

表面活性剂存在下水溶液中溶解态蒽的光降解^{*}

肖 翔 张 勇^{**}

(近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 厦门, 361005)

摘 要 本文利用荧光法研究了表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS)和聚氧乙烯月桂醚 (Brij35)溶液以及水溶液中蒽 (An)的光降解, 初步探讨了 Brij35 溶液中 An 的光降解机理. 结果表明, An 在不同表面活性剂胶团中的增溶位点不同, 对其光降解的影响显著. 实验证实 An 在 Brij35 溶液中的光降解是一个由激发三重态发生且无自由基产生的过程, 与其在水溶液中的光降解机理一致.

关键词 蒽, 表面活性剂, 光降解.

光降解是水环境中去除分子质量相对较高的多环芳烃 (PAHs)的重要途径之一, 前人对有机溶剂及混合溶剂中 PAHs 的光降解已有较多研究^[1-5], 而对其更接近自然环境中的生物有效性部分的水溶解态 PAHs 的光降解研究相对较少^[6]. 表面活性剂因其能够增加 PAHs 在水体中的溶解度、提高其生物有效性而在 PAHs 污染土壤的生物修复方面得到了广泛应用^[7]. 但表面活性剂存在下水体中溶解态 PAHs 的光降解及相关机理研究较少. 因此, 对上述问题的深入研究不仅可进一步理解和认识 PAHs 的迁移转化, 同时对优化 PAHs 的修复技术具有重要的现实意义.

已有的结果表明, 在 O₂/H₂O 体系中, An 的光氧化有两种类型: I 型是 An 吸收光子后经系间窜跃从单重态到达三重态, 三重态 An 和其它 An 分子或溶剂发生抽氢反应生成 An 自由基或溶剂自由基, An 自由基与氧反应, 形成氧化产物. II 型是单重态氧化反应, 即基态 An 吸收光子后形成激发单重态 An, 经系间窜跃成为激发三重态, 激发三重态的 An 被氧猝灭, 生成单重态氧, 单重态氧氧化 An 生成内桥过氧化物, 进而生成光降解产物^[5]. 在一些包含有机自由基反应的胶束体系中, 外加磁场效应 (MFE) 显著影响三重态与单重态间系间窜跃的速率^[8]. 因此, MFE 可作为一种判断光降解反应多重态性质的方法^[9], 即将 MFE 作用于 PAHs 的光降解过程, 可判断该过程是否通过三重态而发生, 这可为认识 PAHs 的光降解过程提供新的手段.

本文选用了 PAHs 在胶团中增溶位点不同的两种表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS)和聚氧乙烯月桂醚 (Brij35), 利用荧光法研究 SDS 和 Brij35 溶液中 An 的光降解, 并通过考察自由基抑制剂 HCO₃⁻ 及 MFE 对 An 在 Brij35 溶液中光降解的影响, 初步探讨了 An 在 Brij35 溶液中的光降解机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHF-XM 250W 超高压汞灯 (北京畅拓科技有限公司) 为光降解光源, 主波长为 365nm, 紫外光通过光纤输出, 光斑为正方形, 固定光斑处的照度为 3.5×10^4 lx. 自制恒磁场装置 (场强 88 mT)^[10]; Cary Eclipse 荧光分光光度计 (美国 Varian 公司), 激发、发射狭缝均为 5nm, 扫描速率为 600nm·min⁻¹, PMT 检测电压为 600V, An 和 Py 的激发波长分别为其最大激发波长 250nm 和 334nm.

表面活性剂溶液: 准确称取一定量的 Brij35 和 SDS 固体 (纯度 > 99%, Alfa Aesar), 用反渗透水稀释, 配成浓度分别为 8.00×10^{-4} mol·L⁻¹ 和 1.72×10^{-2} mol·L⁻¹ 的溶液. Brij35 和 SDS 的临界胶团浓度 (CMC) 分别为 9.2×10^{-5} mol·L⁻¹ 和 8.7×10^{-3} mol·L⁻¹.

An 和 Py 储备液: 准确称取一定量的 An 和 Py 标准样品 (纯度 > 99%, 美国 Aldrich 公司), 用丙

2008 年 10 月 21 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金 (No. 20577037, 20777062), 高等学校博士学科点专项科研基金 (200803840015).

^{**} 通讯作者, E-mail: yzhang@xmu.edu.cn

酮(分析纯)稀释,配成 $2.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液;An工作液:准确移取 $40\mu\text{L}$ An的储备液于不同的锥形瓶中,用高纯氮气吹除丙酮后,分别加入 20mL 反渗透水和表面活性剂溶液,配成浓度为 $4.0\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ An的工作液,在 25°C 条件下恒温振荡 24h 后备用.Py储备液、工作液的配置方法同上.

1.2 实验方法

光降解反应装置如图1所示,开启汞灯稳定 30min 后,将盛有工作液的石英液池置于光纤探头正下方的光斑处进行光降解反应,每隔 3min 将石英液池取出,扫描其荧光发射光谱强度,取其 401nm 处的相对荧光强度值进行数据处理.

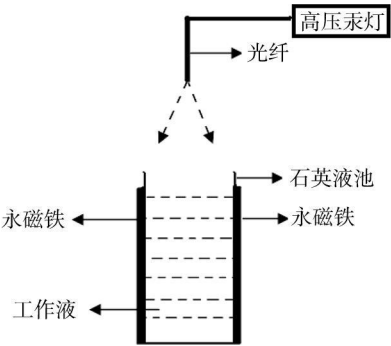


图 1 光降解反应装置图

Fig 1 Schematic illustration of reaction apparatus used for photochemical reactor

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对水溶液中 An光降解的影响

为判断 An在 SDS和 Brij35胶团中的增溶位点,利用 Py荧光发射光谱的第一振动带与第三振动带的强度比(I_1/I_3)能够表征其所处微极性的特性,考察了 Py在水和两种表面活性剂溶液中的 I_1/I_3 值. Py在水中的 I_1/I_3 值为 1.54 Py在 Brij35溶液中的 I_1/I_3 值为 1.19 与其在乙醇中的 I_1/I_3 值 1.18 相近,说明 Py是增溶于 Brij35胶团的聚氧乙烯外壳中,这一结果与 Michael^[11]的研究结果一致.而 Py在 SDS溶液中的 I_1/I_3 值较小,为 0.93 说明 Py是增溶于一个更为疏水的位置,即胶团的内核^[12].由于 An与 Py分子体积相近(分别为 $170.3\text{\AA}^3$ 和 $186.0\text{\AA}^3$),且疏水性较强(辛醇-水分配系数 K_{ow} 分别为 4.54 和 5.30),因此,推测 An也是增溶于 Brij35胶团的聚氧乙烯外壳中及 SDS胶团的内核处^[12].

An在其光降解过程中,仅其荧光强度发生变化,其荧光光谱的形状没有变化,与 Li等^[13]研究报导一致.表明可用荧光法直接研究其光降解过程.

图2所示为 An在水和表面活性剂溶液中的光降解过程,对其进行动力学拟合后发现,其均遵循一级反应动力学,相关动力学参数列于表1.其中 x 为光降解时间,单位为 min , y 为 $\ln(F_t/F_0)$, F_0 是光降解时间为 0 时 An的荧光强度, F_t 是光降解时间为 t 时 An的荧光强度.由图2和表1可知,An在 SDS溶液中的光降解受到抑制;而 An在 Brij35溶液中的光解速率为 0.0789min^{-1} ,是其在水中光解速率的 1.86 倍.这表明 An在表面活性剂胶团中的增溶位点对其光降解影响显著:当 An增溶于 SDS胶团的内核时,胶团在一定程度上阻碍了 An与溶液中的氧化剂或自由基之间的反应^[14],抑制了 An的光降解;而在 Brij35胶团中,聚氧乙烯基对 An的光降解过程有催化作用,从而促进了其光降解^[14].

表 1 An在水和表面活性剂溶液中的光降解一级反应动力学相关参数

Table 1 Performance data for first-order kinetic photodegradation of An in water and surfactant solutions

介质	回归方程	<i>r</i>	<i>k</i> / min^{-1}	<i>t</i> _{1/2} / min
水	<i>y</i> = 0.0425 <i>x</i>	0.9976	0.0425	16.3
Brij35溶液	<i>y</i> = 0.0789 <i>x</i>	0.9991	0.0789	8.8
SDS溶液	<i>y</i> = 0.0100 <i>x</i>	0.9882	0.0100	69.3

2.2 溶解态 An在 Brij35溶液中的光降解机理初探

根据 M allakin的研究^[5]，水溶液中 An的起始氧化产物为 9, 10-内桥过氧化蒽，据此判断 An在水溶液中的光降解为单重态氧氧化机理，该过程是由激发三重态发生且无自由基产生。为考察 An在 Brij35溶液中的光降解机理，通过以下两个实验来对其进行初步探讨。

(1)HCO₃⁻对溶解态 An在 Brij35溶液中光降解的影响：HCO₃⁻是研究有机污染物光降解机理中广泛应用的自由基抑制剂，故通过研究其对光降解反应的影响，可探讨光降解反应的机理中是否存在自由基^[15]。0. 01mol· l⁻¹ HCO₃⁻对 Brij35溶液中溶解态 An光降解过程的影响如图 3所示。由图 3可知，HCO₃⁻的加入对溶解态 An在 Brij35溶液中的光降解无影响，表明在 Brij35溶液中溶解态 An的光降解过程不涉及自由基过程。

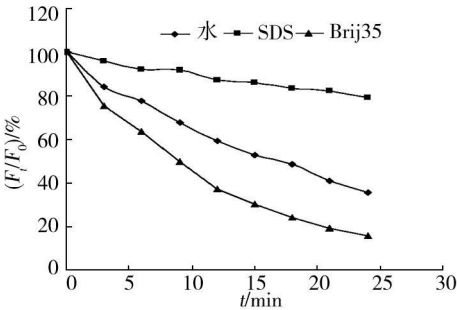


图 2 水、SDS和 Brij35溶液中溶解态 An在光降解过程中 F_t/F_0 随时间的变化

Fig 2 Variation of F_t/F_0 vs time during photolysis of dissolved An in water, SDS and Brij35 solutions

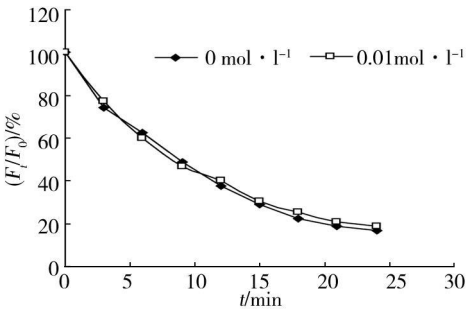


图 3 HCO₃⁻对 Brij35溶液中溶解态 An光降解过程中 F_t/F_0 随时间变化的影响

Fig 3 Effect of HCO₃⁻ on F_t/F_0 vs time during photodegradation of dissolved An in Brij35 solution

(2)MFE对溶解态 An在 Brij35溶液中光降解的影响：溶解态 An在 Brij35溶液中光降解符合一级反应动力学方程。表 2结果表明，MFE促进了 An的光降解，根据文献报道^[9]，说明其光降解是通过生成激发三重态的 An开始的过程，而 MFE可以增加 An激发三重态的产率^[10]，从而促进了光解。

表 2 有/无外 MFE 下，An在 Brij35溶液中的光降解一级反应动力学结果

Table 2 Results of first order kinetic photodegradation of An in Brij35 solution in with and without ofm agnetic field

	回归方程	$k/\ln\text{ min}^{-1}$	$t_{1/2}/\ln\text{ min}$	r	p	
无 MFE	$y = 0.0789x$	0.0789	8.8	0.9991	0.02< 0.05	有显著性差异
有 MFE	$y = 0.0849x$	0.0849	8.2	0.9970		

综合考虑自由基抑制剂 HCO₃⁻和 MFE的影响，表明溶解态 An在 Brij35溶液中的光降解也是一个由激发三重态发生且无自由基产生的过程，与溶解态 An在水中的光降解机理一致，即单重态氧氧化机理。这也表明表面活性剂的加入只影响 An光降解的反应速率并没有改变反应过程，这与 Michael等^[11]的研究结果一致。

3 结论

本文结果表明，An在表面活性剂胶团中的增溶位点对其光降解影响显著。当 An增溶于胶团 (SDS)的内核时，An的光降解受到极大地抑制；而当 An增溶于胶团 (Brij35)的聚氧乙烯外壳时，光降解速率为 0.0789 min⁻¹，是 An在水中光降解速率的 1.86倍。通过考察自由基抑制剂 HCO₃⁻和 MFE对溶解态 An在 Brij35溶液中光降解的影响，发现溶解态 An在 Brij35溶液中的光降解是一个由激发三重态发生且无自由基产生的过程，与溶解态 An在水中的光降解机理 (单重态氧氧化机理)一致。

参 考 文 献

- [1] 王连生, 孔令仁, 常城, 17 种多环芳烃在水溶液中的光解 [J] . 环境化学, 1991, **2** (10): 15—20
- [2] Wang Y, Lin F K, Lin Z L et al, Photolysis of Anthracene and Chrysene in Aquatic Systems [J] . *Chemosphere*, 1999, **38**(6): 1273—1278
- [3] Miller J S Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Spectrofluorimetry [J] . *Analytica Chimica Acta*, 1999, **338** (1—2): 27—34
- [4] Mill T, Mabey W R, Lan B Y, Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water [J] . *Chemosphere*, 1981, **10**: 1281—1290
- [5] Malkin A, George D D, Greenberg B M, Pathway of Anthracene Modification under Simulated Solar Radiation [J] . *Chemosphere*, 2000, **40**(12): 1435—1441
- [6] Kirs M L, Elina V, Helge L, Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Dilute Aqueous Solution Detected by Fluorescence [J] . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, **136**(1—2): 53—60
- [7] 陈来国, 冉勇, 多环芳烃生物修复中的表面活性剂 [J] . 生态环境, 2004, **13**(1): 88—91
- [8] Wakasam, Sakaguchi Y, Hayashi H, Magnetic Field Effect on Photodecomposition of *p*-Aminophenyl Disulfide in a Micellar Solution [J] . *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**: 1733—1735
- [9] 苏京京, 戴光松, 吴世康, 在特殊环境中硫代苯甲酸-S-苯酯光解机理的研究 [J] . 化学学报, 1994, **52**: 1159—1164
- [10] 肖翔, 任锋, 朱亚先等, 磁场效应对羟丙基- β -环糊精/芘体系 I_1/I_3 值的影响 [J] . 厦门大学学报 (自然科学版), 2007, **46** (4): 534—537
- [11] Michael E S, Peter F S, Mriganka M G et al, Mechanism of Pyrene Photochemical Oxidation in Aqueous and Surfactant Solutions [J] . *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**: 3980—3985
- [12] 赵国玺, 表面活性剂物理化学 [M] . 北京: 北京大学出版社, 1991
- [13] Li C M, Mu J Z, Zhang Y, Study on Effects of Cyclodextrins on the Photolysis of Dissolved Anthracene by Fluorimetry [J] . *Luminescence*, 2005, **20**: 261—265
- [14] An Y J, Elizabeth R C, PAH Degradation by UV H_2O_2 in Perfluorinated Surfactant Solutions [J] . *Water Research*, 2002, **36**: 309—314
- [15] Miller J S, Domta O, Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water [J] . *Water Research*, 2001, **35**(1): 233—243

EFFECTS OF SURFACTANTS ON PHOTODEGRADATION OF DISSOLVED ANTHRACENE

XIAO Xiang ZHANG Yong

(State Key Lab of Marine Environmental Science, Environmental Science
Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT

The photodegradation processes of anthracene (An) in aqueous solution with or without the surfactants such as SDS or Bri35 were studied by fluorimetry. The preliminary photodegradation mechanism of An in Bri35 solution was also investigated. The results showed that the location where An resided in micelles of surfactants remarkably influenced the photodegradation process of dissolved An in surfactant aqueous solutions. The mechanism of An decomposition started by excited triplet state of An but without radicals involved in Bri35 solution. It is quite similar to the photodegradation mechanism of An in aqueous solution.

Keywords anthracene, surfactant, photodegradation