

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.013

β -受体阻断剂在粘土上的吸附行为*

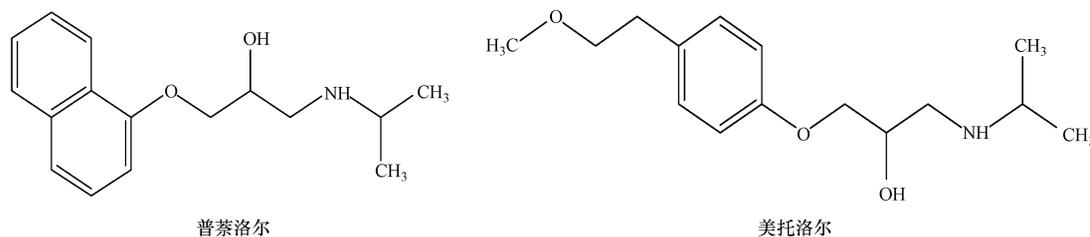
许佳瑶 孙红文** 汪磊

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071)

摘要 主要研究了盐度、pH、溶解性有机质(DOM)对典型 β -受体阻断剂(美托洛尔与普萘洛尔)在黏土上吸附行为的影响. 结果表明, 黏土对上述两种 β -受体阻断剂具有较强的吸附能力, 吸附系数分别为 $34.914 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (美托洛尔)和 $21.773 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (普萘洛尔). 盐度增大抑制 β -受体阻断剂的吸附, 两价钙离子的作用大于一价钠离子. pH为碱性, β -受体阻断剂以中性形式存在, 吸附较弱; pH过低导致黏土表面带负电荷电位降低, 也不利于吸附. DOM的加入促进 β -受体阻断剂的吸附, 但促进作用随DOM浓度提高而减弱, 甚至出现吸附抑制.

关键词 吸附, β -受体阻断剂, 美托洛尔, 普萘洛尔.

β -受体阻断剂具有抗心肌缺血、抗高血压、抗心力衰竭作用, 20世纪60年代投入使用, 一直在临床应用, 时至今日, 已广泛用于治疗多种心血管疾病^[1]. 此外, 动物在运输过程中由于出现应激会造成突然死亡, 而 β -受体阻断剂因具有一定的保护效果而被非法使用^[2]. 目前临床常用的 β -受体阻断剂有普萘洛尔、美托洛尔、塞利洛尔、阿替洛尔和比索洛尔等, 美托洛尔的使用量正逐年升高^[3]. 本文选用美托洛尔和普萘洛尔进行研究, 结构如下:



β -受体阻断剂会随着生活污水、医疗废水、养殖废水和屠宰废水的排放进入污水处理系统. β -阻断剂在(微)生物作用下较容易降解^[4], 但是其排放率往往大于降解率, 污水处理厂中 β -阻断剂得不到完全去除, 最终进入环境水体. 研究表明, β -受体阻断剂在污水处理厂和地表水中已经广泛检出, 浓度达到几十到几千 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3,5-7]. β -受体阻断剂对多种水生生物都有毒害效应, 如鱼、藻类、无脊椎动物, 甚至在接近污水处理厂排水中浓度时也具有毒害作用^[8-9]. 人体暴露于 β -受体阻断剂也会受到危害, 如少儿长期暴露于普萘洛尔会导致症状性低血糖^[10].

β -受体阻断剂都是可电离弱碱性化合物, 电离常数均大于9 (普萘洛尔 $\text{pK}_a = 9.5$, 美托洛尔 $\text{pK}_a = 9.7$), 在自然中性环境条件下带正电荷^[11], 即使在碱性条件下, 以中性分子存在, 其结构中的极性取代基会导致 β -受体阻断剂具有很高的水溶性(普萘洛尔 $\text{lgKow} = 3.5$, 美托洛尔 $\text{lgKow} = 1.9$), 因此, 其环境行为大大有别于传统的憎水性有机污染物, 亟待加强研究. 吸附行为对污染物迁移转化和环境风险有重要影响. Drillia 等研究了包括普萘洛尔等多种药物的吸附, 发现在有机质含量不同的土壤中其吸附量都很大^[12], 但是吸附受到各种因素影响. Kibbey 等的研究也发现普萘洛尔具有很强的吸附亲和力, 而美托洛尔、纳多洛尔吸附较少^[13], 这与普萘洛尔含有一个亲脂性较高的萘环有关. 吸附剂的性质也会对 β -受体阻断剂的吸附造成重要影响, 如有机质含量、阳离子交换量等; 而且 β -受体阻断剂在不同矿物表面的吸附不同, 其原因不能靠带电量解释, 推测可能与矿物中所含过渡金属的络合能力有关^[14]. Schaffer 等

2012年12月12日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41073087)资助.

** 通讯联系人, Tel:13512001619; E-mail:sunhongwen@nankai.edu.cn

研究发现阿替洛尔和美托洛尔在天然沉积物上的吸附机理以阳离子交换为主,吸附过程为可逆吸附^[15]. Niedbala 等进一步研究证明,美托洛尔的吸附受到 Ca^{2+} 和 Na^{+} 的抑制,且 Ca^{2+} 抑制作用更显著^[16]. 因此, β -受体阻断剂的吸附行为受到水化学条件影响,但此方面研究还比较缺乏.

本文主要研究了盐度、pH、溶解性有机质(DOM)对典型 β -受体阻断剂(美托洛尔与普萘洛尔)在粘土上吸附行为的影响.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪(HPLC)-荧光检测器(FLD), Waters Symmetry shieldTM C18, 5 μm , 3.9 mm \times 150 mm 反相液相色谱柱; TOC 自动分析仪(Shimadzu TOC-5000A, 岛津);

本文所用黏土为高岭土,购自上海化学试剂站分装厂. 普萘洛尔($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$, 纯度 99%) 购自阿法爱莎(天津)化学有限公司; 美托洛尔($(\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 纯度 98%) 购自美国 sigma 公司.

普萘洛尔与美托洛尔的储备液:称取 0.1 g 普萘洛尔与美托洛尔,分别溶解在甲醇(色谱纯,康科德,天津)中,定容至 100 mL 得到 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存.

溶解性有机质(DOM)溶液:称取 100 g 泥炭置于 2 L 烧杯中,加入蒸馏水 1 L,使质量比为 1:10,混合均匀后放在磁力搅拌器上搅拌 24 h,然后于 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 1 h,将上层清液分离出来,经过 0.45 μm 的滤膜抽滤,得到 DOM 溶液,放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存(TOC 为 313.8 $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$).

背景溶液:实验所用背景溶液为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 ,加入 CaCl_2 的主要作用是作为主要的矿物成分提供一定的离子强度.

1.2 吸附动力学实验

称取一系列 1.000 g 高岭土置于 22 mL 样品瓶中,向样品瓶中各加入 20 mL 背景溶液,加入 β -受体阻断剂储备液使其浓度为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,盖好瓶盖,置于 20 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 以及 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,避光恒温振荡,10 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h、24 h、48 h 时分别取出,在 3500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min,测定上清液中 β -受体阻断剂浓度.

1.3 吸附等温线

称取一系列 1.000 g 高岭土置于 22 mL 样品瓶中,向样品瓶中各加入 20 mL 背景溶液,加入 β -受体阻断剂储备液使其浓度为 10、20、50、70、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 1.2 条件下振荡 24 h 后进行分析. 实验采用灭菌后高岭土,并在避光条件下进行, β -受体阻断剂在 24 h 内没有损失.

1.4 盐度对 β -受体阻断剂吸附的影响

称取一系列 1.000 g 高岭土置于 22 mL 样品瓶中,向样品瓶中各加入 20 mL 含不同盐的水溶液,使其含有不同浓度的 CaCl_2 (0、10、50、100、250 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 NaCl (0、20、100、200、500 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). 然后分别用普萘洛尔或美托洛尔的储备液配置浓度较低的稀释液,向体系中加入一定量稀释液,使得普萘洛尔或美托洛尔吸附的初始浓度为 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 1.2 条件下振荡 24 h,同时设置不加入高岭土的空白实验,其他处理同 1.2,每个浓度设 2 个平行和 1 个空白.

1.5 pH 对 β -受体阻断剂吸附的影响

调节高岭土-水体系 pH 值,使平衡 pH 值为 4、5、7、9、10、11,在 1.2 条件下进行吸附实验,考察 pH 对吸附的影响.

1.6 DOM 对 β -受体阻断剂吸附的影响

分别称取 1.000 g 的高岭土于 22 mL 样品瓶中,加入 20 mL 含有不同比例(2%、5%、10%、20%、50%) DOM 溶液的背景溶液,使溶液中的 DOM 浓度成梯度. 在 (20 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 及 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下避光恒温振荡 24 h. 在 3500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,离心 5 min,用 TOC 仪测上清液中总有机碳含量.

称取一系列 1.000 g 高岭土于 22 mL 样品瓶中,加入 20 mL 含一定浓度 DOM 背景溶液(同上),在 1.2 条件下进行吸附实验,考察 DOM 对吸附的影响.

1.7 分析方法

HPLC-FLD 分析水样中普萘洛尔的浓度. 流动相为醋酸铵水溶液和乙腈,比例为 60:40 (V:V),其中

醋酸铵浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 流速为 $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 $100 \text{ }\mu\text{L}$. 荧光检测器激发波长为 228 nm , 发射波长为 345 nm .

采用同样的方法分析水样中美托洛尔的浓度. 流动相为 pH4.5 的醋酸缓冲液和乙腈, 比例为 80:20 (V:V), 流速为 $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 $100 \text{ }\mu\text{L}$. 荧光检测器激发波长为 230 nm , 发射波长为 316 nm .

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

由动力学实验得出普萘洛尔与美托洛尔吸附迅速, 很快达到吸附平衡(数据略), 采用 24 h 为平衡时间绘制吸附等温线(图 1), 并对吸附等温线数据进行拟合(表 1). 采用 Freundlich 吸附等温线方程和 Langmuir 吸附等温线方程对曲线进行拟合.

Freundlich 方程:

$$C_s = K_f C_e^n$$

Langmuir 方程:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m b C_e}$$

式中, C_s 为单位重量吸附质对 β -受体阻断剂的吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_e 为 β -受体阻断剂在水相中的平衡浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); K_f 为与最大吸附量有关的常数, 代表吸附容量(但不代表最大吸附量的真值); n 为 Freundlich 指数, 表征吸附常数随吸附质浓度增加而变化的趋势. $n=1$ 时吸附是线性的; $n \neq 1$ 时吸附是非线性的, $n < 1$, n 值越小, 吸附的非线性越强; X_m 为最大吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); b 为常数.

由图 1、表 1 可知, Freundlich 方程能较好地拟合吸附等温线, 对于美托洛尔, n 值小于 1, 说明吸附逐渐达饱和; 而对于普萘洛尔, n 值大于 1, 说明随着吸附的进行, 吸附逐渐加强. 由于普萘洛尔含有萘环, 最初的吸附改善了黏土表面性质, 促进了后续的吸附^[17].

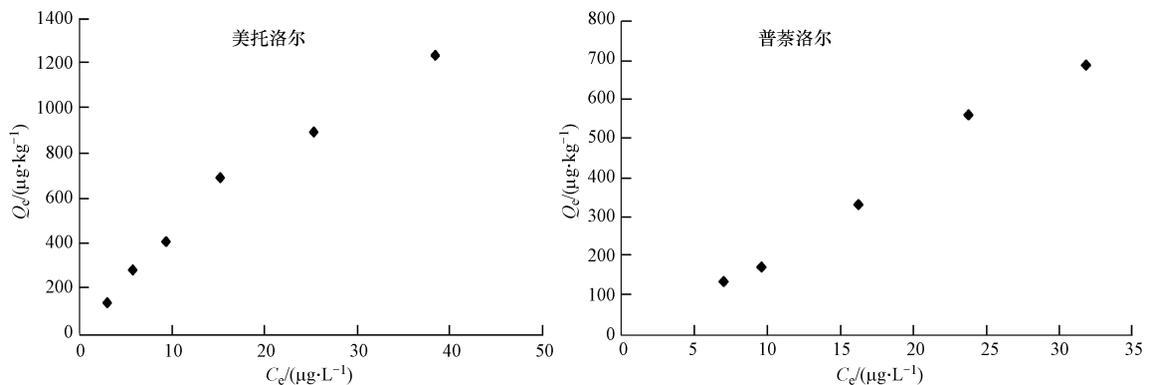


图 1 美托洛尔和普萘洛尔在黏土上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of propranolol and metoprolol on clay

Langmuir 方程对美托洛尔的拟合效果比 Freundlich 方程更佳, 说明在实验条件下美托洛尔的吸附主要表现为单分子层的阳离子交换作用. 对于普萘洛尔, Langmuir 拟合虽能表现出良好的相关性, 但最大吸附量 (X_m) 出现负值, 这可能因为 Langmuir 模型基本假设为吸附质只能在吸附剂上单层吸附, 但是基于普萘洛尔的疏水性强, 在静电作用下单层吸附后, 吸附剂上的普萘洛尔促进其进一步吸附, 其吸附不完全是单层吸附. 本文得到美托洛尔 K_d 吸附系数值为 $34.914 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 普萘洛尔为 $21.773 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$.

表 1 美托洛尔和普萘洛尔在黏土上的吸附等温线拟合参数

Table 1 Sorption isotherm parameters of metoprolol and propranolol on clay

	Freundlich			Langmuir			
	$\lg K_f$	n	r^2	$K_d (n=1)$	X_m	b	r^2
美托洛尔	1.782 ± 0.055	0.847 ± 0.048	0.987	34.914 ± 2.090	5000 ± 3840	0.00962 ± 0.0585	0.995
普萘洛尔	1.157 ± 0.073	1.130 ± 0.060	0.992	21.773 ± 0.698	-2500 ± 2250	-0.00721 ± 0.0068	0.99

2.2 盐度对 β -受体阻断剂吸附的影响

溶液离子强度和离子组成影响带电荷有机化合物的吸附,尤其是当无机离子与有机离子竞争吸附位点时.高岭土是硅铝酸盐黏土,在天然 pH 条件下其表面带负电荷^[18].普萘洛尔 pKa 值是 9.24,美托洛尔 pKa 值是 9.7^[19],在实验条件下,两种物质都以阳离子形式存在,实验数据显示,随着盐度的增加,两种 β -受体阻断剂的吸附量逐渐降低(图 2),加入钙离子比加入钠离子吸附量降低程度更大,盐度对美托洛尔吸附的影响大于对普萘洛尔的影响.这是由于美托洛尔的离子性更强,受到的抑制作用更强.而普萘洛尔的非极性更强,盐析作用一部分抵消了盐度对吸附的抑制作用.盐度对 β -受体阻断剂吸附抑制作用进一步验证了 β -受体阻断剂的吸附主要原理是阳离子交换作用,阳离子与 β -受体阻断剂竞争吸附位点,而二价钙离子的竞争能力大于一价钠离子,这与 Anne Niedbala 得到的结论一致^[16].

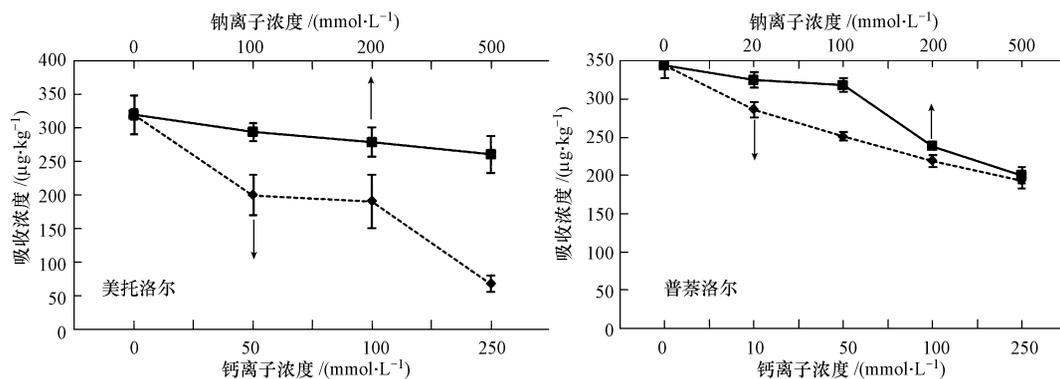


图 2 盐度对美托洛尔和普萘洛尔在黏土上吸附的影响

Fig. 2 Effect of salinity on sorption of propranolol and metoprolol on clay

2.3 pH 对 β -受体阻断剂吸附的影响

pH 控制着矿物表面电荷和吸附质离子形态的比例,故对 β -受体阻断剂的吸附有较大影响. pH 升高使美托洛尔和普萘洛尔的吸附先升高后降低(图 3),美托洛尔在 pH 值为 5 时达到最大吸附量;普萘洛尔在 pH 值为 8.5 时达到最大吸附量.这是因为在本研究中高岭土带负电, pH 增大高岭土负电性增强,阳离子交换量增大,促进美托洛尔吸附,使吸附达到最大;当 pH 继续增大,高岭土表面负电荷继续增多,阳离子交换能力提高,但是美托洛尔的正电性却逐渐减弱,甚至全部转化为中性分子,最终抑制了吸附,当吸附质与吸附剂离子交换作用最大时吸附最强.

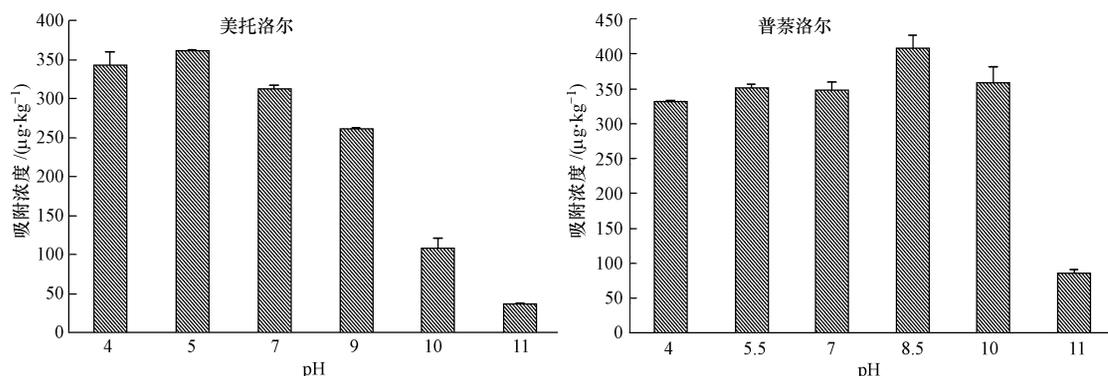


图 3 pH 对黏土吸附美托洛尔和普萘洛尔的影响

Fig. 3 Effect of pH on sorption of propranolol and metoprolol on clay

2.4 DOM 对 β -受体阻断剂吸附的影响

大量研究表明 DOM 可以增强有机污染物的溶解度,从而影响污染物的吸附解吸和迁移转化过程^[20].在本研究中,从泥炭提取获得 DOM 母液,其 TOC 为 313.8 mg C·L⁻¹.在吸附实验中采取了系列 DOM 的浓度(6.6—60 mg C·L⁻¹),DOM 的加入在一定程度上促进了 β -受体阻断剂的吸附;但是,随着 DOM 浓度增大,这种促进作用逐渐减弱,甚至出现了吸附抑制.出现这种复杂模式主要是由于 DOM 自

身也要发生吸附,吸附态有机质与残留在溶液中的 DOM 共同起作用. 本文测定了不同浓度 DOM 的吸附量(表 2), DOM 容易吸附在高岭土上,随着浓度的增加,吸附在高岭土上的 DOM 逐渐增多,但残留在溶液中的 DOM 浓度也越来越高,甚至达到 $150 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$. 对 DOM 不同浓度时污染物的吸附浓度进行显著性差异分析(表 3,置信水平为 95%), DOM 对污染物的吸附有先促进再抑制的趋势(图 4),当 DOM 浓度较低时,吸附态有机质显著增加了原吸附剂的吸附能力,促进了 β -受体阻断剂的吸附. 但是当溶液中残留较高 DOM,溶液中 DOM 对 β -受体阻断剂的增溶作用占据主导,出现了抑制吸附的现象.

表 2 DOM 在高岭土上的吸附
Table 2 Sorption of DOM on kaoline

含 DOM 母液比例	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%	50.0%
吸附前 TOC/ $(\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1})$	6.6	14.5	28.4	58.7	149.6
吸附后 TOC/ $(\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1})$	3.6	6.4	12.1	24.4	70.6
吸附百分数	45.3%	55.8%	57.3%	58.4%	52.8%

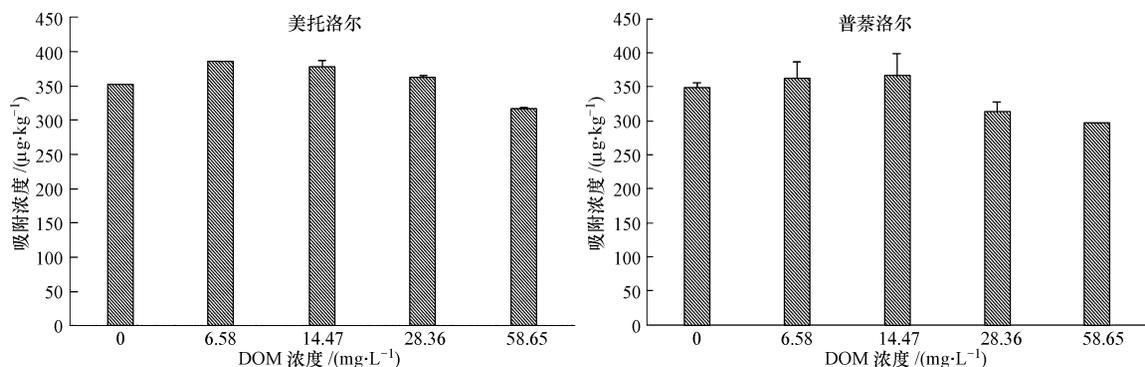


图 4 DOM 的加入对美托洛尔和普萘洛尔吸附的影响

Fig. 4 Effect of DOM on sorption of propranolol and metoprolol on clay

表 3 DOM 的加入对美托洛尔和普萘洛尔吸附的影响显著性差异分析

Table 3 Significant difference analysis of impact of DOM on sorption of propranolol and metoprolol

DOM 浓度/ $(\text{mg C} \cdot \text{L}^{-1})$		0.00	6.58	14.47	28.36	58.65
吸附浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	美托洛尔	352.39 ^a	384.95 ^b	378.44 ^a	363.24 ^c	318.38 ^d
	普萘洛尔	348.63 ^e	363.31 ^e	365.23 ^f	312.30 ^{ef}	297.25 ^{ef}

* 置信水平 95%, 不同字母代表具有显著性差异.

3 结论

(1) 黏土对两种 β -受体阻断剂具有较强的吸附能力,美托洛尔和普萘洛尔吸附系数分别为 $34.914 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $21.773 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$.

(2) 盐度增大会抑制 β -受体阻断剂的吸附,盐度对美托洛尔吸附抑制作用强于对普萘洛尔.

(3) 随着 pH 值的增大, β -受体阻断剂的吸附出现先增加,后降低的趋势. 这是因为 pH 可同时改变吸附剂和吸附质的电荷,当两者的电荷乘积达到最大时,离子交换作用最强.

(4) DOM 的加入促进 β -受体阻断剂的吸附,过多加入 DOM 会减小对吸附促进作用减小,甚至最终会抑制吸附.

参 考 文 献

- [1] 戴秋艳. β -受体阻断剂在高血压治疗中的地位[J]. 世界临床药物. 2009, 30(10), 597-600
- [2] Botsoglou N A, Fletouris D J. Drag residues in foods, pharmacology, food safety and analysis[M]. New York; Marcei, Dekker Inc. ,2001
- [3] Alder C A, Schaffner C, Majewsky M, et al. Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and

- simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. *Water Research*, 2010, 44:936-948
- [4] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 2003, 50 (10):1319-1330
- [5] Bendz D, Paxéus N A, Ginn T R, et al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122:195-204
- [6] Huggett D B, Khania I A, Foran C M. Determination of β -adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States waste water effluent [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 121:199-205
- [7] Roberts P H, Thomas K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356:143-153
- [8] Cleuvers M. Initial risk assessment for three beta-blockers found in the aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 2005, 59:199-205
- [9] Stanley J K, Ramirez A J, Mottaleb M, et al. Enantiospecific toxicity of the β -blocker propranolol to *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25:1780-1786
- [10] Fent K, Weston A A, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals[J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 76:122-159
- [11] Maurer M, Escher B I, Richle P, et al. Elimination of β -blockers in sewage treatment plants[J]. *Water Research*, 2007, 41:1614-1622
- [12] Drillia P, Stamatelatou K, Lyberatos G. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:1034-1044
- [13] Kibbey T C G, Paruchuri R, Sabatina D A, et al. Adsorption of beta blockers to environmental surfaces [J]. *Environmental Science Technology*, 2007, 41:5349-5356
- [14] Deng Y, Wu F, Liu B, et al. Sorptive removal of β -blocker propranolol from aqueous solution by modified attapulgite: Effect factors and sorption mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011
- [15] Schaffer M, Bornick H, Nodler K, et al. Role of cation exchange processes on the sorption influenced transport of cationic β -blockers in aquifer sediments[J]. *Water Research*, 2012, 46:5472-5482
- [16] Niedbala A, Schaffer M, Licha T, et al. Influence of competing inorganic cations on the ion exchange equilibrium of the monovalent organic cation metoprolol on natural sediment[J]. *Chemosphere*, 2013, 90:1945-1951
- [17] Wang L, Sun H, Wu Y, et al. Effect of sorbed nonylphenol on sorption of phenanthrene onto mineral surface, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161:1461 - 1465
- [18] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. *Environmental organic chemistry*, 2nd ed. [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003: 345
- [19] Escher B I, Bramaz N, Richter M, et al. Comparative eco-toxicological hazard assessment of beta-blockers and their human metabolites using a mode-of-action-based test battery and a QSAR approach[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40:7402-7408
- [20] Johnson W P, Amy G L. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments[J]. *Environmental Science Technology*, 1995, 29:807-817

Sorption of β -blockers on clay

XU Jiayao SUN Hongwen* WANG Lei

(MOE Key Laboratory on Environmental Pollution Processes and Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071, China)

ABSTRACT

β -Blockers are extensively used in the treatment of high blood pressure (hypertension) worldwide, and they are also used as sedative drugs for livestock transportation before slaughtering. Recent studies indicate that long-term exposure to β -Blocker is harmful to aquatic organisms, and hence research about the fate of β -Blocker should be strengthened. β -Blockers are weak bases that can ionize, leading to some biological and geochemistry characteristics that are different from hydrophobic organic pollutants. In the present paper, the influences of salinity, pH, and dissolved organic matter on the adsorption behavior of two β -Blockers (metoprolol and propranolol) were systematically studied. Results showed that the two blockers strongly adsorbed on the clay, with absorption coefficients of $34.914 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (metoprolol) and $21.773 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (propranolol), respectively. Salinity inhibited the adsorption of β -Blockers, and the divalent Ca^{2+} showed greater inhibition than the monovalent Na^+ . The adsorption of β -Blockers was weak under alkaline condition where they were neutral molecules. The adsorption was also inhibited at low pH where the surface of clay exhibited weakly negative charge. Addition of dissolved organic matter (DOM) facilitated the adsorption of β -Blockers. However, the enhancement decreased with the concentration of DOM, and inhibition occurred at high DOM concentrations.

Keywords: sorption, β -Blockers, metoprolol, propranolol.