

腐殖酸对蒽的增溶作用及其影响因素^{*}

吴应琴^{1, 2} 陈 慧^{3*,} 王永莉¹ 雷天柱¹ 夏燕青¹

(1 中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州, 730000; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049;

3 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070)

摘 要 对比研究了腐殖酸(HA)及 3 种非离子表面活性剂(Tween20, Tween80, TX100)对典型多环芳烃蒽的增溶性, 并探讨了离子强度、共存有机物对 HA 增溶多环芳烃行为的影响. 实验结果表明, 当表面活性物质浓度大于临界胶束浓度(CMC)时, 蒽的表现溶解度与表面活性物质浓度具有良好的线性关系, 而且 HA 与非离子表面活性剂相比, 其增溶效果明显优于非离子表面活性剂, 增溶顺序为 HA > Tween20 > Tween80 > TX100. 同时离子强度及共存有机物对 HA 增溶蒽的程度均有较大的影响.

关键词 腐殖酸, 多环芳烃, 表面活性物质, 增溶.

多环芳烃(PAHs)从土壤中解吸是污染土壤生物修复的第一步^[1-3]. PAHs 由于具有显著疏水特性, 水相溶解度极低, 因此环境中的 PAHs 往往与受污染土壤紧密结合而难于溶解, 大大降低了 PAHs 的生物修复效率. 表面活性剂是两亲分子, 既能在水相又能在有机相中溶解, 可以使 PAHs 从固相转移到水相, 提高 PAHs 在水中的溶解度, 促进 PAHs 的生物利用率^[4-6]. 但如何选择一种表面活性剂使其达到最佳的洗脱和增溶效果, 从而减小其对环境造成的二次污染是仍待解决的问题. 腐殖酸(HA)广泛存在于土壤和天然水体中. 其分子内含有多种活性官能团, 如芳香酸、酚、芳族二元羧酸、脂肪酸、羟基酸、脂肪族二元羧酸等^[7]具有类似表面活性剂的胶束微结构^[8], 是一种天然表面活性物质, 具有亲水性、吸附性和络合性等特点, 能有效提高有机物的溶解性和迁移性^[9, 10].

本文用 HA 和另外三种常用表面活性剂对蒽的增溶性进行了初步研究, 并探讨了离子强度、共存有机物对 HA 增溶 PAHs 行为的影响, 为这种天然表面活性物质在 PAHs 污染土壤修复中的应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 HA 及表面活性剂溶液的配制

称取 0.5 g HA(化学纯), 加入一定量的蒸馏水后, 再向溶液中加入氢氧化钠溶液, HA 逐渐溶解, 此时向溶液中加入稀硫酸至溶液呈弱碱性, 将溶液抽滤后配置成 1000 mL 的溶液, 5 次溶液合并充分混合后储藏备用; 另外, 分别称取 Tween20, Tween80 和 TX100(分析纯)表面活性剂各 0.2 g 溶解后用 200 mL 容量瓶定容, 配制成 1.0 g·L⁻¹ 的溶液储藏备用.

1.2 增溶实验

分别移取 25 mL 不同浓度的 HA 及各种表面活性剂(Tween20, Tween80 和 TX100)于 50 mL 离心管中, 加入略大于饱和溶解量的蒽, 调节溶液的 pH 值为 7.0. 密封后置于恒温振荡器上在 200 r·min⁻¹ 下振荡 24 h, 以保证达到溶解平衡. 振荡结束后将离心管静置 2 h, 再在 4000 r·min⁻¹ 下离心分离 20 min, 取上清液, 用 0.45 μm 的滤膜过滤. 取 1 mL 滤膜过滤后上清液加入 1000 mL 的容量瓶, 加水稀释到刻度, 混匀稍置后, 取 1 mL 加入 25 mL 比色管中再移入 5 mL 甲醇, 稀释到 10 mL. 混匀稍置后, 在荧光光谱仪(LS-55 型, 美国 Perkin Elmer 公司)上测定溶液的荧光强度, 并根据工作曲线求出蒽的表现溶解度.

2008 年 7 月 28 日收稿.

* 甘肃省自然科学基金资助项目 (No. 3ZS051-A25-097); 国家自然科学基金资助项目 (40672123).

** 通讯联系人, E-mail: wuyingqin001@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.3 蒽的测定

配制蒽的水溶液，用荧光光谱仪确定其最佳测定条件：在激发波长：360nm，发射波长范围：360nm—520nm，狭缝：8.0nm，扫描速度：100nm·min⁻¹，检测电压 600V 时蒽的荧光波峰较好，而且在 400.06nm 处荧光强度最大，蒽的浓度与其荧光强度具有良好的线性关系，其回归方程为： $I=0.3513+81.69C$ (式中， C 为蒽的浓度； I 为对应的荧光强度)；相关系数 $r=0.9999$ ，线性范围 $C=0.0015-0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 蒽在 HA 及非离子表面活性剂溶液中的增溶

试验了在 $0-1.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内，天然表面活性物质 HA 及非离子表面活性剂 (Tween20 CMC 为 $60.58\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，Tween80 CMC 为 $73.45\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 TX100 CMC 为 $167.6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对蒽的增溶作用。结果表明，溶质的表观溶解度与 HA 及表面活性剂 (浓度在 CMC 以上) 溶液的浓度具有良好的线性关系 (图 1)；而且 HA 与非离子表面活性剂相比，具有较强的增溶能力。在低浓度 (CMC 以下，图 1(a)) 时，HA 对蒽的增溶作用远大于非离子表面活性剂单分子的分配作用；在高浓度 (CMC 以上，图 1(b)) 时，HA 对蒽的增溶作用同样强于非离子表面活性剂胶束对蒽的增溶作用，例如： $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液对蒽的增溶效率比相同浓度下非离子表面活性剂高 13.97%—87.35%；其增溶作用顺序为：HA > Tween20 > Tween80 > TX100。这与 HA 的超大分子结构有关，HA 在水溶液中可形成类似表面活性剂溶液的胶束微结构，在分子内及分子间形成许多憎水区^[8]，从而使非极性有机物溶解。

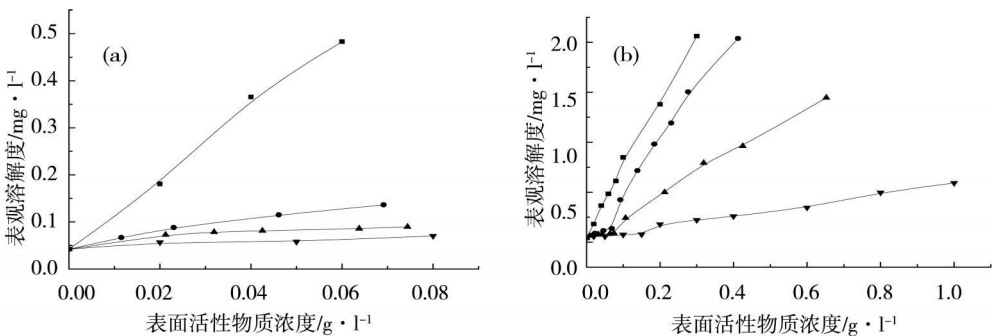


图 1 蒽在 HA 及各种非离子表面活性剂溶液中的增溶作用
■—HA ●—Tween20 ▲—Tween80 ▼—TX100
Fig 1 Solubilization of anthracene by HA and non ionic surfactants

表 1 为 HA 的微胶束体系对溶质增溶容量相对于表面活性剂胶束的增溶容量，用 ΔS 表示。
$$\Delta S\% = [(S_{W,HA}^* - S_{W,mc}^*) / S_{W,mc}^*] \times 100\%$$
式中， $S_{W,HA}^*$ 和 $S_{W,mc}^*$ 分别为溶质在 HA 的微胶束溶液及表面活性剂的胶束溶液中的表观溶解度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)； ΔS 为溶质在 HA 溶液与表面活性剂溶液中表观溶解度的提高程度。

表 1 蒽在 HA 微胶束体系中表观溶解度相对于在表面活性剂胶束体系中表观溶解度的提高程度					
Table 1 Apparent solution enhancement of anthracene in the micellar microstructure of HA to that in the surfactants micellar solution					
表面活性剂的浓度 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.02	0.06	0.1	0.2	0.3
$\Delta S_{HA-Tween20} \%$	192.3	361.0	65.15	36.08	90.42
$\Delta S_{HA-Tween80} \%$	332.6	869.6	298.4	191.7	168.5
$\Delta S_{HA-TX100} \%$	732.0	1942	305.3	863.3	1010

由表 1 可知， ΔS 随表面活性剂 CMC 的增大而增大；在同一浓度下，溶质 ΔS 的大小顺序为

TX 100> Tween80> Tween20 与表面活性剂的增溶顺序相反 . 这说明了表面活性剂对蒽的增溶作用与其 CMC 呈负相关 .

2.2 无机盐对 HA 增溶 PAH s 的影响

为探讨 HA 对难溶有机物 PAH s 的增溶机理, 进行了无机盐对 HA 增溶难溶有机物影响的试验. 在 HA 的浓度为 $0.1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 向溶液中加入 $2.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ — $60\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaCl 及 KCl 实验表明: 当无机盐浓度小于 $6.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 对 HA 的增溶影响不显著; 当无机盐浓度在 $6.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ — $28\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, HA 对蒽的增溶强度随着无机盐浓度的增大而增大; 当无机盐浓度大于 $28\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, HA 的增溶能力却随着无机盐浓度的增大而降低 . 这是由于 HA 胶束微结构在中性溶液中带负电荷, 无机盐阳离子可减少 HA 胶束微结构阴离子之间的静电排斥作用, 可使胶束更稳定^[8], 从而有利于 HA 胶束微结构的增溶作用, 但过高浓度的无机盐将造成胶束解体 . 另外, 不同种类的无机盐, 其增溶能力的影响也不同, 钠盐影响比钾盐大 (图 2) .

2.3 共存有机物的影响

在 pH 值为 7.0 共存有机物 (氯苯、对二氯苯、萘和菲) 对 HA 增溶蒽的影响试验结果表明, 亲水性较强的有机物可促进 HA 对蒽的增溶, 而且共存有机物的亲水性愈强, 蒽的增溶程度愈大 (图 3), 这是由于在 HA 溶液中加入亲水性较强的有机化合物, 胶团的“栅栏”增多, 同时会使胶团胀大^[8], 从而使非极性有机化合物蒽的溶解性增加 . 而亲水性较弱的有机物反而减弱了 HA 对蒽的增溶效应, 这是由于体系中增加一种同类型的有机物后, 因竞争机制, 从而使另一类同类型的有机物增溶量降低 .

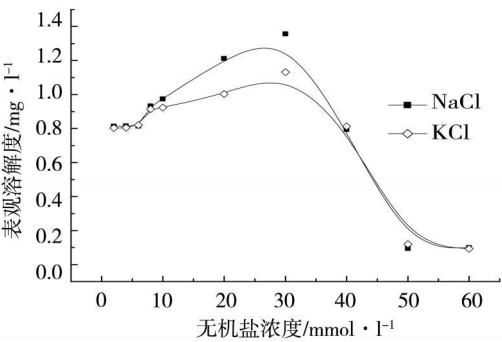


图 2 无机盐对 HA 增溶作用的影响

Fig 2 Influences of inorganic salts on the solubilization of anthracene by HA

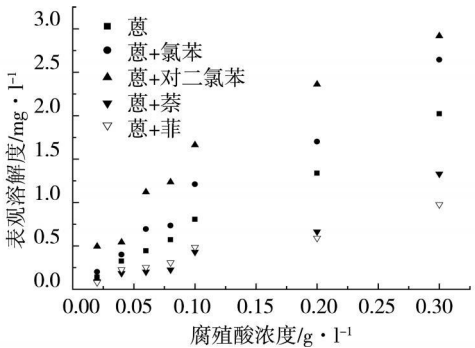


图 3 共存有机物对 HA 增溶蒽的影响

Fig 3 Influences of organic cosolutes on the solubilization of anthracene by HA

3 结论

(1) 天然表面活性物质 HA 与三种非离子表面活性剂相比具有更强的增溶能力, 对蒽的增溶顺序为: HA> Tween20> Tween80> TX 100 $200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ HA 溶液对蒽的增溶效率比三种非离子表面活性剂高 13.97%—87.35%

(2) 当无机盐浓度小于 $6.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 对 HA 的增溶影响不显著; 当无机盐浓度在 $6.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ — $28\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, HA 对蒽的增溶强度随着无机盐浓度的增大而增大; 当无机盐浓度大于 $28\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, HA 的增溶能力却随着无机盐浓度的增大而降低 . 另外, 不同种类的无机盐, 其增溶能力的影响也不相同, 钠盐影响比钾盐大 .

(3) 亲水性较强的共存有机物可促进 HA 对蒽的增溶作用, 而且 HA 对蒽的增溶程度随着共存有机物亲水性的增强而增强; 而亲水性较弱的有机物反而减弱了 HA 对蒽的增溶效应 .

参 考 文 献

[1] Y i m i n Z a n g E f f e c t o f R h a n n o l i p i d s o n t h e D i s s o l u t i o n B i o a v a i l a b i l i t y a n d B i o d e g r a d a t i o n o f P h e n a n t h r e n e [J] . E n v i r o n . S c i T e c h n o l . 1997. 31: 2211—2217

- [2] 朱利中, 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复 [J] . 环境科学进展, 1999 7 (2) : 65—71
- [3] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, Surfactant Enhanced Remediation of Contaminated Soil: a Review [J] . *Engineering Geology*, 2001, **60**: 371—380
- [4] Liu Z B, Laha S, Luthy R G, Surfactant Solubilisation of PAH Compounds in Soil-Water Suspensions [J] . *Water Sci. Technol.*, 1991, **23**: 475—485
- [5] Guha S, Jaffe P R, Bioavailability of Hydrophobic Compounds Partitioned into the Micellar Phase of Nonionic Surfactants [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30** (4) : 1382—1391
- [6] Kile D E, Chiou C T, Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants below and above the Critical Micelle Concentration [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23** (7) : 832—838
- [7] Yuan S Y, Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Mixed Culture [J] . *Chemosphere*, 2000, **41**: 1463—1468
- [8] Conte P, Agretto A, Spaccini R et al., Soil Remediation: Humic Acids as Natural Surfactants in the Washings of Highly Contaminated Soils [J] . *Environmental pollution*, 2005, **135**: 515—522
- [9] 蒋展鹏, 廖孟钧, 腐植酸及其在环境污染控制中的作用 [J] . 环境污染与防治, 1990, **12** (3) : 24—28
- [10] 沈伟荣, 陈红, 王小娜, 富含腐殖酸还原混合菌的污泥厌氧降解对乙酰氨基酚的机制 [J] . 环境污染与防治, 2007, **29** (11) : 812—815

WATER SOLUBILITY ENHANCEMENT OF ANTHRACENE BY USING HUMIC ACID

WU Ying-qin^{1 2} CHEN Hui³ WANG Yong-li¹ LEI Tian-zhu¹ XIA Yan-qing¹

(1 Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences,

Lanzhou, 730000, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3 Chemistry and Chemical Engineering College, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China)

ABSTRACT

The solubilization of anthracene was characterized by using humic acid in comparison with three typical nonionic surfactants (Tween20, Tween80, TX100). The influences of inorganic salts and organic cosolutes on solubilization behavior were also investigated. The results showed that not only surfactants in the range of concentration above critical micellar concentration (CMC) but also humic acid could greatly enhance the solubilization of anthracene, and its solubility had the linear relationship with the concentration of surfactants or humic acid. But compared with the nonionic surfactants Tween20, Tween80 and TX100, the solubilization of anthracene were remarkably increased by HA. The solubilization capabilities were as follows: HA > Tween20 > Tween80 > TX100. And both the ionic strengths of inorganic salts and the organic cosolutes had significant impact on the solubilization of anthracene by HA.

Keywords humic acid, polycyclic aromatic hydrocarbons, surface active substances, solubilization