

抗生素在土壤中的吸附行为研究进展^①

提清清^{1,2,3}, 高增文¹, 季慧慧¹, 杨光¹, 何键¹, 颜冬云^{1*}

(1 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 抗生素是人类与动植物疾病防治中被广泛使用的抑菌或杀菌药物, 由于其不能完全被机体吸收转化, 大部分以原形或代谢物的形式经不同途径进入土壤环境, 导致土壤微环境破坏, 最终影响人类健康。本文通过文献查阅, 综合近几年的研究现状, 分析土壤矿物质、有机质、土壤溶液及土壤生物对抗生素吸附作用的机理, 探究土壤矿物质、有机质、土壤溶液及土壤生物对抗生素吸附性能的影响, 并对抗生素在土壤中的吸附行为进行了展望, 以期土壤中抗生素污染防治提供理论依据。

关键词: 抗生素; 土壤组分; 吸附机理

中图分类号: X53 **文献标识码:** A

近年来, 抗生素广泛应用于农业^[1]、畜牧^[2]、人类医疗^[3]等各方面, 其在环境中的暴露而引起的环境问题也日渐突出。进入环境中的抗生素通过多种途径汇集于土壤, 或进入水体最终沉降到底泥中^[4]。土壤中抗生素的空间分布复杂, 地表水、地下水、植被及土壤组分吸附、降解转化均可能是其最终归趋^[5]。而吸附作用既影响着抗生素向地表水和地下水传递, 在土壤生物反应中也扮演重要角色, 是影响土壤中抗生素迁移和归趋的主要因素。另一方面, 抗生素在土壤矿物质、有机质等组分上的吸附强度也影响着抗生素的生物有效性。因此对抗生素在土壤及其联合机制中的吸附机理进行全面系统的了解, 是掌握其暴露及残留程度, 进行风险评估的重要前提^[6]。

土壤由固、液、气(暂不考虑)三相物质组成: 土壤固相包括土壤矿物质(原生矿物和次生矿物)和土壤有机质; 土壤液相又称土壤溶液, 是土壤水分及其溶解物质的合称。此外, 土壤系统广义上也包括土壤植物、土壤动物等土壤生物。土壤组成及其相关性质均会影响抗生素的吸附作用; 鲍艳宇等^[7]在研究四环素类抗生素在褐土上的吸附机理时即发现, 土壤组分(如有机质、黏粒等)与不同种类抗生素的不同结合作用, 导致土壤中抗生素的解吸滞后性不同, 因而对土壤环境造成不同程度的危害。

1 土壤矿物质

1.1 土壤矿物质对抗生素吸附的机理分析

不同于以往憎水性有机污染物, 抗生素为离子型有机污染物, 具有水分子相似的极性, 不会受到强吸附在亲水性无机矿物表面的水分子的阻碍, 故土壤中无机矿物质对抗生素吸附作用具有重大贡献^[8]。矿物是土壤的基本物质单元; 在岩石风化和成土过程中, 母岩碎屑的化学组成或结晶构造发生改变形成次生矿物。不同类型的土壤矿物对抗生素的吸附机理影响不同^[9]。

次生矿物中的(铝)硅酸盐类矿物主要包括蒙脱石、高岭石和伊利石等, 其基本结构单位为硅氧四面体形成的硅氧四面体片和铝氧八面体 (AlO_6)⁹⁻ 形成的铝氧八面体片(或者其中的铝被镁替代形成镁氧片); 两种晶片的配合比例不同构成不同的单位晶层, 主要有 1:1 型(一层硅氧层, 一层铝氧层)和 2:1 型(两层硅氧片, 一层铝氧片), 从而影响其对抗生素的吸附作用。陈炳发等^[8]认为 2:1 型(铝)硅酸盐矿物重叠的晶层间由分子力较弱的氧层与氧层相接, 因而晶层联结不紧密, 结构较松散, 在溶液中会被水分子或其他分子和离子支撑开, 导致层间膨胀, 暴露出更多吸附位点。Wu 等^[10]利用 X 射线衍射(XRD)分析和傅

基金项目: 国家自然科学基金项目(31400371、51279075)资助。

* 通讯作者(yandongyun666@hotmail.com)

作者简介: 提清清(1992—), 女, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要从事持久性有机污染物在土壤中的好氧微生物降解机制研究。

E-mail: qqt@issas.ac.cn

里叶变换红外光谱(FTIR)分析手段,比较在 pH 为 4 时喹诺酮类抗生素萘啶酸在蒙脱石和高岭石上的不同吸附行为。实验发现,蒙脱石原结构间距为 15.4 Å,经过 3 次吸附周期后变为 16.0 Å,5 次吸附周期后达到 16.3 Å;高岭石原结构间距为 7.4 Å,吸附萘啶酸后其结构间距并未发生改变。可知蒙脱石的单位晶层为 2:1 型,高岭石属 1:1 型晶层;由实验结果推测萘啶酸在蒙脱石上的吸附是插入到其晶层间层,导致间层扩展,间距变大;而在高岭石上的吸附则为表面络合吸附。吸附萘啶酸后的蒙脱石的红外谱图中,1475 cm⁻¹和 1521 cm⁻¹处的震动带分别移至 1488 cm⁻¹和 1528 cm⁻¹处,作者推测萘啶酸通过吡啶环上 C-N1 基团和蒙脱石表面生成配位键而被吸附,或者吡啶环上 C-N1 基团与蒙脱石夹层空间中可交换性阳离子的配位水分子间存在氢键作用。这种配位键和氢键的形成,也导致蒙脱石较高岭石对萘啶酸的吸附量加大(蒙脱石 0.07~0.08 mmol/g,高岭石 0.003~0.004 mmol/g)。陈森等^[11]在研究典型氟喹诺酮类抗生素诺氟沙星在热带土壤中的吸附解吸特征时,也发现诺氟沙星分子中的羧基与黏粒矿物表面氧原子结合形成氢键可能是其在土壤中吸附的主要机制之一。Jiang 等^[12]在研究环丙沙星在钠板石上的吸附行为时证实环丙沙星插入到钠板石晶层间层中,导致间层中金属阳离子脱水并发生离子交换。尽管阳离子交换和阳离子键桥是环丙沙星在纯黏土中的吸附机制,但对于左氧氟沙星(LVX)而言,Liu 等人^[13]通过比较不同 pH、盐浓度对其在铁柱撑蒙脱石上吸附的影响以及通过 D-R 模型计算的平均吸附自由能,发现以上机制对 LVX 在铁柱撑蒙脱石上吸附并不发挥关键作用,表面络合(surface complexation)才是其吸附的主要机制。

氧化物类矿物主要有针铁矿、赤铁矿、氧化铝等。研究表明,抗生素在氧化物类矿物上的吸附机制主要为络合作用。Gu 等^[14]指出环丙沙星分子中去质子化的羧酸根会与针铁矿表面络合形成内层双齿螯合物,分子中喹啉环上羧基与矿物表面氢键的形成对吸附作用也起到一定贡献,最终使得环丙沙星与针铁矿表面形成三齿配位化合物。四环素在针铁矿上的主要吸附机制也为表面络合:酸性条件下,四环素上三酰胺基团与针铁矿表面络合形成单齿螯合物,而在碱性条件下则通过三酰胺和酚二酮形成更加稳定的双齿螯合物^[15]。Martin 等人^[16]通过衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析研究环丙沙星在赤铁矿上的吸附,同样发现环丙沙星在赤铁矿表面会形成内层双齿螯合物;同时,Martin 等人利用 LC/MS 在水相中检测到

环丙沙星的 3 种子产物以及 NH₃⁺基团的存在,故推测除吸附反应外,环丙沙星在赤铁矿表面还会通过 N-脱烷基化反应导致对二氯己环(哌嗪)发生开环氧化反应;其中,吸附反应在短时间内进行,氧化反应在较长时间后发生(至少 65 h 后)。石英(SiO₂)是土壤矿物的重要成分;2014 年 Srinivasan 等^[6]通过 FT-IR 和 XRD 分析手段在几种对泰乐菌素有较强吸附能力的土壤中均检测到石英,且为主要矿物成分,但石英在泰乐菌素吸附中发挥的作用仍未被完全弄清。

模型模拟可以更有效地了解抗生素在土壤/沉积物中的吸附机理。Pan 等^[17]利用准一级动力学模型(PFOM)、准二级动力学模型(PSOM)和二房室一级吸附模型(2-PFOM)探究了氧氟沙星在不同有机碳含量和土壤组分的土壤样品中的吸附动力学,吸附数据显示氧氟沙星的吸附符合二房室一级动力学模型(在氧化铁上的吸附除外,其吸附速率太快);快速吸附归因于土壤颗粒暴露的表面上的官能团(如羟基、羧基等)与抗生素作用,慢速吸附部分则是抗生素在土壤内吸附点(如无机矿物内孔、有机金属-矿物螯合物)上吸附的结果。

1.2 土壤矿物质对抗生素吸附性能的影响

土壤固相中 90% 以上为矿物,在矿物风化形成土壤的过程中,抗风化能力强残留的粒度较粗大,反之残留粒度细小。土壤质地根据粒度不同分为沙土类、壤土类、黏土类。沙粒以原生矿物为主,Zhang 等人^[18]发现,随土壤中含沙量增加,生菜对磺胺甲恶唑的吸收量由 54 ng/g 增加到 107 ng/g,可推测土壤中沙质矿物的增加不利于抗生素在土壤中的吸附。粉粒、黏粒则逐渐以次生矿物为主,特别是黏土矿物,它是土壤的重要成分,且对土壤有机质及水分具有高保持性,可能会导致其与医药品如四环素、磺胺类、环丙沙星等作用密切,致使医药品在土壤中的滞留和累积。汪翠萍等人^[19]利用批量平衡法比较采自美国的两种典型农业土壤对林可酰胺类抗生素洁霉素的吸附特征:甲地土壤中黏粒含量约为 31%,而乙地几乎不含有矿物质;实验中对比发现含黏粒成分高的甲地,由于黏土矿物的同晶置换作用及其带有负电荷的特性,在土壤吸附洁霉素(呈阳离子状态)的过程中起着关键作用。陈森等^[20]研究了环丙沙星在 3 种典型热带土壤(采自海南省)中的吸附特征,发现水稻土对环丙沙星的吸附能力最强,其次为砖红壤、燥红土;在探究其原因时也发现该结果与 3 种土壤中黏粒含量成正比。Jalil 等^[21]比较了几种不同土壤矿物作为吸附剂去除水体中的环丙沙星时,发现蒙脱石(采自阿

根廷内格罗河省的佩莱格里尼湖)对环丙沙星吸附性最强(330 mg/g),其次为含碳矿物(135 mg/g)、钠板石(112 mg/g)、高岭石(7.4 mg/g)。Srinivasan 等^[6]也发现相较于其他牧场土壤,泰乐菌素在 Matawhero 土壤中的高吸附量与其中蒙脱石含量较高(44%)有关。鲍艳宇等^[7]以 OECD Guideline 106(经济合作组织化学品测试准则)为基础,采用批量平衡方法研究 3 种四环素类抗生素(金霉素、土霉素和四环素)在 2 种褐土(采自天津经济技术开发区森林公园 0 ~ 20 cm 土层样品)上的吸附作用,结果发现此类土壤在褐土中的吸附均以物理吸附为主;且可能由于土壤成分(褐土 1:黏粒 47.10%,粉粒 39.50%,砂粒 13.40%;褐土 2:黏粒 45.30%,粉粒 37.10%,砂粒 17.60%)较为接近,同一类抗生素在 2 种褐土中的吸附容量和吸附强度并无显著差异。氧化物类矿物由于其自身氧化性,对抗生素吸附影响更加显著;Chen 等^[22]发现土壤或沉积物中氧化锰含量的增加,会促进介质环境中林可酰胺类抗生素的吸附作用,加速其降解转化。

土壤中矿物成分和元素组成不同,导致土壤理化性质表现出一系列差异性,使其对抗生素的吸附性能影响不同,在纵向上则表现为吸附量随土层深度不同而不同。伊丽丽等人^[23]采用静态吸附实验研究 3 类抗生素(四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类抗生素)在北京市自然发育土壤不同深度(0 ~ 20、20 ~ 40、40 ~ 60、60 ~ 80、80 ~ 100 cm)的吸附行为,结果表明同种抗生素在不同深度土层的吸附系数(K_d 值)存在较大差异,其中四环素类相差 2.5 倍、氟喹诺酮类相差 2.8 ~ 3.6 倍、磺胺类相差 1.1 倍。Sollic 等人^[4]也发现不同种类抗生素在土壤不同深度浓度不同,多数停留在土壤表层(0 ~ 10 cm),部分渗透进入土壤深层(10 ~ 40 cm)。

2 土壤有机质

2.1 土壤有机质对抗生素吸附的机理分析

腐殖物质是土壤腐殖质的主体,约占土壤腐殖质总量的 70% ~ 80%;其中胡敏酸(HA)和富里酸(FA)是土壤腐殖物质的最重要组分,胡敏素(HM)被黏粒固定,是一般条件下不能被碱液提取的 HA 或 FA。腐殖物质所含功能团如羧基、醇羟基、酚羟基、羰基等使腐殖物质具有离子交换性、配合性、氧化还原性以及生理活性等,从而与土壤中抗生素发生相互作用。Guo 等^[24]研究发现胡敏酸对泰乐菌素和磺胺甲噁唑的主要吸附机制是阳离子交换反应和 π - π 电子供体-受体作用(π - π EDA Interaction):腐殖质中含芳香环、芳香胺等物质,可作为 π 电子的受体基团;FTIR

和 ^{13}C 固态核磁共振(^{13}C -NMR)分析显示泰乐菌素和磺胺甲噁唑结构上的氨基是与 HA 作用的活跃吸附点,而 HA 分子上的羧基和邻位烷基通过离子交换和氢键结合与泰乐菌素及磺胺甲噁唑作用^[25]。除此之外,Vaz 等^[26]认为疏水作用及(弱)质子传递对胡敏酸吸附抗生素也发挥一定作用;且实验发现质子传递及氢键结合导致的吸附自由能低,大约为 20 kJ/mol,故为物理吸附,结合强度低,易在土壤中下渗进入地下水,造成地下水的抗生素污染。Pan 等^[27]在研究胡敏酸对磺胺甲噁唑在碳纳米管上的吸附行为影响时发现,胡敏酸与磺胺甲噁唑由于静电相斥(均带负电)而不发生相互作用,但胡敏酸会有效分散碳纳米管,增加其暴露面积,从而增加对磺胺甲噁唑的吸附量(分散状态的碳纳米管质量分数虽仅占 1%,但其对吸附量的贡献率占 20%)。但需要注意的是磺胺类抗生素是两性化合物,溶液 pH 不同时,存在阴离子、阳离子和中性分子 3 种形态^[28],因此当土壤中磺胺类抗生素以其他两种形式存在时,很难确定 HA 是否会对其吸附产生影响;而最新研究中,Xu 等^[26]就利用表面等离子体共振(SPR)结合等温滴定量热法(ITC)探究磺胺甲噁唑(SMZ)与 HA 间的相互关系,结果表明 SMZ 和 HA 间会生成氢键,并存在静电作用(引力)和疏水性相互作用,均促进了二者的结合。Chen 等^[29]发现四环素会与溶解性有机物(胡敏酸)发生络合反应,致使游离性四环素分子(或离子)量减少,可能影响四环素在土壤颗粒中的吸附。但是也有不同的研究成果,Cheng 等人^[30]发现由于 HA 与四环素相互竞争沙土表面的吸附点位,同时 HA 结构中的疏水性部分及非极性部分与沙土表面有更强的结合性,故胡敏酸的存在使得土壤对抗生素产生排斥作用。

吴敏等人^[31]运用 Freundlich 模型拟合诺氟沙星(NOR)在滇池泥炭土、周围表层土壤两种土样及其分离出的 HA、HM 组分中的吸附特征,结果诺氟沙星在土壤及其分离组分中表现出显著的非线性特征(非线性指数 N 均在 0.60 以下),普遍较低的 N 值可能表明 NOR 在土壤和有机质组分中吸附位点的分布具有较强的异质性;作者推测这可能是由于有机质组分中官能团、憎水区域与抗生素分子结构中的官能团发生更加复杂的作用,故表现出位点间的差异性更大,异质性更强。鉴于此,有学者提出利用一些机理性模型如电荷分布多位点络合模型(CD-MUSIC)和其他类似的表面络合模型等研究抗生素的吸附原理效果更佳^[32]。

2.2 土壤有机质对抗生素吸附性能的影响

由于有机质与抗生素之间存在结合/排斥的不确

定性关系,使得有机质的存在对土壤吸附抗生素量产生增加/减少的不确定性影响。Pan 等^[18]通过实验证实土壤固相吸附氧氟沙星达到平衡时的浓度与固相中有机碳含量呈正相关($r = 0.908$, $P < 0.01$)。郭欣妍等^[29]利用震荡平衡法和柱淋溶法研究 5 种磺胺类抗生素(磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑)在 5 种不同供试土壤中吸附特征,实验中发现不同土壤吸附性大致排列顺序为:东北黑土~无锡水稻土>江西红壤>南京黄棕壤~陕西潮土,且吸附性与土壤中有机质含量表现出良好的正相关性。

另有学者发现,当土壤中有机质含量增加时氧氟沙星在土壤中的吸附量减少,作者推测土壤中过多的有机质阻塞了矿物微孔,促进了土壤颗粒聚集,从而抑制了土壤矿物对抗生素的吸附作用^[33]。Zhang 等^[34]研究发现黑土、潮土和红土壤在去除有机质后对诺氟沙星的吸附量均远比原土多。HA 的存在也抑制了四环素在沙土中的吸附,实验中发现随着 HA 含量增加(0、5、10 到 20 mg/L),四环素的迁移性增强,质量回收百分数由 77%、83%、85% 最终增加到 91%。Srinivasan 等^[6]在调查新西兰 6 种牧场土壤中泰乐菌素吸附特性时也发现,尽管 Horotiu 地土壤中有机碳含量比 Matawhero 地高 4 倍(8.2% 和 2.1%),但 Matawhero 土壤对泰乐菌素的吸附能力却是 Horotiu 地的 200 倍,故作者认为泰乐菌素在土壤中的吸附与土壤有机碳含量无关。张倩等^[35]在调查广州市郊不同农业生产环境(包括果园 A、菜地 B、水稻 C 和养殖塘 D)的代表土壤中泰乐菌素吸附性时,发现 4 地泰乐菌素吸附能力(A>D>B>C)与有机质含量(D 6.400%>B 1.500%>C 1.500%>A 0.078%)并无明显相关性。Liu 等^[36]发现溶解性有机物(DOM)对抗生素吸附的抑制程度因吸附剂不同而不同(对氧化石墨烯吸附剂的抑制效应小于碳纳米管和石墨);另一方面,不同溶解性有机质对抗生素的抑制程度也不同(十二烷基苯磺酸钠(SDBS)>胡敏酸(HA)>血清白蛋白(BSA)>海藻酸钠)。因此,有机质对土壤吸附抗生素的影响,需根据不同抗生素种类及土壤性质进行深入探讨。

3 土壤溶液

3.1 土壤溶液离子对抗生素吸附的机理分析

在实际土壤环境中污染物形式比较复杂,多种污染物共存的复合污染现象更为普遍和常见;而当多种化学物质共存时,污染物在土壤中的化学行为如吸

附、解吸将不同于其单独存在时的行为^[37]。土壤中金属阳离子的存在(加之重金属污染,导致土壤中重金属离子含量增加),会在土壤黏土矿物表面/土壤有机物的配位基团和抗生素配位基团之间起到架桥作用,形成多元络合物,从而加强抗生素在土壤中的吸附行为。Graouer-Bacart 等人^[38]利用批量保留实验(batch retention experiments)和 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)光谱学技术,分析 Zn(II)和恩氟沙星(ENR)在石灰性土壤表面的共吸附作用,结果显示在土壤 pH 条件下,Zn 大多(≈80%)以其羟基化合物 $Zn(OH)_2$ 形式存在(对抗生素吸附不起作用),少量(≈25%)与 ENR 在石灰性土壤表面络合形成 Zn-ENR 络合物,或在黏性矿物/有机物配位基团和氟代喹诺酮配位基团之间键桥形成 ENR-Zn-土壤三元络合物(ternary complex),加强了吸附作用:在 Zn^{2+} 存在时,分配系数由 0.66 L/g 略增加到 1.04 L/g,恩氟沙星的吸附量随之由 Zn^{2+} 不存在时的最大吸附量 68% 到 Zn^{2+} 存在时的 78%,吸附平衡所需时间也由 ENR 单独存在时的 16 h 降低到 Zn^{2+} 存在时的 3 h。 $Zn(II)$ 对恩氟沙星吸附的影响作用弱于 $Cu(II)$, $Cu(II)$ 和土壤颗粒物间有更强的吸附力,且会与 ENR 形成更加稳定的络合物^[39]。 Cu^{2+} 也可能会增加有机物和四环素配体之间三元络合物的形成^[40],从而在高有机质含量的土壤中,加强四环素在黏土颗粒上的吸附^[41-42]。另外有研究表明,在胡敏酸存在的前提下,土壤中存在的不同价位的金属阳离子对抗生素的吸附行为的影响机制不尽相同:土壤中的一价金属阳离子如 Na^+ 会中和胡敏酸表面的电荷,导致胡敏酸聚集,使其颗粒结构变大,更易与抗生素发生碰撞,从而在沙土表面沉降;而二价阳离子如 Ca^{2+} ,除会加强胡敏酸表面电荷中和作用外, Ca^{2+} 作为络合离子还会与 HA 结构中的去质子化羧酸根发生络合反应,进一步促进 HA 聚集^[31]。除此,金属离子在土壤中的吸附机制(内界吸附/外界吸附)在一定程度上影响了抗生素的吸附机理;进行内界吸附的金属离子对铁/铝氧化物表面氧原子的极化能力极强,能穿透表面的扩散层进入稳定层,取代其表面的 H^+ ,并与氧原子以共价键结合形成内界配合物^[43]。毛真等人^[44]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种金属离子与磺胺甲噁唑(SMX)在土壤中的共吸附,发现 Zn^{2+} 显著促进了 SMX 的表观吸附,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则对 SMX 的吸附没有明显影响。作者推测这可能是由于 Zn^{2+} 在土壤中即为内界吸附, H^+ 大量被取代使土壤表面负电荷减弱,降低了土壤与 SMX 的排斥作用,从而吸附量

增加；而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则可能形成外界配合物，pH 没有明显变化，对 SMX 吸附影响较小。但 Li 和 Zhang^[45] 早期发现，污水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能显著降低 3 种氟喹诺酮类抗生素(诺氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星)在活性污泥中的吸附量；这可能与抗生素自身性质相关。

土壤溶液中阴离子对抗生素的吸附机制：Qin 等人^[46]发现土壤中磷酸盐与针铁矿的结合能力更强且分子量更小，在与针铁矿表面络合时更容易吸附到表面并占据相当数量的结合点位，导致左氧氟沙星(LEV)吸附量下降；另一方面，磷酸盐离子与被吸附的 LEV 上的羧酸根离子间的电荷竞争也是磷酸盐与抗生素竞争吸附的主要机制。另有研究者通过在含 LEV 和铁柱撑蒙脱石的悬浮液中添加 NaH_2PO_4 实验同样证实，由于磷酸盐阴离子能与 Fe(III) 氧化物形成内层络合物，导致 LEV 在蒙脱石上的吸附量下降^[14]。Paul 等人^[47]通过 FTIR 分析和模型模拟发现在酸性 NaClO_4 溶液中，氧氟沙星(OFX)阳离子与 ClO_4^- 的结合加强了其在土壤中的吸附；且被吸附的 OFX- ClO_4^- 离子抑制了土壤中氧氟沙星的光降解，延长了吸附残留时间。

3.2 土壤溶液 pH 对抗生素吸附性能的影响

研究表明土壤溶液 pH 能显著影响含碳吸附剂对可电离有机物的化学吸附^[48-49]；pH 不同导致抗生素以不同的离子形式(阳离子、阴离子及两性离子)存在，从而影响其与土壤及其复合物的结合作用。磺胺类抗生素的吸附主要由表面配位作用及阳离子交换机制所控制，如磺胺类在氧化石墨烯上的吸附主要是通过 π - π 电子的供体-受体作用实现的，Rajapaksha 等^[50]研究发现通常磺胺类抗生素的吸附量随壤沙土和壤土 pH 的升高而降低。Liu 等^[37]发现磺胺吡啶和磺胺噻唑两种抗生素在不同 pH 条件下吸附量大小为 $\text{pH } 5.0 > \text{pH } 1.0 > \text{pH } 11.0$ ，即在近中性条件下吸附能力最强；另一方面 pH 也影响了抗生素的疏水性，据计算，磺胺吡啶(SPY)和磺胺噻唑(STZ)中性分子的 $\lg K_{ow}$ 值(SPY⁰ : 0.03, STZ⁰ : -0.04)要高于其阳离子(SPY⁺ : -1.5, STZ⁺ : -1.5)和阴离子(SPY⁻ : -1.53, STZ⁻ : -2.17)，由此可知疏水性相互作用也是磺胺类抗生素吸附的主要机制之一。Wu 等人^[11]在研究喹诺酮类抗生素萘啶酸于不同 pH 条件下在土壤中的吸附行为时发现，当溶液 pH 低于其酸解离常数(pKa)时，萘啶酸主要以中性(NA^0)形式存在，疏水作用使其在黏土矿物上具有高吸附量；当溶液 pH 高于萘啶酸的 pKa 值时，它的主要存在形式 NA^- 和带负电荷的矿物

表面间的静电排斥作用则会抑制萘啶酸的吸附；实验中发现萘啶酸在 pH 为 5.5 时达到吸附最大值，pH 再升高则吸附量下降。Liu 等^[14]在研究另一类喹诺酮类抗生素左氧氟沙星的吸附行为时同样发现，左氧氟沙星在土壤中的吸附量随其中性/两性分子浓度的增加而增加，在 pH 为 7 时中性分子浓度最高，吸附量最大。Ali 等^[51]就不同 pH 状态对养牛场废水氧化塘浮泥中泰乐菌素行为的影响进行了研究，同样发现弱酸性(pH 5.5)条件会促进泰乐菌素在土壤中的吸附，导致残留时间相对较长，达 77 天；而在碱性条件下，泰乐菌素 A 的吸附作用则减弱。刘新程等^[52]根据偏相关分析，发现 pH 在 CaCl_2 浓度变化时对金霉素在黄棕壤中的吸附影响也呈显著负相关($P < 0.05$)，对红壤、水稻土、潮土等类型土壤也存在一定影响。

4 土壤生物

土壤植物的直接吸收作用是土壤中抗生素的吸附机制之一。辛醇水分配系数 $0.5 < \lg K_{ow} < 3$ 的化合物亲脂性强，可通过细胞膜上的磷脂双分子层，且具有足够的亲水性，能进入细胞液。研究发现，磺胺类抗生素($\lg K_{ow} < 1$)可在植物体内富集，但不同植物对不同抗生素的吸附特征存在差异^[53]。李丽等^[54]调查不同湿地植被对土壤抗生素的吸附性发现，美人蕉累积量最大，其次为风车草，花叶芦苇最低。Wang 等人^[55]发现小萝卜和小白菜的种植减弱了土壤中残留的强力霉素(四环素类)的吸附作用，使其迁移性增强，且小萝卜对强力霉素的吸附累积作用强于小白菜；诺氟沙星在种植小萝卜的土壤中的吸附量下降、消解作用加快，而在种植小白菜的土壤中的消解作用减慢；蔬菜种植对土壤中磺胺甲恶唑类抗生素的吸附转化作用影响较小。Shi 等人^[5]调查了我国东部地区典型蔬菜种植地中 7 种蔬菜种植种类(黄瓜、西红柿、胡椒、西红柿-菜叶类轮作、茄子、菜叶类、西红柿-甜瓜轮作)土壤中氟喹诺酮类抗生素(FQs)残留情况(主要施加鸡粪作为有机肥，施加量 $3 \sim 9 \text{ kg/m}^2$)，结果种植不同蔬菜的土壤中 FQs 残留量不同，其残留平均值由高到低为：黄瓜($246.3 \mu\text{g/kg}$)、西红柿($196.6 \mu\text{g/kg}$)、茄子($187.9 \mu\text{g/kg}$)、菜叶类($176.1 \mu\text{g/kg}$)、胡椒($160.5 \mu\text{g/kg}$)、西红柿-甜瓜轮作($149.3 \mu\text{g/kg}$)、西红柿-菜叶类轮作($47.4 \mu\text{g/kg}$)，作者推测西红柿-菜叶轮作的土壤中 FQs 残留量最低可能是由于菜叶类特别是菠菜对该类抗生素有较高的吸附量。同时，Shi 等将种植蔬菜种类作为抗生素吸附模型精确度影响因素之一，建立了高精度曲面模型(HASM)以预测土壤中抗

生素的空间分布,模拟结果显示蔬菜种类是提高插补器(interpolator)性能的有效因素。植被不同部位对抗生素的吸附能力也不同。磺胺二甲嘧啶在芦苇体内分布由高到低为根>叶>茎^[56];而萝卜、油菜、芹菜和香菜各部位抗生素的分布情况为叶>茎>根^[57]。除直接吸收作用外,植物根系可保持并提高土壤孔隙度,且利于有机质累积,从而会间接加强抗生素在土壤中的吸附。李丽等^[55]就通过实验证实,有植物的湿地基质对磺胺类抗生素的吸附量高于无植物湿地。徐秋桐等人^[58]在利用土培试验研究有机肥对青菜中抗生素吸附残留的影响时,发现施用 1.0% 有机肥处理的抗生素污染土壤上生长的蔬菜中土霉素、恩诺沙星、磺胺二甲嘧啶和泰乐菌素含量比相同水平抗生素污染但未施有机肥的土壤分别低 67.8%、66.3%、49.4% 和 48.9%,说明有机肥的添加可抑制植物对土壤中抗生素的吸附,可能与有机肥添加改变土壤腐殖质组成有关^[59]。

土壤动物对土壤中抗生素的运移发挥作用。Reichel 等人^[60]发现蚯蚓使土壤中的磺胺嘧啶(SDZ)沿土壤剖面发生主动运输,使得 SDZ 在蚯蚓洞穴附近富集;且实验发现,在蚯蚓洞穴附近疏水性有机质含量增高^[61],这也增强了 SDZ 在土壤中的吸附。Mougin 等^[62]也发现,土壤中蚯蚓的活动改变了环丙沙星的吸附行为,使土壤中环丙沙星矿化度(84d 后)

增加到原来的 8 倍,并且改变了其在土壤剖面中的分布。除影响土壤中抗生素的吸附行为外,蚯蚓自身对土壤中的有机污染物也有富集作用^[63]:体积相对较小的抗生素可能通过在土壤固相-土壤孔隙水-生物体有机质相间自由移动而达到平衡分配;对于在土壤颗粒上吸附作用强、分子体积大且不能穿透生物膜的抗生素,在土壤不同组分间的自由迁移受到阻碍,平衡分配作用随之减弱,故蚯蚓等土壤动物对其吸附可能主要依赖吞食、肠道吸收等途径,具体机理可在探寻适宜描述抗生素富集动力学模型的基础上予以进一步研究^[64]。吸附强度及抗生素自身性质不同造成土壤动物对抗生素的不同富集途径,影响了抗生素在土壤中的生物有效性,关系着土壤生物对抗生素抗性发展。

除以上吸附机制及影响因素外,还应考虑到土壤并非一成不变的环境系统,其化学风化作用和生物作用等导致土壤组分、性质发生改变,特别是人类在土地上的耕作活动,极大改变了土壤生态系统。Zhou 等^[34]在对比云南省元阳县和滇池附近长期耕作土壤与未耕作天然土壤的矿物组成差异时发现,尽管两地原始土壤中矿物成分百分比含量差异较大,但经人类长期耕作后各类矿物比例趋近,且经耕作后土壤比表面积(m^2/g)下降,使得抗生素的吸附环境改变(表 1),故 Zhou 等认为在预测抗生素的环境行为时应将土壤性质的改变考虑在内。

表 1 云南省两地土壤耕作前后性质对比

Table 1 Comparison of minerals and properties of soils before and after cultivation in Yunnan Province

地区	土壤	矿物组成分析(%)									比表面积 (m^2/g)
		石英	白云母	水黑云母	高岭石	蒙脱石	方解石	锐钛矿	赤铁矿	结晶碳	
元阳县	天然土壤	43.4	35.2	12.6	5.3	N.D.	N.D.	1.0	N.D.	2.5	33.9
	稻田土壤	45.1	27.0	10.8	8.3	4.7	N.D.	1.0	N.D.	3.1	18.4
滇池附近	天然土壤	17.8	19.5	N.D.	27.4	10.9	13.0	1.0	8.3	2.1	65.6
	稻田土壤	49.1	25.5	N.D.	8.8	6.1	N.D.	1.0	6.5	3.0	30.0

5 展望

由固、液、气三相物质构成的土壤体系作为抗生素的吸附介质相较于其他环境介质更为复杂。土壤矿物是土壤的基本物质单元,占土壤固相物质总质量的 90% 以上,不同土壤矿物的晶体结构与抗生素结合的吸附机理不同,且其成分复杂性及不同地区矿物含量差异性,使得仅土壤矿物对抗生素的吸附行为即发生交叉或联合作用,而目前就石英单一组分在不同抗生素吸附中发挥的作用尚未完全弄清;加之土壤固相中所含 5% 左右的有机物,其本身就对不同状态(阳离子、阴离子、两性离子)的抗生素存在结合或排

斥的不确定关系,从而使得土壤固相对抗生素的作用更加复杂。目前,多限于土壤单一成分对抗生素的吸附研究,对于土壤矿物-有机质体系联合对抗生素发生吸附作用研究较少,而此方面研究更具实际意义,故土壤矿物-有机质联合作用较单一成分对抗生素的吸附作用增强亦或减弱,对于整体而言是否存在其他吸附机制等方面的研究有待加强。

对抗生素在土壤固相中吸附模型的研究,较多采用 Freundlich 或 Langmuir 的传统模型,但传统模型无法具体呈现不同影响条件下(如不同 pH)抗生素的吸附行为,无法模拟土壤中抗生素不同电荷状态(阴

离子、阳离子、两性离子)与土壤组分的结合作用,也无法体现抗生素与土壤组分的精确吸附机制,因此有必要建立新的机理性模型,对抗生素在土壤矿物等不同组分上的吸附进行深入研究。同时,在利用模型进行抗生素环境行为预测时,将人类耕作等导致土壤性质改变的因素考虑在内,建立更为精确的预测模型。

抗生素抗性基因研究一直是抗生素环境污染方面关注的焦点,土壤作为抗生素抗性的原始发展起源之一,其中残留的抗生素的生物有效性和有效态浓度是环境风险评估的重要科学依据,吸附作用则在土壤-土壤生物体系抗生素的分配过程中扮演重要角色;但目前该方面研究多集中于不同土壤植物、土壤动物对残留抗生素吸附量及不同吸附程度的对比,而对于具体种类抗生素在土壤-土壤生物体相间的富集动力学过程和模型拟合动力学过程的适宜性、土壤生物吸附行为的明确发生途径和分子机制以及抗生素在土壤生物中的生物富集因子(BCFs)测定和模型预测评估等方面的深入研究较少;而以上微观层面的阐释及预测模型的建立有利于为抗生素的潜在生态风险评估提供有效的理论方法。

另外,对于土壤中部分吸附性差、移动性较强的抗生素,尝试扩大其研究介质,将土壤溶液与地下水联合,分析并阐明抗生素在土壤、包气带及地下水中的运移规律和影响因素,从而促进地下水抗生素污染研究。同时,土壤中抗生素的吸附行为研究也有助于促进抗生素的污染治理:蒙脱石、美人蕉、小萝卜等矿物或植物组分对某些种类抗生素具有较强吸附/富集能力,对于抗生素污染吸附材料的研究及土壤介质中残留抗生素的去除有一定贡献。

参考文献:

- [1] Cheng W X, Li J N, Wu Y, et al. Behavior of antibiotics and antibiotic resistance genes in eco-agricultural system: A case study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 18-25
- [2] Knäbel A, Bundschuh M, Kreuzig R, et al. Runoff of veterinary pharmaceuticals from arable and grassland—A comparison between predictions from model simulations and experimental studies[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 218: 33-39
- [3] Babu K S, Kastelik J, Morjaria J B. Role of long term antibiotics in chronic respiratory diseases[J]. *Respiratory Medicine*, 2013, 107 (6): 800-815
- [4] Solliec M, Roy-Lachapelle A, Gasser M O, et al. Fractionation and analysis of veterinary antibiotics and their related degradation products in agricultural soils and drainage waters following swine manure amendment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 524-535
- [5] Shi W J, Yue T X, Du Z P, et al. Surface modeling of soil antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 609-619
- [6] Srinivasan P, Sarmah A K, Manley-Harris M. Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 695-703
- [7] 鲍艳宇, 周启星, 万莹, 等. 3种四环素类抗生素在褐土上的吸附和解吸[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(10): 1383-1388
- [8] 陈炳发, 吴敏, 张迪, 等. 土壤无机矿物对抗生素的吸附机理研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(1): 193-200
- [9] 黄玉芬, 刘忠珍, 李衍亮, 等. 土壤矿物和胡敏酸对阿特拉津的吸附-解吸作用研究[J]. *土壤学报*, 2016, 53(1): 155-165
- [10] Wu Q F, Li Z H, Hong H L. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 74: 66-73
- [11] 陈淼, 俞花美, 葛成军, 等. 诺氟沙星在热带土壤中的吸附-解吸特征研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1891-1896
- [12] Jiang W T, Wang C J, Li Z H. Intercalation of ciprofloxacin accompanied by dehydration in rectorite[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 74: 74-80
- [13] Liu Y N, Dong C X, Wei H, et al. Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): Kinetics, equilibrium and mechanism[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 118: 301-307
- [14] Gu X Y, Tan Y Y, Tong F, et al. Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 113-120
- [15] Zhao Y P, Tong F, Gu X Y, et al. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470-471: 19-25
- [16] Martin S, Shchukarev A, Hanna K, et al. Kinetics and mechanisms of Ciprofloxacin oxidation on hematite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12197-12205
- [17] Pan B, Wang P, Wu M, et al. Sorption kinetics of ofloxacin in soils and mineral particles[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171: 185-190
- [18] Zhang Y P, Sallach J B, Hodges L, et al. Effects of soil texture and drought stress on the uptake of antibiotics and the internalization of Salmonella in lettuce following wastewater irrigation[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208: 523-531
- [19] 汪翠萍, 宋存义, 李晖. 洁霉素在黏土和有机质土中的吸附特性研究[J]. *土壤学报*, 2011, 48(4): 879-882
- [20] 陈淼, 俞花美, 葛成军, 等. 环丙沙星在热带土壤中的吸附-解吸特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2013, 35(2): 38-49

- [21] Jalil M E R, Baschini M, Sapag K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 114: 69–76
- [22] Chen W R, Ding Y J, Johnston C T, et al. Reaction of lincosamide antibiotics with manganese oxide in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4486–4492
- [23] 伊丽丽, 焦文涛, 陈卫平. 不同抗生素在剖面土壤中的吸附特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(12): 2357–2363
- [24] Guo X T, Tu B, Ge J H, et al. Sorption of tylosin and sulfamethazine on solid humic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43(5): 208–215
- [25] Xu J, Yu H Q, Sheng G P. Kinetics and thermodynamics of interaction between sulfonamide antibiotics and humic acids: Surface plasmon resonance and isothermal titration microcalorimetry analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 262–266
- [26] Vaz S, Lopes W T, Martin-Neto L. Study of molecular interactions between humic acid from Brazilian soil and the antibiotic oxytetracycline[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, 4: 260–267
- [27] Pan B, Zhang D, Li H, et al. Increased adsorption of sulfamethoxazole on suspended carbon nanotubes by dissolved humic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7722–7728
- [28] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 5 种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(11): 3083–3091
- [29] Chen Z Y, Zhang Y J, Gao Y Z, et al. Influence of dissolved organic matter on tetracycline bioavailability to an antibiotic-resistant bacterium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10903–10910
- [30] Cheng D, Liao P, Yuan S H. Effects of ionic strength and cationic type on humic acid facilitated transport of tetracycline in porous media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 389–394
- [31] 吴敏, 宁平, 刘书言. 土壤有机质对诺氟沙星的吸附特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(1): 112–117
- [32] 秦晓鹏, 刘菲, 王广才, 等. 抗生素在土壤/沉积物中吸附行为的研究进展[J]. *水文地质工程地质*, 2015, 42(3): 142–148
- [33] Zhou D D, Chen B F, Wu M, et al. Ofloxacin sorption in soils after long-term tillage: The contribution of organic and mineral compositions[J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 497–498: 665–670
- [34] Zhang J, Li Z J, Ge G F, et al. Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 632–640
- [35] 张倩, 杨琛, 党志, 等. 泰乐菌素在华南地区农业土壤上的吸附动力学和热力学特性[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(8): 1019–1024
- [36] Liu F F, Zhao J, Wang S G, et al. Adsorption of sulfonamides on reduced graphene oxides as affected by pH and dissolved organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 85–93
- [37] 鲍艳宇, 周启星, 鲍艳姣, 等. 3 种四环素类抗生素在石油污染土壤上的吸附解吸[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(7): 1257–1262
- [38] Graouer-Bacart M, Sayen S, Guillon E. Adsorption of enrofloxacin in presence of Zn(II) on a calcareous soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 122: 470–476
- [39] Graouer-Bacart M, Sayen S, Guillon E. Macroscopic and molecular approaches of enrofloxacin retention in soils in presence of Cu(II)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 408: 191–199
- [40] Zhao Y P, Tan Y Y, Guo Y, et al. Interactions of tetracycline with Cd (II), Cu (II) and Pb (II) and their cosorption behavior in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180: 206–213
- [41] Wang Y J, Jia D A, Sun R J, et al. Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3254–3259
- [42] Bondarczuk K, Markowicz A, Piotrowska-Seget Z. The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application[J]. *Environment International*, 2016, 87: 49–55
- [43] Sparks D L. *Environmental soil chemistry*[M]. 2nd edition. San Diego, USA: Academic Press, Elsevier Science, 2003: 115–186
- [44] 毛真, 吴敏, 张迪, 等. 磺胺甲恶唑在土壤上的吸附及其与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 的共吸附[J]. *环境化学*, 2013, 32(4): 640–645
- [45] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3468–3473
- [46] Qin X P, Liu F, Wang G C, et al. Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate[J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 283–290
- [47] Paul T, Machesky M L, Strathmann T J. Surface complexation of the zwitterionic fluoroquinolone antibiotic ofloxacin to nano-anatase TiO_2 photocatalyst surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 11896–11904
- [48] Liu F F, Zhao J, Wang S G, et al. Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13197–13206
- [49] Yu X Q, Zhang L P, Liang M, et al. pH-dependent sulfonamides adsorption by carbon nanotubes with different surface oxygen contents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 363–371
- [50] Rajapaksha A U, Vithanage M, Zhang M, et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 303–308

- [51] Ali M, Wang J J, Del aune R D, et al. Effect of redox potential and pH status on degradation and adsorption behavior of tylosin in dairy lagoon sediment suspension[J]. *Chemosphere*, 2016, 91(11): 1583–1589
- [52] 刘新程, 董元华, 刘惠军. 阳离子与金霉素在土壤中竞争吸附的研究[J]. *土壤学报*, 2010, 47(4): 781–785
- [53] Xian Q M, Hu L X, Chen H C, et al. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(12): 2657–2661
- [54] 李丽, 杨扬, 陶然, 等. 垂直流-水平潜流组合湿地对磺胺类抗生素的去除[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(3): 233–239
- [55] Wang J M, Lin H, Sun W C, et al. Variations in the fate and biological effects of sulfamethoxazole, norfloxacin and doxycycline in different vegetable–soil systems following manure application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 49–57
- [56] Liu L, Liu Y H, Liu C X, et al. Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in *Phragmites australis* under hydroponic conditions[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 53: 138–143
- [57] Hu X G, Zhou Q X, 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): 2992–2998
- [58] 徐秋桐, 顾国平, 章明奎. 有机肥对土壤中抗生素降解的促进作用[J]. *浙江农业学报*, 2015, 27(3): 417–422
- [59] 吴萍萍, 王家嘉, 李录久. 不同施肥措施对白土腐殖质组成的影响[J]. *土壤*, 2016, 48(1): 76–81
- [60] Reichel R, Patzelt D, Barleben C, et al. Soil microbial community responses to sulfadiazine-contaminated manure in different soil microhabitats[J]. *Applied Soil Ecology*, 2014, 80: 15–25
- [61] 董炜华, 李晓强, 宋扬. 土壤动物在土壤有机质形成中的作用[J]. *土壤*, 2016, 48(2): 211–218
- [62] Mougin C, Cheviron N, Repincay C, et al. Earthworms highly increase ciprofloxacin mineralization in soils[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(2): 127–133
- [63] 马静静, 钱新春, 张伟, 等. 土壤菲多次叠加污染对蚯蚓的毒性效应[J]. *土壤学报*, 2015, 52(6): 1374–1382
- [64] 王静婷. 土壤中多氯联苯生物有效性的模型评估与影响机制[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2014

Adsorption of Antibiotics in Soils: A Review

TI Qingqing^{1,2,3}, GAO Zengwen¹, JI Huihui¹, YANG Guang¹, HE Jian¹, YAN Dongyun^{1*}

(1 College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Antibiotics are constantly used in human, plants and veterinary treatments. A huge percentage of these administered antibiotics, unchanged or transformed into their metabolites, are ultimately excreted into the soil via various ways, which leads to soil pollution and threatens to human health. Based on the researches in the recent years, this paper summarized the adsorption mechanism and influences of soil minerals, organic matter, solution and organisms to antibiotics and prospected the future research fields in order to provide theoretical references for the prevention and treatment of antibiotics pollution in the soil.

Key words: Antibiotics; Soil component; Adsorption mechanism