

2 种脂类物质对多氯联苯的吸附特性研究

孙向辉^{1,2}, 滕应¹, 骆永明^{1*}, 涂晨^{1,2}, 李振高¹

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:研究了2种脂类物质卵磷脂(PC)和甘油三酯(TG)对PCB28的吸附特性. 结果表明, 2种脂类物质均可以在8 h内达到对PCB28的吸附平衡, 吸附量大, 且PC高于TG. 在PCB28初始浓度为50~250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 随着PCB28初始浓度的增加, PC和TG对PCB28的绝对吸附量和相对吸附量均不断增加, 其对PCB28的等温吸附均可以用Linear吸附方程较好表征, 计算得到PC和TG对PCB28吸附的 K_d 值分别为38.84 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ 和20.14 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$, PC对PCB28具有更强的吸附能力, 脂肪酸碳链长度可能是影响脂类物质吸附机制的主要原因.

关键词:卵磷脂; 甘油三酯; PCB28; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2327-04

Sorption Behavior of PCB28 to Phosphatidylcholine and Triglyceride

SUN Xiang-hui^{1,2}, TENG Ying¹, LUO Yong-ming¹, TU Chen^{1,2}, LI Zhen-gao¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Sorption behaviors of PCB28 to phosphatidylcholine (PC) and triglyceride (TG) were studied. Results showed that sorption equilibrium could be achieved in 8 h for PCB28, and the sorption amount on PC was higher than that of TG when the initial PCB28 concentration is in the range of 50-250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As the initial PCB28 concentration increases, the absolute sorption amount and relative sorption amount on PC and TG enhances. And linear isotherm is suggested as the most appropriated fitting type, sorption constants K_d calculated from linear isotherm for PC and TG are 38.84 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ and 20.14 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, which suggested that PC had a higher sorption ability to PCB28 than that of TG, and the fatty acid chain length might be important factors to influence the sorption mechanism of PC and TG.

Key words: phosphatidylcholine (PC); triglyceride (TG); PCB28; sorption

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类持久性有机污染物, 由于其具有高亲脂性和生物难降解性, 它可以通过食物链而被逐级生物富集, 最终危害人类健康^[1], 植物吸收积累是有机污染物进入陆生食物链的重要环节^[2~4], 因此, 研究植物对有机污染物的吸收积累行为对于保障农产品安全及发展植物修复技术具有重要意义.

植物吸收积累有机污染物的程度与污染物的理化性质及植物组成有重要关系^[5,6], 对于亲脂性有机污染物, 脂质含量高的植物和部位对其具有更强的富集能力^[7~9]. 脂类是中性脂肪和类脂物质的总称, 广泛存在于各种生物体内, 是构成生物体的重要组分. 植物中性脂肪主要由甘油三酯、甘油二酯和游离脂肪酸组成, 甘油三酯是植物体内重要的贮存能量的形式^[10,11]; 类脂包括磷脂、糖脂、固醇等, 其中磷脂是构成生物膜磷脂双分子层结构的主要物质, 约占整个膜的50%以上, 植物细胞膜中重要的磷脂属甘油磷脂, 主要为磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺^[11,12]. 有研究表明, 紫花苜蓿对PCBs污染土壤具有良好修复效果^[13,14], 其根部甘油三酯、磷脂酰胆

碱的含量可分别占总脂溶性成分含量的15%和41%左右^[15].

关于植物吸附有机污染物的能力与其脂质含量的关系, 前人已有一些研究^[16,17], 但是, 已有报道中涉及的脂类物质主要指总脂溶性物质, 有关不同脂类物质对PCBs吸附特性的研究鲜见报道. 鉴此, 本实验选取PCB28作为目标污染物, 以植物卵磷脂和甘油三酯为吸附材料, 研究了不同脂类物质对PCB28的吸附特性, 以期为进一步了解植物对PCBs的吸收积累机制, 发展PCBs污染土壤的植物修复技术提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

卵磷脂(磷脂酰胆碱, phosphatidylcholine, PC,

收稿日期: 2009-12-15; 修订日期: 2010-03-23

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-404, CXTD-Z2005-4); 国家自然科学基金项目(40921061, 40701080)

作者简介: 孙向辉(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为土壤环境生物修复, E-mail: xhsun@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: ymluo@issas.ac.cn

源于大豆,纯度为 TLC 99%)、甘油三酯(月桂酸甘油三酯, triglyceride, TG, 纯度为 99%) 均购自美国 Sigma 公司, 分别用三氯甲烷配置浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液; PCB28 (2, 4, 4'-三氯联苯) 购自百灵威公司, 结构式见图 1, 用丙酮作助溶剂(控制丙酮浓度 $< 1\%$) 溶解 PCB28, 配置一定浓度的储备液。

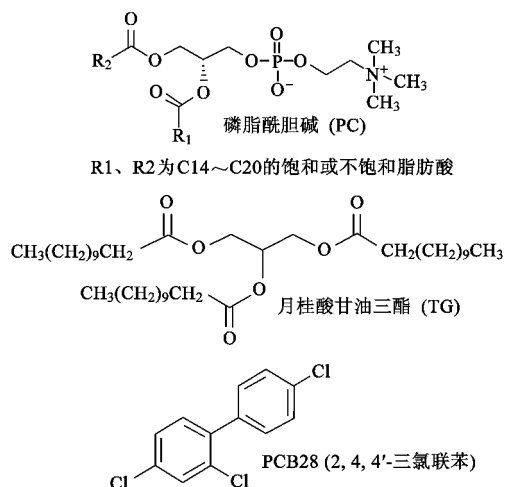


图 1 磷脂酰胆碱、月桂酸甘油三酯与 PCB28 的结构式

Fig. 1 Molecular structures of PC, TG and PCB28

1.2 吸附试验

(1) 脂类标准品的处理

于 30 mL 玻璃离心瓶中加入 0.5 mL 浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PC 或 TG 的三氯甲烷溶液, 后用氮吹干, 得到 2 mg PC 或 TG 的脂类标准品。

(2) 吸附平衡时间确定

于内含 2 mg 脂类标准品的 30 mL 玻璃离心瓶中, 加入 25 mL 内含 $150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ PCB28 和 0.05% NaN_3 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液加盖密封, 放入 25°C 和 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡培养(减少对脂类标准品在溶剂中的扰动)。试验设 3 次重复, 同时设不加脂类标准品的空白处理, 分别于处理后 1、2、4、8、11 h 取样, 测定溶液中 PCB28 浓度。实验表明, 瓶子吸附、挥发、生物降解、光解损失可忽略不计, 因此, 吸附量用质量差减法计算, 由此绘制不同时间段 PCB28 的吸附平衡曲线并确定平衡时间。

(3) 等温吸附实验

于内含 2 mg 脂类标准品的 30 mL 玻璃离心瓶中, 加入 25 mL 内含 50、100、150、200、250 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ PCB28 和 0.05% NaN_3 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液加盖密封, 放入 25°C 和 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡培养, 试验设 3 次重复, 同时设不加脂类标准品的空白处理, 至吸附达到平衡后, 测定溶

液中 PCB28 浓度, 吸附量计算方法同上, 由平衡浓度和吸附量绘制等温吸附曲线。

1.3 溶液中 PCB28 的提取与分析

准确取 10 mL 上清液, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后, 用等体积正己烷萃取 3 次, 合并提取液, 旋转蒸发至 1 mL, 定容至 2 mL 备测。采用带有电子俘获检测器和自动进样器的 Varian 3800 型气相色谱仪分析。色谱柱: CP-sil 24CB ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$), 进样温度为 260°C , 检测器温度为 300°C 。程序升温: 初始温度为 120°C , 0.5 min, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 梯度升温至 180°C , 持续 1 min, 然后 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 梯度升温至 250°C , 持续 25 min。无分流进样 $1 \mu\text{L}$, 载气为高纯氮, 流速为 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$, 用外标法进行测定。

1.4 质量控制与质量保证

本方法对 PCBs 的回收率测定表明: 在含量分别为 5、50、250 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其平均回收率分别是 81.3%、87.7%、93.7%, 标准偏差分别为 7.6%、6.5%、2.8%, 满足痕量有机污染物分析要求, 该方法的检测限为 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 信噪比为 3。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间确定

卵磷脂 (PC) 和甘油三酯 (TG) 对 PCB28 的吸附量随时间变化关系如图 2 所示。可以看出, 随着吸附时间的延长, PC 和 TG 对 PCB28 的吸附量逐渐增大, 吸附速率逐渐减小。2 种不同的脂类物质, PC 和 TG 对 PCB28 的吸附特征也略有不同。对 PC 而言, 吸附进行 1 h 后, 溶液中的 PCB28 已经被 PC 大量吸附, 4 h 后吸附已基本达到平衡, 同时, 各时间段, PC 对 PCB28 的吸附量均明显高于 TG。对于 TG 而言, 吸附进行的前 4 h 均表现为 TG 对 PCB28 的快速吸附, 之后吸附速率迅速下降, 8 h 后吸附基本趋于平衡。说明与 TG 相比, PC 对 PCB28 的吸附能力更强, 吸附达到平衡所需要的时间更短, 考虑到实验操作安排上的方便, 后续实验中取吸附时间为 8 h。

2.2 等温吸附特征

2 种脂类物质 PC 和 TG 对 PCB28 的等温吸附结果如图 3 所示。可以看出, 当 c_e 不断增加, 达到平衡时的 Q_e 也不断增大, 这可能是由于 PCB28 浓度升高, 其与吸附剂表面接触的机会增加, 从而可以更充分地利用吸附剂的吸附位点。

随着 PCB28 的初始浓度由 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 2 种脂类物质对 PCB28 的绝对吸附量和相对吸附量均不断增高, 其中, PC 对 PCB28 的绝

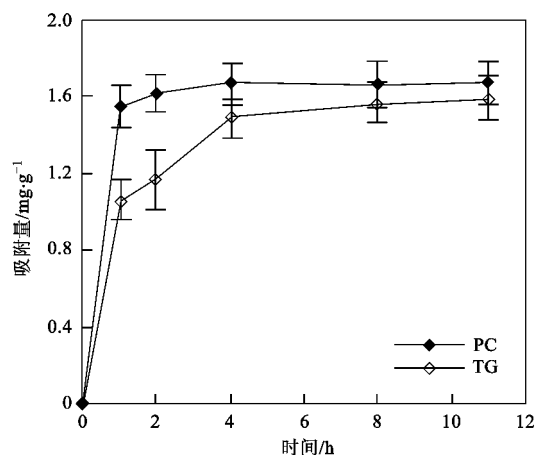


图2 PC 和 TG 对 PCB28 的吸附量随时间的变化

Fig.2 PCB28 sorption as a function of time by PC and TG

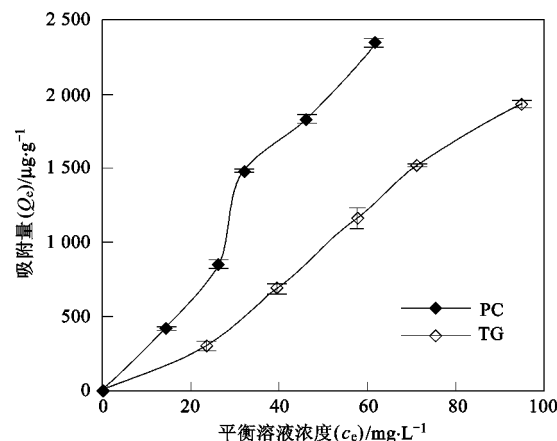


图3 PC 和 TG 对 PCB28 的等温吸附

Fig.3 Adsorption isotherms of PC and TG on PCB28

对吸附量由 $417 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $2347 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对吸附量由 70% 左右增加到 75% 左右; TG 对 PCB28 的绝对吸附量由 $303 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1932 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对吸附量由 51% 左右增加到 62% 左右. 由此可以看出, 2 种脂类物质对 PCB28 均具有很强的吸附能力, 这可能与 PCB28 的物理化学性质有关, PCB28 的辛醇-水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 为 5.62, 属于亲脂性强

的非离子性化合物^[18].

2.3 等温吸附模式确定

描述溶液中有有机物吸附的方程通常有 Freundlich 经验公式、Langmuir 等温吸附方程、Linear 方程等模式^[19,20]. 本研究分别采用了 Freundlich、Langmuir 和 Linear 方程对图 2 进行拟合, 结果见表 1.

表1 PC 和 TG 吸附 PCB28 的吸附等温式参数

Table 1 Parameters of Freundlich, Langmuir and Linear isotherm models for adsorption of PC and TG on PCB28

脂	Freundlich 方程 $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$			Langmuir 方程 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m a_L c_e}$			Linear 方程 $q_e = K_d c_e$	
	K_F	n	r	X_m	a_L	r	K_d	r
PC	17.61	0.83	0.980 8	-3 333.33	-0.007 9	0.988 8	38.84	0.986 5
TG	4.55	0.76	0.994 8	-1 666.67	-0.006 8	0.991 7	20.14	0.991 1

有机物的吸附过程主要有分配作用和表面吸附作用, 分配作用表现为线性吸附等温线, 表面吸附表现为非线性吸附等温线^[21]. 从表 1 可以看出, 由 3 个方程拟合的相关系数均大于 0.98, 但 2 种脂类物质 PC 和 TG 的 Langmuir 吸附常数 X_m 均为负值, 这与 X_m 的物理意义不相符^[16], 说明 2 种脂类物质 PC 和 TG 对 PCB28 的等温吸附过程不符合 Langmuir 方程, 而符合 Freundlich 方程和 Linear 方程. Freundlich 方程中 n 值可用于指示吸附等温线的线性程度 (n 值越趋近于 1 则线性越强), 由表 1 可知, 对于 2 种吸附剂 PC 和 TG, 其对 PCB28 吸附等温线的 n 值分别为 0.83 和 0.76, 吸附的线性程度相对较高, 且表现为 PC 对 PCB28 吸附的线性程度高于 TG. 从方程拟合的相关系数来看, Freundlich 方程和 Linear 方程拟合的相关系数相差甚小, 对于 PC 而

言, Linear 方程拟合的相关系数 0.986 5 还要略高于 Freundlich 方程拟合的相关系数 0.980 8. 以上结果表明, 在本实验体系中, 2 种脂类物质 PC 和 TG 对 PCB28 的吸附过程表现为 PCB28 向 2 种脂类物质的分配和脂类物质的表面吸附, 其中分配作用在该吸附过程中占主导地位. Zhang 等^[17]的研究结果也发现, 植物脂类提取物对疏水性有机物萘、苊、芴、菲、芘的吸附符合线性吸附, 表现为疏水性有机物在植物脂类物质与水之间的分配过程.

Linear 方程中 K_d 可以用来反映吸附剂对溶质吸附能力的大小, 其值越大吸附能力越强. 由表 1 结果可知, PC 对 PCB28 吸附的 K_d 值为 $38.84 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于 TG 对 PCB28 吸附的 K_d 值 $20.14 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时, Freundlich 方程中用于表示吸附剂吸附容量大小的 K_F 值, 同样表现为 PC 高于 TG, 说明 PC 对

PCB28 的吸附能力高于 TG,这可能与 2 种脂类物质的物理化学性质有关. 脂肪酸和含脂肪酸化合物的物理性质很大程度上决定于其脂肪酸烃链的长度和不饱和度,非极性烃链是造成脂肪酸在水中溶解度低的原因,烃链愈长,溶解度愈低. 例如 20℃ 时,月桂酸(C12)在水中的溶解度为 $0.055 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,硬脂酸(C18)在水中的溶解度为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[22]. 本实验用 TG 为月桂酸甘油三酯(C12),属于中碳链脂肪酸甘油三酯(MCT),而 MCT 由于碳链短,相对分子质量小,其疏水性降低,水溶性相对较好,室温呈液态,水溶液中呈悬浮液状态^[23];PC 为大豆磷脂酰胆碱,其 R1 和 R2 上主要为 C16 和 C18 长链脂肪酸,属于不溶性膨胀两亲脂,不溶于水,在水中有膨胀作用^[22]. 本实验过程中发现,处理后 TG 室温以液膜形态附着于容器中,在水溶液中呈悬浮液状态,而处理后 PC 室温以固态颗粒状存在于容器中,在水溶液中仍呈固态颗粒状,且具有一定溶胀作用. 因此,对于具有强疏水性的有机物 PCB28,PC 和 TG 在反应体系中存在形态和疏水性的差异可能是导致 PCB28 在 PC 中分配系数相对较高的主要原因,而脂肪酸碳链长度可能很大程度上影响脂类物质对 PCB28 的吸附.

3 结论

(1) 2 种脂类物质 PC 和 TG 对 PCB28 的吸附均能在 8 h 达到相对平衡状态. 随溶液中 PCB28 起始浓度的增加,PC 和 TG 对 PCB28 的绝对吸附量和相对吸附量均逐渐增加,2 种脂类物质对 PCB28 均有较强的吸附能力.

(2) PC 和 TG 对疏水性有机物 PCB28 的等温吸附表现为 PCB28 在 2 种脂类物质中的分配过程,且 PC 对 PCB28 的吸附能力高于 TG,其中脂肪酸碳链长度可能是影响脂类物质吸附机制的主要原因.

参考文献:

- [1] Campfens J, Mackay D. Fugacity-based model of PCB bioaccumulation in complex aquatic food webs [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 577-583.
- [2] Thomas G O, Sweetman A J, Jones K C. Input-output balance of polychlorinated biphenyls in a long-term study of lactating dairy cows [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 104-112.
- [3] McLachlan M S. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 252-259.
- [4] Li H, Sheng G Y, Chiou C T, *et al.* Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 4864-4870.
- [5] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A Partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 1437-1444.
- [6] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area [J]. *Environ Pollut*, 1999, **106**: 369-380.
- [7] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**: 939-943.
- [8] Fismes J, Perrin-Ganier C, Empereur-Bissonnet P, *et al.* Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils [J]. *J Environ Qual*, 2002, **31**: 1649-1656.
- [9] 焦杏春, 陈素华, 沈伟然, 等. 水稻根系对多环芳烃的吸着与吸收[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 760-764.
- [10] Wältermann M, Steinbüchel A. Neutral lipid bodies in prokaryotes: recent insights into structure, formation, and relationship to eukaryotic lipid depots [J]. *J Bacteriol*, 2005, **187**(11): 3607-3619.
- [11] Cooper K M, Losel D M. Lipid physiology of besicular-arbuscular mycorrhiza [J]. *New Phytol*, 1978, **80**: 143-151.
- [12] 沈漫. 不同温度条件下常春藤叶片磷脂变化的比较分析 [J]. *园艺学报*, 2003, **30**(4): 431-435.
- [13] 徐莉, 滕应, 张雪莲, 等. 多氯联苯污染土壤的植物-微生物联合田间原位修复 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(7): 646-650.
- [14] Mehmannaavaz R, Prasher S O, Ahmad D. Rhizospheric effects of alfalfa on biotransformation of polychlorinated biphenyls in a contaminated soil augmented with *Sinorhizobium meliloti* [J]. *Process Biochem*, 2002, **37**(9): 955-963.
- [15] Gaspar L, Pollero R, Cabello M. Variations in the lipid composition of alfalfa roots during colonization with the arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus versiforme* [J]. *Mycologia*, 1997, **89**(1): 37-42.
- [16] Barbour J P, Smith J S, Chiou C T. Sorption of aromatic organic pollutants to grasses from water [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 8369-8373.
- [17] Zhang M, Zhu L Z. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to carbohydrates and lipids of ryegrass root and implications for a sorption prediction model [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**: 2740-2745.
- [18] Mackay D, Wang Y S, Ma K C, *et al.* Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals [M]. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1570-1574.
- [19] 王晓娟, 钱会, 康锦辉. 渭水河中有有机物在几种土壤中的吸附特性 [J]. *生态环境*, 2005, **14**(3): 361-364.
- [20] 张海平, 朱宜平, 陈玲, 等. 悬浮泥沙对酚类化合物的吸附特性研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(1): 71-76.
- [21] 杨坤, 朱利中, 许高金, 等. 分配作用对沉积物吸附对硝基苯酚的贡献 [J]. *中国环境科学*, 2001, **21**(4): 297-300.
- [22] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法, 等. 生物化学(上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 79-120.
- [23] 夏秋瑜, 赵松林, 李从发, 等. 中碳链脂肪酸甘油三酯的研究进展 [J]. *食品研究与开发*, 2007, **28**(7): 150-153.