

# 环糊精对多环芳烃的增溶作用<sup>1)</sup>

高士祥 王连生<sup>2)</sup> 黄庆国

(南京大学环境科学与工程系, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210093)

## 摘 要

本文研究了 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)对六种PAH的增溶作用, $\beta$ -CD的存在使PAH在水中的溶解度显著增加. 增溶作用主要是由于PAH与 $\beta$ -CD形成包合物而引起的, 增溶作用的大小与包合物分子的大小和 $\lg K_{ow}$ 有关. 分子结构与 $\beta$ -CD空腔匹配程度好, $\lg K_{ow}$ 大的化合物, 增溶作用强.

关键词: 环糊精, 多环芳烃, 增溶作用.

多环芳烃是一类在环境中广泛分布的有机污染物, 其中的许多成员具有强烈的致癌作用, 受到环境工作者的重视. 特别是土壤中的多环芳烃, 由于在水中溶解度低, 容易在土壤中积累, 并向植物中转移造成农作物中多环芳烃含量增高, 直接威胁人类的健康.

对于水溶性小的弱极性有机污染物, 一般采用溶剂增溶或表面活性剂增溶的方法从土壤中除去<sup>[1,2]</sup>. 但溶剂增溶法需采用10%以上体积浓度的有机溶剂才能有明显的效果, 而且有机溶剂又会造成新的污染; 表面活性剂增溶法虽比溶剂法好, 但表面活性剂有时易形成高粘度的乳状液而难以除去, 而且表面活性剂本身也易在土壤中吸附或沉积. 汪小江等<sup>[3]</sup>曾报导羟丙基环糊精能促进弱极性有机污染物在土壤中的传输. 而且对土壤中的有机污染物去除率高, 不产生新的污染. 是一种有广泛应用前景的污染物去除方法.

环糊精(CD)是由环糊精葡萄糖基转移酶(CGT)作用于淀粉所产生的一组环状低聚糖, 其结构特征是分子的形状略呈锥形的圆环, 空腔内侧由两圈氢原子(H-3和H-5)及一圈糖苷键的氧原子处于C-H键的屏蔽之下, 所以环糊精的内腔是疏水的, 而环糊精分子的外侧边框则由于羟基的聚集而呈亲水性. 这种特殊结构使得环糊精的空腔能够与弱极性化合物或官能团结合而形成主-客体包合物. 并且由于CD外侧的亲水性而使包合物的水溶性大于有机物本身的水溶性. 增加有机物在水中的溶解度. 国际上从八十年代起就已有将环糊精用于环境方面的报道, 例如, 用环糊精水溶液萃取污染土壤中的有机污染物<sup>[4]</sup>, 将环糊精固定于非水溶性介质上去除污水中的污染物<sup>[5]</sup>, 以及用环糊精促进有机磷农药的降解<sup>[6]</sup>等.

本文的目的是了解 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)对六种PAH及其衍生物水溶解度的影响, 以便为土壤中PAH的去除提供一种新的思路.

1) 国家自然科学基金资助项目, 2) 通讯联系人.

## 1 实验部分

常见的环糊精主要有  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  三种, 分别由 6, 7, 8 个葡萄糖单元组成, 其中又以  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD) 最为常用而且价廉. 实验中所用  $\beta$ -CD 购自江苏省发酵研究所, 纯度  $> 99\%$ . 实验中所用多环芳烃及其衍生物包括: 菲、2-甲基菲、芴、1-甲基芴、1,2-苯并芴及  $\beta$ -溴代萘. 其中菲购自 Aldrich, 芴由 Altra Scientific 提供,  $\beta$ -溴代萘由上海试剂一厂生产; 2-甲基菲、1-甲基芴和 1,2-苯并芴为自制. 石英砂 (0.1—1mm) 由上海爱建试剂厂生产, 甲醇、乙醇由上海化学试剂厂生产, 均为分析纯.

化合物浓度用上海分析仪器厂生产的 751G 紫外分光光度计测定, 紫外检测最大吸收波长分别为: 菲 260nm, 2-甲基菲 254nm, 芴 260nm, 1-甲基芴 265nm, 1,2-苯并芴 263nm,  $\beta$ -溴代萘 230nm.

增溶实验采用产生柱法. 将 0.05—0.1g PAH 样品溶于 20ml 乙醇中, 与 50g 石英砂混匀, 自然挥发至干. 产生柱采用玻璃柱, 下端衬烧结玻璃隔板, 内径 2.5cm, 长度约 40cm, 在产生柱的下端塞少许玻璃毛, 加入涂好样品的石英砂. 用 200ml 蒸馏水淋洗柱子至水溶液澄清透明. 取 25ml 蒸馏水或  $\beta$ -CD 溶液反复通过柱子, 每隔半小时取样测定溶液浓度至平衡. 测定浓度时取样 1.0ml, 用 1:1 甲醇-水溶液稀释至 10ml 后测定样品的吸光度. 用甲醇稀释的目的是破坏  $\beta$ -CD 与 PAH 形成的包合物, 保持测定时 PAH 的紫外光谱不发生明显变化.

## 2 结果与讨论

$\beta$ -CD 对六种多环芳烃及其衍生物的增溶作用见图 1. 由图 1 可以看出, PAH 在水中的溶解度随溶液中  $\beta$ -CD 浓度的增加而线性增大. 这种线性关系可用下式表示:

$$S_t = S_0 (1 + K_s C_0)$$

式中,  $S_t$  为溶液中溶质的总浓度,  $S_0$  为溶质在纯水中的溶解度,  $C_0$  为  $\beta$ -CD 的初始浓度,  $K_s$  表示溶质和  $\beta$ -CD 形成 1:1 包合物的包合平衡常数. 式中假设  $\beta$ -CD 浓度远大于溶质在水中的溶解度,  $\beta$ -CD 在包合过程中消耗的部分可以忽略. 若用相对增溶倍数  $S_t/S_0$  对  $\beta$ -CD 浓度  $C_0$  作图, 则:

$$S_t/S_0 = 1 + K_s C_0$$

$K_s$  为直线的斜率, 表示  $\beta$ -CD 对弱极性有机污染物增溶能力的大小.

本文研究的六种 PAH 的  $K_s$  数据列于表 1. 由表 1 可以看出,  $\beta$ -CD 增溶效果最好的是 2-甲基菲,  $K_s$  为 1.698; 而增溶效果最差的是 1,2-苯并芴,  $K_s$  为 0.324.

汪小江<sup>[7]</sup>等曾将  $K_s$  与弱极性有机污染物的辛醇-水分配系数  $\lg K_{ow}$  相比较, 认为二者存在相关性, 我们所研究的  $\beta$ -CD 对六种 PAH 增溶结果表明, 在分子大小与  $\beta$ -CD 空腔基

本匹配的四种 PAH 中增溶作用的大小基本上与其  $\lg K_{ow}$  平行, 而当分子大小与  $\beta$ -CD 空腔不匹配时, 则增溶作用主要与包合程度有关。由此可见,  $\beta$ -CD 对弱极性有机污染物的包合作用与有机污染物在辛醇-水中的分配机理有很大差别。  $\lg K_{ow}$  值表示的主要是化合物分配在水相和有机相之间的倾向,  $\lg K_{ow}$  低则化合物亲水,  $\lg K_{ow}$  高则憎水。而在  $\beta$ -CD 对客体的包合驱动力中, 决定包合物能否形成及其稳定性的首先是分子的几何形状与 CD 空腔的匹配程度, 其次才是客体的疏水性。

从表 1 可以看出,  $\beta$ -环糊精的空腔直径为 0.6—0.65nm, 空腔高度为 0.79nm, 空腔体积为  $262\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在所研究的六种 PAH 中, 只有 1,2-苯并芘的宽度略大于空腔, 不能完全包合; 而菲、芘、2-甲基菲和 1-甲基芘的宽度均略小于空腔直径, 能被  $\beta$ -CD 完全包合, 因此, 增溶效果好。其中 2-甲基菲的  $\lg K_{ow}$  最大, 增溶效果最显著。PAH 分子摩尔体积与  $K_1$  的比较结果与  $\lg K_{ow}$  相似。

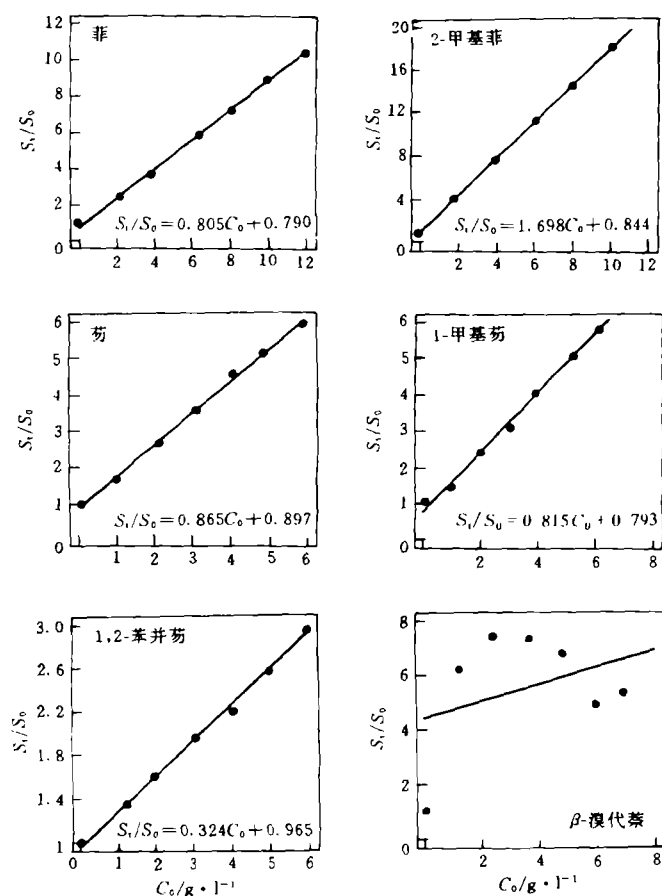


图 1  $\beta$ -CD 对多环芳烃的增溶曲线

Fig. 1 Solubilization curve of  $\beta$ -CD to PAHs

表 1 多环芳烃的部分理化参数  
Table 1 Selected physical and chemical parameters of PAHs

|                                         | 菲     | 2-甲基菲 | 芴     | 1-甲基芴 | 1,2-苯并芴 |
|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| $K_o$                                   | 0.805 | 1.698 | 0.865 | 0.815 | 0.324   |
| $\lg K_{ow}$                            | 4.56  | 5.22  | 4.18  | 4.97  | 5.32    |
| 摩尔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{l}^{-1}$ | 182   |       | 138   | 210   | 240     |
| 分子:宽/nm                                 | 0.58  | 0.58  | 0.57  | 0.58  | 0.73    |
| 分子:长/nm                                 | 0.78  | 0.98  | 0.89  | 0.89  | 0.94    |

$\beta$ -CD 对  $\beta$ -溴代萘的增溶曲线不符合线性规律, 表现为先增大至一定程度后又减小, 这主要是由于  $\beta$ -溴代萘与  $\beta$ -CD 形成的包合物水溶性较小, 当  $\beta$ -CD 浓度达到  $\sim 3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 与  $\beta$ -溴代萘形成的包合物达到最大溶解度. 然而, 随着  $\beta$ -CD 浓度的进一步增加, 由于类似于同离子效应的作用, 反而抑制了包合物的溶解, 使  $\beta$ -溴代萘的溶解度下降.

### 3 结论

$\beta$ -CD 对六种 PAH 的增溶作用主要是由于 PAH 与  $\beta$ -环糊精形成主客体包合物, 而使 PAH 的表观溶解度增大.  $\beta$ -CD 对 PAH 增溶作用的大小不仅与其  $\lg K_{ow}$  有关, 更主要的是取决于分子的大小与  $\beta$ -CD 空腔的匹配程度. 在包合物不析出的浓度范围内, PAH 的溶解度可增加近 20 倍, 增溶作用显著, 由于  $\beta$ -CD 本身在水中的溶解度不高, 使它的应用受到限制, 若采用溶解度更大的  $\beta$ -CD 衍生物, 效果将更显著.

本方法对环数较小的 PAH 增溶效果明显, 而对四环以上的 PAH 如 1,2-苯并芴等由于其分子体积大于  $\beta$ -CD 的空腔体积不能被完全包合, 增溶效果较差. 因此, 对环境中毒性较大的苯并芴类多环芳烃不完全适用.

### 参 考 文 献

- [1] McCarthy J F, Zachara I M. Subsurface Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**: 496
- [2] Kile D E, Chiu C L. Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants below and above the Critical Micelle Concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**: 832
- [3] Brusseau M L, Wang Xiaojang, Hu Qinhong. Enhanced Transport of Low-Polarity Organic Compounds Through Soil by Cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 952
- [4] Szejtli, Jozsef, Fenyves Eva. Extraction of Organic Pollutants from Contaminated Soil Using Aqueous Cyclodextrin Solution. *Eur. Pat. Appl.*, EP 613, 735, 1994, 9, 7
- [5] Fetzer John C. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Wast Waters. *U. S. Pat.*, US 5, 190, 663, 1993, 3, 2
- [6] Kamiya N, Nakamura K, Sasaki C. Inclusion Effects of  $\beta$ -Cyclodextrin on the Organophosphorus Pesticides. *Chemosphere*, 1995, **30** (4): 653
- [7] Wang Xiaojang, Brusseau M L. Solubilization of Some Low-Polarity Organic Compounds by Hydroxypropyl- $\beta$ -Cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**: 281

1997 年 9 月 19 日收到.

## STUDY IN THE SOLUBILIZATION EFFECT OF $\beta$ -CYCLODEXTRIN ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

*Gao Shixiang    Wang Liansheng    Huang Qingguo*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Department of  
Environment Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093)

### ABSTRACT

The solubilization of six polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by  $\beta$ -cyclodextrin has been investigated. The presence of  $\beta$ -cyclodextrin has greatly enhanced the solubility of PAHs in water. The solubilization effect of  $\beta$ -CD is caused by formation of inclusion complexes of PAHs with  $\beta$ -CD. The degree of solubilization power is related to the degree of fitness of PAH structure with the cavity of  $\beta$ -CD and  $\lg K_{ow}$  of PAH. The more fitness of the molecule and the greater the value of  $\lg K_{ow}$ , the greater the solubilization power.

**Keywords :**  $\beta$ -cyclodextrin, polycyclic aromatic hydrocarbons, solubilization effect.