



Spectra/Por® 标准级再生纤维素透析膜

平衡透析：土壤颗粒对磺胺药物分子的 pH 依赖性吸附

简介

药用有机化合物进土壤，与土壤颗粒结合形成残留是重要的环境问题之一。目前，虽已有多种方法用于有机化合物与土壤的结合研究，但都有一定局限，包括对特定化合物状态及实验条件的要求，以及在样品的分离过程中，游离与结合外源化合物之间平衡的破坏。

土壤 pH 值是影响可电离化合物与土壤结合的因素之一，但要研究该过程非常困难，因为土壤中有机碳含量及矿物组成等都会改变化合物的整体吸附过程。

平衡透析可用于环境样品中土壤/水的分布实验，也可用于研究有机化合物在生物基质上的结合特性，包括土壤中溶解的有机物质。平衡透析的实验设计相对简单，可形成一个由有机化合物、土壤、土壤溶解成分组成的三相系统，结合对测试数据的公式演算，即可用于研究复杂的交互反应。



本文旨在使用平衡透析研究土壤 pH 对磺胺类化合物在土壤黏土成分中吸附过程的影响。之前已有初步实验显示，在较低 pH 条件下，化合物与土壤颗粒的结合能力高于高 pH 条件下的结果，但尚无确定结论。此外，实验使用了不同尺寸的黏土颗粒，因为降低颗粒尺寸可增加吸附位点，相比土壤原料，其吸附结果被放大，方便计量观察。

实验

实验测试化合物磺胺氯吡啶 (SCA)、磺乙酰胺 (SCA) 及磺胺多辛 (SDO)，土壤样品使用

Jyndevad 及 Rothamsted 地区表层土，后者土壤本身具有独特的天然连续 pH 梯度 (pH 4.3 - 7.6)。土壤样品用 2mm 滤网均质筛分并冻干后，加入缓冲液或纯水形成泥浆，再透析去除 12kD 以下成分，过滤去除 2μm 以上成分，最后滤液离心获得 0.1-2μm 黏土成分，或过 0.45μm 过滤器获得 < 0.45μm 成分。称量确定黏土终含量为 0.2-0.5g L⁻¹。

平衡透析实验使用如图所示自制设备，设备由两个 20ml 半室组成，中间由 12-14kD Spectra/Por® 2 半透膜隔开 (产品编号: 132680; 扁平宽度: 45mm; 直径: 29mm)，可允许特定尺寸化合物通过。实验也可直接使用仕必纯多量透析器 (产品编号: 132377 或 132379; 半室容量: 10ml 或 50ml)。实验分测试组和对照组。在测试组中，一个半室加入含黏土颗粒的缓冲液，另一个半室加入已知浓度的化合物溶液 (100-200μg L⁻¹)，而对照组的该半室只加入纯缓冲液。对于无天然酸碱度的 Jyndevad 土壤样品，使用柠檬酸钾、硼酸等缓冲液调节特定 pH 值，而 Rothamsted 样品无需调节 pH 值。



设备加样后密封，在室温条件下于暗处震荡 72h 以上，直至结合平衡。从设备的无黏土半室取样，加入内标后，使用 LC-MS/MS 对化合物做定量分析。此外，实验使用已有明确参考数据的 3,5-二氯苯酚对实验设置进行验证。

土壤/水系统中的分布系数 K_d 定义为化合物吸附相 C_{soil} 和溶液相 C_{aq} 中的平衡浓度比: $K_d = \frac{C_{soil}}{C_{aq}}$, K_d 可使用平衡透析测试进一步与吸附实验相关联:



$$K_d = \frac{C_{soil}}{C_{aq}} = \frac{C_{ref} - C_w}{C_w [m]}$$

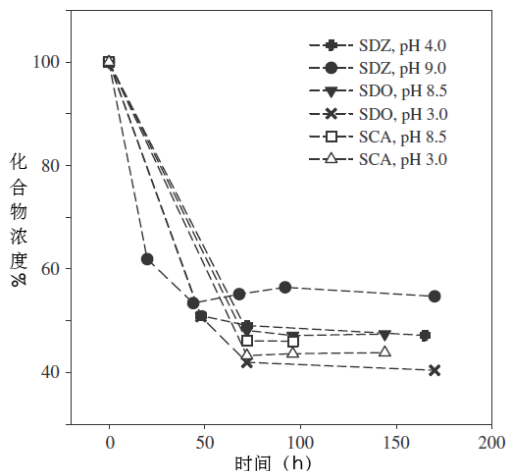
其中 C_{ref} 为平衡时, 对照组中的化合物浓度, C_w 为平衡时测试组中无黏土半室内的化合物浓度, m 为测试组中黏土溶液内的黏土含量。计算结果可进一步用于计算化合物的状态依赖性分布, 即视 K_d 为中性及离子化化合物的吸附总和: $K_d = \alpha^n \cdot K_d^n + \alpha^- \cdot K_d^-$, 其中 K_d^n 和 K_d^- 分别为中性及离子化合物的土壤/水分布系数, α^n 和 α^- 分别为以中性或离子形式存在的化合物

$$\alpha^n = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}}$$

$$\alpha^- = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}}$$

结果

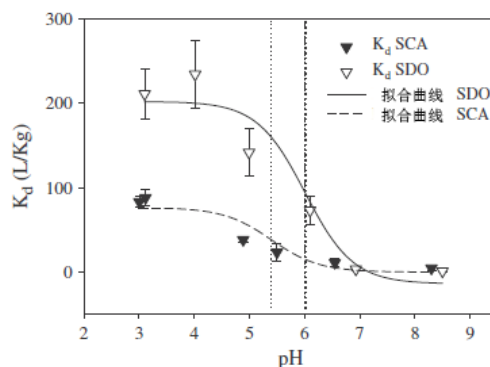
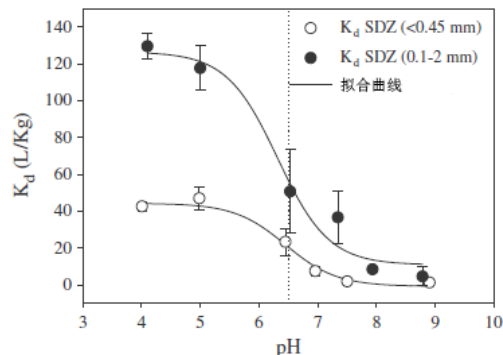
实验使用 3,5-二氯苯酚为实验设置的可行性和可靠性进行了确认, 测试结果与先前的报道结果一致, 说明本实验设置可用于进行透析实验。实际测试前进行了 172h 的预实验, 发现不同样品在 72h 内均可达到平衡, 故后续实验时间均采用 72h。



在不同 pH 条件下, 不同化合物测试组化合物溶液半室内浓度随时间变化的趋势图, 可见在 72h 内均可达到透析平衡状态。

实验使用有机缓冲液调节 pH 的 Jynde vad 和具有天然 pH 梯度的 Rothamsted 土壤样品测试 SDZ 的吸附行为, 结果获得相似的吸附行为, 说明在实验过程中, 使用缓冲液调节获得特定 pH 值, 不会显著影响有机化合物在土壤样品中的 pH 依赖性吸附行为。

在 pH4.0 条件下, SDZ 在 <0.45 μ m 和 0.1-2 μ m 黏土成分中的 K_d 值分别为 43 及 129 L kg⁻¹, 而在 pH9.0 条件下, 该值分别为 1.3 及 4.6 L kg⁻¹。SCA 和 SDO 的吸附行为同样随 pH 升高而降低, 在较低 pH 条件下, SCA 和 SDO 的最大 K_d 值分别为 83 及 211 L kg⁻¹, 而在高 pH 条件下, 为 4.8 及 1.2 L kg⁻¹。结果表明, 由于 pH 值不同而导致的化合物状态差异会显著影响化合物在土壤中的吸附行为。



不同化合物随 pH 不同的 K_d 值变化曲线, 可见, 随 pH 升高, K_d 值均降低。

讨论

平衡透析实验设置简单, 可用于土壤环境中化合物吸附行为的研究, 除 pH 外, 还可用于评估溶解有机质、盐度等影响因素。结合简单的计算模型, 可获得中性及离子化化合物的总吸附指数。实验取样过程也不会破坏平衡状态。

当然, 化合物吸附实验的结果会受到诸多因素的影响, 如溶液中的土壤含量、土壤颗粒的尺寸、缓冲液的状态以及化合物本身的分子大小及结构等, 这些都需要进一步的综合实验测试。

参考文献

Anskjar, G.G., Krogh, K.A., Halling-Sorensen, B., Dialysis experiments for assessing the pH-dependent sorption of Sulfonamides to soil clay fractions. Chemosphere, 2014, 95: 116-123.