

大环内酯类抗生素在土壤中的迁移转化与毒性效应分析^①

赵英姿¹, 徐振², 颜冬云^{1*}, 徐绍辉¹

(1 青岛大学化学化工与环境学院, 山东青岛 266071; 2 青岛市土壤肥料工作站, 山东青岛 266071)

摘要: 抗生素已成为一种新型土壤环境污染源, 为确切评估大环内酯类抗生素对土壤生态环境的影响, 对该物质在土壤中的吸附、迁移、降解行为及毒理效应进行了综述, 重点分析了大环内酯类抗生素在土壤中的降解过程, 主要阐述了微生物与植物对大环内酯类抗生素的生物降解作用, 旨在为土壤污染防治与修复提供理论依据。

关键词: 大环内酯类抗生素; 土壤; 降解; 毒性

中图分类号: X53

我国每年生产抗生素原料约 21 万 t, 其中出口 3 万 t, 剩下的 18 万 t 用于国内医疗及农牧渔业使用, 其中又有 9.7 万 t 用于畜牧养殖业, 占年总产量的 46.1%^[1]。大部分抗生素不能完全被机体吸收, 有高达 85% 以上抗生素以原形或代谢物形式由病人和畜禽排泄物排入环境, 经不同途径对土壤和水体造成污染。随着耐药基因和超级病菌的出现, 抗生素产生的环境问题及生态风险引起了广泛关注。土壤是环境中抗生素最主要的蓄积场所之一, 在不同的国家和地区均在土壤发现了抗生素抗性基因的存在^[2]。Ho 等^[3]分析马来西亚土壤样品, 发现强力霉素和氟甲喹最高浓度分别达 78 516.1 μg/kg 和 1 331.4 μg/kg。Ji 等^[4]在上海多个饲养场中取样, 发现氯霉素、磺胺和四环素的浓度范围分别为 3.27 ~ 17.85、5.85 ~ 33.37 和 4.54 ~ 24.66 mg/kg。近年来, 与传统蔬菜基地相比, 由于大量的粪肥的施用, 有机蔬菜基地检测到更高水平的抗生素残留, 我国北方有机蔬菜基地土壤中抗生素残留浓度为 0.1 ~ 2 683 mg/kg^[5]。

大环内酯类抗生素能够有效抑制革兰氏阳性菌以及一些革兰氏阴性菌, 被广泛地应用于人类以及畜禽兽细菌感染的治疗和预防, 例如牛、羊、猪和家禽的呼吸道疾病、肠道感染和乳腺炎等^[6-7]。目前临床上主要应用的是红霉素、罗红霉素、阿奇霉素和克拉霉素等, 对应的分子二维结构简图见表 1。随着人畜粪便的排放与施用, 大环内酯类抗生素对环境的负面影响也逐渐显现出来。尹春艳等^[8]分析了山东省某

典型设施 20 个蔬菜大棚土壤中 14 种抗生素的含量与分布特征, 结果表明, 在所有的土样中均检测出抗生素, 其中大环内酯类检测结果含量范围为 0.00 ~ 2.14 μg/kg, 平均含量为 0.30 μg/kg, 虽然检出结果较低但其较高的检出率 (> 70%) 需引起注意, 可能存在较大的低剂量抗性筛选风险。Hu 等^[9]在对大沽河流域沉积物中的抗生素的存在、累积和衰减进行长期监测以及模型研究时确认, 庆大霉素和罗红霉素是优先污染物。抗生素一旦进入土壤环境中就可能持久稳固存在^[10], 大环内酯类抗生素易被水解或吸附在土壤中, 影响土壤生态系统平衡^[11]。本文通过综述大环内酯类抗生素在土壤中的迁移转化及其生态毒理效应, 为土壤生态系统保护与修复提供理论依据。

1 抗生素在土壤中的吸附行为

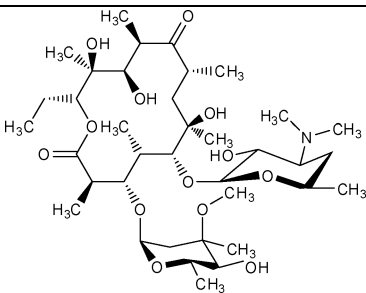
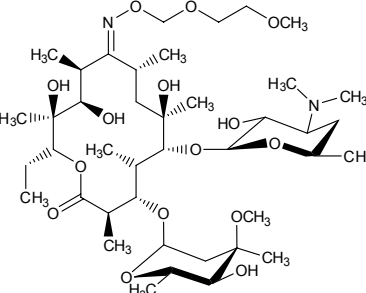
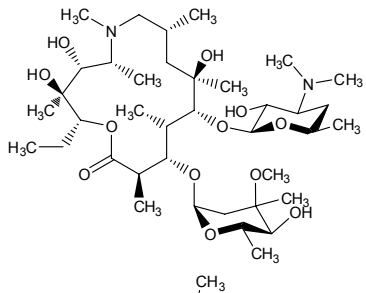
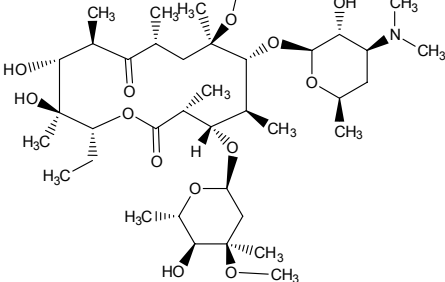
抗生素属于可离子化极性有机化合物, 由于其在水中溶解度大, 既可以离子形态存在又可以分子形态存在, 从而导致它们在土壤/沉积物上的吸附机理比较复杂, 可通过氢键、范德华力等分子间作用力与土壤有机质或无机胶体表面吸附位点作用, 或通过阳离子交换、静电、键桥、配位或络合等多种作用被吸附在土壤中^[12]。土壤类型会影响抗生素在土壤中的吸附, 黏壤质土壤与砂土相比, 有更丰富的黏粒、有机质和氧化铁, 因此比砂质土壤对抗生素有更强的吸附能力^[13]。土壤对抗生素的吸附反应可预测抗生素在土壤中的稳定性^[14-15]。

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2012DQ013)资助。

* 通讯作者(yandongyun666@hotmail.com)

作者简介: 赵英姿(1989—), 女, 山东滕州人, 硕士研究生, 主要从事环境化学研究。E-mail: zhaoyingzi1989@126.com

表 1 常见大环内酯分子式及其二维结构简图
Table 1 Molecular formulas of the common macrolides and their two-dimensional structure diagrams

名称	CAS 编号	分子式	结构式
红霉素	114-07-8	$C_{37}H_{67}NO_{13}$	
罗红霉素	80214-83-1	$C_{41}H_{74}N_2O_{15}$	
阿奇霉素	83905-01-5	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$	
克拉霉素	81103-11-9	$C_{38}H_{69}NO_{13}$	

Prado 等^[16]在研究泰乐菌素在活性污泥上的生物降解和生物吸附时发现,泰乐菌素的朗缪尔最大吸附量为 7.7 mg/g。泰乐菌素在土壤中的吸附顺序是:细有机黏土>细无机黏土>粗有机黏土>粗无机黏土,表明质地与有机物含量决定土壤对泰乐菌素的吸附能力。Wang 等^[17]研究了 Ca^{2+} 和 Na^+ 影响土壤胶体对泰乐菌素的吸附,发现 Ca^{2+} 的影响更大,吸附在土壤胶体上的泰乐菌素被三羟甲基氨基甲烷缓冲液(10 mmol/L)和 NaCl (100 mmol/L)解析,解析率 79%~105%,表明静电作用在土壤胶体成分对泰乐菌素的吸附中起重要作用。王春红^[18]在对泰乐菌素在黑土胶体和矿物表面吸附解吸及热力学特性进行研究时,根据土壤

胶体矿物表面抗生素吸附解吸和热力学特性,分析认为泰乐菌素在黑土胶体表面的吸附主要通过静电力的作用;针铁矿表面可能是氢键和范德华力的作用;而泰乐菌素与蒙脱石之间可能是疏水作用。Feitosa-Felizzola 等^[19]选择克拉霉素和阿奇霉素进行研究,发现它们与三价铁的氧化物和四价锰的氧化物具有强烈的吸附作用,在一定实验条件下有高达 90% 的吸附率。

抗生素在土壤中的迁移主要取决于其本身的光稳定性、键合、吸附特性、淋洗和降解速率等。一般来讲,弱酸、弱碱性和亲脂性抗生素与土壤有较好的亲和力,在土壤中不易发生迁移。Hu 等^[5]对中国北

方有机蔬菜基地的典型兽用抗生素在土壤、蔬菜和地下水中的存在和来源分析发现,抗生素主要通过水转运以及蔬菜的被动吸附,所有样品中抗生素的含量在冬季明显高于夏季,表明高温促进抗生素在土壤中的迁移与转化,水体或沉积物的侵蚀可能会削弱抗生素在环境中的迁移^[20]。

2 抗生素在土壤中的降解行为

抗生素在土壤中降解的速率,是决定药物在环境中的持久性、有效性和危害性的关键因素。抗生素在土壤中的降解与它们的化学结构、所处的温度,以及其他一些因素如湿度、降雨以及土壤的性质等有关,自然条件下的影响因素较多,往往比试验条件下降解快。亚表层土壤抗生素残留量和检出率均高于表层土壤。抗生素在土壤中的降解速率常数与有机质、氧化铁、阳离子交换总量和黏粒含量成反比。土壤有机质、氧化铁、阳离子交换总量、黏粒含量越高,抗生素在土壤中的降解速率越小,在土壤中就越稳定^[21]。土壤湿度也是影响抗生素在土壤中降解的重要因素,通过改变土壤孔隙度、氧化还原电位、抗生素溶解性以及抗生素和土壤的吸附作用等对抗生素降解产生影响^[22]。袁蕾等^[23]在北京和山东两地对阿维菌素在油菜和土壤中残留及降解行为的研究表明,阿维菌素在油菜和土壤中的半衰期分别为 1.7 ~ 1.8 天和 3.5 ~ 3.9 天。泰乐菌素在土壤中降解也很快,半衰期在 4 ~ 8 天,也有报告显示半衰期高达 67 天^[24]。抗生素降解过程包括水解、光降解和生物降解。

2.1 水解

人们研究抗生素水解时主要是考虑酸碱度的影响。大环内酯类易溶于水发生水解,但在中性 pH 条件下水解缓慢,且活性比较低。张卫等^[25]研究结果表明,阿维菌素在中性条件下比较稳定,而在酸性和碱性条件下水解很快;水解速率随温度升高而加快。Kim 等^[26]在研究红霉素-A 水解动力学时发现,pH 是一个决定性因素,适宜的 pH 范围是 3.0 ~ 10.0。Feitosa-Felizzola 等^[19]在研究克拉霉素和罗红霉素在三价铁和四价锰的氧化物或氢氧化物存在时的吸附和转化时发现,主要转化途径是红霉支糖和内酯环的水解。

2.2 光降解

目前人们对抗生素的光降解机理研究仍然较少。光化学转化过程可分为直接光解和间接光解。直接光解见于那些具有吸收光子基团的药物分子。阿维菌素的光化学降解过程属于直接光解反应的过程^[27]。经过光照辐射,泰乐菌素毒性从最初的 $EC_{50} < 1\%$ 下降

到 EC_{50} 36%,毒性明显降低^[28]。间接光解机理是指当环境中存在的某些物质吸收光能呈激发状态后再诱发一系列药物参与的反应。克拉霉素可以在光-Fenton 反应中被降解^[29]。Tong 等^[30]在研究时发现,阿奇霉素的光降解主要是间接光解。

影响土壤中抗生素光解的因素较多:持水率、酸碱度、光催化剂及抗生素自身的化学结构。土壤持水有利于光解,当表层的土壤受到光照时,就会形成大量的自由基、过氧化物和单重态氧,这些物质能加速药物的降解。土壤的 pH 会影响大环内酯类抗生素光降解。光催化剂也会影响大环内酯类抗生素的光解,Huo 等^[31]用聚邻苯二胺/二氧化钛/粉煤灰复合材料作光催化剂对污水中罗红霉素进行光降解时发现,若光催化材料的制备条件控制在 pH 3 与聚合时间 40 min,罗红霉素的降解率接近 60%。但抗生素本身的化学结构仍是其能否光解的决定因素,Vione 等^[32]研究发现大环内酯类抗生素的光催化降解主要是引起糖苷配基的结构变化。

2.3 生物降解

生物降解是抗生素在环境中降解的最重要的途径。Yahiat 等^[28]在研究用光催化和生物降解的组合工艺对泰乐菌素进行去除处理时发现泰乐菌素发生明显生物降解,COD 减少 56%。经堆肥处理后,泰乐菌素浓度从 20 mg/kg 下降到 1.0 mg/kg 以下^[33]。生物降解主要有微生物降解和植物降解两种方式。

2.3.1 微生物降解 影响微生物降解的因素主要有 pH、水分、温度、氧气、环境介质以及环境中其他抗生素的存在。对大多数细菌而言,pH 为 6.5 ~ 8.5,温度为 25°C ~ 45°C 时有较高生物活性。Ali 等^[34]在研究阿维菌素降解菌-细菌 GB-01 的分离和表征时发现,细菌 GB-01 能够把阿维菌素作为唯一碳源用于生长,在矿物盐基质中阿维菌素初始浓度是 50 mg/L 和 100 mg/L,分别培养 30 h 和 36 h,降解率都能够达到 90% 以上。虽然红霉素和罗红霉素的生物降解过程较慢,但硝化条件能够缩短降解时间,加快降解速度^[35]。在红霉素的微生物降解中,菌胶团起着主导作用^[36]。Schlusener 等^[37]对大环内酯类抗生素在土壤中的有氧生物降解进行了研究,实验结果表明在实验期间的 120 天内,温度控制在 20 时,红霉素在土壤中降解半衰期是 20 天,而罗红霉素在整个实验过程中几乎不降解。Suarez 等^[38]对药物和个人护理品在硝化和反硝化条件下的去除研究结果表明,氟西汀、天然雌激素和麝香香水在硝化(>75%)和反硝化条件下(>65%)都有很大程度的转化,而萘普生、炔雌醇、罗红霉素和红霉素只在硝化条件下有明显降解

(>80%)。红霉素的生物降解需要外源性碳和营养以供同化作用,但是过量的铵态氮(>40 mg/L)会抑制红霉素的降解^[36]。Schlüsener等^[39]在研究粪便中红霉素和罗红霉素的去除时发现,在液态粪便中红霉素和罗红霉素的平均降解周期是 180 天,半衰期红霉素是 40 天、罗红霉素是 130 天。

2.3.2 植物降解 植物修复受污染的水土环境主要有 3 种机制:植物直接吸收有机污染物后转移或分解;植物释放分泌物和特定酶降解土壤环境中有机污染物;植物促进根际微生物对土壤环境中有机污染物吸收或利用转化。有关植物降解大环内酯类抗生素的数据还很少,阿丹^[40]通过人工湿地对 14 种常用抗生素的去除效果及影响因素进行研究时发现,植物的存在有利于大环内酯类的去除,人工湿地对生活污水中磺胺类、喹诺酮类、四环素类和大环内酯类的处理均能取得理想的去除效果,同时人工湿地对污水厂尾水中喹诺酮类、四环素类和大环内酯类均有较好的去除效果。

3 抗生素毒理效应

大环内酯及其代谢产物对土壤的重要过程(硝化作用、植物对营养物质的摄入等)产生一定的影响。Liu 等^[41]研究表明泰乐菌素对各种土壤活动均有一定的影响,对土壤呼吸有短时间(4 天)的抑制作用,但与磺胺甲噁啉、磺胺甲恶唑和甲氧苄氨嘧啶相比其影响较小。当土壤中泰乐菌素含量达 37 μg/g 时,氮的矿化作用减少,氧气的摄入和二氧化碳的释放也会降低^[42]。

对土壤植物的影响:大环内酯对植物生长发育的影响取决于其结构、植物种类和土壤性质等。Boxall 等^[43]研究发现,土培条件下 1 mg/kg 浓度的土霉素、保泰松和恩诺沙星能显著抑制胡萝卜和莴苣的生长,而相同浓度的泰乐菌素对这两种蔬菜生长没有明显影响。Nie 等^[44]在研究红霉素、环丙沙星和磺胺甲噁啉对月牙藻的抗氧化系统的毒性影响时发现,红霉素能够减少 AsA(ascorbic acid, 抗坏血酸)和 GSH (reduced glutathione, 还原型谷胱甘肽)的生物合成以及影响抗氧化酶的活性,红霉素的毒性比环丙沙星和磺胺甲噁啉高。

对土壤动物的影响:关于大环内酯对土壤动物的效应研究较少,目前的研究表明泰乐菌素对土壤动物毒性较低。Kolar 等^[45]的研究表明,从最近服用阿维菌素的绵羊排出的粪便中所含的阿维菌素对土壤无脊椎动物有潜在威胁。

对土壤微生物的影响:大环内酯多为抗微生物药

物,能直接杀死土壤环境中某些微生物或抑制其生长,影响环境中微生物群落组成,进而降低土壤微生物对其他污染物的固定或降解能力。长期低浓度抗生素的存在对微生物群落有一定的影响,并且该影响可通过食物链对高级生物发生作用,从而破坏了生态系统的平衡^[46]。在污灌土壤中的细菌对抗生素的耐药性和耐药基因水平比自然水体浇灌的土壤中要低,这是因为污灌水体中的耐药菌可能无法与土壤中土著菌群竞争生存^[47]。谢显传等^[48]研究了阿维菌素对蔬菜地的土壤微生物和土壤酶的生态毒理效应,实验结果表明,阿维菌素在低浓度时(1~10 mg/kg)对土壤脲酶活性和脱氢酶活性有轻微的激活作用,而对土壤微生物呼吸强度没有明显的影响;在高浓度(50~100 mg/kg)时对土壤微生物呼吸强度、脲酶活性以及脱氢酶活性均有明显的抑制作用;不同浓度的阿维菌素均会造成土壤微生物生物量减少以及过氧化氢酶活性被强烈激活。Fan 和 He^[36]在研究红霉素和脱水红霉素存在时经 SBR 处理后抗性基因在微生物中的扩散时发现,菌胶团在红霉素的降解中占据主导地位,表明红霉素会引发生物膜的抗性反应,环境中低浓度的红霉素和脱水红霉素会促进抗性基因在微生物中的传播。刘锋等^[49]在研究抗生素药物对土壤微生物呼吸作用影响时发现,泰乐菌素对土壤微生物呼吸作用的最大抑制率是 7.13%,对土壤微生物呼吸作用有一定影响。

4 结语

低浓度的抗生素易吸附于有机质含量高、静电作用强的黏壤质土壤;大环内酯类抗生素降解过程主要受水分和 pH 的影响,以生物降解为主,也较易发生水解,在中性条件下水解较慢。

大多数对抗生素的研究局限于水生生态系统,对相对复杂的土壤环境中抗生素的行为归趋、生态毒性研究比较缺乏,而针对大环内酯类抗生素的研究就更显不足。因此,分析大环内酯类抗生素在土壤环境中的分布、迁移、转化以及生态毒理研究十分必要,借助分子结构参数与模型工具对其土壤环境行为规律进行分析和预测,有助于土壤质量与农产品安全的提升。

参考文献:

- [1] 郭凡礼. 滥用抗生素对民众健康带来极大威胁[OL]. 凤凰网, 2010, <http://finance.ifeng.com/stock/hybg/20101215/3061023.shtml>
- [2] Knapp CW, Dolfing J, Ehlert PAI, Graham DW. Evidence of increasing antibiotic resistance gene abundances in archived soils since 1940[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 580-587

- [3] Ho YB, Zakaria MP, Latif PA, Saari N. Simultaneous determination of veterinary antibiotics and hormone in broiler manure, soil and manure compost by liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1262: 160–168
- [4] Ji XL, Shen QH, Liu F, Ma J, Xu G, Wang YL, Wu MH. Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235/236: 178–185
- [5] Hu XG, Zhou QX, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2 992–2 998
- [6] McGlinchey TA, Rafter PA, Regan F, McMahon GP. A review of analytical methods for the determination of aminoglycoside and macrolide residues in food matrices[J]. *Analitca Chimica Acta*, 2008, 624: 1–15
- [7] Omura S, Shiomi K. Discovery, chemistry, and chemical biology of microbial products[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79(4): 581–591
- [8] 尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚. 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2 810–2 816
- [9] Hu XG, He KX, Zhou QX. Occurrence, accumulation, attenuation and priority of typical antibiotics in sediments based on long-term field and modeling studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 225/226: 91–98
- [10] Wang QQ, Yates SR. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(5): 1 683–1 688
- [11] Huang CH, Renew JE, Smeby KL, Pinkston K, Sedlak DL. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Water Resources Update*, 2001, 120(1): 30–40
- [12] 齐会勉, 吕亮, 乔显亮. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. *土壤*, 2009, 41(5): 703–708
- [13] Boxall ABA, Blackwell P, Cavallo R, Kay P, Tolls J. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(1/2): 19–28
- [14] Zhang MK, Wang LP, Zheng SA. Adsorption and transport characteristics of two exterior-source antibiotics in some agricultural soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(2): 761–766
- [15] Hu DF, Coats JR. Aerobic degradation and photolysis of tylosin in water and soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(5): 884–889
- [16] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(11): 1 302–1 306
- [17] Wang CH, Xue AF, Liang W, Cai P, Huang QY. Adsorption and desorption of tylosin on the colloidal fractions of black soil[J]. *Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone*, 2010, 4: 285–287
- [18] 王春红. 泰乐菌素在黑土胶体和矿物表面吸附解吸及热力学特性研究(硕士学位论文)[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010
- [19] Feitosa-Felizzola J, Hannab K, Chiron S. Adsorption and transformation of selected human-used macrolide antibacterial agents with iron (III) and manganese (IV) oxides[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1 317–1 322
- [20] Kim SC, Davis JG, Truman CC, Ascough IJ, Carlson K. Simulated rainfall study for transport of veterinary antibiotics-mass balance analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/3): 836–843
- [21] Cruz MSD, Alda MJL, Barceló D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(6): 340–350
- [22] Ingerslev F, Toräng L, Loke ML, Sørensen BH, Nyholm N. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 865–872
- [23] 袁蕾, 王会利, 李建中. 阿维菌素在油菜和土壤中残留及降解行为研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 490–494
- [24] Sørensen HB, Jacobsen AM, Jensen J, Sengeløv G, Vaclavik E, Ingerslev F. Dissipation and effects of chlortetracycline and tylosin in two agricultural soils: A field-scale study in southern Denmark[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4): 802–810
- [25] 张卫, 虞云龙, 谭成侠, 李少南, 吴加伦, 樊德方. 阿维菌素水解动力学的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(1): 174–176
- [26] Kim YH, Heinze TM, Beger R, Pothuluri JV, Cerniglia CE. A kinetic study on the degradation of erythromycin A in aqueous solution[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 271: 63–76
- [27] 张卫. 农药阿维菌素在环境中的降解和代谢研究(博士学位论文)[D]. 杭州: 浙江大学, 2004
- [28] Yahiat S, Fourcade F, Brosillon S, Amrane A. Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment-Case of tetracycline and tylosin[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(7): 997–1 003
- [29] Gil JLR, Catala M, Alonzo SG, Maroto RR, Valcarcel Y, Segura Y, Molina R, Melero JA, Martinez F. Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay[J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 381–388
- [30] Tong L, Eichhorn P, Pérez S, Wanga Y, Barceló D. Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(3): 340–348
- [31] Huo PW, Yan YS, Li ST, Li HM, Huang WH. Preparation of poly-o-phenylenediamine/TiO₂/fly-ash cenospheres and its photo-degradation property on antibiotics[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(11): 3 380–3 385

- [32] Vione D, Felizzola JF, Minero C, Chiron S. Phototransformation of selected human-used macrolides in surface water: Kinetics, model predictions and degradation pathways[J]. *Water Research*, 2009, 43(7): 1 959–1 967
- [33] Kim KR, Owens G, Ok YS, Park WK, Lee DB, Kwon SI. Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting[J]. *Waste Management*, 2012, 32(1): 110–116
- [34] Ali SW, Li R, Zhou WY, Sun JQ, Guo P, Ma JP, Li SP. Isolation and characterization of an abamectin-degrading *Burkholderia cepacia*-like GB-01 strain[J]. *Biodegradation*, 2010, 21(3): 441–452
- [35] Fontaina EF, Omil F, Lema JM, Carballa M. Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5 434–5 444
- [36] Fan C, He JZ. Proliferation of antibiotic resistance genes in microbial consortia of sequencing batch reactors (SBRs) upon exposure to trace erythromycin or erythromycin-H₂O[J]. *Water Research*, 2011, 45(10): 3 098–3 106
- [37] Schlüsener MP, Bester K. Persistence of antibiotics such as macrolides tiamulin and salinomycin in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(3): 565–571
- [38] Suarez S, Lema JM, Omil F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions[J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 3 214–3 224
- [39] Schlüsener MP, Arb MAV, Bester K. Elimination of macrolides, tiamulin, and salinomycin during manure storage[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 51(1): 21–28
- [40] 阿丹. 人工湿地对 14 种常用抗生素的去除效果及影响因素研究(硕士学位论文) [D]. 长沙: 暨南大学, 2012
- [41] Liu F, Ying G, Tao R. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 1 636–1 642
- [42] Bagger AJ, Jensen J, Krogh PH. Effects of the antibiotics oxytetra-cycline and tylosin on soil fauna[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 751–757
- [43] Boxall ABA, Johnson P, Smith EJ, Sinclair CJ, Stutt E, Levy LS. Uptake of veterinary medicines from soils into plants[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2006, 54(6): 2 288–2 297
- [44] Nie XP, Liu BY, Yu HJ, Liu WQ, Yang YF. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole exposure to the antioxidant system in *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 23–32
- [45] Kolar L, Eržen NK, Hogerwerf L, Gestel CAM. Toxicity of abamectin and doramectin to soil invertebrates[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(1): 182–189
- [46] Richardson BJ, Lam PKS, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50: 913–920
- [47] Negreanu Y, Pasternak Z, Jurkevitch E, Cytryn E. Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 4 800–4 808
- [48] 谢显传, 张少华, 王冬, 皇甫伟国, 杨挺, 赵健. 阿维菌素对蔬菜地土壤微生物及土壤酶的生态毒理效应[J]. *土壤学报*, 2007, 44(4): 740–743
- [49] 刘锋, 应光国, 周启星, 陶然, 苏浩昌, 李旭. 抗生素类药物对土壤微生物呼吸的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1 280–1 285

Analysis of Migration, Transformation and Toxic Effects of Macrolides Antibiotics in Soils

ZHAO Ying-zi¹, XU Zhen², YAN Dong-yun^{1*}, XU Shao-hui¹

(1 *College of Chemical Engineering and Environmental Sciences, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China;*
2 *Qingdao Institute of Soil and Fertilizer, Qingdao, Shandong 266071, China*)

Abstract: Antibiotics have been the emerging contaminants in soil environment. To evaluate the impacts of macrolides antibiotics on soil ecological environment exactly, this paper reviewed the adsorption, migration, degradation and toxicological effects of macrolides in soil and their influences on soil ecosystem. The paper put importance on the degradation processes including hydrolysis, photolysis and biodegradation, in which the biodegradation processes of macrolides by plants and microorganisms were mainly stated, aiding to provide theoretical basis for prevention and remediation of soil pollution.

Key words: Macrolides antibiotics, Soil, Degradation, Toxicity