

非离子表面活性剂溶液中多环芳烃的溶解特性

杨建刚¹, 刘翔¹, 余刚¹, 龙涛¹, 余鹏², 刘铮² (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: yang00@mails.tsinghua.edu.cn; 2. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要:采用 3 种典型非离子表面活性剂 (Tween80、Tween20 和 Triton X-100), 对 4 种典型多环芳烃萘 (naphthalene)、菲 (phenanthrene)、芴 (fluorene) 和芘 (pyrene) 进行了溶解特性研究。结果表明, 非离子表面活性剂对多环芳烃具有较好的增溶效果, 在浓度大于临界胶束浓度 (CMC) 时, 多环芳烃的溶解度与表面活性剂浓度成正比例线性相关。通过质量溶解率 (WSR) 的比较, 确定 3 种非离子表面活性剂对多环芳烃的增溶效果为 Triton X-100 > Tween80 > Tween20, 与其 HLB 值呈负相关。在非离子表面活性剂溶液中, 多环芳烃的正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 与其胶束-水分配系数 (K_m) 呈现良好的线性相关关系。

关键词:多环芳烃; 非离子表面活性剂; 增溶特性

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-04-0079

Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Dissolved in Non-ionic Surfactants

Yang Jiangang¹, Liu Xiang¹, Yu Gang¹, Long Tao¹, She Peng², Liu Zheng² (1. Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: yang00@mails.tsinghua.edu.cn; 2. Dept. of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Using three typical nonionic surfactants (Tween80, Tween20 and Triton X-100), the solubilization of four kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) e.g. naphthalene, phenanthrene, fluorene and pyrene, were characterized. It was found that not only nonionic surfactants could enhance the solubilization of PAHs greatly in the range of concentration above critical micellar concentration (CMC), but also the solubility had the linear relationship with the concentration of nonionic surfactants. The effect of solubilization enhancement at three surfactants was Triton X-100 > Tween80 > Tween20. In the three nonionic surfactants solution the micelle-aqueous phase partitioning coefficient (K_m) had very good linear proportional to the octanol-water partitioning coefficient (K_{ow}) for the four tested PAHs.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; nonionic surfactants; solubilization

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是广泛分布于环境中的一类难降解有机污染物, 由于 PAHs 具有强烈的致癌性、致畸性和致突变性, 近年来受到人们的普遍关注, 美国环保局 (USEPA) 已经将 16 种不带支链的 PAHs 确定为优先污染物^[1~3, 9]。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和洗脱, 大大降低了 PAHs 生物修复技术的效率^[4~6]。

PAHs 从土壤的解析是污染土壤生物修复的第一步^[6], 表面活性剂是一类同时具有亲水和疏水基团的有机物, 表面活性剂的加入可以

降低土壤中 PAHs 类疏水物质的界面张力, 增加 PAHs 的水溶解度和生物有效性, 同时降低土壤颗粒中孔隙水的表面张力, 促进土壤吸附态 PAHs 的流动, 从而改善土壤洗脱和生物修复的效率^[7, 8], 但迄今为止, 尚无大规模的表面活性剂土壤实际修复工程。表面活性剂促进的土壤修复依然是一项还在进行探索的技术, 尚未达到成熟的应用水平。以往的研究中曾采用 SDS、鼠李糖脂、环糊精等有机物做土壤清洗

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50178040)

作者简介: 杨建刚 (1975 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染土壤修复。

收稿日期: 2002-12-17; 修订日期: 2003-07-10

剂^[6,10-12],但由于它们自身的毒性、洗脱效率较低或价格昂贵等原因而未能用于土壤修复.

非离子表面活性剂具有溶解力强、在固体表面不易发生较强的吸附、易生物降解等优点,已被广泛应用于国外的土壤洗脱及生物修复研究和实践中^[7],但国内相关领域的研究和报道仍然很少.本研究选用 4 种典型 PAHs,萘、菲、芴和芘,研究了 3 种非离子表面活性剂 Tween80、Tween20 和 Triton X-100 对 PAHs 的溶解特性和规律,试验中选用的 3 种非离子表面活性剂都具有生物毒性低、可生物降解、价格低廉等特点,试验结果可以为非离子表面活性剂在环境修复中的应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂

所用多环芳烃和非离子表面活性剂的理化性质见表 1 和表 2.

表 1 多环芳烃的理化特性

Table 1 Properties of polycyclic aromatic hydrocarbons

PAHs	分子式	分子量	log K _{ow}	溶解度/ mg·L ⁻¹	纯度/%
萘(naphthalene)	C ₁₀ H ₈	128.2	3.37	31.0	化学纯
菲(phenanthrene)	C ₁₄ H ₁₀	178.2	4.57	1.3	98
芴(flourene)	C ₁₃ H ₁₀	166.2	4.18	1.9	98
芘(pyrene)	C ₁₆ H ₁₀	202.3	5.18	0.13	97

表 2 非离子表面活性剂的理化特性

Table 2 Properties of nonionic surfactants

非离子表面 活性剂	分子式	分子量	HLB ^[9-11]	CMC ^[9-11] / mg·L ⁻¹	纯度
Tween80	C ₁₈ S ₆ E ₂₀ ¹⁾	1308	15.0	13~15	分析纯
Tween20	C ₁₂ S ₆ E ₂₀ ¹⁾	1226	16.7	60	分析纯
Triton X-100	C ₈ ΦE _{9.5} ²⁾	624	13.5	144	分析纯

1) S₆——sorbitan ring; 2) Φ——phenolic ring

1.2 实验方法

溶解度实验:于一系列 10 mL 具塞刻度试管中配制不同浓度(100 mg·L⁻¹, 250 mg·L⁻¹, 500 mg·L⁻¹, 1000 mg·L⁻¹, 2000 mg·L⁻¹)的非离子表面活性剂溶液,分别加入过量的萘、菲、芴或芘晶体,超声水浴中 30℃溶解 2h,超声过程中通过换水保持水温恒定,然后恒温(30℃±1℃)静置 12h.

测定方法:取超声溶解后的非离子表面活性剂上清液 1.5 mL,10000r/min 离心 20 min,抽取离心后液体 1 mL,用 1 mL 正己烷在 10 mL 试管中漩涡振荡萃取 30s,振荡后每支试管中加入微量单宁酸粉末,再漩涡振荡混合 5s 以破坏正己烷界面和表面活性剂溶液界面的乳化层,然后静置 30s,抽取上部正己烷相,10000r/min 离心 10 min, HPLC 测定正己烷相中 PAHs 的浓度.经测定,正己烷对表面活性剂溶液中 PAHs 萃取的回收率为 80.29%~105.51%,相对标准偏差为 7.75%,均在误差允许范围内.

HPLC 测定条件:岛津 LC-10AD 型 HPLC, Aichrom ODS(5μm, 4.6 mm×250 mm)色谱柱,柱温 40℃,流动相为甲醇:水(85:15),流速 1.0 mL·min⁻¹,紫外检测器(LC-10AV),检测波长为 254nm.

2 结果与讨论

2.1 萘、菲、芴、芘溶解度与 Tween80、Tween20 和 Triton X-100 浓度关系

当表面活性剂浓度大于其临界胶束浓度(CMC)时,所测试的溶液中 PAHs 的溶解度随表面活性剂浓度的增加而显著增加,且呈正比例线性关系,由于表面活性剂浓度在大于 CMC 时可以形成胶束,因此这种线性关系表明,表面活性剂对 PAHs 的增溶作用主要是由于表面活性剂形成胶束的结果.

萘、菲、芴、芘在不同浓度表面活性剂溶液中的溶解度见图 1.

2.2 质量溶解率与胶束相-水相分配系数

PAHs 在非离子表面活性剂溶液中胶束相及水相中的分配特性,可引入质量溶解率(WSR)和胶束-水分配系数(K_m)进行讨论^[3,7].

WSR 定义为多环芳烃溶解度与表面活性剂浓度(大于 CMC)线性函数关系的斜率:

$$WSR = \frac{c - c_{cmc}}{c_{suf} - CMC} \tag{1}$$

其中:c 为表面活性剂浓度为 c_{suf}时 PAHs 的溶解度;c_{cmc}为表面活性剂浓度为 CMC 时 PAHs 的溶解度.

胶束-水分配系数 K_m 为 PAHs 胶束相质量

分数与其水相质量分数之比.

$$K_m = \frac{WSR}{(1 + WSR) c_{cmc} V_w} \tag{2}$$

其中： V_w 为水的质量体积.

由式(1)和(2)及图 1 确定试验中多环芳烃在表面活性剂 Tween80、Tween20 和 Triton X-100 溶液中的 MSR、 K_m 及 $\log K_m$ 值分别如表 3 所示.

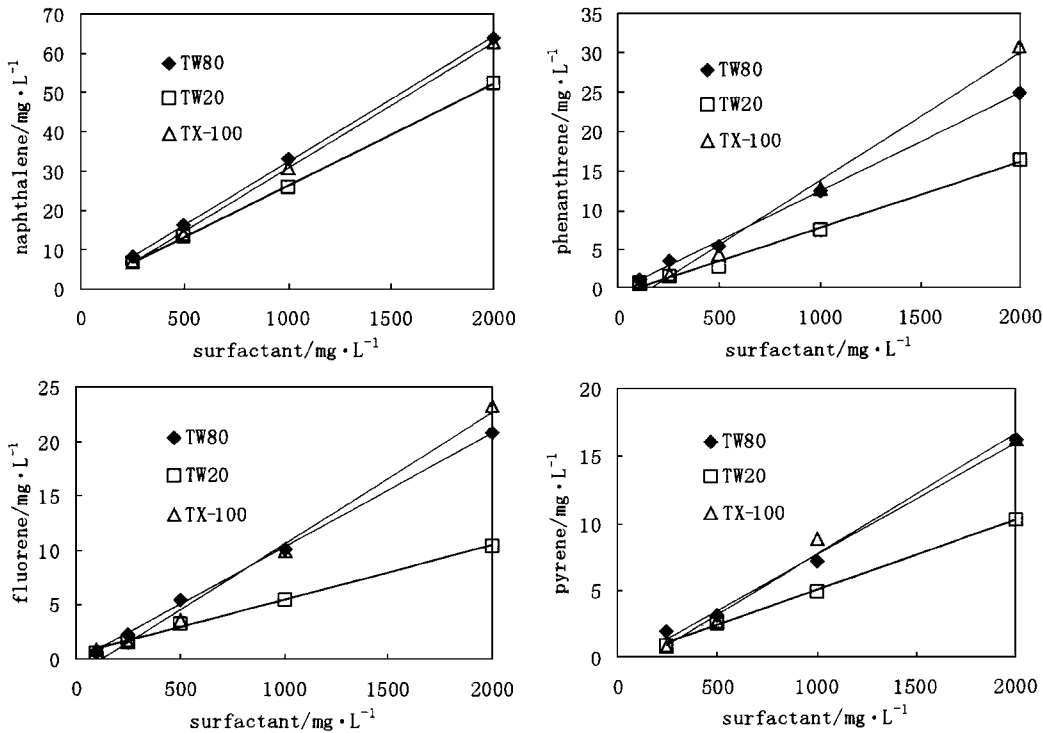


图 1 萘、菲、芴、芘在不同浓度 Tween80、Tween20 和 Triton X-100 溶液中的溶解度
Fig.1 The solubility of naphthalene、phenanthrene、fluorene and pyrene in three typical nonionic surfactants , Tween80 , Tween20 and Triton X-100

表 3 萘、菲、芴和芘在表面活性剂溶液中的 WSR、 K_m 及 $\log K_m$ 值

Table 3 The WSR、 K_m and $\log K_m$ of naphthalene , phenanthrene , fluorene and pyrene in nonionic surfactant solutions

表面活性剂	PAHs	WSR	K_m	$\log K_m$	$\log K_{ow}$
Tween80	萘	0.032	0.958	0.018	3.370
	菲	0.012	0.015	1.812	4.570
	芴	0.011	0.020	1.705	4.180
	芘	0.008	0.001	2.971	5.180
Tween20	萘	0.026	0.786	0.105	3.370
	菲	0.008	0.010	1.986	4.570
	芴	0.005	0.009	2.024	4.180
	芘	0.005	0.001	3.172	5.180
Triton X-100	萘	0.032	0.961	0.017	3.370
	菲	0.016	0.020	1.689	4.570
	芴	0.012	0.023	1.644	4.180
	芘	0.009	0.001	2.941	5.180

从图 1 和表 3 中还可以看出,试验中所选 3 种非离子表面活性剂对 PAHs 具有不同的增溶能力,比较 3 种非离子表面活性剂的 HLB 值和 WSR 值的关系可以看出,非离子表面活性剂的 HLB 值与其 WSR 值呈负相关,3 种非离子表面活性剂对 PAHs 的增溶能力为 Triton X-100 > Tween80 > Tween20.如图 2 所示.

2.3 K_m 和 K_{ow} 的关系

在非离子表面活性剂溶液中,试验中采用的 4 种 PAHs 在表面活性剂溶液中的胶束-水分配系数 K_m 与 PAHs 的正辛醇-水分配系数 K_{ow} 之间存在线性相关关系.如图 3 所示.

3 结论

非离子表面活性剂通过形成胶束可以显著

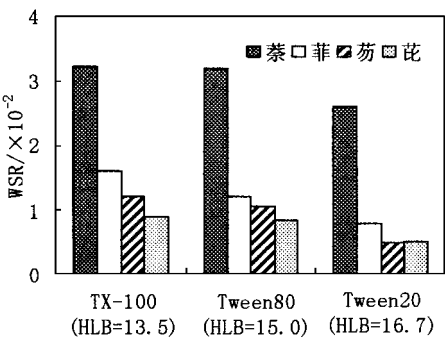


图 2 3 种非离子表面活性剂对 PAHs 的增溶能力比较

Fig.2 The effect of solubilization enhance ment at three nonionic surfactants

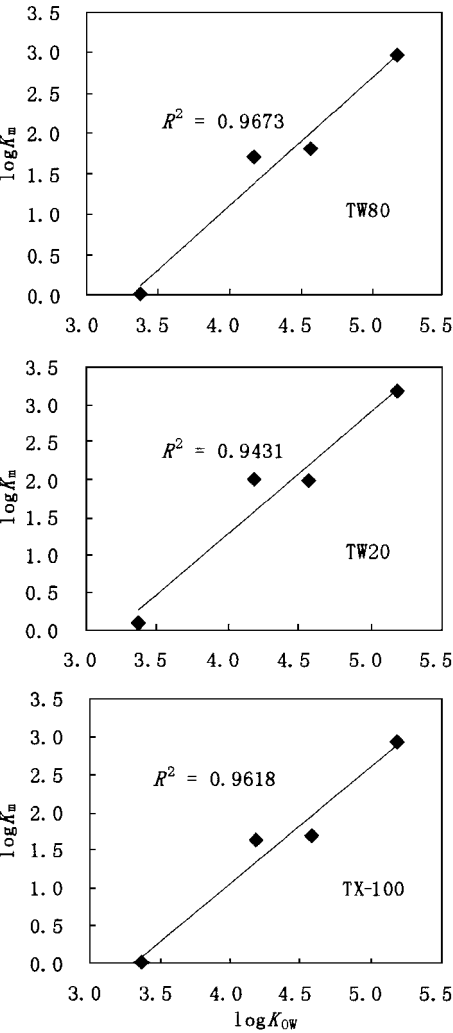


图 3 Tween80 .Tween20 .Triton X 100 溶液中 PAHs 的 K_m 与 K_{ow} 的线性关系

Fig.3 The linear proportional relationship between K_m and K_{ow} for the three nonionic surfactant and four tested PAHs

地增加疏水性有机污染物 PAHs 的溶解度,从而提高 PAHs 污染土壤中污染物质的洗脱效率,改善环境修复的效果.如果将非离子表面活性剂用于污染土壤生物修复过程中,可以增加微生物与污染物的接触机会.有研究表明,微生物与污染物的接触是生物降解过程的限速步骤.因此这一结果对解决 PAHs 等疏水性有机物污染有一定的指导意义.

参考文献:

- 1 Yuan SY. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by A Mixed Culture. *Chemosphere*, 2000, **41**:1463 ~ 1468.
- 2 Seung H Woo. Evaluation of The Interaction Between Biodegradation And Sorption of Phenanthrene In Soil-Slurry Systems. *Biotech. Bioeng.*, 2001, **73**(1):12 ~ 24.
- 3 Zhongbao Liu. Biodegradation of Naphthalene In Aqueous Nonionic Surfactant Systems. *Appli. Environ. Microbio.*, 1995, **61**:145 ~ 151.
- 4 Kim In S. Enhanced Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Nonionic Surfactants in Soil Slurry. *Appl. Geochem.*, 2001, **16**:1419 ~ 1428.
- 5 Garon D, Krivobok S. Wouessidjewe D. Seigle Murandi F. Influence of surfactants on solubilization and fungal degradation of fluorene. *Chemosphere*, 2002, **47**(3):303 ~ 309.
- 6 Ynmin Zhang. Effect of Rhamnolipids on The Dissolution, Bioavailability and Biodegradation of Phenanthrene. *Environ. Sci, Technol.*, 1997, **31**:2211 ~ 2217.
- 7 Li J L, Chen B H. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**:2825 ~ 2835.
- 8 Shiau B J, Sabatini D A, Harwell JH. Properties of food grade surfactants affecting subsurface remediation of chlorinated solvents. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(12):2929 ~ 2935.
- 9 金志刚. 污染物生物降解. 上海:华东理工大学出版社, 1997. 118 ~ 119.
- 10 施周. 表面活性剂溶液中多氯联苯溶解的特性. *中国环境科学*, 2001, **21**(5):456 ~ 459.
- 11 罗跃初. 环糊精及其衍生物对疏水性有机农药增溶和毒性影响的研究. *环境科学学报*, 2001, **21**(增刊):101 ~ 105.
- 12 高士祥. 环糊精对多环芳烃的增溶作用. *环境化学*, 1998, **17**(4):365 ~ 369.