

烷基多苷 (APG) 生物降解性的研究

秦 勇, 张高勇*, 康保安, 赵郁梅, 周继维

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

摘要: 对5种不同碳链的APG初级生物降解性进行了研究。结果表明,碳链较短的APG能被完全降解,碳链为14~15的支链APG不能被完全降解;结构对APG可降解性的影响:疏水基的结构对其降解性有较大影响,直链醇APG的可降解性优于支链醇对APG的可降解性,碳链较短的降解性优于碳链长的,链支化度影响支链醇APG的降解性;研究还发现,C₈₋₁₀直链APG,C₁₂₋₁₄直链APG,C₁₂₋₁₃支链APG和C₁₄₋₁₅支链APG的降解曲线在某一区间出现降解度随时间下降的特殊现象。最后提出了APG可能的降解途径。

关键词: 烷基多苷; 生物降解; 降解度

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 1001-6929(2003)04-0028-04

Research on Primary Biodegradation of APG

QIN Yong, ZHANG Gao-yong, KANG Bao-an, ZHAO Yu-mei, ZHOU Ji-wei

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Primary biodegradation experiment of 5 APGs with different chain lengths was carried out. The results showed that APGs with short chain length could be degraded completely, but APGs with 14~15 carbons could not. The hydrophobic group has great effect on the biodegradability: Linear APGs have better biodegradability than branch APGs, and short carbon chain APGs better than long ones. Degradation curves of APG were researched too and it was found that degradation extent decreased with time within certain interval for some APGs, such as C₈₋₁₀ linear APGs, C₁₂₋₁₄ linear APGs, C₁₂₋₁₃ branch APGs and C₁₄₋₁₅ branch APGs. A probable biodegradability pathway was finally put forward.

Key words: APG; biodegradation; degradation extent

表面活性剂在轻工、纺织助剂、石油化工和卫生用品、添加剂等领域中发挥着越来越重要的作用,这些产品使用后大多排入废水系统,其所含的表面活性剂及其衍生物直接危害水体环境,对土壤结构及微生物造成不利影响,还可能抑制其他有毒物质的降解,因此研究这类物质的生物降解具有重要意义。

烷基多苷(APG)是由葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基在酸的催化下失去一分子水而得到的产物。它具有:泡沫丰富;与阴、阳、非离子复配协同效应好;低刺激性、毒性,杀菌;提高酶活力的性能等特点。广泛应用于香波、化妆品等配方中,是一种极具发展前景的非离子型表面活性剂。

对APG最终生物降解研究表明,它是一种完全绿色的表面活性剂。在闭杯实验(close bottle test)中,当

实验质量浓度为2和5 mg/L时,矿化度分别为88%和72%,明显高于OECD对快速生物降解性评价的BOD/COD ≥ 60%的要求。对C₁₂₋₁₄直链APG最终生物降解的研究表明,10 d时其生物降解已达要求,改进OECD筛选实验和溶解有机碳(DOC)消除实验方法,对APG的测试结果与闭杯相似,它们均达到了OECD对快速生物降解的要求^[1]。

非离子表面活性剂的初级生物降解度研究所用的方法通常是碘铋活性物(BIAS)或硫氰酸钴活性物(CTAS)法,尽管APG是非离子表面活性剂,但由于APG不能与碘化铋和硫氰酸钴反应,生成有色络合物,所以这2种方法均不适合于对APG生物降解的分析,实验首次提出用蒽酮法对APG的初级生物降解性进行研究。

1 实验部分

1.1 样品

C₈₋₁₀直链APG, C₈₋₁₄直链APG, C₁₂₋₁₄直链APG, C₁₂₋₁₃支链APG, C₁₄₋₁₅支链APG,均来自中国日化院。

收稿日期: 2002-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20073061)

作者简介: 秦勇(1976-),男,湖北荆州人,硕士研究生。

* 通讯联系人,联系电话: 0351-4044836

1.2 仪器

恒温冷冻摇床 HQL150B II,中国科学院武汉仪器厂;UV-1600 紫外可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 蒽酮法^[2]

酸性介质中,APG 水解成糖和脂肪醇,糖和蒽酮络合形成绿色络合物(其结构式见图 1)。该绿色络合物在 622 nm 处有最大吸收,测定该波长处的吸光度,在工作曲线上得到相应的 APG 质量浓度。该方法可检测到 1~100 mg/L 的 APG。

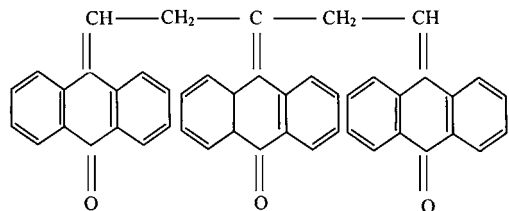


图 1 蒽酮/糖络合物结构式

Fig.1 Anthone/sugar complex structure

1.3.2 降解实验

掏取生活污水沉降并生污泥 800~1 000 g,以汾河水 2~3 L 分 3 次稀释,搅拌,静置 15 min,以双层纱布过滤。曝气 24 h 后污水镜检可见大量遁纤虫等固着型原生动物和轮虫等后生动物($\geq 10^6$ 个/L)。量取均匀的活性污泥溶液 100 mL,经 30 min 沉降后将上层溶液倾去,沉淀物通过已知质量的快速滤纸过滤,滤饼置 105 °C 烘箱中烘干,冷却后称量,通过计算得到活性污泥悬浮物质量浓度(g/L),然后制成 15 g/L 活性污泥使用液。

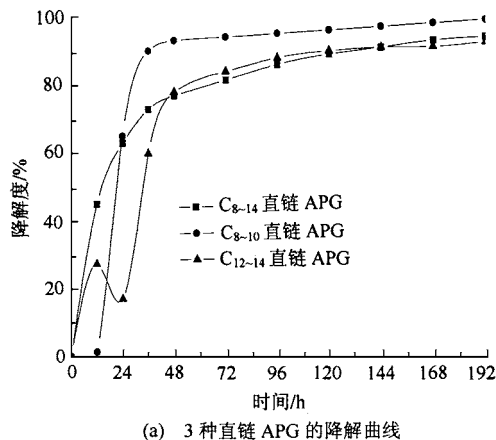
量取 500 mL 营养液(组成:3.0 g/L 氯化铵;1.0 g/L 磷酸氢二钾;0.25 g/L 硫酸镁;0.25 g/L 氯化钾;0.002 g/L 硫酸亚铁;0.3 g/L 酵母浸膏)于 1 L 锥形瓶中,加入 1 g/L 表面活性剂试液 15.0 mL(初始表面活性剂质量浓度为 30 mg/L),再加入 15 g/L 活性污泥溶液 5 mL,摇匀后加盖棉塞置 25 °C,200 r/min 恒温摇床中振荡培养 72 h。然后按同样的方法接入该培养液 5 mL 驯化 72 h 后,接入 5 mL 上述驯化液对 APG 进行降解,用蒽酮法测定残留 APG 的量。

2 结果与讨论

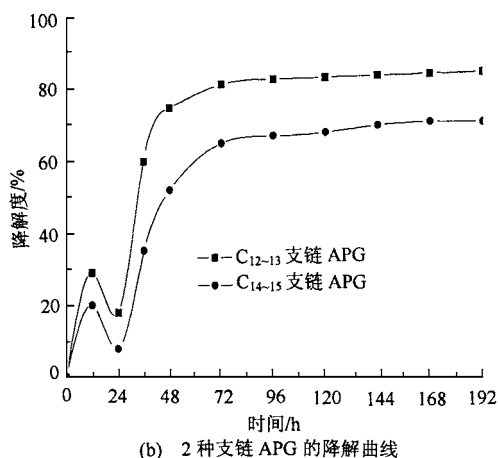
2.1 降解曲线

测定不同时间时表面活性剂的降解度,得到其降解曲线如图 2 所示。由图 2 得到降解度达到 50% (DT-50) 及降解度达到 90% (DT-90) 所需时间,如表

1 所示。



(a) 3 种直链 APG 的降解曲线



(b) 2 种支链 APG 的降解曲线

图 2 APG 生物降解曲线

Fig.2 Biodegradation curves of APG

表 1 表面活性剂生物降解参数

Table 1 Biodegradation parameters of surfactants h

SAA	C ₈₋₁₀ 直链 APG	C ₈₋₁₄ 直链 APG	C ₁₂₋₁₄ 直链 APG	C ₁₂₋₁₃ 支链 APG	C ₁₄₋₁₅ 支链 APG
DT-50	23	20	36	36	48
DT-90	34	108	156	139	不能达到 90%

从表 1 可看出,50% APG 消失时,C₈₋₁₄ 直链 APG 消耗时间最少,亦即在上述几种表面活性剂中,C₈₋₁₄ 直链 APG 在降解的初期具有最快的降解速度;而生物降解度达到 90% 时间时,C₈₋₁₀ 直链 APG 最少。比较上述几种表面活性剂的 DT-90 值,得到其降解性能为 C₈₋₁₀ 直链 APG 优于 C₈₋₁₄ 直链 APG,C₁₂₋₁₄ 直链 APG 和 C₁₂₋₁₃ 支链 APG,最差的为 C₁₄₋₁₅ 支链 APG。C₁₄₋₁₅ 支链 APG 降解 8 d 后,其最大降解度为 70% 左右,根据 GB/T 15818-1995 国家标准,确定 C₁₄₋₁₅ 支链 APG 属于

不易降解的表面活性剂。

另外从图2中还可以看到, C₁₂₋₁₄直链APG, C₁₂₋₁₃支链APG和C₁₄₋₁₅支链APG在实验开始后的12~24h间存在降解度随时间下降的现象; C₈₋₁₀APG降解曲线也存在该现象,但出现的时间段是0~12h,该阶段测定的浓度稍高于起始浓度,降解度为负值(图2(a)未示出);而C₈₋₁₄APG在整个降解过程中却没有该现象。该现象已在多次重复性实验中得到证实,有关该现象的原因有待于进一步研究。

2.2 降解性比较

2.2.1 直链APG的降解曲线及降解性

3种直链APG的降解曲线如图2(a)所示。从图2(a)中可以看到,不同链长的直链APG均能达到90%降解的要求。在降解的过程中,前36h发生的变化较大,在36h时,碳链较短的表面活性剂具有较高的降解度,说明在降解的前期,链的氧化占主导地位,此后降解曲线渐趋平缓。在前36h的降解过程中,降解曲线形状差别较大, C₈₋₁₀直链在12~36h迅速降解,降解过程中微生物生长经历缓滞期、对数生长期和衰亡期; C₈₋₁₄直链APG在0~36h没有经历缓滞期就直接进入快速生长期;而长碳链的C₁₂₋₁₄直链APG表现出复杂的降解模式,在0~12h有快速生长阶段,但此后降解度有一个明显的下降过程,然后再经过快速生长期。

2.2.2 支链APG的降解曲线及降解性

支链APG的降解曲线如图2(b)所示。由图2(b)可以看出,2种不同碳链的支链APG降解曲线极其相似,在前12h为快速生长阶段,12~24h都经历降解度下降阶段,24~72h又进入快速生长阶段,此后降解渐趋平缓,但在降解的每一个阶段, C₁₂₋₁₃支链APG的降解度总是大于C₁₄₋₁₅支链APG。

2.2.3 直链与支链APG的降解性比较

直链与支链APG的降解性比较曲线见图3。由图3可以看出,在前48h, C₁₂₋₁₄直链APG与C₁₂₋₁₃支链APG的降解曲线几乎重合,48h后,直链APG继续被降解达90%以上,但支链的APG则走平台,由此可见,支链的引入使链的β氧化转为α氧化,延缓了其进一步的降解。但无论是支链还是直链的APG,碳链长度对APG降解性都有较大影响,碳链增加,降解性能明显降低。

2.3 APG降解途径

APG具有很好的最终生物降解性,经研究发现,APG的初级降解并没有如预期那样很快完成,达到

90%降解所需时间与LAS降解达90%以上所需时间相近。已有研究表明^[4],LAS降解过程首先进行的是烷基链的氧化,同时,笔者所采用方法研究的糖酯在16h时就已几乎100%降解,而糖酯的降解过程则先发生的是酯键的水解^[5],这说明APG的降解首先进行的是烷基链的氧化,而不是醚键的水解,由此提出如图4所示的APG可能的降解途径。

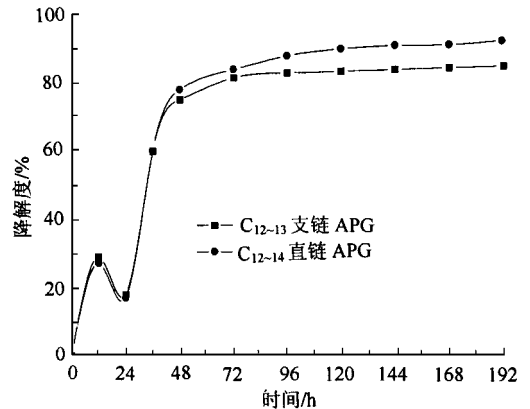


图3 支链与直链APG降解曲线

Fig.3 Biodegradation curves of APG with linear and branch

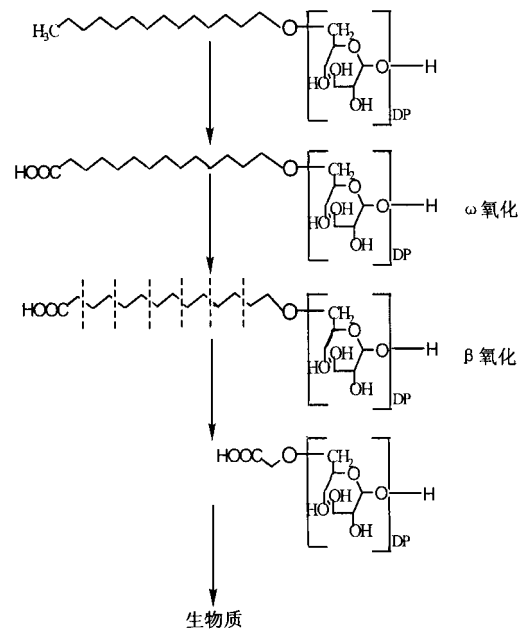


图4 APG降解途径

Fig.4 Biodegradation pathway of APG

降解时首先发生的是碳链末端的ω氧化而不是苷键的水解,然后发生β氧化,每次减少2个碳,当碳链上有支链时,则发生α氧化脱去支链,然后继续进行β氧化,碳链降解后的小分子被氧化为生物质。

3 结论

a. C_{8-10} 直链 APG, C_{8-14} 直链 APG, C_{12-14} 直链 APG 和 C_{12-13} 支链 APG 能完全降解, 其完全降解所需的时间分别为 34, 108, 156 和 139 h。而 C_{14-15} 支链 APG 在 192 h 后仍不能完全降解。

b. 疏水基对 APG 的降解性有较大影响, 碳链较短的直链 C_{8-10} APG 降解性优于其他的, 链支化度影响 APG 的降解性。

c. C_{8-10} 直链 APG, C_{12-14} 直链 APG, C_{12-13} 支链 APG 和 C_{14-15} 支链 APG 的降解曲线存在降解度随时间下降的现象有待于进一步研究。

d. APG 在被微生物降解时首先发生碳链末端的 ω 氧化, 此后碳链经 β 氧化每次减少 2 个碳逐步降解; 当碳链上有支链时, 则先发生 α 氧化脱掉支链后继续

进行 β 氧化, 但 α 氧化明显慢于 β 氧化, 导致支链 APG 的降解速度慢于支链 APG。

参考文献:

- [1] 王军, 张高勇. 烷基多苷及衍生物[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 152.
- [2] Buschmann N, Wodarczak S. Analytical methods for alkylpolyglucosides Part I : colorimetric determination[J]. Tenside Surf Det, 1995, 32(4) : 336 - 338.
- [3] Van Ginkel C G, Stroo C A. Biodegradability of ethoxylated fatty amines and amides and the non-toxicity of their biodegradation products[J]. Tenside Surf Det, 1993, 30(3) : 213 - 216.
- [4] Schoberl P. Basic principles of LAS biodegradation[J]. Tenside Surf Det, 1989, 26(2) : 86 - 94.
- [5] Irene J A Baker, Ian willing R, Neil Furlong D. Sugar fatty acid ester surfactants : biodegradation pathways[J]. 2000, 3(1) : 13 - 27.