

知识介绍

功能高分子微球选择性清除环境毒素

赵长生¹, 刘宗彬¹, 杨开广¹, 张小华¹, 常津²

(1 四川大学高分子科学与工程学院生物医用高分子及人工器官系, 成都 610065;

2 天津大学材料科学与工程学院纳米生物技术研究所, 天津 300072)

摘要:综述了清除环境荷尔蒙毒素的研究进展, 重点对本课题组近年来采用聚砜和聚醚砜制备的功能高分子微球清除环境毒素的研究进行了综述。微球采用液-液相分离和沉淀的技术制备。多孔性聚砜微球能够有效清除具有大的辛醇-水分配系数的环境荷尔蒙毒素; DNA 改性微球对清除具有平面结构的环境荷尔蒙非常有效; 采用模板分子印迹的多孔微球对环境毒素不仅具有较高的清除率, 且具有一定的分子识别效果, 具有更好的发展前景。

关键词:高分子微球; 环境荷尔蒙毒素; 清除; 聚砜; 聚醚砜

功能高分子微球或粒子已广泛应用于医学和生物化学领域, 如吸附剂、亲和生物分离, 药物或酶的载体^[1,2]。功能高分子微球作为吸附剂使用, 在环境荷尔蒙毒素的清除领域有着广阔的应用前景。因为随着工农业的发展, 人们已经面临非常严重的环境毒素问题^[3~6]。

环境毒素, 或环境激素, 又称为环境荷尔蒙, 是指存在于环境之中, 以某种方式干扰正常内分泌功能的天然或合成的化合物。自从 1996 年美国《波士顿环境》报记者安·达玛诺斯基所著的《被夺去的未来》书中首先提出“环境激素”一词以来, 人们对环境激素的危害开始重视起来。环境激素主要通过消化道、皮肤粘膜进入体内, 干扰正常的生理代谢、内分泌生殖功能, 导致生长发育异常、生殖功能障碍、机体免疫力下降、诱发恶性肿瘤, 对人类健康构成了巨大威胁。环境激素已成为继臭氧层、地球气候变暖之后的第三大环境问题^[3~8]。

研究从饮用水、饮料以及牛奶中清除环境毒素势在必行。日本从 1998 年开始由国家设立基金研究环境荷尔蒙及其清除^[9]。到目前已经有清除环境毒素的报道。活性炭是一种广谱吸附剂, 对环境荷尔蒙物质也有一定的清除作用^[10,11]。高疏水性材料聚二甲基硅氧烷膜能够选择性清除环境荷尔蒙毒素, 对具有高的辛醇-水分配系数的环境毒素由于疏水相互作用而有较高的清除率^[12,13]。从河水中分离出的某些细菌可以使双酚-A 降解^[14]。DNA 或 DNA 为基体的材料也能够有效清除具有平面结构的环境毒素^[15]。另外, 采用分子模板“印迹”的聚砜膜由于“电子转移”作用能够非常有效的清除二苯呋喃^[16]。国内也有相关环境毒素的报道, 但均为综述性论文, 讨论环境毒素的种类和危害^[7,8]。因此研究一种易制备且有效清除环境毒素的高分子微球型吸附剂很有实际意义。本文以下主要综述近年来, 本课题组制备的聚砜类微球及其对环境毒素的清除。

1 多孔性聚砜微球

多孔性聚砜微球采用液-液相分离的方法制备^[17~20]。微球的断面结构如图 1 所示^[17], 微球表面是一皮层结构, 之后是指状孔结构。微球内部有很多大的孔。这些均为相转化法制备的膜或微球粒子的典型

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50403028);

作者简介:赵长生(1970—), 男, 山东淄博人, 教授, 工学博士, 主要从事功能高分子材料方面的研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

结构。微球的皮层是吸附过程的控制层,皮层表面有纳米级的小孔。皮层和小孔是在液-液相分离的过程中由于溶剂和非溶剂小分子的相互交换而形成的。它只允许小分子自由通过,而截留大分子,这在吸附牛奶中的环境毒素时非常有用。微球的孔隙率可以通过聚砜的密度和干燥前后的重量计算^[17,20],如图 1 中用 12.5% 的聚砜溶液制备的微球的孔隙率在 80% 左右,且孔隙率随高分子溶液浓度的增大而减小。微球的比表面积可以通过压汞仪或氮气吸附法测定,其吸附的比表面积可以达到 $50\text{m}^2/\text{g}$,且随高分子溶液的浓度增大而迅速增大。随高分子溶液的浓度增大,微球的孔隙率减小,而比表面积却增大,这是由于随溶液浓度增大,微球内部小孔数目增多,大孔数目减少,孔隙率自然降低;然而小孔对比表面积的贡献远大于大孔,因此比表面积增大。

聚砜是一种特种工程塑料,具有良好的抗氧化、耐酸碱稳定性等。另有一性能即聚砜的高疏水性,正是利用其疏水性,以及成球后的高孔隙率和大比表面积,可以用来选择性清除环境荷尔蒙毒素。聚砜多孔微球对具有大的辛醇-水分配系数($\text{Log } P_{\text{ow}}$)的环境毒素具有较好的选择吸附性^[18]。研究表明每克聚砜微球(24h)对二苯呋喃(DBF)、联苯(BP)、二苯-*p*-二噻英(DBD)、己烯雌酚(DES, 雌激素)和双酚-A(BPA)的清除量分别为 $44.4\mu\text{mol}$ 、 $37.7\mu\text{mol}$ 、 $13.2\mu\text{mol}$ 、 $5.9\mu\text{mol}$ 和 $1.7\mu\text{mol}$ 。对 DBF 和 DBD 的清除效果远好于报道的聚二甲基硅氧烷膜^[12, 13]。

2 DNA-改性聚砜微球

多孔性聚砜微球能够清除具有大的辛醇-水分配系数($\text{Log } P_{\text{ow}}$)的环境毒素。为更有效清除环境荷尔蒙毒素,作者研究了 DNA-改性聚砜和聚醚砜微球。众所周知,DNA 是重要的生命遗传物质,从另一个角度看,DNA 是一种天然存在的生物大分子。DNA 具有特殊的双螺旋结构,在其双螺旋结构之间的空隙、以及螺旋之间的主沟和副沟内均可以选择性吸附某些物质。但是 DNA 是水溶性的,从而大大限制了其应用。DNA 通过紫外线照射,可以制备成不溶于水的薄膜,该薄膜可以选择性吸附环境激素以及重金属离子^[15, 21, 22]。然而 DNA 毕竟价格高,因此 DNA 与合成高分子杂化制备成微球,既可以降低成本,同时又具有更好的功能性,是一种较好的选择。

DNA 改性聚砜或聚醚砜同样是采用如前所述的液-液相分离和沉淀的技术制备。DNA 改性微球有三种不同的方式^[23,24]:DNA 共混改性多孔微球、DNA 表面改性多孔微球和包封有 DNA 的中空微球。DNA 改性微球在水中和中性盐溶液中具有较好的稳定性,而在酸性介质中由于磷酸基团的水解而不稳定^[17,19,23]。DNA 改性后的微球不仅由于疏水作用和多孔性对高辛醇-水分配系数的环境毒素具有较高清除率,且对低辛醇-水分配系数而具有平面结构的环境毒素具有较高清除率。

DNA 改性聚砜微球放入溴乙啶(低辛醇-水分配系数)的水溶液中后,白色的聚砜微球逐渐变为红色;而没有 DNA 微球的水溶液颜色基本无变化。图 2 是溴乙啶溶液在加入 DNA 改性微球前后可见吸收光谱的变化^[23]。加入 DNA 改性微球后,溴乙啶在 480nm 的吸收峰消失了。说明 DNA 载入到聚砜微球上,且微球对 DNA 结合物质具有较高的吸附作用。

当 DNA 改性微球加入联苯(BP)、二苯呋喃(DBF)和二苯二噻英(DBD)溶液中($40\mu\text{M}$, 24h, 加入 20mg 微球)时,其在紫外区吸收光谱的吸收峰消失。DNA 共混微球能够

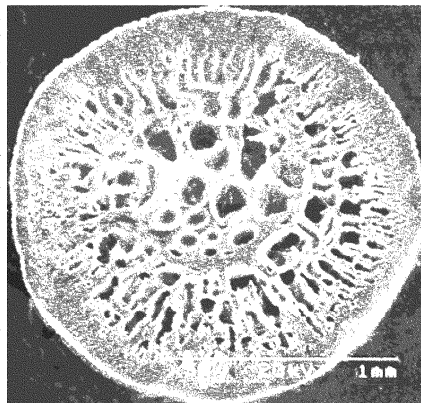


图 1 聚砜多孔微球的断面电镜照片

Figure 1 Cross-section of the polysulfone microspheres

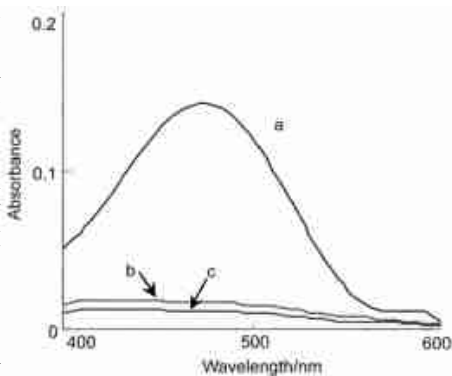


图 2 DNA 改性微球对溴乙啶(EB)的吸附
a: 未加球; b: DNA 共混球;
c: DNA 表面改性球

Figure 2 Ethidium bromide (EB) adsorption by the DNA modified microspheres

除去溶液中 95% 的联苯, 二苯呋喃以及 80% 的二苯二氧杂蒽^[23, 25, 26]。

DNA 共混微球还能选择性清除溶液中的重金属离子^[18, 19, 24], 如 Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} 等, 而对一些轻金属离子如 Mg^{2+} , Na^+ 等则不吸附。重金属离子如 Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ 等也是环境毒素的一大类。在这点上, 没有用 DNA 改性的微球则无法清除重金属离子。

另外, 在研究 DNA 共混改性微球时, 可以通过微球的结构控制 DNA 的释放^[17], 这在基因控制释放和基因治疗等方面也有很好的应用前景。

包封 DNA 的聚砜或聚醚砜中空微球对环境毒素的清除有类似的结果^[28, 29]。DNA 包封在球的内部, 包封率可以达到 80% 以上。不仅可以有效清除环境毒素, 对保存 DNA 也有很大用途。当中空球干燥后, 球内水分挥发, DNA 在中空球内成固态非常稳定。而当微球放入水中, 水分可以通过聚醚砜或聚砜形成的膜壁进入到中空球内部, 球内 DNA 成为水溶液。

DNA 还可以通过共价键合的方式结合到微球的表面上, 由于 DNA 在微球的表面上, 对环境毒素的清除效果更加明显^[23, 30]。

3 模板印迹微球

对于辛醇-水分配系数不高, 且不具有平面结构的环境荷尔蒙毒素, 用上述两种类型的微球清除效果就不太好。因此我们采用模板分子印迹制备的微球。和常用的分子印迹制备方法不同, 不是采用功能单体、模板分子等通过合成方法制备, 而是采用一种可以认为是大分子自组装的方法制备。将模板分子、高聚物配制成溶液, 当溶液注入到非溶剂中时, 由于发生相分离, 而固化成球。根据 Muthukumar 和 Lehn 等^[31, 32]对自组装的描述, 由溶液状态通过相分离制备成微球, 该方法可以认为是大分子自组装。采用该法时, 选择的高聚物与模板分子应具有一定的相互作用, 如氢键、电子转移作用等。这样当模板分子去除后, 留下的作用位点, 可以作为进行识别的位点。

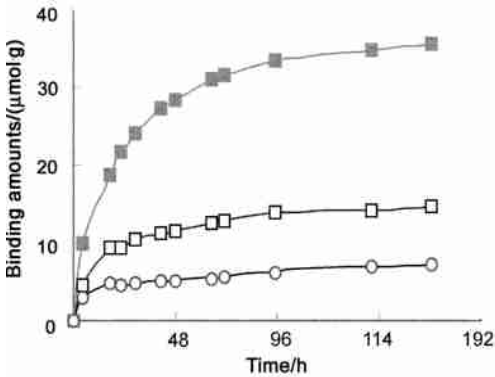


图 3 微球在水中对 BPA 的吸附
(■) BPA 印迹球; (□) 无印迹球,
甲醇处理; (○) 无印迹, 无处理。

Figure 3 Adsorption in BPA water solution

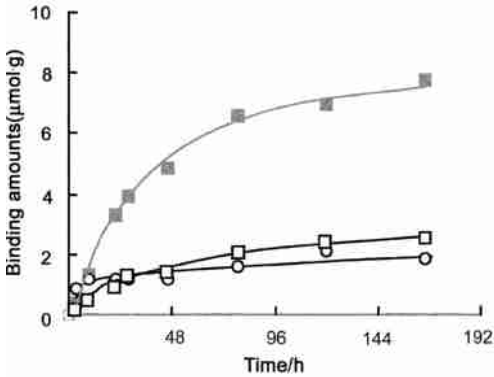


图 4 微球在 1,4-丁二醇/水溶液中对 BPA 的吸附
(■) BPA 印迹球; (□) 无印迹球, 甲醇处理;
(○) 无印迹, 无处理。1,4-丁二醇/水溶液=25/75

Figure 4 Adsorption in 1,4-butyleneglycol/water solution

双酚-A(BPA)的辛醇-水分配系数不高, 且不具有平面结构, 因此首先制备了 BPA 印迹的聚醚砜微球。微球制备后用甲醇将 BPA 萃取出。图 3 表示的是微球对 BPA 的吸附量与时间的关系。随时间延长, 吸附量增大, 96h 后达到吸附平衡。BPA 印迹微球对 BPA 的吸附量大大增加, 增加 2~5 倍。没有用 BPA 印迹的微球用甲醇处理后, 对 BPA 的吸附量也增大。如果定义印迹微球对 BPA 的吸附量与未印迹微球对 BPA 的吸附量为识别系数, 即识别系数 $\alpha = [\text{BA}]_{(\text{imprint})} / [\text{BA}]_{(\text{unimprint})}$, 则发现对应于用甲醇处理后的微球的识别系数变成一恒定值。

BPA 在水中的溶解度并不是很大, 要验证是否具有分子识别效果, 必须在有醇类物质存在的溶液中考察吸附效果。图 4 是微球在 1,4-丁二醇/水溶液中对 BPA 的吸附效果。很明显对 BPA 总的吸附量明显

减少,而计算识别系数可以发现其数值明显增大,说明用分子印迹微球清除环境荷尔蒙毒素有位点的分子识别效应。

采用这种大分子自组装制备的模板分子印迹微球不仅可以针对性清除环境荷尔蒙毒素,而且对生物分子的印迹和识别非常适合。因为采用合成路线制备分子印迹聚合物时很容易导致生物分子的失活。而本方法可以在室温进行,对生物分子的活性影响较小。

4 存在问题及展望

目前采用液-液相分离方法制备的聚砜或聚醚砜微球的尺寸较大,直径一般在 1.5mm 左右,对环境毒素的吸附还远没有达到最好效果,尤其是吸附速度还有待提高。因此采用一定压力将液滴在较小时吹入非溶剂中成球^[33],得到尺寸较小的微球,直径在 0.5mm 左右甚至以下,则可以得到更好的吸附效果。

模板分子印迹微球在今后将具有更广阔的应用前景。不仅具有更好清除效果,而且相对于改性微球成本低,适用的环境也更广泛。采用特种工程塑料制备成微球后,不仅保留了其良好的物理机械性能,而且耐酸、碱和耐溶剂等性能也非常优异,应用前景较好。

参考文献:

- [1] Kawaguchi H. Prog Polym Sci, 2000, 25, 1171.
- [2] 谢钢,张秋禹,李铁虎. 高分子通报, 2001, 6, 38.
- [3] Simonich S L, Hites R O. Environ Sci Technol, 1995, 29, 2905.
- [4] Kannan K, Milscherova K, Imagawa T, Yamashita N, Williams L L, Giesy J P. Environ Sci Technol, 2001, 35, 441.
- [5] Lintelmann J, Katayama A, Kurihara N, Shore L, Wenzel A. Pure Appl Chem, 2003, 75(5), 631.
- [6] Kembra L, Howdeshell A K H, Kristina A T, John G V, Frederick S V S. Nature, 1999, 40, 763.
- [7] 詹秀环,王子云. 周口师范学院学报, 2003, 20(2): 58.
- [8] 李金花, 庄惠生. 云南环境科学, 2003, 22(4): 28.
- [9] Saegusa A. Nature, 1998, 392, 748.
- [10] Maria JLA, Barceló D. Fresenius J Anal Chem, 2001, 371, 437.
- [11] Yang R T, Long R Q, Padin J, Takahashi A, Takahashi T. Ind Eng Chem Res, 1999, 38, 2726.
- [12] Yoon B O, Koyanagi S, Asano T, Hara M, Higuchi A. J Membr Sci, 2003, 213, 137.
- [13] Nakanishi A, Tamai M, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. J Colloid Interface Sci, 2002, 252, 393.
- [14] Kang H, Kondo F. Arch Environ Contam Toxicol, 2002, 43, 265.
- [15] Yamada M, Kato K, Nomizu M, Nishi N. Environ Sci Technol, 2002, 36, 949.
- [16] Kobayashi T, Reddy P S, Ohta M, Abe M, Fujii N. Chem Mater, 2002, 14, 2499.
- [17] Zhao C S, Liu X D, Nomizu M, Nishi N. J Colloid Interface Sci, 2004, 275(2), 470.
- [18] Zhao C S, Wei Q R, Yang K G, Nomizu M, Nishi N. Sep Purif Technol, 2004, 40 (3): 297.
- [19] Zhao C S, Liu X D, Nomizu M, Nishi N. Sep Sci Technol, 2004, 39 (3): 3043.
- [20] Zhao, C S, Zhou, X S, Yue, Y L. Desalination, 2000, 129, 107.
- [21] Yamada M, Kato K, Nomizu M, Sakairi O, Ohkawa K, Yamamoto H, Nishi N. Nucleic Acids Symp Ser, 2000, 44, 255.
- [22] Yamada M, Kato K, Nomizu M, Sakairi N, Ohkawa K, Yamamoto H, Nishi N. Nucleic Acids Symp Ser, 2000, 44, 221.
- [23] 赵长生,杨开广,野水基义,西则雄. 高等学校化学学报, 2005, 26, 349.
- [24] 赵长生, 杨开广, 西则雄. 2004 年高分子材料科学与工程研讨会, 上海, 10 月 26 日-31 日, 2004, 论文集, p503.
- [25] Wen X, Li F, Yang K G, Zhao C S. 3rd East-Asian Polymer Conference, Chengdu, China, June 6-9, 2004, Preprints, p147.
- [26] Zhao C S, Yang K G, Wen X, Li F, Zheng B X. The 6th Asian symposium on biomedical materials, Emei City, Chengdu, China, July 19-22, 2004, Abstract p102.
- [27] Zhao C S, Liu X D, Nomizu M, Nishi N. J Microencapsul, 2004, 21(3): 283.
- [28] Yang K G, Zheng B X, Li F, Wen X, Zhao C S. Desalination. in press.
- [29] Yang K G, Zheng B X, Li F, Wen X, Zhao C S. 3rd East-Asian Polymer Conference, Chengdu, China, June 6-9, 2004, Preprints, p202.
- [30] Zhao C S, Yang K G, Nomizu M, Nishi N. Desalination, 2004, 170, 263.
- [31] Muthukumar M, Ober C K, Thomas E L. Science, 1997, 277, 1225.
- [32] Lehn J M. Science, 2002, 295, 2400.

[33] 张汉威,蔡晴,贝建中,王身国· 高分子学报,2004,3,454.

Polymeric Particles for the Removal of Endocrine Disruptors

ZHAO Chang-sheng^{1*}, LIU Zong-bin¹, YANG Kai-guang¹, ZHANG Xiao-hua¹, CHANG Jin^{2*}

(1. Department of Biomedical Polymer materials, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Institute of Nanobiotechnology, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper the recent research progress on the removal of endocrine disruptors are reviewed, especially the removal of endocrine disruptors by functional polymer particles prepared using a phase transition technique from polysulfone and polyethersulfone are reviewed. The endocrine disruptors having high octanol-water distribution coefficients could bind to the polysulfone particles by hydrophobic interaction. DNA-modified particles could more effectively remove environmental hormone with a planar structure. Molecular imprinting particles have specific sites, which allow the specific recognition to endocrine disruptors and high binding amounts to specific endocrine disruptors.

Key words: Polymer particles; Endocrine disruptors; Removal; Polysulfone; Polyethersulfone

(上接第 34 页)

Progress of the Reusing and Recycling Technologies of the Waste Plastics

SUN Xiao-hong, NA Tian-hai, SONG Chun-lei, YU Li, ZHANG Hong-fang, MO Zhi-shen

(State Key Polymer Physics and Chemistry Laboratory Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract:Plastics made our life convenient and comfortable, but on the other hand, the “white pollution” contaminated our environment, such as soil and groundwater, so recycling and reusing of the waste plastics became an important problem for the time being. In this paper, progress of reusing and recycling technologies of the waste plastics was reviewed. The technologies that turned white and black garbage into valuables exploited new ways and will promote sustainable development of the economy and be beneficial to the related industries.

Key words:Waste plastics; Recycle; Reuse

(上接第 41 页)

Self-assembly Technique and its Application in Fabricating PLED Devices

WANG Hai-qiao, WEN Fang-dai, LI Xiao-yu

(The Key Laboratory of Nanomaterial, Ministry of Education,

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract:The self-assembly technique was discussed. And the theory, feature and process of self-assembly technique were introduced. The application of self-assembly technique in fabricating PLED has been discussed in detail, including SAMs and layer-by-layer-self-assembled membrane. Some influence factors on performance of self-assembly film were introduced.

Key words:Self-assembly; PLED; Application