1.2 仿生脂肪细胞的制备及表征

将定量的三油酸甘油酯、对苯二甲酰氯以及 ween-20 溶解于定量的氯仿/环己烷混合溶剂; 将定量的 1, 6-己二胺溶解于定量的去离子水中 (油相中对苯二甲酰氯与水相中 1, 6-己二胺官能团的摩尔数相等); 控制反应条件, 将有机相缓慢的滴加到水相中, 单体发生聚合; 反应完毕后, 用大量去离子水洗涤仿生脂肪细胞以除去副产物盐酸, 室温晾干, 干燥器中存放, 待用.

S-2360N 电镜 (Hitachi), Q 600 SDT 热分析系统 (America Thermal), 激光粒度分析仪 (Bruker Equinox 55) 均用于仿生脂肪细胞的表征.

1.3 林丹吸附

林丹吸附试验采用瓶试验程序 (Kouras *et al.*, 1998): 1 L 的广口瓶置于磁力搅拌器上, 准确称量 BFC 系列以及 PAC 各 (100.0 ± 0.1) mg 加入到 500 mL 质量分数为 7×10^{-6} 的林丹水溶液中, 搅拌速率为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下保持 BFC 以及 PAC 均匀分散在水体中; 8h 后取 10 mL 水样, 以 0.45 μm 的滤膜过滤, 以 10 mL 环己烷萃取, 分液并以无水硫酸钠除水后定容待测定.

1.4 仿生脂肪细胞的再生

用 30 mL 环己烷抽提吸附林丹后干燥的 BFC 以及 PAC 12 h 测定环己烷中林丹的含量. 抽提后的

吸附剂重复 1.3 林丹吸附实验.

1.5 GC 分析条件

Trace GC Ultra 气相色谱带 ^{63}Ni 电子捕获器 ECD, Restek 毛细管柱 (7m × 0.3 mm × 0.25 mm); 进样口温度 250℃, 检测器温度 300℃; 载气为高纯氮; 柱升温程序: 初始温度 50℃, 保持 1 min, 以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 230℃ 保持 2 min 后, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 300℃, 保持 10 min, 进样量 1 μL; 外标法定量. 林丹保留时间为: 7.9 min. 在 0.05~10 mg L⁻¹ 的检测范围内, 平均样品回收率为 92%.

2 结果 (Results)

2.1 仿生脂肪细胞的制备

界面聚合利用互不相溶的两相接触, 分处两相的活性单体在二者界面迅速聚合, 形成线性或网状高分子. 本试验采用界面聚合可以迅速形成 BFC, BFC 的膜是由处于油相的对苯二甲酰氯以及处于水相的 1, 6-己二胺反应形成的线性聚酰胺构成. 通过一系列对比实验, 确定了 BFC 制备最佳条件: 反应体系温度为 0℃, ween-20 浓度为 1% (体积分数), 油相/水相 = 1:4, 搅拌速度为 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 在最佳反应条件下, 反应迅速, BFC 略呈淡黄色颗粒状固体.

2.2 仿生脂肪细胞的初步表征

通过热分析 (图 1), 可见含 15%、30% 三油酸甘油酯的 BFC 以及三油酸甘油酯在 403.2℃ 均有最大分解峰, 而且其峰面积与三油酸甘油酯的含量成正比; 而 BFC 前聚物 (单体聚合产物) 则没有 403.2℃ 最大分解峰, 表明内含物三油酸甘油酯存在于 BFC 中.

通过激光粒度仪的测定, 可以看出 (表 1) 随着三油酸甘油酯含量的增加, BFC 的平均粒径以及中间分布粒径有随之增大的趋势. 三油酸甘油酯在聚合中会扩展聚合膜的孔径, 其作用类似膜制备过程中致孔剂的作用, 从而导致粒径的增大.

表 1 不同结构 BFC 的孔径分析

Table 1 Particle diameter of prepolymer BFC (5%, 15% and 30% triolein contained)

BFC 种类	平均粒径 / μm	中间分布粒径 / μm
BFC 前聚体	0.0976	0.0837
BFC (5% 内含物)	0.936	0.732
BFC (15% 内含物)	3.104	2.281
BFC (30% 内含物)	4.493	4.061

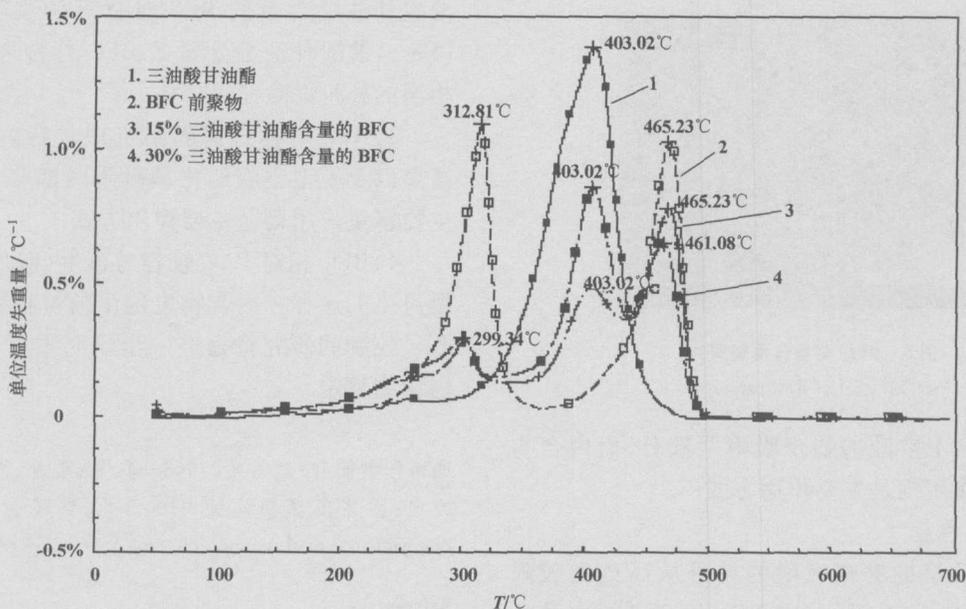


图 1 不同结构 BFC 的热重分析

Fig. 1 DSC thermograms of prepolymer, BFC (triolein contained 15% and 30%)

2.2 林丹的吸附

通过界面聚合制备的 BFC, 具有亲水性的膜以及亲脂性的核结构, 亲水性的膜允许携带脂溶性有机物的水体穿过膜, 亲脂性的内含物将脂溶性有机物富集截留. 经过 8h 的吸附, 不同吸附剂对林丹的去除率见表 2.

表 2 不同吸附剂对林丹吸附效率

Table 2 Lindane adsorption ratio by different adsorbents

吸附剂	林丹吸附效率
BFC 前聚体	15.63%
BFC (5% 内含物)	60.0%
BFC (15% 内含物)	97.39%
BFC (30% 内含物)	72.03%
PAC	98.12%
对照	0%

林丹配置质量分数: 7×10^{-6} , 实测质量分数: 6.9×10^{-6}

通过对比试验水体中林丹的残留量可以看出, 15% 三油酸甘油酯含量的 BFC 与 PAC 具有相当的林丹去除能力; 不同三油酸甘油酯含量的 BFC 对林丹的去除能力随着三油酸甘油酯含量的变化而不同, 总体趋势是随着三油酸甘油酯含量增加而增加. 可见对于 BFC 来说, 内含物是决定其富集的主要因素, 这符合生物体的脂肪组织可以对脂溶性物质有效富集, 而且与生物体的脂肪含量成正比的研究结果.

随着三油酸甘油酯含量的变化, BFC 的结构、孔径以及比表面积会发生相应的变化. 本试验中 15% 三油酸甘油酯含量的 BFC 具有最好的林丹去除效果, 可见 15% 三油酸甘油酯含量的 BFC 具有最佳的林丹去除决定条件的结构 (图 2). 通过比较前聚体的电镜图片 (图 3) 可以看出, BFC 具有相对规则的球型结构以及外表的空腔结构.

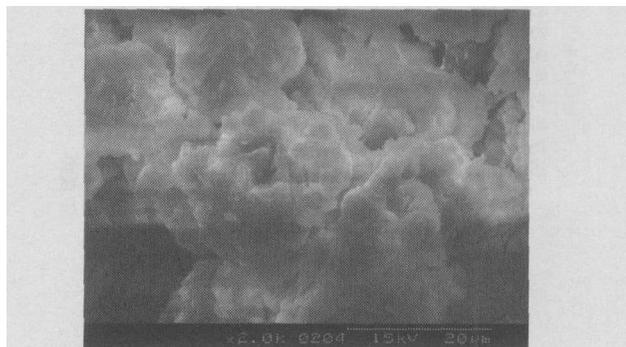


图 2 15% 三油酸甘油酯含量的 BFC 电镜照片

Fig. 2 SEM of BFC (15% triolein contained)

30% 三油酸甘油酯含量的 BFC 对林丹的较低的富集效果说明, 在 BFC 的合成过程中内含物具有相对的极限含量.

BFC 前聚体对林丹同样具有一定的去除能力, 这是由于聚合成膜的过程中, 在膜的表面形成了系列空腔 (图 3), 空腔与林丹之间发生分子力键合的原因. 可见 BFC 对林丹的去除机理包括内含物的生

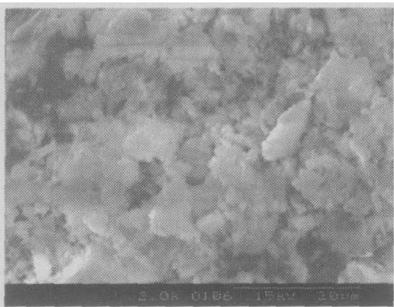


图 3 BFC 前聚体电镜照片

Fig 3 SEM of BFC prepolymer

物富集以及膜上空腔的物理吸附两部分, 而内含物的生物富集作用则是主要作用方式。

2.3 BFC 的再生

采用环己烷抽提被吸附的林丹从而达到吸附剂的再生, 抽提 12 h 后, 抽提 BFC 的环己烷中林丹质量分数为 6.8×10^{-6} , 而抽提 PAC 的环己烷中检测不到林丹, 可见本方法可再生 BFC, 而对 PAC 再生无效。重复 1.3 节林丹吸附试验 (图 4), 可见 BFC 的吸附效率随着环己烷抽提次数的增加而降低, 而且下降幅度较大, 当抽提 4 次后, BFC 的吸附效果已经接近前聚体的吸附效果。通过再生吸附效率可以看出 BFC 孔径控制是制约其再生效果的关键, 同时内含物与膜的结合需要进一步微观揭示。

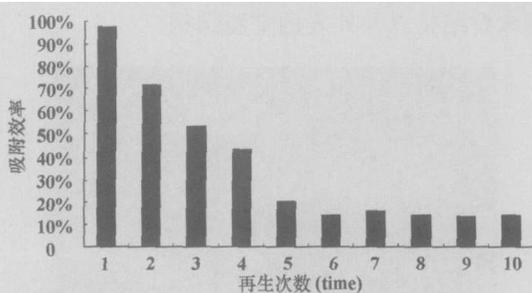


图 4 BFC 再生吸附效率

Fig 4 Adsorption efficiency of regeneration BFC

3 结论 (Conclusions)

1) 通过界面聚合的方式合成了具有类似脂肪细胞结构的仿生脂肪细胞 BFC, 并对其结构进行了初步表征。BFC 为淡黄色颗粒状固体, 其平均粒径约 $3 \sim 4 \mu\text{m}$, 具有亲水性的膜以及亲脂性的内部结构, 亲水性的膜允许携带有机物的水体穿过膜, 而后亲脂的内含物将脂溶性有机物富集截留。

2) BFC 对林丹具有很好的富集效果, 但不同三

油酸甘油酯含量的 BFC 对林丹的去除能力不同, 15% 三油酸甘油酯含量的 BFC 与粉末活性炭具有相当的林丹去除能力。

3) BFC 对林丹的吸附机理包括内含物的生物富集以及膜上空腔的物理吸附两部分, 而内含物的生物富集作用则是主要作用方式。

4) BFC 相对 PAC 较容易再生, 但是在环己烷抽提再生的过程中内含物也逐步的被抽提。因此, BFC 孔径控制的研究将是进一步研究重点, 以达到 BFC 内含物稳定。

通讯作者简介: 赵由才 (1963—), 男, 教授、博导。主要研究方向: 固体废弃物处置与资源化、环境仿生学。E-mail: Zhaoyouca@mail.tongji.edu.cn, Tel: 021-65980609

References

- Adrian Covaci, Jacob de Boer, John Jake Ryan, et al. 2002. Distribution of Organobrominated and Organochlorinated Contaminants in Belgian Human Adipose Tissue [J]. Environmental Research Section A, 88: 210—218
- Alexander A M, Elena A M, Evgenia N T. 2000. Tracing the source of PCDD/Fs and PCBs to Lake Balkal [J]. Environ Sci & Technol 34(5): 741—747
- Burgaz S, Akhan B L, Karakaya A E. 1994. Organochlorine pesticide contaminants in human adipose tissue collected in Ankara (Turkey) 1991—1992 [J]. Bull Environ Contam Toxicol 53: 501—508
- Costabeber I, Emanuele H T. 2003. Influence of alimentary habits, age and occupation on polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue [J]. Food Chem Toxicol 41: 73—80
- Galassi S N, Saino G, Melone V, Croce. 2002. DDT Homologues and PCBs in Eggs of Great Crested Grebe (*Podiceps cristatus*) and Mallard (*Anas platyrhynchos*) from Lake Maggiore (Italy) [J]. Environmental Research Section B Ecotoxicology and Environmental Safety, 53: 163—169
- Karena A K, Harvey A B, Raymond H H. 2001. Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, east Africa: importance of trophic level and carbon source [J]. Environ Sci Technol 35(1): 14—20
- Kouras A, Zouboulis A, Samara C, et al. 1998. Removal of pesticide from aqueous solution by combined physicochemical process: the behaviour of lindane [J]. Environmental Pollution 103: 193—202
- Mason Y Z, Choshen E, Rav-Acha C. 1990. Carbamate insecticides removal from water by chlorination and ozonation [J]. Water Res 24: 11—21
- Miltner R J, Baker D B, Speth T H, et al. 1989. Treatment of seasonal pesticides in surface waters [J]. Amer Water Works Assoc, 81(1): 43—52