

抗生素氟苯尼考在海洋沉积物中的吸附行为^{*}

户江涛^{1 2} 宗虎民^{1 2} 王菊英¹ 马德毅¹

(1 国家海洋环境监测中心, 大连, 116023 2 大连海事大学环境学院, 大连, 116026)

摘 要 应用振荡平衡法研究氟苯尼考在沉积物上的吸附特性, 以及盐度、pH 值和温度等因素对其吸附作用的影响. 结果表明, 根据经验式由 K_{ow} 估算出的吸附系数比实测值小很多; 氟苯尼考在去除沉积物有机质前后其吸附系数变化不大 (3.3473—3.0867); 随着盐度、pH 值和温度的升高, 氟苯尼考在沉积物上的吸附系数呈下降趋势; 氟苯尼考在沉积物上的吸附可能与氢键作用和表面吸附作用有关.

关键词 氟苯尼考, 沉积物, 吸附.

水产养殖中所使用的抗生素不能完全被动物利用, 有 50%—90% 以原形或代谢物的形式随粪便排入环境, 其中很大一部分吸附在悬浮物表面, 通过沉降作用汇集于底部沉积物. 因此, 研究抗生素在海洋沉积物上的吸附特性对进一步评价这种物质在海洋环境中的迁移转化规律具有重要意义. 氟苯尼考 (florfenicol) 是新一代氯霉素类兽用合成抗生素, 在海水养殖中被广泛使用. 目前, 国内外对氟苯尼考环境行为的研究仅包括其在水体和沉积物中的降解^[1, 2].

本文研究了沉积物中有机质、海水盐度、pH 值和温度等因素对氟苯尼考在沉积物中吸附行为的影响.

1 实验部分

1.1 实验方法

以丙酮为助溶剂, 配制 $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氟苯尼考水溶液, 分别取不同体积的氟苯尼考水溶液, 加入 $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ (保持离子强度) 和 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaN}_3$ (抑制微生物作用) 溶液, 配制成氟苯尼考浓度为 1、2、5、10、15、20、25 和 $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验溶液, 并保证实验溶液中丙酮的浓度不超过 $4.0\times 10^{-5}\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

海洋沉积物采自大连市皮口港, 其有机质含量为 1.59%, 粘土为 67.41%, 粉砂为 30.85%, 砂为 1.74%. 将采集的沉积物样品自然风干、除去杂质、研碎后过 200 目筛, 放入封口袋中待用.

采用振荡平衡法测定氟苯尼考在沉积物上的吸附平衡常数. 分别称取 1.0g 沉积物干样置于 50ml 离心管中, 加入 20ml 氟苯尼考实验溶液, 在 25℃ 摇床中以 $230\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 机械振荡 12h 后, 再以 $8000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速离心 10min, 取上清液过 0.22 μm 水系滤膜, 用 HPLC 测定水相中氟苯尼考浓度. 每个浓度两个平行, 同时作不加沉积物的空白实验. 计算氟苯尼考在沉积物中的吸附量:

$$C_s = (C_i - C_e) \times 20/1$$

式中, C_s 为氟苯尼考在沉积物上的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_i 为氟苯尼考初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时水相中氟苯尼考浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.2 水体中氟苯尼考含量的检测

采用高效液相色谱法测定氟苯尼考含量. HPLC 用 ID-7000 型高效色谱仪, HPLC 用 IL-7420 紫外可见检测器, ODS-2 Spherisorb C_{18} 色谱柱; 流动相为乙腈和水 (23: 77, V/V); 流速 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; 柱压 11—13MPa; 柱温为室温, 进样量 10 μL ; 检测波长 224nm, 保留时间为 10.33min.

2007 年 9 月 5 日收稿.
^{*} 国家自然科学基金项目 (40576051).

2 结果与讨论

2.1 吸附等温方程

对各种条件下氟苯尼考在沉积物上的吸附实验数据进行拟合, 结果表明, Freundlich方程 ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) 拟合的结果有很好的相关性 (表 1).

表 1 氟苯尼考在沉积物上吸附 Freundlich 等温方程拟合结果
Table 1 The results of Freundlich isotherm equation for adsorption of florfenicol in sediment

实验内容	K_f	$1/n$	R^2	实验内容	K_f	$1/n$	R^2
沉积物 (背景溶液: pH 6.95, 25℃)	3.3473	0.7291	0.9894	盐度 (0)	3.4324	0.7646	0.9891
除去有机质的沉积物	3.0867	0.7172	0.965	pH2.29	4.2717	0.7082	0.9724
腐殖酸	5.4027	0.9859	0.9931	pH4.74	3.4253	0.7514	0.9846
盐度 (3‰)	0.7644	0.8684	0.9713	pH9.66	1.8068	0.7693	0.9783
盐度 (17‰)	2.1837	0.7076	0.9384	8℃	3.9875	0.7376	0.9704
盐度 (11‰)	2.2465	0.7706	0.9875	15℃	3.8309	0.7217	0.9945
				35℃	1.4132	0.8073	0.9478

Chiou^[3]指出一种有机化合物的吸附系数与这种物质的溶解度和辛醇-水分配系数 K_{ow} 有很大关系. 根据 Briggs^[4] 提出的 K_{oc} ($K_{oc} = K_f$ /有机碳含量) 与 K_{ow} 之间的经验式: $\lg K_{oc} = 0.52 \times \lg K_{ow} + 1.12$ ($\lg K_{ow}$ 适用范围: $-0.6 \sim 7.4$, $r = 0.95$, $n = 105$) 计算得到氟苯尼考在该沉积物中的吸附系数 (K_f) 为 0.22, 但实测值比此估算值要大得多, Loke 等^[5] 在研究奥拉喹多 (olaquinox) 和土霉素 (oxytetracycline) 这两种抗生素的吸附时也得到了类似的结果. 对于很多种抗生素, 根据经验式由 K_{ow} 得到 K_{oc} 的预测值往往比实际值小得多^[6]; 研究抗生素在土壤/沉积物上的吸附行为不能仅考虑有机质的疏水分配作用, 还应考虑其它作用机理 (如氢键、表面吸附等).

2.2 有机质对氟苯尼考在沉积物中吸附的影响

表 1 结果显示, 虽然腐殖酸 (有机质含量很高) 和沉积物中的有机质含量 (1.59%) 差别很大, 但前者的吸附系数仅为后者的 1.6 倍, 张卫等^[7] 研究指出, 阿维菌素在腐殖酸上的吸附系数比在土壤上 (有机质含量 1.98%) 大 20 多倍, 产生这种差异的主要原因可能是由于阿维菌素属于非极性物质, 有机质分配作用在其吸附过程中起主要作用. 氟苯尼考属于极性物质, 这种作用可能对其影响不大 (图 1). 同时, 氟苯尼考在去除有机质前后的沉积物上的吸附系数基本没有变化 (3.3473, 3.0867), Cox 等^[8] 研究噻氟隆 (thiazafurion) 和苯嗪草酮 (metamifon) 两种极性除草剂在土壤中的吸附时也发现过相似的现象, 其原因可能是有机质去除的影响可以由粘土矿物中有利于极性分子吸附的表面吸附区域的增加来补偿. 研究表明, 土壤和沉积物中粘土组成在多种有机物吸附行为中也起着重要的作用, 特别是对于极性物质, 这主要归因于粘土矿物的微孔作用和较高的比表面积, 以及粘土矿物表面有着大量活性吸附位^[9]. 因此, 在氟苯尼考吸附过程中, 有机质分配作用可能不起主要作用, 而由粘土矿物决定的表面吸附作用在此过程中贡献可能相对较大.

2.3 盐度对氟苯尼考在沉积物中吸附的影响

由图 2 和表 1 可见, 随着水体盐度的增加, 氟苯尼考在沉积物中的吸附量呈下降趋势, 这与灭多虫^[10]、敌百虫和甲拌磷^[11] 在沉积物上的吸附随水体盐度变化的规律一致. Yang 等^[10] 认为, 灭多虫含有如 $C=O$ (氟苯尼考分子中含有 $C=O$) 等决定其极性较大并能形成氢键的官能团, 且极性分子更倾向于朝向带电表面迁移, 增加了形成氢键的可能性. 随着盐度的增加, Na^+ 和 Ca^{2+} 等阳离子会使沉积物表面电负性减小, 阻碍极性分子向其表面移动, 不利于形成氢键; 同时, Na^+ 和 Ca^{2+} 也可取代有机质中羟基、羧基等官能团上的 H, 使键合作用减弱, 也不利于氢键的形成^[12]. 这两方面因素都将导致氟苯尼考在沉积物上吸附量减小, 表明其吸附机理很可能与氢键作用有关. 此外, 沉积物中粘土矿物组分除吸附离子型物质外, 还与水分子发生偶极作用, 这两种作用占据了大部分粘土矿物表面

的吸附位，这种情况下提高离子强度使得电解质离子与有机物分子竞争表面活性，而且土壤/沉积物表面对电解质离子存在专属吸附现象，使有机物与矿物表面作用减弱，不利于有机物的吸附^[13]。

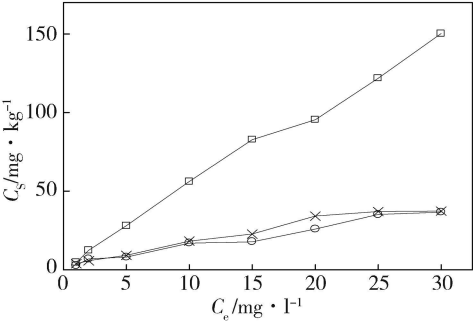


图 1 有机质对氟苯尼考吸附的影响

—□— 腐殖酸 —○— 去有机质 —×— 未去有机质

Fig 1 Effect of organic material on the adsorption of florfenicol

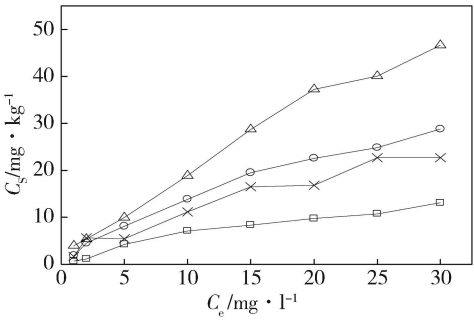


图 2 离子强度对氟苯尼考吸附的影响

—□— 盐度33‰ —×— 盐度17‰ —○— 盐度11‰ —△— 去离子水

Fig 2 Effect of ionic strength on the adsorption of florfenicol

2.4 pH 值对氟苯尼考在沉积物中吸附的影响

由图 3和表 1可见，氟苯尼考在沉积物上的吸附系数随水体 pH 值的升高而减小，这与 pH 值对很多极性和非极性有机化合物吸附行为影响的研究结果一致，但其影响机理不同。对于氟苯尼考这类极性物质而言，随着 pH 值的升高，沉积物上能够与氟苯尼考分子中 C=O 形成氢键的羧基和羟基逐渐大量解离，不利于氢键的形成，导致吸附量减小；同时，与低 pH 值时 H⁺ 占主导地位相比，高 pH 值情况下，Ca²⁺ 等无机阳离子将会使沉积物上更多的阳离子交换区域达到平衡^[14]，这将降低粘土矿物表面吸附区域的相对有效性，这也不利于其吸附。

2.5 温度对氟苯尼考在沉积物中吸附的影响

根据吸附反应自由能与有机质吸附常数的关系式： $\Delta G = -RT \ln K_{OM}$ ，其中 $K_{OM} = K_f / OM$ (OM 为有机质含量)，求出不同温度下，氟苯尼考在沉积物上对应的吸附自由能为 11.49—13.29 kJ·mol⁻¹，其值均小于 40 kJ·mol⁻¹，表明氟苯尼考在沉积物上的吸附以物理吸附为主^[15]。

有机物在土壤/沉积物上的吸附通常是一个放热过程，温度升高对吸附不利。从图 4可以看出，随着温度的升高，氟苯尼考在沉积物上的吸附系数减小，即其在沉积物上的吸附量随温度的升高而减小。

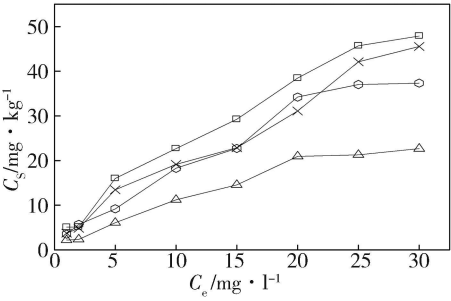


图 3 pH 值对氟苯尼考吸附的影响

—□— pH=2.29 —×— pH=4.74 —○— pH=6.95 —△— pH=9.66

Fig 3 Effect of pH on the adsorption of florfenicol

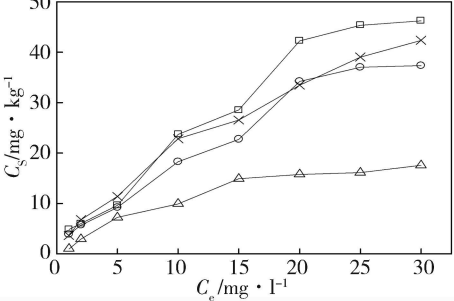


图 4 温度对氟苯尼考吸附的影响

—□— 8℃ —×— 15℃ —○— 25℃ —△— 35℃

Fig 4 Effect of temperature on the adsorption of florfenicol

3 结论

(1) 氟苯尼考在沉积物上的吸附等温线符合 Freundlich 方程；由 K_{ow} 值估算出的吸附系数 K_f 比实测值小很多，同时氟苯尼考在去除沉积物有机质前后其吸附系数变化不大 (3.3473—3.0867)，说明在氟苯尼考吸附过程中，与有机质相关的疏水分配作用可能不起主要作用，而由粘土矿物决定的表面吸附作用在此过程中贡献可能相对较大。

(2) 氟苯尼考在沉积物上的吸附量随盐度和 pH 值的升高而减少, 这主要是盐度和 pH 值对沉积物中有机质和粘土矿物两部分产生作用的结果: 氢键可能在氟苯尼考吸附过程中起一定作用, 盐度和 pH 值的升高都会阻碍氟苯尼考分子中 C=O 与有机质中羧基和羟基形成氢键; 盐度和 pH 值的升高会使粘土矿物表面吸附区域活性降低, 这两方面作用都会使氟苯尼考在沉积物中的吸附量减少. 氟苯尼考在沉积物上的吸附量随温度升高而减少, 其吸附过程以物理吸附为主.

参 考 文 献

[1] Hervé P, Raphaël ID, Michaële LV et al., Comparative Hydrolysis and Photolysis of Four Antibacterial Agents (Oxytetracycline Oxolinic Acid Flumequine and Florfenicol) in Deionised Water, Freshwater and Seawater under Abiotic Conditions [J] . *Aquaculture*, 2007, **262** : 23—28

[2] Halvor H, John A B, Victor H et al., Persistence of Antibacterial Agents in Marine Sediments [J] . *Aquaculture*, 1995, **133** : 175—184

[3] Chiu C T, Partition Coefficient and Water Solubility in Environmental Chemistry [M] . New York : Academic Press, 1981, : 117

[4] Briggs G G, Theoretical and Experimental Relationships Between Soil Adsorption, Octanol-Water Partition Coefficients, Coefficients Water Solubilities, Bioconcentration Factors, and the Parachor [J] . *Agri. Food Chem.*, 1981, **29** : 1050—1059

[5] Loke M L, Thøgersen J, Sørensen B H, Determination of the Distribution Coefficient ($\lg K_d$) of Oxytetracycline, Tylosin A, Olfenirax and Metronidazole in Manure [J] . *Chemosphere*, 2002, **48** : 351—361

[6] Johannes T, Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35** (17) : 3397—3406

[7] 张卫, 林匡飞, 韩小波等, 农药阿维菌素在土壤中的吸附特性 [J] . 农业环境科学学报, 2006, **25** (1) : 219—223

[8] Cox L, Hermosin M C, Celis R et al., Sorption of Two Polar Herbicides in Soils and Soil Clays Suspensions [J] . *Water Research*, 1997, **31** (6) : 1309—1316

[9] Iraqi S M U, Iraqi E, Sorption of the Pesticide Endosulphan on Two Indian Soils [J] . *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **224** : 155—161

[10] Yang G P, Zhao Y H, Lu X L et al., Adsorption of Methanil on Marine Sediments [J] . *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **264** : 179—186

[11] 李桂芝, 刘永明, 黄河水体沉积物对敌百虫和甲拌磷的吸附 [J] . 环境化学, 2001, **20** (3) : 244—248

[12] Cox L, Hermosin M C, Comejo J, Adsorption of Methanil by Soils of Southern Spain and Soil components [J] . *Chemosphere*, 1993, **27** (5) : 837—849

[13] 杨宏伟, 郭博书, 嘎尔迪, 除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为 [J] . 环境科学, 2004, **25** (9) : 158—162

[14] Undersen J L, Macintyre W G, Robert C H, pH-Dependent Sorption of Chlorinated Guaiacols on Estuarine Sediments [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31** (1) : 188

[15] Carter M C, Kilkuff J E, Weber W J Jr, Site Energy Distribution Analysis of Prebated Adsorbents *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** : 1773—1780

ADSORPTION BEHAVIORS OF FLORFENICOL ON
SEDIMENT IN THE OCEAN

HU Jiang-tuo^{1, 2} ZONG Humin^{1, 2} WANG Ju-ying¹ MA De-yi¹

(1 National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian, 116023, China)

2 College of Environment, Dalian Maritime University, Dalian, 116026, China)

ABSTRACT

Adsorption of florfenicol in sediment was studied using the batch equilibration technique. The influence of pH, ion strength, and temperature on adsorption was discussed. The results showed that the adsorption coefficient which was estimated by K_{ow} through the experience equation was smaller than the real value. There was no obvious change between the adsorption coefficients of florfenicol in the sediment before and after organic matter removal (3.3473—3.0867). When the ion strength, pH, and temperature increased, the adsorption coefficient of florfenicol in sediment descended. It seemed to indicate that adsorption of florfenicol in sediment was relative to H-bond forces and surface adsorption.

Keywords florfenicol, sediment, adsorption