

甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶、解吸行为研究^①

黄磊¹, 王光辉¹, 于荣¹, 邓南圣²

(1 东华理工大学土木与环境工程学院, 江西抚州 344000; 2 武汉大学资源与环境学院, 武汉 430079)

摘要: 为改善 β -环糊精的水溶性, 将 β -环糊精和甘氨酸在碱性条件下用环氧氯丙烷连接起来, 得到水溶性极好的甘氨酸- β -环糊精, 研究了甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶、解吸行为, 考察了 pH 值、甘氨酸- β -环糊精初始浓度、温度、不同环糊精类型对蒽解吸的影响。结果表明: 甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶效果增强显著, 其 50 g/L 时对蒽的增溶倍数可以达到 20 多倍, 甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸随 pH 值的升高而降低, 升高温度和甘氨酸- β -环糊精初始浓度有利于蒽的解吸, 甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸要好于 α -环糊精和 β -环糊精, 甘氨酸- β -环糊精对蒽污染土壤的解吸符合准二级动力学模式。该静态解吸研究可以为蒽污染土壤的修复提供基础信息。

关键词: 蒽; 甘氨酸- β -环糊精; 增溶; 解吸

中图分类号: S153; S154

多环芳烃 (PAHs) 是由两个或两个以上的芳香环稠合在一起的一类惰性较强、性质稳定的化合物, 具有强烈的致癌致畸作用, 蒽作为一种典型的多环芳烃, 其环境行为效应及控制技术, 是近年来国内外科学界广泛关注的问题^[1]。这类有机污染物质可以通过燃烧和采油过程进入环境^[2-3], 由于 PAHs 具有较强的疏水性, 它们可以被强烈地吸着在土壤和沉积物中^[4], 这类物质的低水溶性和生物可利用性, 导致它们在土壤中的生物降解非常有限, 容易在土壤中积累, 并向植物和农作物转移, 直接威胁人类的健康^[5]。而有效提高这类污染物在土壤中的解吸能力是对受这类污染物污染的土壤进行修复的关键所在, 为了增强疏水性有机污染在土壤中的解吸效果, 研究人员曾使用一些混有机溶剂和表面活性剂作为土壤解吸剂^[6-8], 但有机溶剂会造成新的污染, 表面活性剂容易形成高黏度的乳液而难以去除。近年来, 环糊精由于具有外缘亲水而内腔疏水的特殊的空洞结构, 能使许多尺寸匹配且极性相当的有机物进入空腔形成主客体包结物, 能增强疏水性有机物的溶解度, 可用于土壤有机污染物的解吸去除, 而引起人们的关注^[9-10], 环糊精 (Cyclodextrin, 简称 CD) 是一类由 D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4 糖苷键首尾相连形成的大环化合物, 通常含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元, 其中研究得较多并且具有重要实际意义的是含有 6、7、8 个葡萄糖单元的分子, 分别称为 α -、 β - 和 γ -环糊精^[11-12]。环糊精中又以 β -环糊精分子空洞适中且价格低廉, 而引

起研究和开发人员的重视^[13-15], 但是由于 β -环糊精在水当中的溶解度很低室温条件下仅为 18.5 g/L, 所以研究者们正在努力尝试用不同方法对 β -环糊精进行改性以增强其水溶性, 拓宽其应用范围。本文制备了一种水溶性极好的甘氨酸- β -环糊精, 并研究了这种改性 β -环糊精对蒽的增溶及蒽污染土壤的解吸行为。

1 材料与方法

1.1 试验材料

上海 751G 紫外分光光度计, 美国 Perkin-Elmer 1700 FT 红外光谱仪, 日本岛津高效液相色谱仪。 β -环糊精 (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂), KOH (分析纯, 核工业实验化工厂), 环氧氯丙烷 (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂), 甘氨酸 (分析纯, 上海晶纯试剂有限公司)。供试土壤采自江西抚州市公园, 土样采集方法为蛇形取样法, 采样点为 9 个, 采样深度 20 cm。从野外取回的土样, 经室温风干后, 剔除碎石、植物根、叶等杂物, 磨碎过 2 mm 筛, 经紫外线杀菌处理。其主要性质为: 沙粒 (0.02~2 mm) 含量 320 g/kg、粉粒 (0.002~0.02 mm) 含量 242 g/kg、黏粒 (<0.002 mm) 含量 438 g/kg; 有机质含量为 66.8 g/kg; CEC 为 21.36 cmol/kg; 含水率 22.5%; pH 值 5.68 (水土比 5:1)。将一定量蒽的甲醇溶液同 200 g 土壤混合均匀, 浓度按最大吸附量蒽 4.32 μ g/g 配制, 污染土壤风干 7 天去除甲醇后过 80 mm 筛后, 待用。

^①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40861017)、江西省自然科学基金项目 (2007GZH04477) 和江西省教育厅项目 (GJJ09261) 资助。

作者简介: 黄磊 (1985—), 女, 福建人, 助教, 主要从事土壤修复技术的研究。E-mail: jiajia_hl@sohu.com

1.2 试验方法

1.2.1 甘氨酸- β -环糊精的合成 按照文献^[16]合成甘氨酸- β -环糊精(G- β -CD), 步骤如下: 250 ml锥形瓶中加入 8.100 g β -环糊精(β -CD), 加入 70 ml的蒸馏水, 加入 6.700 g的KOH, 搅拌至 β -环糊精完全溶解, 在水浴锅中加热至 50℃, 加入 7.500 g甘氨酸, 滴加 10.200 g环氧氯丙烷, 于 60℃反应 1 h, 冷却至室温, 用H₂SO₄调节pH值至 5.5 左右, 加入 150 ml无水乙醇, 静置过滤, 在水浴锅中将滤液中的乙醇蒸出, 并浓缩至 30 ml, 加入足量的无水甲醇(约为 300 ml), 静置过夜, 过滤, 真空干燥, 得到 8.56 g的白色固体。取少许样品和KBr一起碾碎压片进行红外表征, 扫描波速范围为 0 ~ 4 000 cm⁻¹。

1.2.2 葱的增溶试验 在 50 ml碘量瓶中, 分别加入 20 ml一系列浓度的甘氨酸- β -环糊精(β -环糊精)溶液, 然后加入少量过量的葱, 盖紧塞子; 在 25℃和 150 r/min条件下, 振荡 24 h后, 取振荡液倒入 5 ml的离心管中, 在 4 000 r/min速度下离心 30 min; 准确地移取 2 ml的上层清液于 10 ml的比色管中, 加入无水甲醇定容, 葱的表观溶解度用紫外分光光度计进行测定, 检测波长为 250 nm^[17]。

1.2.3 土壤中葱的吸附-解吸试验 (1) 葱的吸附研究。吸附动力学试验: 称取一系列 5.000 g的土置于 150 ml的锥形瓶中, 各加入 1 mg/L的葱实验溶液 20 ml, 于 25℃下恒温振荡, 按不同的时间间隔取样, 以 4 000 r/min离心 30 min, 分离上清液, 用液相色谱仪测定上清液中葱的浓度。吸附等温线试验: 称取一系列 5.000 g的土置于 150 ml的锥形瓶中, 分别加入 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mg/L浓度的葱溶液 20 ml, 于 25℃下恒温振荡, 根据上述吸附动力学实验, 吸附时间选择 24 h, 离心分离取上清液, 测定上清液中葱的浓度。

(2) 葱的解吸研究。通过对葱的吸附试验的研究, 可以求出葱在土壤中的最大吸附量, 根据试验所得的最大吸附量进行葱污染土壤的配备, 称取一系列 2.500 g的土置于 150 ml的锥形瓶中, 分别加入 38 g/L的改性 β -CD 10 ml, 于 25℃下恒温振荡, 按不同的时间间隔取样, 以 4 000 r/min离心 30 min, 分离上清液, 用液相色谱测定上清液中葱的浓度, 同时研究pH、解吸剂用量、温度、不同环糊精类型对葱的解吸影响。

2 结果与讨论

2.1 甘氨酸- β -环糊精的红外光谱分析

甘氨酸- β -环糊精的红外光谱如图 1 所示, 波数在 946 cm⁻¹的峰是 β -CD的 α -(1, 4)糖苷键的骨架振动, 857

cm⁻¹的峰是 β -CD吡喃葡萄糖的C-1 基团振动, 1 028 cm⁻¹和 1 159 cm⁻¹处分别出现C-C/C-O键耦合振动峰和C-O-C键伸缩振动峰, 为 β -CD的特征峰, 3 386 cm⁻¹为 β -CD上的O-H伸缩振动, 1 417 cm⁻¹为O-H弯曲振动。氨基乙酸分子中羧基的伸缩振动峰位于 1 408 cm⁻¹和 1 608 cm⁻¹, 而面内剪式变角振动带位于 683 cm⁻¹, 而面外和面内摇摆振动带则分别出现在 609 和 501 cm⁻¹, 而氨基吸收峰位于 3 160 cm⁻¹和 1 503 cm⁻¹。

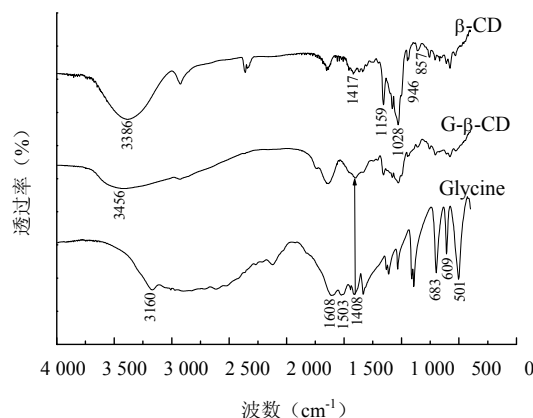


图1 甘氨酸- β -环糊精的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of glycine- β -cyclodextrin

对比 β -CD和G- β -CD的红外谱图, 可知改性 β -CD和 β -CD红外光谱相似, 在改性 β -CD中出现了 857、946、1 028 和 1 159 cm⁻¹等 β -CD的特征吸收峰, 由此表明改性 β -CD保留了 β -CD分子的空腔结构, 另外, 改性 β -CD在 3 500~3 100 cm⁻¹范围的吸收峰明显左移变宽, 这是由于环氧基开环与氨基乙酸中氨基加成产生新键-NH-, 并与羟基产生重迭吸收峰的结果, 在改性 β -CD中同时也出现了 1 408 cm⁻¹羧基的特征吸收峰。

2.2 β -环糊精改性前后对葱的增溶对比

有机物在环糊精水溶液中的表观溶解度随环糊精浓度线性增大, 这种现象归因于 1:1 包结物的形成。 β -环糊精及甘氨酸 β -环糊精对葱形成 1:1 的包结物, 对葱的增溶效果与它们的初始浓度 C_0 的关系可表示为:

$$S_t/S_0 = 1 + K_f C_0 \quad (1)$$

式中, S_t 为有 β -环糊精或甘氨酸 β -环糊精时葱在水中的溶解度, S_0 为无 β -环糊精或甘氨酸 β -环糊精时葱在水中的溶解度; C_0 为 β -环糊精或甘氨酸 β -环糊精的初始浓度; K_f 为包结物的平衡常数(增溶系数), 表示 β -环糊精或甘氨酸 β -环糊精对葱的增溶能力的大小, 其值越大, 增溶能力越强。

改性前后 β -CD对葱的增溶情况如图 2 所示, 由图可以看出在 β -环糊精水中浓度 3 g/L时, 其对葱的增溶

比不到 2 倍, 当 β -环糊精达 18 g/L (最大溶解度) 时, 由增溶方程可以推算增溶倍数为 5.5 倍, 也就是说 β -CD 对蒽的最大增溶倍数能达 5.5 倍, 而改性后甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶效果增强显著, 其浓度为 50 g/L 时对蒽的增溶倍数可以达到 20 倍, 随着浓度的增加, 其

对蒽的增溶倍数也逐渐增加。由图中增溶方程可知 β -环糊精和甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶系数分别为 0.246 37 和 0.375 2, 所以甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶能力要好于 β -环糊精。

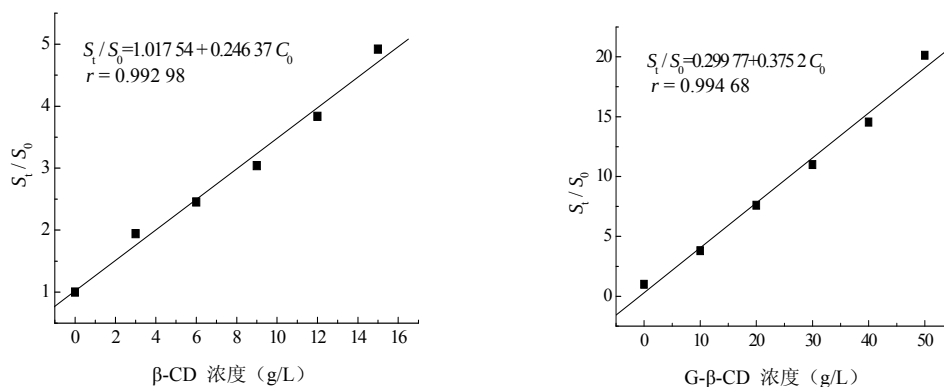


图 2 β -CD 和 G- β -CD 对蒽的增溶 (25℃)

Fig. 2 Enhanced solubilization of anthracene by β -CD and G- β -CD

2.3 土壤中蒽的吸附-解吸

2.3.1 蒽的吸附 蒽在土壤中的吸附平衡结果如图 3 所示。由图 3 可知: 在 0~12 h 内的吸附速度较快, 特别在前 8 h, 吸附量较大, 随着时间延长, 24 h 以后的吸附增长量很少, 表明吸附基本在 24 h 内完成, 且土壤对蒽的吸附率达到 90%, 故本试验以 24 h 作为吸附平衡时间。土壤对蒽的吸附等温线分别以 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程进行线性拟合^[18], 结果见图 4, 由图相关性分析可知以 Langmuir 等温方程更适合用于描述蒽在土壤中的吸附行为, 其线性相关性达到 0.990 9, 最大吸附量 $q_{\max}$ 为 4.316 $\mu\text{g/g}$ (后期污染土壤配样依据)。

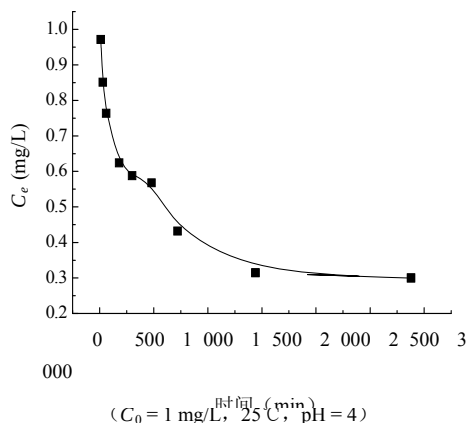
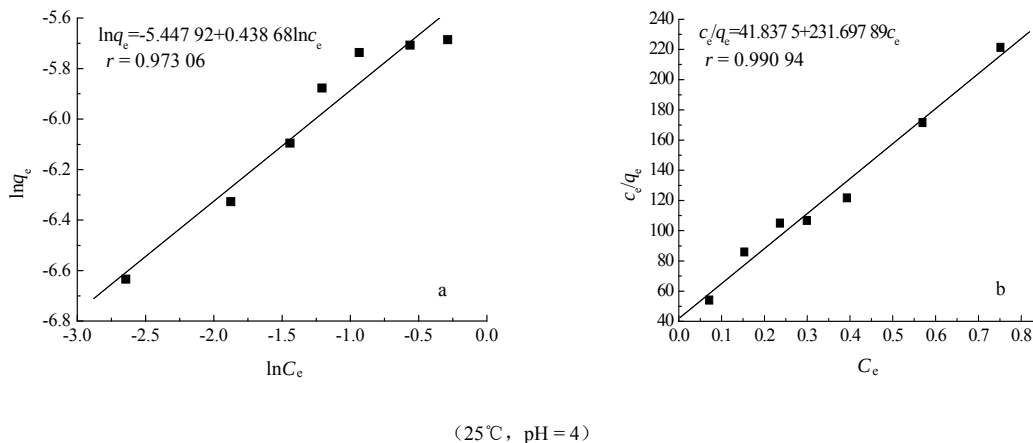


图 3 蒽的吸附平衡

Fig. 3 Adsorption equilibrium of anthracene



(25℃, pH = 4)

图 4 蒽的吸附等温线 (a. Freundlich 等温方程; b. Langmuir 等温方程)

Fig. 4 Adsorption isotherm of anthracene

2.3.2 蒽的解吸 蒽的解吸实验结果如下图5所示, 由图可知: 添加改性β-CD后解吸时间为7h时, 蒽的解吸达到平衡, 采用准一级动力学方程和准二级动力学方程来对不同时间的解吸量进行拟合^[19], 寻求最优方程, 以模型线性化的相关性系数 r 大小来判断模型优劣。

准一级动力学方程: $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$ (2)

准二级动力学方程: $t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e$ (3)

式中, Q_e 、 Q_t 分别为解吸平衡和时间 t 时刻甘氨酸-β-环糊精蒽的解吸量 (mg/g), t 为反应时间, k_1 为准一级动力学解吸速率常数 (min^{-1}), k_2 为准二级动力学解吸速率常数 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)。

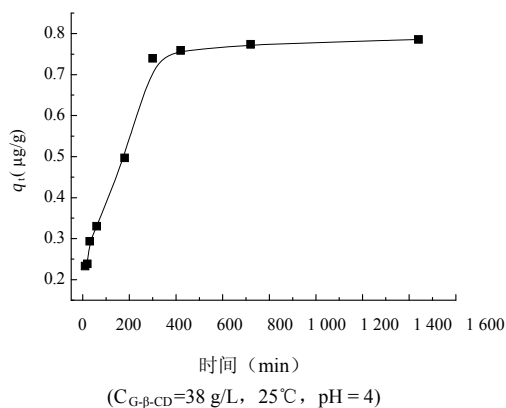


图5 G-β-CD对土壤中蒽的解吸动力学

Fig.5 Desorption kinetics of anthracene in soil by G-β-CD

根据方程(2)和方程(3), 分别绘制 $\ln(Q_e - Q_t)$ - t 曲线和 t/Q_t - t 曲线, 见图6。动力学方程拟合结果表明甘氨酸-β-环糊精蒽的解吸更符合准二级动力学模型。

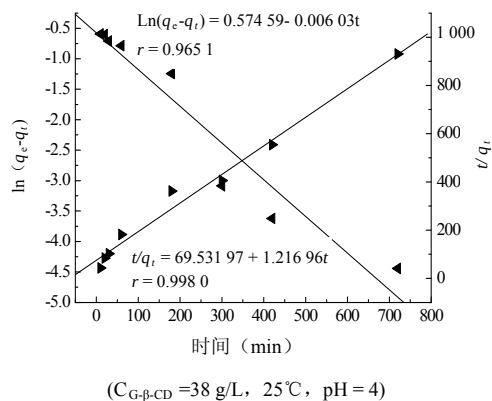


图6 G-β-CD对蒽的准一级和准二级解吸动力学方程

Fig.6 Pseudo-first-order and Pseudo-second-order desorption kinetic equation of anthracene by G-β-CD

2.4 解吸影响因素

2.4.1 pH对蒽解吸的影响 pH对蒽的解吸影响如图7所示, 由图可知: 甘氨酸-β-环糊精对蒽解吸能力随着pH值的升高反而逐渐降低。在低pH时甘氨酸-β-环糊精上的氨基在酸性条件下容易质子化从而带正电, 而土壤在酸性条件下表面带正电荷, 由于静电排斥作用导致包结蒽后的甘氨酸-β-环糊精在土壤上的吸附作用减弱从而导致在酸性条件下甘氨酸-β-环糊精对蒽解吸能力较强, 随着pH的升高电荷间的排斥作用逐渐减弱, 导致其对蒽的解吸能力逐渐下降, 而在强碱性条件下环糊精结构被破坏^[20], 导致其失去对有机物的包结能力, 所以其对蒽解吸能力自然最低。

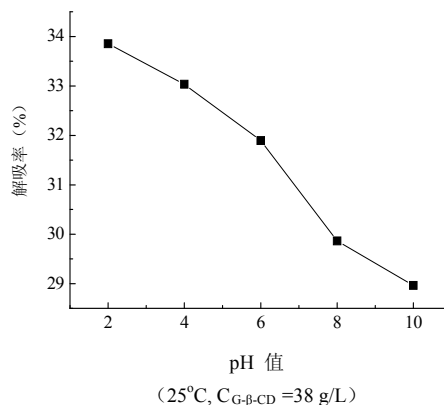


图7 pH值对解吸的影响

Fig.7 Effect of pH on desorption

2.4.2 甘氨酸-β-环糊精初始浓度对蒽解吸的影响

甘氨酸-β-环糊精不同初始浓度对蒽解吸的影响如图8所示, 由图可知: 甘氨酸-β-环糊精对蒽解吸能力随着其初始浓度的增加而增加, 这主要是由于甘氨酸-β-环糊精对蒽的增溶能力是随其浓度的增加而增大

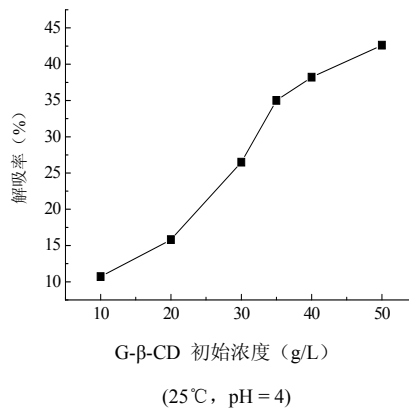
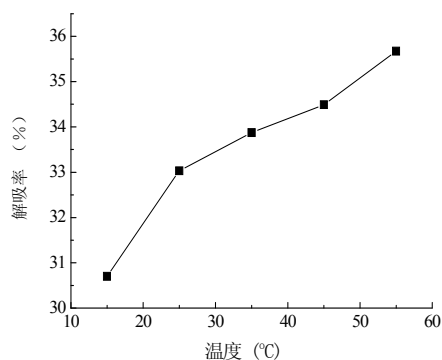


图8 G-β-CD初始浓度对解吸的影响

Fig.8 Effect of initial concentration of G-β-CD on desorption

使得原来吸附在土壤表面的蒽,通过在固-液之间的再次分配作用,而逐渐转移到液相中,从而提高了对土壤中蒽的解吸能力。

2.4.3 温度对蒽解吸的影响 由图 9 可知,随着温度的逐渐升高,改性 β -环糊精对蒽的解吸率逐渐增大,由此表明甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸为吸热过程,升高温度有利于提高解吸效果,同时可以看出,甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸能力随温度的变化程度较为缓慢。

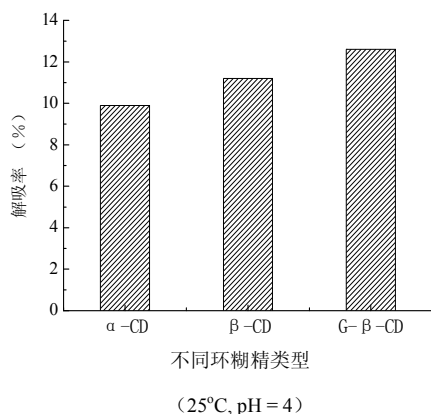


(pH = 4, $C_{G-\beta-CD} = 38 \text{ g/L}$)

图 9 温度对解吸的影响

Fig. 9 Effect of temperature on desorption

2.4.4 不同环糊精类型对蒽解吸的影响 当各种环糊精的初始浓度分别为 10 g/L 时,不同环糊精类型对蒽的解吸影响如图 10 所示,由图可知,甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸效果较好,相应的解吸去除率可达 12.6% 。而 β -环糊精对蒽的解吸去除率为 11.2% ,显然 β -环糊精的改性使其解吸能力得到明显的改善,这主要是由于甘氨酸改性后 β -环糊精对蒽比改性前有明显的增溶能力。而 α -CD对蒽的解吸去除率最低只有 9.9% ,这是由于 α -CD空腔较小,对蒽的包结能力较差,所以对蒽的增溶解吸能力最低。



(25°C, pH = 4)

图 10 不同 CD 类型对解吸的影响

Fig.10 Effects of different CD types on desorption

3 结论

(1) 红外光谱结果表明:甘氨酸- β -环糊精在保留原内腔结构的同时还增加了氨基、羧基等基团,亲水性基团如氨基、羧基提高了 β -环糊精在水中的溶解性,同时保留的内腔疏水结构能和疏水性有机物包结反应,促进疏水性有机物的溶解。

(2) 蒽的增溶试验研究表明:甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶效果增强显著,其浓度 50 g/L 时对蒽的增溶倍数可以达到 20 倍,而且随着甘氨酸- β -环糊精的初始浓度增加,其对蒽的增溶倍数进一步增加,甘氨酸- β -环糊精对蒽的增溶能力要好于 β -环糊精。

(3) 甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸随 pH 值的升高而降低,升高温度和提高甘氨酸- β -环糊精初始浓度有利于蒽的解吸,甘氨酸- β -环糊精对蒽的解吸要好于 α -环糊精和 β -环糊精,甘氨酸- β -环糊精对蒽污染土壤的解吸符合准二级动力学模式。

参考文献:

- [1] 占新华,周立祥.多环芳烃(PAHs)在土壤-植物系统中的环境行为.生态环境,2003,12:487-492
- [2] Menzie CA, Potock BB, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environ. Sci. Technol., 1992, 26: 1 278-1 284
- [3] Wagrowski DM, Hites R. PAH accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 279-282
- [4] Magee BR, Lion LW, Lemely AT. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of anthracene in porous media. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 323-331
- [5] Guha S, Jaff   PR. Biodegradation kinetics of anthracene partitioned into the micellar phase of non-ionic surfactants. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 605-611
- [6] Pennell KD, Abriola LM, Weber WJ. Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. Environ. Sci. Technol., 1993, 27: 2 332-2 340
- [7] Boving TB, Wang X, Brusseau ML. Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. J. Contam. Hydrol., 2000, 42: 51-67
- [8] Chu W, Kwan CY. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system. Chemosphere, 2003, 53: 9-15
- [9] Wang X, Brusseau ML. Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrin. Environ.

- Sci. Technol., 1993, 27: 2 821–2 825
- [10] Ko SO, Schlautman MA, Carraway ER. Partitioning of hydrophobic organic compounds to hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Experimental studies and model predictions for surfactant-enhanced remediation applications. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 2 765–2 770
- [11] 李海峰, 王光辉, 于荣, 邓南圣. 环糊精在环境治理中的应用研究进展. 环境污染与防治, 2007, 29(11): 844–853
- [12] 程珂伟, 李新华. 环糊精的改性及其应用. 沈阳农业大学学报, 2001, 32(4): 313–316
- [13] Szejtli J. Introduction and general overview of Cyclodextrin. Chem. Rev., 1998, 98: 1 743–1 753
- [14] Stella VJ, Rajewski RA. Cyclodextrins: their future in drug formulation and delivery. Pharm. Res., 1994, 14: 5 560–5 567
- [15] 陈敏, 蔡同一, 阎红. β -环糊精的化学改性及其在食品工业中的应用的前景. 食品与发酵工业, 1998, 24(5): 68–71
- [16] 戴荣继, 张姝, 李方, 靳慧, 顾峻岭, 傅若农. 含有氨基和羧基的 β -环糊精衍生物合成及性能测试. 北京理工大学学报, 1998, 18(2): 159–164
- [17] 陈畅曙, 刘娜, 付云娜, 马德毅. 改性膨润土对水中蒽的吸附和解吸. 化工环保, 2006, 26(4): 263–267
- [18] 高士祥, 王连生, 黄庆国. 羧甲基- β -环糊精的合成及对卤代芳香烃的增容研究. 环境化学, 1999, 18(2): 131–135
- [19] 秦传玉, 赵勇胜, 刘娜, 孙艳. 阿特拉津在土壤中的吸附行为. 环境污染与防治, 2007, 29(3): 165–167
- [20] Kutahyalı C, Eral M. Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation. Sep. Purif. Technol., 2004, 40: 109–114
- [21] 童林芸. 环糊精化学—基础与应用. 北京: 科学出版社, 2001

Study on Enhanced Solubilization and Desorption Behavior of Anthracene with Glycine- β -cyclodextrin

HUANG Lei¹, WANG Guang-hui¹, YU Rong¹, DENG Nan-sheng²

(1 Civil and Environmental Engineering College, East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi 344000, China;

2 School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: To improve the water solubility of β -cyclodextrin, β -cyclodextrin reacted with glycine in the presence of KOH and epichlorohydrin in water, a high water soluble glycine- β -cyclodextrin was prepared. Glycine- β -cyclodextrin for enhancing the solubilization and desorption behavior of anthracene in soil were studied. The influence factors on desorption of anthracene, such as pH, initial concentration of glycine- β -cyclodextrin, temperature and CD type were also investigated and described in details. The results showed that glycine- β -cyclodextrin has obvious solubilization for anthracene, the solubility of anthracene in 50 g/L of glycine- β -cyclodextrin was enhanced about 20-fold, the desorption efficiency of glycine- β -cyclodextrin for anthracene in soil decreases with increasing pH, high temperature and initial concentration of glycine- β -cyclodextrin were beneficial to the desorption of anthracene in soil, the desorption efficiency of glycine- β -cyclodextrin for anthracene in soil was higher than those of α -cyclodextrin and β -cyclodextrin for anthracene in soil and the desorption of glycine- β -cyclodextrin for anthracene in soil followed the pseudo-second-order rate equation. This static desorption research could provide some fundamental information for the remediation of anthracene-contaminated soil.

Key words: Anthracene, Glycine- β -cyclodextrin, Enhanced solubilization, Desorption