

⑩ 222-225

第2期  
1998年6月无机化学学报  
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 2  
June, 1998

研究简报

W/O、O/W 型卵磷脂乳状液对  $\text{CaCO}_3$  晶型的影响姚松年<sup>\*</sup> 缪炜 童华 张操墨 熊海涛

(武汉大学分析测试科学系, 武汉 430072)

关键词:

卵磷脂

乳状液

 $\text{CaCO}_3$ 

乳状液

超细颗粒

碳酸钙

晶型

碳酸钙可以方解石、霏石、球霏石、胶状碳酸钙等形态存在且依次稳定性降低。珍珠是生物矿化产物,除氨基酸和微量元素外主要是霏石型碳酸钙,而蛋壳和某些疾病的结石主要是方解石。通过模拟体系研究生物矿化的形成无疑是有意义的。Wakita H. 等人<sup>[1]</sup>曾报道在高于 70℃ 的水溶液中可生成霏石、球霏石。McCauley J. W. 等人<sup>[2]</sup>曾报道在硅溶胶介质中制备球霏石。Fendle J. H. 等人<sup>[3]</sup>曾介绍 Kaudori 等人在双-2-乙基己基磺基琥珀酸钠(AOT)与水形成有序体中生成超细颗粒碳酸钙,但对晶型未作讨论。卵磷脂(PC)是组成细胞膜的主要成分。我们曾报道利用它与水形成胶束、囊泡(脂质体)、液晶相等有序体的隔室化效应制备超细颗粒碳酸钙<sup>[4]</sup>,且随卵磷脂含量增加、隔室化效应越显著,球霏石含量增加<sup>[5]</sup>。本文主要报道在庚烷、己醇参与下卵磷脂形成油包水(W/O)型或水包油(O/W)型乳状液时所生成碳酸钙晶型的影响。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

卵磷脂为华东师大产品。庚烷、己醇、氯化钙、碳酸钠、氯仿等均为分析纯,二次蒸馏水,DDS-12A 型数字电导率仪测体系电导率,D/max-rA 型 12kW 旋转靶 X 射线衍射仪作相结构分析,721 型分光光度计测卵磷脂在不同介质的临界胶束浓度。

## 1.2 实验方法

按表 1 所列配比将庚烷、正己醇、卵磷脂与  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  在超声作用下形成乳状液,在  $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$  下测定各体系电导后,在不断搅拌下加入与  $\text{CaCl}_2$  等量的  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 。反应产物经离心后,按文献<sup>[6]</sup>测试条件,用 K 值法<sup>[6]</sup>作定量相分析,以方解石(104)衍射峰与球霏石(112)衍射峰作为分析线对,凝胶相经鉴定为非晶碳酸钙并用重量法确定含量。

收稿日期:1997-03-10。 收修改稿日期:1997-06-04。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者:姚松年,男,54岁,副教授,研究方向:生物液晶。

## 2 结果与讨论

不同配比的研究体系中电导率及不同晶型 CaCO<sub>3</sub> 的相对含量(多次平均值)列于表 1。图 1 显示 4<sup>#</sup> 样的 X 射线衍射谱图。由表 1 数据可知随 CaCl<sub>2</sub> 溶液量增加方解石量显著增加,胶状碳酸钙量明显减少。而球霏石含量在体系处于 W/O 型时呈渐增趋势,体系转为 O/W 型后减少。此结果与在水溶液或在由卵磷脂形成的脂质体及层状液晶相介质所生成 CaCO<sub>3</sub> 的结构有明显区别<sup>[4,5]</sup>。我们认为造成这种差异在于反应体系所处微环境不同所致。当 CaCl<sub>2</sub> 占总体积 4% 时由电导数据表明体系处于 W/O 型, CaCl<sub>2</sub> 处于由卵磷脂极性头部围成的小室中如图(2a)所示。Ca<sup>2+</sup> 与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的结合要克服较大的跨膜势垒<sup>[7]</sup>。对 CaCO<sub>3</sub> 结晶过程而言,卵磷脂极性头部对 CaCO<sub>3</sub> 的吸附,烃链的疏水作用都影响 CaCO<sub>3</sub> 的晶核生成和成长的驱动力<sup>[8]</sup>。因此主要生成能量较高的胶状碳酸钙及少量球霏石。当 CaCl<sub>2</sub> 占总体积 16% 时,尽管体系电导很小仍处于 W/O 型但液滴变大,界面曲率效应及 PC 极性头部对 CaCO<sub>3</sub> 结晶影响减弱,故方解石含量明显增加。当 CaCl<sub>2</sub> 溶液量超过 56% 由电导率表明体系已处于 O/W 型结构,如图(2b)所示, CaCl<sub>2</sub> 处于乳状液的外相, Ca<sup>2+</sup> 与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子无须克服跨膜势垒,易于形成能量较低且稳定的方解石。由表 1 数据也表明不存在有机溶剂的 12<sup>#</sup> 样品所生成的球霏石与方解石量与其它存在有机溶剂的样品有明显不同。这是因为此时卵磷脂是双分子层结构的脂质体如图(2c)所示。处于闭合小室内外 CaCl<sub>2</sub> 溶液在生成 CaCO<sub>3</sub> 结晶时微环境是不相同的,更不同于有有机溶剂存在形成 W/O 或 O/W 的乳液。从表 1 数据可知当体系中 CaCl<sub>2</sub> 处于 24% 至 64%, 方解石、球霏石、胶状碳酸钙的相对含量变化并非随油相减少呈现单调变化。这可能与乳状液转型阶段结构变化的不稳定性、复杂性有关。

表 1 不同研究体系中不同结构 CaCO<sub>3</sub> 含量

Table 1 Content of Various CaCO<sub>3</sub> In a Set of Studied System

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
heptane C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (ml)	19	18	16	14	12	10	8	6	4	2	1	0
hexanol C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH(ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
PC(mg/ml)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
0.5 mol · L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> (ml)	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	19	20
V <sub>CaCl<sub>2</sub></sub> /V <sub>total</sub>	4	8	16	24	32	40	48	56	64	72	76	100
conductivity(μs · cm <sup>-1</sup> )	0.02	0.03	0.04	0.07	0.35	0.62	1.1	2.8	23.1	116	7200	7200
calcite(W <sub>v</sub> %)	9.4	33.3	60.9	67.2	58.8	76.6	81.9	80.5	85.6	89.7	90	63.4
vaterite(W <sub>v</sub> %)	1.0	2.0	2.7	2.2	8.6	8.1	4.1	4.8	14.4	10.3	10.0	36.6
colloid CaCO <sub>3</sub> (W <sub>col</sub> %)	89.6	64.7	36.4	30.6	32.6	15.3	14.0	14.7	0	0	0	0
(W <sub>v</sub> + W <sub>col</sub> )%	90.6	66.7	39.1	32.8	41.2	23.4	18.1	19.5	14.4	10.3	10	36.6

表 2 庚烷对 CaCO<sub>3</sub> 结构的影响

Table 2 Influence of Heptane on the Structure of CaCO<sub>3</sub>

No.	1	2	3	4	5
0.5 mol · L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> (ml)	20	20	20	20	20
lecithin(mg/ml)	8	8	8	8	8
heptane C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (ml)	0	6.5	1	2	3
heptane C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (V%)	0	2.4	4.8	9.1	13
vaterite(W <sub>v</sub> %)	36.6	3.7	1.7	2.2	1.0
calcite(W <sub>v</sub> %)	63.3	96.3	98.3	97.3	99

庚烷对脂质体的影响很大,由表 2 所列数据可知,少量庚烷的加入使反应体系中方解石的生成量骤增,而球霏石显著减少。我们认为,庚烷的加入破坏了脂质体脂双层结构,少量庚烷首先被加溶于脂双层中的疏水区,超过加溶限度后,脂双层被破坏,而形成 O/W 型乳状液,它有利于生成稳定的方解石。由于卵磷脂是表面活性较弱的生物表面活性物质,乳化能力有限,当庚烷继续增加,体系在无助表面活性物质参与下将出现分层。

正己醇的加入在于改善乳状液的稳定性,关于它对乳状液的稳定性、对  $\text{CaCO}_3$  晶型的影响在此不作讨论。

综上所述,卵磷脂在油水体系中形成不同的微环境对碳酸钙的晶型有明显影响,卵磷脂极性头部围成的微室内部有利于高能态的碳酸钙生成,也说明在有序介质中的化学反应有不同于一般水溶液中的特点。

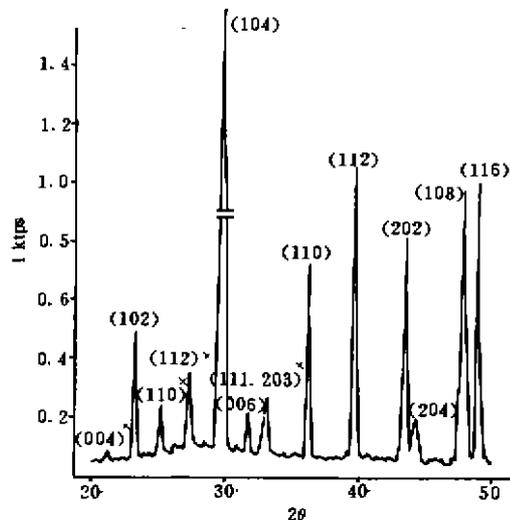


图 1 4# 样的碳酸钙 X 射线衍射谱图  
Fig. 1 X-ray diffract spectrum of  $\text{CaCO}_3$  in 4# sample  
( ) calcite ( ) vaterite

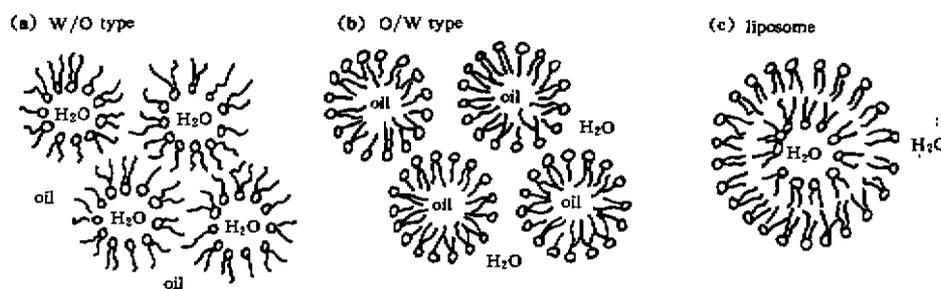


图 2 卵磷脂在油-水体系中的不同相结构  
Fig. 2 Phase structure of lecithin in the system of oil-water

### 参 考 文 献

- [1] Wakita, K.; Kinoshita, S. *J. Crystal Growth*, 1965, 71, 807.
- [2] Mccnley, J. W.; Roy, R. *American Mineralogist*, 1974, 59, 947.
- [3] Fendler, J. H. *Chem. Rev.*, 1967, 87, 887.
- [4] 姚松年、钟桂荣, 物理化学学报, 1994, 10(10), 950.
- [5] 姚松年等, 物理化学学报, 1997, 13(3).
- [6] 黄胜涛编著, 固体 X 射线(一), 高等教育出版社, 1985, 第 214 页.
- [7] 田心棣著, 肖可译, 人造双分子层膜, 高等教育出版社, 1987, 第 25, 46 页.
- [8] 郑忠编, 胶体科学导论, 高等教育出版社, 1989, 第 16 页.

## INFLUENCE OF EMULSION OF LECITHIN(O/W OR W/O) ON CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{CaCO}_3$

Yao Songnian Miao Wei Tong Hua Zhang Caomo Xiong Haitao

(*Department of Analysis and Measurement Science Wuhan University, Wuhan 430072*)

Formed  $\text{CaCO}_3$  in the system of lecithin (PC)-heptane (hexanol)- $\text{CaCl}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) is different from that in the system of liposome composed of PC. A lot of colloid  $\text{CaCO}_3$  and a little calcite and vaterite are formed in the system of emulsion W/O. When the system is altered from W/O type to O/W type as amount of  $\text{CaCl}_2$  solution increased then amount of the colloid  $\text{CaCO}_3$  is decreased rapidly and the calcite is increased. A lot of calcite is formed in the system of emulsion O/W. The cause of that difference is discussed.

**Keywords:** lecithin emulsion  $\text{CaCO}_3$