

蒽在腐殖酸溶液中的增溶热力学及动力学研究

吴应琴^{1,2}, 陈慧³, 夏燕青¹, 王永莉^{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 采用批平衡试验法, 研究了疏水性有机污染物蒽在腐殖酸溶液中的溶解热力学及动力学特征。结果表明, 腐殖酸对蒽有一定的增溶性, 随着温度的升高, 增溶程度增强。在 25℃ 下蒽在腐殖酸溶液中的增溶行为为自发、吸热的熵增过程, $\Delta G^0 = -1.682 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0 = 11.96 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^0 = 45.78 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$; 在 35℃、45℃ 下 ΔG^0 分别为 -2.140 kJ/mol 和 -2.598 kJ/mol 。用几种溶解动力学曲线方程对腐殖酸增溶蒽的溶解动力学曲线进行了拟合, 结果表明腐殖酸增溶蒽的溶解动力学曲线更符合 Elovich 方程。

关键词 腐殖酸; 蒽; 胶束增溶; 热力学; 动力学

中图分类号: X131.2; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-330X(2009)12-3658-05

Solubilization Thermodynamics and Kinetics of Anthracene in the Presence of Humic Acid

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

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, 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 thermodynamics and kinetics characteristics of hydrophobic pollutants anthracene in the humic acid micellar solutions have been investigated by using batch equilibrium test. The results showed that the solubilization rate of anthracene was significantly enhanced with increasing temperature. The solubilization process of anthracene was spontaneous, endothermic and entropy increasing with $\Delta G^0 = -1.682 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0 = 11.96 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^0 = 45.78 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ in 25℃, as well as $\Delta G^0 = -2.140 \text{ kJ/mol}$ and -2.598 kJ/mol in 35℃ and 45℃, respectively. The solubilization data of anthracene well fitted Elovich kinetics model.

Key words humic acid; anthracene; micellar solubilization; thermodynamics; kinetics

多环芳烃(PAHs)是一类常见的、广泛分布于环境中的含有2个或2个以上苯环的疏水性有机化合物(hydrophobic organic compounds, HOCs)。人类活动,特别是石油开采、石化产品的生产过程和运输中的泄漏是环境中PAHs的主要来源。环境中的PAHs虽量微,但分布广泛,其中一些PAHs具有强烈的毒性和致癌、致畸和致突变性。PAHs进入土壤后,由于其低水溶性和高亲脂性,比较容易分配到生物体内,并通过食物链进入生态系统,从而对人类健康和整个生态系统的安全构成很大的危害^[1,2]。另外,由于PAHs具有低的水溶性,阻碍受其污染土壤的修复^[3~6],因此受其污染土壤的修复成为世界性的环境难题,很多研究表明,PAHs在水相中的缓慢释放限制了土壤中PAHs的生物降解进程^[7~11]。表面活性剂及类表面活性物质(surfactants-like)由于其结构的特殊性,对PAHs具有增溶作用,能够增加PAHs向水相输送,从而加速PAHs的生物降解进程。

腐殖酸(humic acid, HA)是动植物残体通过各种生物、非生物降解、缩合等作用形成的一种比较稳定的具有芳香结构的天然大分子有机质,相对分子质量通常在500~5000之间,广泛存在于土壤、河湖海沉积物以及风化煤、褐煤、泥炭中。它是一种可变电荷有机胶体,结构复杂,带有多种活性官能团,如羟基、酚羟基、羧基、烯醇基等^[12,13],这些活性基团决定了腐殖酸具有良好的亲水亲油性,对悬浮物及难溶有机物具有分散和乳化作用,是一种天然的表面活性物质,能有效提高有机物的溶解性和迁移性,而且自身可被微生物降解^[14]。近年来,关于化学表面活性剂对疏水性有机污染物的增溶已有了许多定量描述^[15~17],但将天然表面活性物质腐殖

收稿日期: 2008-12-28; 修订日期: 2009-02-17

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-104, KZCX2-YW-Q05-05); 甘肃省自然科学基金项目(3ZS051-A25-097); 国家自然科学基金项目(40672123); 西部之光”人才培养计划项目

作者简介: 吴应琴(1971~),女,博士研究生,主要研究方向为环境中有机污染物治理技术, E-mail: wuyingqin001@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wyl6800@lzb.ac.cn

酸作为增溶剂来增溶有机物的特征性研究国内外目前尚鲜见报道。因此,本研究以蒽为对象,探讨了其在腐殖酸溶液中的增溶热力学及动力学特征,以期为腐殖酸在土壤有机污染物修复中的应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料及仪器

LS-55 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), THZ-C 恒温振荡器(江苏太仓实验设备厂),电动高速离心机(LXJ-64-01 北京医疗仪器修理厂),BS224S 型电子天平(德国 Sartorius 公司),PB-10 酸度计(北京赛多利斯科学仪器有限公司)。

蒽(分析纯,中国医药公司北京采购供应站);腐殖酸(化学纯,天津市光复精细化工研究所,用氢氧化钠溶解,过滤后配成 2 000 mg/L 的弱碱溶液备用。在 pH = 2.5 时,有小球体、球聚集体和低收缩多孔不规则球状聚集体,厚度为 10 ~ 30 nm,上面有许多直径 20 ~ 100 nm 孔的海绵状结构;在 pH ≥ 4.5 时,则为少量直径 20 ~ 200 nm 收缩多孔的薄片状结构;在 pH ≥ 7.5 时几乎完全溶解);其它试剂均为分析纯,实验用水为一次蒸馏水。

1.2 实验与测定方法

1.2.1 增溶实验

分别移取 25 mL 浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L 的 3 组腐殖酸溶液于 50 mL 离心管中,加入过量的蒽,调整溶液的 pH 值为 7.5 后加盖密封,同时以蒸馏水代替腐殖酸做空白试样,均置于恒温振荡器上在 200 r/min 下振荡 24 h(温度分别控制在 25、35、45℃),以保证达到溶解平衡(预实验表明 24 h 已足够)。振荡结束后将离心管静置 2 h,再在 4 000 r/min 下离心分离 20 min,取上清液,用 0.45 μm 的滤膜过滤,在荧光光谱仪上测定蒽的荧光强度,并根据工作曲线求出蒽的表现溶解度。(每组试验均同时做 2 组平行样,求出平均值。预实验表明,溶解过程中蒽的挥发、光解、微生物降解均可忽略不计)。

1.2.2 溶解动力学实验

在初始浓度分别为 0.04、0.1、0.2 g/L 的腐殖酸溶液中加入过量的蒽,用上述方法进行蒽的增溶实验。分别在 2、4、6、8、10、20、30 min 时测定各即时浓度,并计算出不同时间蒽的增溶量(即在腐殖酸溶液中蒽的溶解量与相同温度下在蒸馏水中蒽溶解量的差值)。作出增溶量(s)与时间(t)的关系曲

线,确定增溶速率并拟合其动力学方程(同时做 2 组平行样,求出平均值)。

1.2.3 检测条件

在激发波长 360 nm,发射波长范围为 370 ~ 520 nm、狭缝为 10 nm、扫描速度 300 nm/min、检测电压 600 V 下测定蒽的荧光强度,实验证明在 400.06 nm 波长下蒽的荧光强度最大且蒽的浓度 c 与其荧光强度 I 具有良好的线性关系,回归方程为:

$$I = 16.54 + 238.6 c$$

式中 c 为 0.04 ~ 0.20 mg/L, $r = 0.999 5$ 。预实验证明在本实验范围内 HA 对蒽的检测干扰 < 5% 可忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 蒽在腐殖酸溶液中的增溶

在一定浓度的腐殖酸溶液中蒽的溶解度 C_s 随腐殖酸浓度 c_0 的升高而增加(图 1),且呈良好的线性关系, r 在 0.996 4 ~ 0.997 9 之间(表 1 所示),这是由于腐殖酸是一种类表面活性物质(suractants-like),一方面可以降低蒽和水界面之间的表面自由能^[18,49],另一方面腐殖酸在水溶液中可形成类似表面活性剂溶液的胶束微结构(micellar microstructure)^[20~22],从而使非极性有机物蒽溶解在其胶束微结构中。

随着温度的升高,蒽在腐殖酸溶液中的溶解度逐渐增大,这是由于随着温度升高表面活性剂产生去水化作用,更容易形成胶团,特别是当温度升至表面活性剂的浊点时,胶团聚集数会巨增,胶团变大,内核也变大,有利于非极性有机物在内核的溶解,这样就使非极性有机物的增溶量有很大的增加^[23,24]。腐殖酸在水溶液中可形成类似表面活性剂的胶束微结构^[21,22]。当温度升高时,腐殖酸同样也会产生去水化作用,使胶束微结构增大,同时形成更多的胶束微结构,从而在分子内及分子间形成更大更多的疏水区,使更多的非极性有机物蒽溶解。

表 1 蒽在腐殖酸溶液中的溶解方程

Table 1 Solubilization equations of anthracene in humic acid		
温度/℃	方程	r
25	$C_s = 0.006 0 + 1.970 c_0$	0.997 1
35	$C_s = 0.126 7 + 2.319 c_0$	0.997 9
45	$C_s = 0.273 6 + 2.668 c_0$	0.996 4

2.2 腐殖酸增溶蒽的热力学特征

从热力学看,增溶现象是一种溶解平衡。如果增效试剂的浓度、温度、压力不变,增溶量应该是与

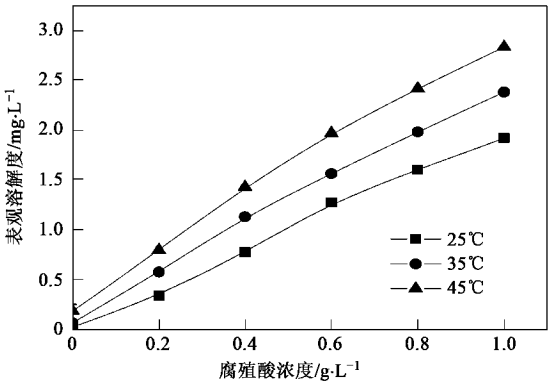


图 1 不同温度下蒽在腐殖酸溶液中的增溶曲线

Fig.1 Solubilization isotherms of anthracene on HA at different temperatures

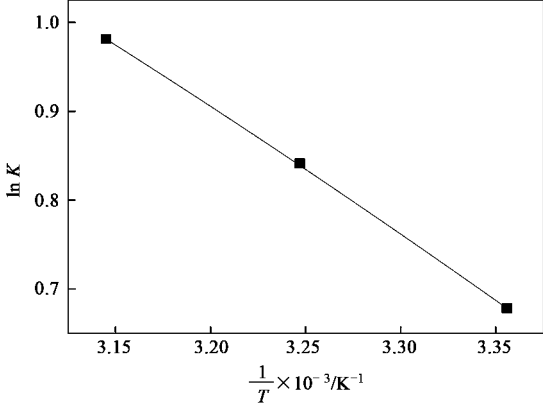


图 2 温度对腐殖酸增溶蒽的平衡溶解系数的影响

Fig.2 Influence of temperature on solubilization coefficients of anthracene in HA solution

过程无关的恒定值。而且可以应用吉布斯方程计算温度对平衡溶解常数的影响：

$$\ln K = -\Delta H^\theta / RT + \Delta S^\theta / R \tag{1}$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \tag{2}$$

式中， ΔG^θ 为表观增溶自由能变： kJ/mol ； ΔH^θ 为表观增溶焓变： J/mol ； ΔS^θ 为表观增溶熵变： $\text{J}(\text{K}\cdot\text{mol})$ ； R 为气体摩尔常数： $8.314 \text{ J}(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； T 为热力学温度， K 为蒽在腐殖酸溶液中的表观增溶平衡常数，即图 1 拟合直线的斜率。若不考虑温度对 ΔH^θ 和 ΔS^θ 的影响，将上式的 $\ln K$ 与 $1/T$ 作图（见图 2），可得线性回归方程：

$$\ln K = -1.438/T + 5.506 \quad (r = 0.9997) \tag{3}$$

由回归方程 (3) 及直线斜率可求得 25℃ 下的表观热力学参数，即：

$$\Delta H^\theta = 11.96 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\theta = 45.78 \text{ J}(\text{K}\cdot\text{mol})$$

$$\Delta G^\theta = -1.682 \text{ kJ/mol}$$

将 ΔH^θ 及 ΔS^θ 代入公式 (2) 即可求得 35℃ 及 45℃ 时的表观增溶自由能变 ΔG_1 、 ΔG_2 分别为 -2.140 kJ/mol 和 -2.598 kJ/mol 。由溶解热为正，即 $\Delta H > 0$ ，再一次证明蒽在腐殖酸溶液中的增溶过程为吸热过程，温度升高有利于腐殖酸溶液对蒽的增溶，这与上述由增溶等温线所得出的结论相一致；同时，由增溶自由能为负，即： $\Delta G < 0$ ，可得出蒽在腐殖酸溶液中的增溶过程是自发的。另外，由增溶过程的熵变为正，即： $\Delta S > 0$ ，表明蒽在腐殖酸溶液中的增溶过程是熵驱动过程。

2.3 腐殖酸增溶蒽的动力学特征

在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 7.0$ 的条件下，不同初始浓度的腐殖酸对蒽的增溶动力学曲线如图 3 所示。从

中可知，蒽在腐殖酸溶液中的溶解速度很快，在 10 min 内可达到溶解平衡；而且腐殖酸浓度越低，达到平衡的时间越短；另外，随着腐殖酸浓度的增高，其对蒽的增溶量也随着增大，这与上述讨论的腐殖酸浓度对蒽增溶量影响的结果相一致。

将计算所得到的不同时间蒽的增溶量分别用以下 4 种常用的动力学方程进行拟合，寻求最优方程，以模型线性化的相关系数 r 大小判断模型优劣。

动力学一级方程^[25]：

$$\lg(1 - S_t/S_m) = -K_a t + A \tag{4}$$

双常数方程^[15]：

$$\lg S_t = \lg a + b \lg t \tag{5}$$

Elovich 方程^[26]：

$$S_t = a + b \lg t \tag{6}$$

抛物线扩散方程^[14]：

$$S_t/S_m = Rt^{1/2} + C \tag{7}$$

各方程中， S_t 为 t 时间内腐殖酸对蒽的增溶量； S_m 为最大增溶量； t 为反应时间； K_a 为表观增溶速率常数； R 为相对扩散系数； a 、 b 、 A 、 C ：常数。

动力学方程拟合结果表明，以 Elovich 方程描述腐殖酸对蒽的增溶动力学最优，其相关系数 (r 值) 最大，其次是双常数方程，再次是抛物线扩散方程和动力学一级方程（见表 2）。Elovich 方程最优，说明其增溶过程为先快速继而慢速^[15]，这与增溶动力学曲线所反映的情况一致。

由图 3 还可以发现，在溶解的最初阶段，溶解速率很快（斜率大），10 min 左右增溶量达到最大，此后逐渐趋于稳定。增溶过程是一个由迅速扩散

(即蒽溶解在腐殖酸溶液的胶团中)和缓慢扩散(即蒽溶解在腐殖酸溶液的胶束微结构中)构成的双速过程,迅速扩散在 10 min 内即可完成,而且发挥了 93.81% ~ 97.78% 的增溶容量.

由蒽在腐殖酸溶液中的增溶热力学及动力学特征表明,蒽在腐殖酸溶液中的增溶过程为自发、吸

热的、熵增过程.这是由于无论当蒽迅速扩散在腐殖酸溶液的胶团中还是缓慢扩散在腐殖酸溶液的胶束微结构中均需要足够的能量,因此其增溶过程为吸热过程,同时随着蒽在腐殖酸溶液的胶团及胶束微结构中的扩散,蒽及腐殖酸分子的混乱度均增加,使增溶过程的熵增加.

表 2 蒽在腐殖酸溶液中的增溶动力学方程参数

方程	初始浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
	0.04	0.1	0.2
动力学一级方程	$\lg\left(1-\frac{S_t}{S_m}\right)=-0.022\,94t-1.067$ ($r=0.880\,9$)	$\lg\left(1-\frac{S_t}{S_m}\right)=-0.029\,44t-0.836\,3$ ($r=0.939\,8$)	$\lg\left(1-\frac{S_t}{S_m}\right)=-0.034\,16t-0.699\,9$ ($r=0.976\,1$)
双常数方程	$\lg S_t=-0.597\,7+0.031\,96\lg t$ ($r=0.957\,8$)	$\lg S_t=-0.345\,6+0.095\,65\lg t$ ($r=0.933\,5$)	$\lg S_t=-0.181\,1+0.068\,09\lg t$ ($r=0.980\,8$)
Elovich 方程	$S_t=0.252\,1+0.019\,88\lg t$ ($r=0.961\,8$)	$S_t=0.444\,7+0.120\,9\lg t$ ($r=0.942\,1$)	$S_t=0.652\,9+0.120\,4\lg t$ ($r=0.984\,7$)
抛物线扩散方程	$S_t/S_m=0.015\,34t^{1/2}+0.895\,9$ ($r=0.888\,2$)	$S_t/S_m=0.025\,68t^{1/2}+0.471\,5$ ($r=0.838\,2$)	$S_t/S_m=0.673\,3t^{1/2}+0.026\,76$ ($r=0.925\,8$)

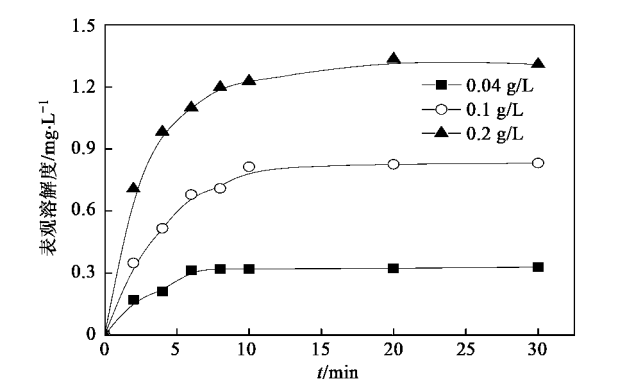


图 3 不同初始浓度的腐殖酸对蒽的增溶动力学曲线
Fig.3 Solubilization kinetics of anthracene in HA solution at different initial concentrations

3 结论

(1) 腐殖酸对蒽具有良好的增溶性,其增溶量随着腐殖酸初始浓度的增大而增大.另外,随着温度的升高,腐殖酸对蒽的增溶程度也将增强.

(2) 腐殖酸对蒽的增溶过程为自发、吸热的、熵增过程.在 25、35、45℃ 时其增溶的表现自由能变分别为 -1.682、-2.140 和 -2.598 kJ/mol.

(3) 动力学方程拟合结果表明,以 Elovich 方程描述腐殖酸对蒽的增溶动力学最优.增溶过程是一个先由迅速扩散继而缓慢扩散的双速过程,前者在 10 min 内即可完成,而且发挥了 93.81% ~ 97.78% 的增溶容量.

参考文献:

[1] Ravelet C, Grosset C, Montuelle B, et al. Liquid chromatography

study of pyrene degradation by two micromycetes in a freshwater sediment[J]. Chemosphere, 2001, 44 :1541-1546.
[2] 焦杏春,陶澍,陈素华,等.多环芳烃在水稻茎中的分配与影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 125-129.
[3] 罗孝俊,陈社军,余梅,等.多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2385-2391.
[4] 罗晓丽,齐亚超,张承东,等.多环芳烃在中国两种典型土壤中的吸附和解析行为研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7): 1375-1380.
[5] 丁娟,罗坤,周娟,等.三株白腐菌产锰过氧化物酶活性及其对多环芳烃的降解[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(9): 656-660.
[6] Hunt J R, Sitar N. Nonaqueous phase liquid and cleanup. 1. analysis of mechanisms[J]. Wat Resours Res, 1988, 24(8): 1247-1258.
[7] Mackay D M, Chreey J A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(6): 630-635.
[8] Erichson L E, Banks M K, Davis L C. Using vegetation to enhance in situ bioremediation[J]. Environ Progr, 1994, 13(4): 226-230.
[9] 谭文捷,李宗良,丁爱中,等.土壤和地下水中多环芳烃生物降解研究进展[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1310-1317.
[10] Luthy R G, Dzombak D A, Peters C A. Remediating tar-contaminated soil at manufactured gas plant sites[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28 : 266-276.
[11] Oberbremer A, Muller-Hurtig R, Wagner H. Effect of the addition of microbial surfactants on hydrocarbon degradation in a soil population in a stirred reactor[J]. Apple Microbiol Biotechnol, 1990, 32 : 485-489.
[12] Weissenfels W D, Klewer H J, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1992, 36 : 689-696.
[13] 卢静,朱琨,赵艳锋,等.腐殖酸在去除水体和土壤中有机污

- 染物的作用[J]. 环境科学与管理, 2006, **31**(8): 151-154.
- [14] 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.
- [15] Guha S, Jaffe P R. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants [J]. Environ Sci Technol, 1996, **30** : 1382-1391.
- [16] Kurt D P, Andrew M A, Linda M A, *et al.* Solubilization of dodecane, tetrachloroethylene, and 1,2-dichloro-benzene in micellar solutions of ethoxylated nonionic surfactants [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(5): 1382-1389.
- [17] David A E, Richard G L, Zhong B L. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions [J]. Environ Sci Technol, 1991, **25**(1): 127-133.
- [18] Scott J B, Clarence A M. Effect of micellar solubilization on biodegradation rates of hydrocarbons [J]. Environ Sci Technol, 1993, **27**(1): 104-110.
- [19] Tschapek M, Wsaowski C, Torres-Sanchez R M. Humic acid as a colloidal surfactant [J]. Plant Soil, 1981, **63**(2): 261-271.
- [20] Clapp C E, Hayes M H B. Humic Substances : Considerations of composition, aspects of structure and environmental [J]. Soil Sci, 2001, **166** : 723-737.
- [21] Engebretson R R, Von Wandruszka R. Micro-organization in dissolved humic acids [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28** : 1934-1941.
- [22] Chiou C T, Kile D E, Brinton T I, *et al.* A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids [J]. Environ Sci Technol, 1987, **21** : 1231-1234.
- [23] Hutaf B, Fawwaz K. Analysis of the removal of lead(II) from aqueous solutions by adsorption onto insolubilized humic acid : temperature and pH dependence [J]. Analytica Chemistry Acta, 2004, **516** : 179-186.
- [24] Oberbremer A, Muller-Hurtig R, Wagner H. Effect of the addition of microbial surfactants on hydrocarbon degradation in a soil population in a stirred reactor [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1990, **32** : 485-489.
- [25] Andreas T, Michael S. Surfactant-Enhanced Mobilization and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Manufactured Gas Plant Soil [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31** : 2570-2576.
- [26] 李德成, 黄圣彪, 王文华, 等. 钼(III)在不同土壤中的吸附、解吸动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2000, **20**(5): 548-553.