

环糊精在水处理中的应用研究

167-170

吴纯德 范瑾初

(同济大学环境工程学院, 上海 200092)

20703

摘 要 综述近年来环糊精在水处理中的应用, 讨论了它的增溶作用、稳定作用、包络污染物和吸附。

关键词: 环糊精, 增溶, 稳定, 吸附

废水处理,

环糊精(cyclodextrin, CD)是由淀粉在生物酶的作用下降解所产生的一种由 D 吡喃型葡萄糖通过 α -1,4 糖苷键连接的环状低聚糖, 其中葡萄糖残基的个数一般为 6, 7, 8, 分别称为 α -, β -, γ -环糊精。环糊精的分子构型比较特殊, 呈锥形的圆环, 内部是具有一定尺寸的疏水空腔, 其上下外部因键有羟基而呈亲水性。可以依据空腔的大小, 利用疏水作用力, 氢键和范德华力等进行分子识别, 同客体分子形成特殊配合物。借助环糊精分子中葡萄糖上羟基反应活性, 键合某种基团而改性, 提高配位能力及配位客体的范围。固化环糊精可充当吸附剂使用。环糊精的研究是当前的热门课题, 它的理论研究和应用开发涉及到各个领域如药物、电化学、食物和环保等^{[1][2][3]}, 并取得了可喜的成绩, 本文着重介绍环糊精在水处理中的应用。

1 增溶作用

目前人们越来越关注地下水中非离子低极性有机物污染, 因它们在水中溶解性小, 很难从地下土壤含水层中除去。以往处理措施是泵水处理治理, 所用主要试剂为可溶性的助溶剂或表面活性剂, 它们对低极性有机物起着增溶和促进其传质的作用, 从而达到地下水的改善, 但助溶剂和表面活性剂如此使用有一定局限性。首先, 助溶剂的体积浓度要达到 10% 以上, 它的增溶效果才明显, 表面活性剂虽有很强的增溶能力, 但易形成难以除去的高粘性乳状液, 许多表面活性剂还易沉淀; 其次, 助溶剂和表面活性剂本身被吸附和与被增溶污染物共吸附作用使它们迁移速率减慢, 另外, 假若它们分子较大, 土壤中空隙较小区域表现出对它们的排斥性, 限制了能受它们直接影响的污染物的数量, 不利于小空隙中的非离子低极性有机物的去除。可见, 它们处理效果有不足之处, 这样就刺激了尝试研究新的试剂。最近研究发现^[4], 三氯乙烯、氯苯、萘、蒽和 P, P'-DDT 在羟丙基- β -环糊精(HPCD)溶液中的表观溶解度大大增加, 且随着 HPCD 的浓度增加, 所研究的有机物在水相中的相对浓度呈线性增加。这一现象归功于这些低极性有机物与 HPCD 形成的 1:1 包络复合物。HPCD 也可被看作微观有机相萃取剂。HPCD 的增溶能力界于可混溶有机溶剂和表面活性剂之间^[5]。HPCD 增溶能力仅与它的空腔尺度大小和相对极性有关, 有其特点。HPCD 空穴极性与可混溶的助溶剂甲醇相似, 但前者有着更强

的增溶能力,特别在加入处理试剂浓度很低时,更显优势。HPCD 增溶能力与典型的表面活性剂相比差一点,但 HPCD 有以下优点:HPCD 相对许多表面活性剂来说,极易溶于水。因此,HPCD 被土壤的吸附比表面活性剂低得多;HPCD 与许多表面活性剂不形成不良乳状;HPCD 无毒,易生物降解,对生态无害;HPCD 强化低极性有机物的生物降解^[6];HPCD 没有临界胶束浓度。进一步研究集中在 HPCD 作用下,非极性有机物在土壤中迁移传质能力。用水和含 HPCD 水溶液分别洗脱土壤中三氯乙烯、萘、蒎、联苯、三氯苯、二氯联苯、芘和 2,4,4'-三氯联苯等有机物。结果发现洗脱液中 HPCD 存在与否,与以上有机物迁移速率相关很大。有机污染物的迁移速率大小用延迟因素表示,而延迟因素为完全洗脱有机物所用洗脱液的体积与多孔物质孔隙体积的比值。象三氯乙烯、萘、联苯、三氯苯延迟因素由不含 HPCD 水洗脱时的 1~2,变为含 HPCD 水洗脱时的 1.1 以下。象芘和 2,4,4'-三氯联苯因存在吸附现象,不含 HPCD 水洗脱时,延迟因素分别为 161.8 和 828,在用 HPCD 水溶液洗脱下,延迟因素分别为 2.4 和 1.6。可见,有机物传质迁移大大加快。如此令人满意的结果是由于具有不存在孔排斥特性的 HPCD 能自由进出整个水所饱和区域,且与非极性有机物(NOCs)形成包络物,这包络物不被土壤吸附,使 NOCs 迅速从土壤中除去^[6]。环糊精作为泵水处理治理系统一种强化试剂,因它与土壤反应活性低,分子小,不存在孔排斥且无毒。可见,环糊精用于地下环境治理有很大潜力。

2 稳定作用

有些物质不够稳定,在水溶液中易发生水解、电离、见光分解或与共存物质发生反应等,使用很不方便。如为了控制工业水中微生物繁殖,常使用氯化氰基乙酰胺作为杀菌剂,而该杀菌剂不稳定,Katota 等^[7]用 β -CD 与之形成包络物使其成为稳定杀菌组分。这样,环糊精不仅提高杀菌剂溶解度而且增强其稳定性,通过控制杀菌剂让其慢慢释放出来,延长杀菌剂作用时间,减少其用药量,提高其经济效益。Kamiya 等研究 β -CD 分别与有机磷杀虫剂对磷酸和它的氧化产物对氧磷形成包络物后光解速度的受影响程度。实验发现 β -CD 的包络物抑制对硫磷的光解而对对氧磷的光解起促进作用。作者对此两种有机物形成包络物后光解速率受影响程度的不同解释为 β -CD 客体空穴催化位和被包络的杀虫剂主体之间接近程度的差异。对硫磷的硫代磷酸酯基团比对氧磷的磷酸根与 β -CD 空穴有更高的亲和性,前者包络更深,后者包络深度适中,可能是因为磷酸根基团中缺电子 P 原子足够接近于在 β -CD 周围的 OH 基团,提供对氧磷反应位^[8]。从环境化学观点来看, β -CD 的包络物能稳定对硫磷,免得生成毒性比它大得多的氧化产物对氧磷;即使生成了,也可促进其光解。由于 β -CD 能稳定对硫磷,故对减少环境污染是有益的。

3 包络污染物,减少其毒性

环糊精不仅能利用其包络能力对污染物形成包络物来减少环境污染,而且能利用包络物稳定的特性来减少污染物的发散。未溶胀干洗过的 β -CD 加至 $C_{12}AS-L(I)$ 水溶液中,可从溶液中除去几乎全部的 $(I)^{[9]}$ 。Wang 等^[10]研究改性的 β -CD 即羧甲基环糊精(CMCD)同时配位低极性有机物如 DDT、蒎、联苯和三氯苯等和重金属离子如 Cd^{2+} ,其机理是利用 CMCD 空腔内与有机物配位,它的羧基上的氧作为配位原子与 Cd^{2+} 配位,强化混和污染物的除去,结果达到了预想的效果。Kleine 等^[11]研究发现 β -CD 与多环芳烃(PAHs)能形成对生态安全的主客体配

合物。

4 环糊精固化后作吸附剂

利用环糊精外表面活性官能团, 将其键合到其它多孔高分子聚合物上或天然物上充当吸附剂。依靠环糊精内腔疏水结构, 与水体中有机污染物形成包络物, 达到除去水体中的污染物的目的。南开大学何炳林等将 β -CD 以磺酸酯键合固载到交联聚苯乙烯载体, 吸附内、外源毒分子, 其中包含苯酚和芳香胺类。初步实验发现, β -CD 固载后与载体相比, 对所研究的有机物吸附容量均增加, β -CD 固载量增加, 吸附量也增加^[12]。最近他们又研究合成胺修饰 β -CD 交联树脂(β -CDP)一种高分子吸附剂, 并用邻、对硝基苯酚(O, P-NP)表征吸附性能, 其中二乙胺修饰树脂 DEA- β -CDP 在 pH=7 的吸附能力有较大提高, 他们认为胺修饰 β -CDP 主要以包络、酸碱双重作用对硝基酚呈现强吸附作用^[13]。Kleine 等研究不同固化 β -CD 方法从水中除去 PAHs 的能力, 研究发现用 β -CD 与氯甲代氧丙环共聚物, 固载化 β -CD 吸附 PAHs 效果很好^[11]。还有文献报道用 β -CD 聚合物研究从水溶液中分离非离子表面活性剂(APE), 用 1g β -CD 聚合物从 150mL 含 200mg/L APE 溶液中提取 APE, 2h 后, 80% APE 被吸附, 再生液可用水与醇类如甲醇、乙醇或戊醇混合物, 再生率达 70%-80%^[14]。 β -CD 还可固载到壳聚糖基团上^[15], 虽文献报道的是它对几种酶吸附行为, 未见报道处理水, 但完全有理由推测其在水处理中应用的可能性。

环糊精在水处理中应用是很多的, 又如用含有 CD 和其它物质如 L-抗坏血酸, 可溶解甘油的盐, 甘油等组成处理剂处理饮用水, 会使其口感好无异味, 且这种处理剂可调节水分子的缔合度, 可被用于防止蔬菜和水果因氧化而褪色, 也能抑制微生物增长^[16]。

参 考 文 献

- 1 Szeili J, Med Res Rev, 1994, 14(3):353
- 2 Marie M A, et al J electroanal Chem Interfacial Elecrttochem, 1990, 281(1-2):279
- 3 Kylvgem M, Magy Kem Lapja, 1985, 40(4):189
- 4 Wang X, et al Solubilization of some low-polarity organic compounds by Hydroxypropyl- β -cyclodextrin, Environ Sci Technol, 1993, 27(13):2821-2825
- 5 Brusseau M L et al Enhanced Transport of Low-polarity Organic Compounds through Soil by Cyclodextrin, Environ Sci Technol, 1994, 28(5):952-956
- 6 Singer, Y Appl Microbiol Biotechnol, 1991, 35:731
- 7 Kubota H et al 日本申请 07,277,908(专),1995
- 8 Kamiya, M et al Cyclodextrin inclusion effects on photo degradation rates of organophosphorus pesticides, Environment International, 1995, 21(3):299-304
- 9 Micogenics C 欧申请 301847(专),1984
- 10 Wang X et al Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin, Environ Sci Technol, 1995, 29:2632-2635
- 11 Kleine, R et al Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) removal from polluted water manufacture and use of immobilized β -cyclodextrin, Laborpraxis, 1994, 18(4):28-30

- 12 何炳林等, 新型 β -环糊精固载高分子对内、外源性毒物的包络吸附研究, 高等学校化学学报, 1992, 13(7): 1006-1007
- 13 陈永明等, 胺修饰 β -环糊精交联树脂的制备及吸附性能, 高等学校化学学报, 1996, 17(7): 1157-1159
- 14 Mural S *et al* Kenkyu Hokoku—Kanagana—Ken Sangyo Gijutsu Sogo Kenkyusho, 1995, 1: 43
- 15 Harsa S, *et al* Bioaffinity Adsorption Behavior of Several Enzymes onto β -cyclodextrin Chitosan, Sepn Sci & Technol, 1995, 30(13): 2695-2706
- 16 Myama T, *et al* 日本申请 809934(专), 1996

APPLICATION OF CYCLODEXTRIN TO WATER TREATMENT

Wu Chende and Fan Jinchu

(College of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: In this paper is systematically narrated the study and application of cyclodextrin in water treatment, including its dissolution—increasing, stabilizing action, encapsulating contaminants and adsorption action etc.

Key words: cyclodextrin CD, dissolution—increasing, stabilizing action, adsorption action

“第四届中日液膜技术研讨会”报道

(The 4th Sino—Japanese Symposium on Liquid Membrane)

由中国海水淡化与水再利用学会和日本化学工业学会主办, 华东理工大学化学工程研究所承办的“第四届中日液膜技术研讨会”于 1998 年 4 月 23~27 日在华东理工大学晨园举行。我国有清华大学、华东理工大学、华南理工大学、东北师范大学、中国原子能科学研究院和中科院大连化物所等 10 余所高校及科研单位的 20 余位专家出席; 日本有京都大学、东北大学、九州大学、名古屋大学、大分大学等近 10 所大学的专家到会。会议共收到论文 39 篇, 其中中方 27 篇, 日方 12 篇。

中国工程院院士、中国海水淡化与水再利用学会理事长高从堦研究员、中国工程院院士、华东理工大学化工学院名誉院长袁渭康教授到会祝贺并发表了重要讲话。

与会期间, 中日专家交流了近年来各自液膜技术的最新研究成果并展开了激烈的探讨, 讨论场面隆重而热烈。这次会议不仅加强了中日学者的学术交流, 而且加深了中日人民的友谊。愿中日两国人民的友情源远流长!

华东理工大学化学工程研究所

韩 伟