

抗生素在土壤中的吸附行为研究进展^①

齐会勉, 吕亮, 乔显亮

(大连理工大学环境科学与工程系 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要: 抗生素是畜禽养殖和水产养殖中常用的一类化学品, 其使用量大, 体内代谢率低, 可通过畜禽粪便的农业施用直接进入土壤环境, 在土壤中易残留, 富集到一定水平就可能影响生态健康和安全。目前, 抗生素污染最令人类担忧的风险是抗性基因和抗性病菌的滋生和传播。抗生素在土壤中的吸附作用是影响其持留、分布、迁移、转化及最终归宿的关键过程。本文选择四环素类、磺胺类、大环内酯类和喹诺酮类 4 类常用抗生素, 论述了 pH 值、离子强度和金属离子、有机质以及其他土壤理化性质等因素对其吸附的影响, 并对抗生素在土壤中的吸附机理进行了初步的探讨。

关键词: 抗生素; 土壤; 吸附; 离子交换; 键桥

中图分类号: X131.1

抗生素是用于防治人类和动物细菌性疾病, 以及促进动物生长的一大类化学品。据估计, 在美国每年使用的抗菌剂达 16000 t, 其中抗生素占到 70%^[1]。欧盟国家每年有大约 5000 t 的抗生素被使用^[2]。我国同样是抗生素使用大国, 据统计在中国使用、销售列在前 15 位的药品中, 就有 10 种是抗生素类药物^[3]。抗生素不仅使用量大, 而且体内代谢率低 (10%~40%)^[4], 大量具有生物活性的抗生素被排出体外, 经农业施肥直接进入土壤环境。Hamscher 等^[5]检测到粪肥中四环素和磺胺二甲嘧啶的浓度分别达 20 mg/L 和 40 mg/L。一次对美国 139 条河流的调查中发现, 有一半河流检测出抗生素^[6]。大量的抗生素进入环境不仅造成直接污染, 而且有增加和传播细菌耐药性的可能^[7-8], 因此抗生素污染正受到越来越多的关注。

目前有关抗生素的环境行为和影响的研究, 国际上已经有不少文献报道。由于吸附过程会直接或间接地影响抗生素在土壤中的迁移、降解和生物有效性, 因此, 不少研究集中于抗生素在土壤和土壤不同组分中的吸附行为。本文根据目前的研究现状, 选择几类用量较大、具有代表性、目前研究较多的 4 类抗生素 (包括四环素类、喹诺酮类、大环内酯类、磺胺类), 对其在土壤中吸附行为的研究进行初步的综述, 主要探讨了其可能的吸附机理以及主要的影响因素。

1 抗生素的理化性质

与非极性有机污染物不同, 抗生素属于离子型极

性有机化合物, 它们一般含有多个离子型官能团, 多个酸解离常数 (pK_a), 并随溶液酸碱条件的变化, 可出现阳离子、中性离子以及阴离子等多种价态, 一般具有较强的亲水性。表 1 中列出了几类典型抗生素的主要理化性质^[2,9-10]。

四环素类抗生素 (tetracyclines) 是四环素、土霉素和氯四环素等抗生素的总称, 具有共同的基本母核氢化萘四苯, 是仅取代基有所不同的一类化合物。磺胺类抗生素 (sulfonamides) 的分子中含有 1 个苯环, 1 个对位氨基和 1 个磺酰胺基。用不同基团取代磺酰胺基上的氢原子, 合成了大量有效的衍生物, 代表性的有磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶等。大环内脂类抗生素 (macrolides) 以大环内脂为母体, 通过以苷键与 1~3 个糖分子相连, 至少有 1 个糖分子中有二甲基胺取代, 代表性的有泰乐菌素、红霉素、螺旋霉素等。喹诺酮类药物 (quinolones) 分为 3 代, 第 3 代即氟喹诺酮类药物使用最广泛, 其结构中含有相邻的羰基和羧基, 主要包括环丙沙星、氧氟沙星、诺氟沙星等。

2 抗生素吸附的机理

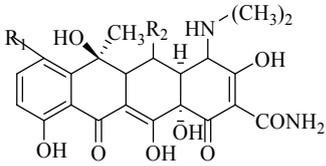
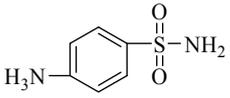
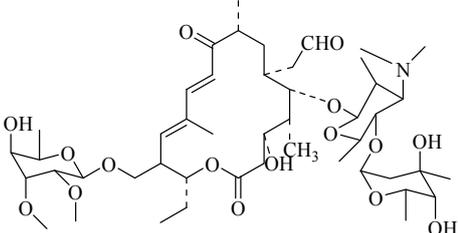
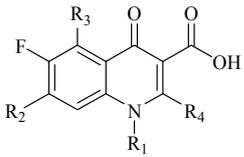
对一定的土壤或沉积物等吸附介质而言, 有机污染物的吸附主要与它们自身的憎水性、极性、可极化性及其空间构型等有关。而这些性质又是由它们的结构决定的。由于这几类抗生素的结构各不相同, 分别含有一些特殊的官能团、取代基, 使得它们的吸附行为存在一定差异。污染物在土壤中吸附能力的大小通

①基金项目: 国家 973 项目 (2006CB403302) 和国家自然科学基金项目 (20607005, 20877014) 资助。

作者简介: 齐会勉 (1982—), 女, 河北保定人, 硕士, 主要从事土壤环境污染的研究。E-mail: qhm.lyc@hotmail.com

表 1 几类典型抗生素的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of several typical antibiotics

抗生素种类	母体结构	代表性抗生素	理化性质
四环素类		土霉素	MW = 460.44 g/mol pK _a = 3.27; 7.32; 9.11 logK _{ow} = -1.22 溶解度(S) = 1 g/L
磺胺类		磺胺吡啶	MW = 249.29 g/mol pK _a = 2.3; 8.4 logK _{ow} = 0.35 溶解度(S) = 0.27 g/L
大环内酯类		泰乐菌素	MW = 917.14 g/mol pK _a = 7.1 logK _{ow} = 3.5 溶解度(S) = 5 g/L
氟喹诺酮类		环丙沙星	MW = 331 g/mol pK _a = 5.90; 8.89 logK _{ow} = 0.4 溶解度(S) = 30 g/L

常用土壤水分配系数 (K_d , $K_d = C_s/C_w$) 表示, K_d 值越大吸附作用越强, 其中 C_s 、 C_w 分别为吸附平衡时固相和液相中污染物的浓度, 单位分别为 mg/kg、mg/L。文献^[11-18]中报道的不同抗生素的 K_d 值相差较大, 同一种抗生素的 K_d 值也可能随土壤类型和 pH 的不同而不同 (表 2)。总的来看, 喹诺酮类和四环素类抗生素的 K_d 值明显高于其他几类。环丙沙星、诺氟沙星和恩诺沙星等很容易在土壤表层积累, 向下层土的迁移很弱^[19-20]; 土壤中土霉素的解吸率只有 0.5%~2.3%, 淋出液中没有土霉素检出^[13]。大环内酯类抗生素对矿物质含量较高的土壤有一定的吸附能力, 如泰乐菌素的解吸率仅有 13%~14%^[13], 在土壤中的移动能力有限。磺胺类抗生素的 K_d 值较低, 在土壤中的迁移能力较强。Kay 等^[21]发现磺胺类抗生素在一农田土中 24 h 后的回收率不超过 15%。

喹诺酮类和四环素类抗生素在土壤中的吸附能力之所以较强, 与它们的分子中均含有较多的极性/离子型官能团有关, 如环丙沙星含有 1 个 -COOH、1 个 -C=O 和 3 个 -N, 土霉素含有 6 个 -OH、2 个 -C=O、1 个 -CONH₂ 和 1 个 -N(CH₃)₂。有研究表明, -COOH 对喹

诺酮类抗生素吸附的贡献较大^[22]。Nowara 等^[11]研究了恩诺沙星、环丙沙星、氧氟沙星等含 -COOH 抗生素以及脱 -COOH 恩诺沙星在同一种土壤中的吸附, 发现上述含 -COOH 的喹诺酮类抗生素的 K_d 值是相近的, 分别为 496.0、427.0 和 309.0 L/kg, 而脱 -COOH 后的恩诺沙星的 K_d 值由 496.0 降为 7.7 L/kg, 相差两个数量级。吸附后的恩诺沙星的红外谱图中, -COOH 振动峰由 1738 cm⁻¹ 移向 1701 cm⁻¹, 其他峰无明显变化, 推测喹诺酮类通过 -COO⁻ 与阳离子的键桥作用吸附到土壤表面的负吸附位。Gu 等^[12]研究了环丙沙星在水合铁铝氧化物 (HFO 和 HAO) 表面的吸附, 通过比较吸附前后环丙沙星的红外谱图发现, -COOH 在 1709 cm⁻¹ 处的峰消失, $\nu_{as}COO^-$ 由 1580 cm⁻¹ 分别变为 1640 cm⁻¹ (HAO) 和 1633 cm⁻¹ (HFO), -C=O 振动峰 (HAO) 无明显变化, -C=O 振动峰 (HFO) 由 1628 cm⁻¹ 移向 1619 cm⁻¹, 作者推测环丙沙星通过 -COOH 上的羟基氧与 HAO 表面配位, -C=O 与 HAO 表面羟基之间可能存在弱氢键作用, 通过 -COOH 上的羟基氧和 -C=O 上的氧与 HFO 表面发生双齿配位而被吸附。

四环素类抗生素中带正电的 -NH(CH₃)₂ 部分, 可

表2 文献报道的抗生素的土壤/水分配系数 (K_d , L/kg)

Table 2 Literature data of sorption coefficients of antibiotics to soils

抗生素种类	名称	吸附介质	实验条件	K_d (L/kg)
氟喹诺酮类	恩诺沙星	来自巴西、菲律宾、法国的3种土, pH: 4.9、5.3和7.5	24 h, (20 ± 1) °C	260 ~ 5610 ^[11]
	环丙沙星	德国土, pH: 5.3 合成的水合铁氧化物, pH: 4~9	24 h, (20 ± 1) °C 24 h, 25 °C, 0.01 mol/L NaCl	430 ^[11] 100 ~ 2100 ^[12]
四环素类	土霉素	丹麦3种砂壤土, pH: 6.1、5.6、6.3	24 h, 0.01 mol/L CaCl ₂	420 ~ 1030 ^[13]
		蒙脱石, pH: 4~9	24 h, 0.01 mol/L NaCl	214.5 ~ 3217.5 ^[7]
		美国卡罗莱纳州高度风化的林地土 (pH 5.3; 59.9% 黏土)和沿岸平原土 (pH 6.0; 23.9% 黏土)	72 h, 土壤中钠饱和, 10 mmol/L PIPES 缓冲液, 1.5 mmol/L NaN ₃ , pH: 4~8	351.9 ~ 3910; 152.6 ~ 1308 ^[14]
四环素	新斯科舍土壤有机质, pH: 4.6、6.1	24 h, 0.01 mol/L CaCl ₂	1140 ~ 1620 ^[15]	
大环内酯类	泰乐菌素	丹麦3种砂壤土, pH: 6.1、5.6、6.3	24 h, 0.01 mol/L CaCl ₂	8.3 ~ 128 ^[13]
	阿维菌素	黏壤土、湖泊地区沙土、粉质壤土	24 h, 0.01 mol/L NaCl	7 ~ 134 ^[16]
磺胺类	磺胺二甲嘧啶	美国明尼苏达州土, pH: 7.5、7.2	14 h, 0.01 mol/L CaCl ₂	4.2 ~ 6.8 ^[17]
		SWy-2 和 SAz-1 蒙脱石, pH: 4.3~9	2.5 h, 0.01 mol/L NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	0 ~ 31.8; 0 ~ 5 ^[18]

通过静电与土壤中带负电的吸附位点作用, 或通过与土壤表面附着的阳离子发生交换而被吸附^[7]。分子中的 -OH 和 -CONH 等功能基团, 可在多价态金属离子键桥的作用下吸附到土壤负电荷吸附位^[23-24], 还可通过与金属离子的表面络合作用吸附到金属氧化物表面。四环素类抗生素含有的多个极性官能团, 还可能与土壤中的极性部分发生氢键作用^[25]。多种机理的共同作用使四环素类和喹诺酮类抗生素表现出较强的吸附能力。

大环内酯类抗生素含有的官能团同四环素类抗生素相似, 如 1 个泰乐菌素分子含有 5 个 -OH 基、2 个 -C=O、1 个 -CHO 和 1 个 -N(CH₃)₂, 但其在土壤中的吸附能力没有四环素类强, 可能与单位质量的分子中含有的 -OH 和 -C=O 等活性基团比四环素类少有关。Sibley 等^[26]使用 FITEQL 模拟了 pH = 4 ~ 11 条件下, 克拉霉素阳离子与腐殖酸中去质子的 -COO⁻ 之间的 1:1 络合, 模拟结果与实验结果很接近, 作者由此推测静电作用在大环内酯类抗生素的吸附中起重要作用, 同时也有与腐殖酸中的极性部分发生氢键作用的可能。

磺胺类抗生素只含有苯胺基和酰胺基两个离子型官能团, 在土壤中的吸附作用较弱。Gao 等^[18]通过研究 3 种磺胺类药物在黏土矿物中的吸附, 推测 0 价态的磺胺甲嘧啶可通过键桥作用吸附到蒙脱石, 其中苯胺基主要通过水分子键桥, 酰胺基主要通过 Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子的键桥与蒙脱石作用; 阳离子交换在阳离子态的磺胺甲嘧啶吸附到蒙脱石过程中起一定作用。Kahle 等^[27]研究了磺胺噻唑在 3 种不同来源有机质中的

吸附, 推测阳离子态的磺胺噻唑主要通过阳离子交换与有机质作用, 0 价态的磺胺噻唑主要通过氢键和范德华力与有机质中的芳香部分作用。Bialk 等^[28]提出酚氧化酶或金属氧化物可氧化有机质中的苯酚衍生物而产生缺电子位, 磺胺类抗生素上富电子的胺基氮可与有机质中的缺电子位点发生亲核加成而被有机质吸附。陈昇等^[29]通过计算 4 种磺胺类药物在水稻土上的吸附自由能均 < -40 kJ/mol, 推测其在水稻土中的吸附以物理吸附为主。

3 影响抗生素吸附的主要环境因素

3.1 pH 值

土壤 pH 值随土壤类型和组成的不同而有较大的变化, 并通过改变抗生素和吸附介质的电荷状态对吸附产生显著影响。

以土霉素 (oxytetracycline, OTC) 为例, pH < 3.6 时, 溶液中以 OTC⁺ 为主; 3.6 < pH < 7.5 时, 以 OTC⁰ 为主; pH > 7.5 时, 主要以 OTC⁻ 的形式存在。当吸附介质为表面吸着大量可交换阳离子的纯黏土矿物时, pH 值降低 OTC⁺ 增多, 阳离子交换作用增强, 吸附量就会增加^[7,11,18]; 当吸附介质为金属氧化物, 由于其表面电荷随 pH 可变化性强, 在酸性和碱性 pH 时 OTC 与金属氧化物表面因带有同种电荷而相互排斥, 导致吸附量较低, 最大吸附量出现在中性 pH 值左右^[14,21,30]; 当吸附介质为有机质, 由于有机质中含有多种官能团, 尤其一些可去质子化官能团 (如 -COOH) 受 pH 影响大。低 pH 值时官能团去质子化程度小, OTC 可通过氢键作用与有机质结合; pH 升高去质子化加强, -COO⁻ 增多, 氢

键作用减弱, OTC^+ 或 OTC^- 可通过静电与 $-\text{COO}^-$ 作用而被吸附^[23,25]。

3.2 离子强度及多价态金属离子

Na^+ 、 K^+ 等一价金属离子通过与阳离子态/0 价态的抗生素竞争吸附位而对吸附产生影响。Sibley 等^[26]通过研究发现离子强度由 0.02 mol/L 增加到 0.18 mol/L, 可导致克拉霉素的腐殖酸/水分配系数降低 90% 左右。Gu 等^[12,25]同样发现高的离子强度下, 四环素在腐殖酸以及水合铝铁氧化物中的吸附量明显降低。

多价态金属离子(如: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+})是影响部分抗生素吸附行为的重要因素。通常在低 pH 时, 它们会同阳离子态或 0 价态的抗生素竞争吸附位^[31], 从而抑制吸附; 高 pH 时, 它们可以起到架桥的作用, 通过共价键连接抗生素带负电部分与固体表面的负吸附位, 形成抗生素-金属离子-吸附介质三相络合物, 进而促进吸附。键桥作用曾用于解释喹诺酮类抗生素在溶解性有机质中的吸附现象^[19]。四环素类抗生素在蒙脱石和腐殖酸中的吸附也表明, 加入 Ca^{2+} 会明显促进其在碱性条件下的吸附^[7,23,32]。由于 Cu^{2+} -四环素络合物的稳定常数明显大于 Ca^{2+} -四环素络合物, 分别为 $10^{12.4}$ 和 $10^{6.4}$, Wang 等^[33]研究发现在较宽的 pH 范围内, Cu^{2+} 的存在都明显促进了四环素在蒙脱石上的吸附, 吸附常数是加入 Cu^{2+} 时的 3~7 倍。

3.3 有机质和可溶性有机质

有机质是天然土壤中主要的吸附活性组分之一。有机质中大量的去质子化官能团如 $-\text{COO}^-$, 为带正电的抗生素离子提供了可能的吸附位^[26]。抗生素可以与有机质中的极性官能团发生氢键作用而被吸附^[25], 也可能通过金属离子的键桥作用被吸附^[23]。抗生素的富电子基团可以与有机质中的缺电子位发生亲核加成而被吸附^[28]。然而由于土壤中有有机质的含量一般较低, 而且有机质的存在可能屏蔽黏土矿物表面的吸附位点^[34-35], 而减少了抗生素在土壤中的吸附, 导致有机质并非天然土壤吸附抗生素的主要贡献者。

尽管溶解性有机质 (DOM) 含量很少, 仅占土壤有机质的很小部分, 但其含有羧基、羟基、羰基等多种活性功能团, 有研究表明 DOM 可以显著影响有机污染物(如多环芳烃以及农药类)在土壤中的吸附和迁移行为。因此, DOM 对抗生素类污染物吸附的影响也越来越受关注。Kulshrestha 等^[36]提出 DOM 对抗生素吸附的影响具有双重性: 一方面, DOM 浓度较低时, 其与抗生素在蒙脱石上的共吸附促进抗生素在矿物上的吸附; 另一方面 DOM 浓度增加, 其对抗生素的增溶作用显著, 利于抗生素从吸附介质上解吸下来。当考虑

有机污染物在 DOM 中的分配时, 通常将土壤系统分为土壤固相、土壤水溶液和 DOM 三相, 并引入 DOM/水分配系数 ($K_{d, \text{DOM}} = C_{\text{DOM}}/C_{\text{aq}}$), 用于表征分配平衡时有机污染物向 DOM 中分配的程度。有研究得出喹诺酮类抗生素的 $K_{d, \text{DOM}}$ 值介于 100~53000 L/kg^[37], 四环素在腐殖质中的 $K_{d, \text{DOM}}$ 值介于 1500~2000 L/kg^[15], 表明 DOM 在抗生素的分配中可能起着重要作用。

3.4 土壤综合性质

同一种抗生素在不同土壤中的吸附可能存在较大差异^[38], 这主要与土壤的理化性质有关。章明奎等^[39]通过研究长江和珠江三角洲地区农业土壤对泰乐菌素和土霉素的吸附, 发现土壤对抗生素的吸附能力主要与土壤黏粒、有机质和氧化铁含量呈正相关。Ter Laak 等^[40]借助偏最小二乘法, 通过 $\log K_d = C + \sum c_i p_i$ (其中 K_d 是吸附常数的预测值; C 和 c_i 是偏最小二乘回归系数; p_i 是多个土壤参数) 将土壤参数与吸附系数联系起来, 并对土霉素、泰乐菌素和磺胺氯哒嗪在 11 种土壤中的吸附系数进行了预测, 结果有 78% 与实验值拟合较好, 表明土壤理化性质与抗生素吸附常数间有一定相关性。Jones 等^[41]研究了 pH=5.5 时土霉素在 30 种理化性质差别较大的土壤中的吸附, 并通过主成分分析、多元回归等方法得出, 对土霉素吸附影响较大的土壤参数有: 土壤的粒径、阳离子交换量 (CEC) 和金属氧化物含量。由于有机质中含有大量酸性官能团, 随着 pH 升高土壤 CEC 会升高, 而 Jones 等测试 CEC 的条件并不同于吸附实验的条件, 所以结论可能存在误差。为了避免这个问题, Sassman 等^[1]使用 Zelazny 提出的 KCl 饱和法, 测定了 8 种土壤在原有 pH 以及高于和低于原有 pH 时的多个 CEC, 并由此估计吸附平衡溶液 pH 条件下土壤的 CEC, 此 CEC 标准化的 K_d^+ 与实验结果拟合较好, 说明土壤 CEC 可以很好地解释不同 pH 不同电解质溶液下, 四环素类抗生素在多种土壤中的吸附, 这与阳离子交换机理在抗生素吸附中起主要作用的推测是一致的。土壤参数中 CEC 可能是影响抗生素吸附的最主要的因素之一。

此外, 土壤不同组分间的相互作用也会对吸附产生影响。Pils 等^[34]发现黏土矿物和腐殖酸复合物对四环素的吸附小于这两者中的任一组分, Gu 等^[35]将水合铝氧化物和腐殖酸复合后, 得出的结论相似, 据作者推测当有机质和无机矿物共存时, 由于有机质中的电荷或官能团, 与矿物表面的带电位点直接作用减少了吸附位, 或者有机质的存在使抗生素分子进入矿物层间的难度加大, 从而导致多组分共存时的吸附量反而小于单一组分时。

4 结束语

目前大多数模型的提出都是针对非离子憎水型有机污染物的吸附规律, 如分配理论。这类化合物的吸附主要取决于其本身的疏水作用, 以及吸附介质中有机质的含量, 因而这些有机化合物在土壤中的吸附行为常用有机质或有机碳标准化的分配系数 K_{om} 或 K_{oc} 来描述。但对于可离子化极性有机化合物抗生素而言, 由于其在水中溶解度大, 即可以离子形态又可以分子形态存在, 导致它们在土壤/沉积物上的吸附机理比较复杂, 可能通过氢键、范德华力等分子间作用力与土壤有机质或无机胶体表面吸附位点发生作用, 或通过阳离子交换、静电、键桥、配位或者络合等多种作用被吸持在土壤中。而且吸附过程不仅受pH值、离子强度、金属离子等多种环境因素的影响, 还与抗生素自身的结构和土壤综合性质密切相关。

目前关于抗生素吸附的研究, 吸附介质采用较多的是单一组分, 实验条件也与现实的土壤环境有差距。在真实土壤中, 这些组分几乎很少单独存在, 往往是与其他组分共存一起相互作用对污染物进行吸附, 因此有必要更加系统地研究抗生素在接近自然土壤环境条件下的吸附规律, 通过更多的实验结果来揭示土壤的理化性质对抗生素吸附产生的影响, 以及抗生素的结构与其吸附/迁移能力的关系。

参考文献:

- [1] Sassman SA, Lee LS. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(19): 7452-7459
- [2] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(17): 3397-3406
- [3] 李贞, 段文海, 邵蓉. 我国抗生素使用现状分析. *国际医药卫生导报*, 2005, 21: 81-82
- [4] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, Ingerslev F, Holten Lützhøft HC, Jørgensen SE. Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 357-393
- [5] Hamscher G, Sczesny S, Höper H, Nau H. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatograph with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2002, 74(7): 1509-1518
- [6] Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zauqq SD, Barber LB, Buxton HT. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(6): 1202-1211
- [7] Figueroa RA, Leonard A, Mackay AA. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(2): 476-483
- [8] Sarmah AK, Meyer MT, Boxall AB. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759
- [9] Boxall AB, Kolpin DW, Halling-Sørensen B, Tolls J. Are veterinary medicines causing environmental risks. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(15): 286A-294A
- [10] Kim SC, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(1): 50-57
- [11] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, 45: 1459-1463
- [12] Gu C, Karthikeyan KG. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(23): 9166-9173
- [13] Rabølle M, Spliid NH. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline, and tylosin in soil. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 715-722
- [14] Figueroa RA, Mackay AA. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(17): 6664-6671
- [15] Sithole BB, Guy RD. Models for tetracycline in aquatic environments. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1987, 32: 303-314
- [16] Gruber VF, Halley BA, Hwang SG. Mobility of avermectin B1a in soil. *J. Agric. Food Chem.*, 1990, 38: 886-890
- [17] Accinelli C, Koskonen WC, Becker JM, Sadowsky MJ. Environmental fate of two sulfonamide antimicrobial agents in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55(7): 2677-2682
- [18] Gao J, Pedersen JA. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(24): 9509-9516
- [19] Picó Y, Andreu V. Fluoroquinolones in soil-risks and challenges. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 387(4): 1287-1299
- [20] Zhang JQ, Dong YH. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China. *J. Hazard Mater.*, 2008, 151: 833-839
- [21] Kay P, Blackwell PA, Boxall AB. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2004, 23(5): 1136-1144
- [22] Zhang H, Huang CH. Adsorption and oxidation of

- fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1502-1512
- [23] Mackay AA, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging. *J. Environ. Qual.*, 2005, 34(6): 1964-1971
- [24] Wessels JM, Ford WE, Szymczak W, Schneider S. The complexation of tetracycline and anhydrotetracycline with Mg^{2+} and Ca^{2+} : A spectroscopic study. *Phys. Chem. B*, 1998, 102: 9323-9331
- [25] Gu C, Karthikeyan KG, Sibley SD, Pedersen JA. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1494-1501
- [26] Sibley SD, Pedersen JA. Interaction of the macrolide antimicrobial clarithromycin with dissolved humic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(2): 422-428
- [27] Kahle M, Stamm C. Sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to organic materials of different origin. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(1): 132-138
- [28] Bialk HM, Pedersen JA. NMR investigation of enzymatic coupling of sulfonamide antimicrobials with humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(1): 106-112
- [29] 陈昇, 张劲强, 钟明, 李胜生, 董元华. 磺胺类药物在太湖地区典型水稻土上的吸附特征. *中国环境科学*, 2008, 28(4): 309-312
- [30] Gu C, Karthikeyan KG. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(8): 2660-2667
- [31] 张劲强, 董元华. 阳离子强度和阳离子类型对诺氟沙星土壤吸附的影响. *环境科学*, 2007, 28(10): 2383-2388
- [32] Loke ML, Tjørnelund J, Halling-Sørensen B. Determination of the distribution coefficient (log K_d) of oxytetracycline, tylosin A, olaquinox and metronidazole in manure. *Chemosphere*, 2002, 48(3): 351-361
- [33] Wang YJ, Jia DA, Sun RJ, Zhu HW, Zhou DM. Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(9): 3254-3259
- [34] Pils JR, Laird DA. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(6): 1928-1933
- [35] Gu C, Karthikeyan KG. Sorption of the antibiotics tetracycline to humic-mineral complexes. *J. Environ. Qual.*, 2008, 37: 704-711
- [36] Kulshrestha P, Giese RF Jr, Aga DS. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(15): 4097-4105
- [37] Holten Lützhøft HC, Vaes Wouter HJ, Freidig Andreas P, Halling-Sørensen B, Hermens Joop LM. Influence of pH and other modifying factors on the distribution behavior of 4-quinolones to solid phases and humic acids studied by "negligible depletion" SPME-HPLC. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(23): 4989-4994
- [38] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征. *环境科学*, 2007, 28(9): 2134-2140
- [39] 章明奎, 王丽平, 郑顺安. 两种外源抗生素在农业土壤中的吸附与迁移特性. *生态学报*, 2008, 28(2): 761-766
- [40] Ter Laak TL, Gebbink WA, Tolls J. Estimation of soil sorption coefficients of veterinary pharmaceuticals from soil properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2006, 25(4): 933-941
- [41] Jones AD, Bruland GL, Agrawal SG. Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24(4): 761-770

Progress in Sorption of Antibiotics to Soils

QI Hui-mian, LV Liang, QIAO Xian-liang

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: Antibiotics are used extensively in the areas of animal husbandry and aquaculture with low metabolism rate, and may directly reach soil environment through the spreading of manure. Antibiotics can accumulate in soil with repeated manure application and have potentially negative effects on natural ecosystem. Currently, the primary concern of concentrated use of antibiotics is the development and dissemination of antibiotic-resistant pathogens in the environment. Sorption of antibiotics is a key process for their remaining, spreading, transport and their final fate. In this paper, the influences of pH, ionic strength, metal ions, organic matter and soil properties on sorption of typical antibiotics including tetracyclines, sulfonamides, macrolides, and quinolones on soil were briefly summarized, and the possible sorption mechanisms were discussed.

Key words: Antibiotics, Soil, Sorption, Ion Exchange, Bond Bridge