

土壤中抗生素的环境行为及分布特征研究进展^①

赵方凯^{1,2}, 杨磊^{1*}, 乔敏¹, 李守娟^{1,2}, 孙龙¹

(1 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 抗生素被广泛应用于治疗和控制人类及其他动物的细菌感染性疾病, 并且可以作为饲料添加剂或生长促进剂用于禽畜养殖。大量抗生素通过有机肥施用、污水灌溉等途径持续进入土壤, 导致土壤环境中抗生素种类不断增加、含量逐年增高。抗生素污染会对土壤中微生物、动物、植物等产生直接或间接的影响, 诱导耐药菌株及抗性基因的产生, 并且抗生素还可以被植物吸收, 通过食物链影响人类健康。本文系统介绍了近 20 年来土壤中抗生素的相关研究, 并着重就土壤中抗生素的来源归趋、环境行为以及时空分布情况进行了总结。研究认为土壤中抗生素的环境行为受抗生素种类和土壤性质的强烈影响, 并且土壤中抗生素的时空分布与其环境行为和人类活动密切相关。

关键词: 土壤; 抗生素; 吸附; 迁移转化; 降解; 时空分布

中图分类号: X53; X592; S154.1 **文献标识码:** A

抗生素是细菌、真菌等微生物所产生的或者人工化学合成的一类具有抗病原体和其他活性的物质。抗生素自发现以来, 已被广泛应用于治疗和控制人类及其他动物的细菌感染性疾病。还有一些抗生素具有促进动物生长的作用, 作为饲料添加剂应用于畜牧业和渔业养殖生产活动中。然而, 抗生素无法被机体充分吸收, 大部分会随排泄物排出体外。这部分抗生素会随污水处理厂污泥或有机肥施用, 以及渗漏、灌溉、鱼塘底泥施用等途径进入土壤环境中^[1]。目前已在世界多个国家和地区的土壤中检测出抗生素, 其中检出率较高的主要有四环素类(TCs)、磺胺类(SAs)、大环内酯类(MLs)、喹诺酮类(FQs)^[1-3]。

土壤作为地球表层最活跃的圈层之一, 不仅为人类提供食物、纤维, 与人类生存、生产活动息息相关, 而且是控制物质、能量、信息流动循环的重要节点, 在诸多方面都发挥了不可替代的作用^[4]。随着抗生素滥用与不合理施用, 大量抗生素通过各种途径进入到土壤中, 由于土壤对抗生素的吸附特性, 造成抗生素在土壤中累积。并且抗生素的持续输入, 导致土壤中抗生素的“假持久性”, 对土壤中微生物、动物、植物产生直接或间接毒害作用, 并且诱导抗性细菌及抗性基因出现, 从而导致特殊的生态毒理效应, 最终抗生素可以通过饮用水源以及植物吸收进入食物链威

胁人类健康^[1-3]。

近年来, 抗生素作为一种新型污染物受到广泛关注, 各国学者对其在土壤环境中的类型、分布、含量和迁移转化过程相继开展了研究。本文系统总结和梳理了抗生素在土壤环境中的吸附、迁移、转化、降解等行为以及其时空分布特征, 并在此基础上对以后的重要研究方向进行了展望。

1 土壤中抗生素的来源

土壤中抗生素主要来源于人类活动, 主要是医用抗生素和兽用抗生素。统计数据显示, 2013 年我国抗生素生产总量达 24.8 万 t, 其中国内消耗 16.2 万 t, 磺胺类、四环素类、氟喹诺酮类、大环内酯类、 β -内酰胺类及其他分别占总用量的 5%、7%、17%、26%、21% 和 24%, 而消耗的抗生素中 48% 是医用抗生素, 52% 是兽用抗生素^[5]。

1) 医用抗生素: 研究数据显示我国医用抗生素滥用较为严重, 2006—2007 年度我国抗生素使用率高达 74%, 相比而言西方发达国家仅为 22%~25%^[6]。医用抗生素的主要使用场所为医院和居民家庭。相比居民家庭的零散使用, 医院中抗生素的使用集中且频繁, 种类较为单一, 以通过化学合成法合成或者半合成的磺胺类和喹诺酮类为主, 而且浓度较高^[7]。由于抗生素不能完

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571130064)资助。

* 通讯作者(leiyang@rcees.ac.cn)

作者简介: 赵方凯(1993—), 男, 河南焦作人, 硕士研究生, 主要研究方向为景观格局与生态过程、土壤污染与风险评价。E-mail: fkhzhao_st@rcees.ac.cn

全被人体吸收或者代谢,未吸收的部分经由人体排泄物进入污水系统,此外,医用器具的清洗以及固体废物的丢弃也会使抗生素进入到水环境中去,进入水体中的抗生素通过灌溉等途径污染土壤。另一方面,虽然相关文献较少,但有研究表明医药生产企业废水废渣的排放也是土壤中抗生素的重要来源之一^[8]。

2) 兽用抗生素:我国农村存在一定数量自行购买抗生素用于禽畜养殖的情况。这类抗生素主要通过口服或肌肉注射进入牲畜体内,同样不能被充分吸收,约有30%~90%的抗生素以母体或代谢物的形式随尿液和粪便排出体外^[9]。大量未经无害化处理或经简单堆肥处

理的含有抗生素残留的禽畜粪便作为有机肥施用于农田,是土壤环境中兽用抗生素的主要来源之一^[1]。另外,抗生素用于水产养殖会聚积于底泥,将底泥施用于土壤作为调节剂,也会使抗生素进入土壤^[9]。

2 土壤中抗生素的环境行为

抗生素通过各种途径持续进入土壤环境,经过一系列物理、化学和生物反应,发生迁移转化,主要有3种途径:通过吸附作用持久存在于土壤中;被植物吸收并通过食物链进入生态系统;在土壤中直接降解。如图1所示。

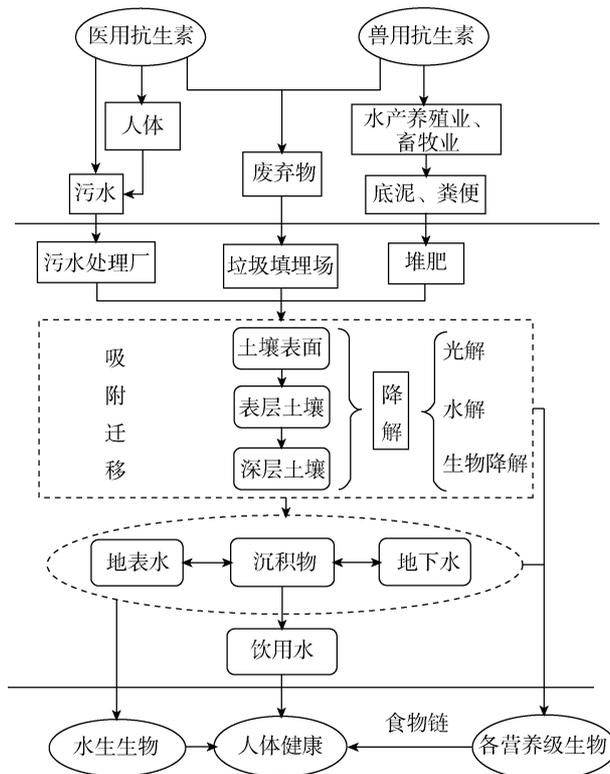


图 1 土壤中抗生素的来源归趋和环境行为^[2, 40]

Fig. 1 Occurrence, possible transfer routes and environmental behavior of antibiotics in soils

2.1 土壤中抗生素的吸附迁移

抗生素在土壤中的吸附对其迁移转化具有重要影响。吸附使得抗生素在土壤中能够存留累积,吸附能力的差异则使抗生素的去向有所不同。

抗生素是一类可离子化极性有机化合物,在土壤中的吸附机制多样。既可以通过氢键、范德华力、色散力、诱导力等分子间作用力作用于土壤有机质和无机颗粒物表面吸附位点,也可以经由阳离子交换、静电、键桥、配位或络合等多种作用,使抗生素分子官能基团与土壤有机物等发生反应^[1, 10]。抗生素在土壤中的吸附作用受到诸多因素影响,当前研究表明吸

附作用主要取决于抗生素种类和土壤性质(pH、矿物质、阳离子交换能力等)^[11-12]。

2.1.1 抗生素种类的影响 抗生素自身性质是影响其吸附的重要因素^[13],由于不同类型抗生素的分子结构和官能基团的不同,导致土壤对不同种类抗生素的吸附能力有所不同。已有研究表明,不同抗生素在土壤中吸附强弱顺序为:四环素类>氟喹诺酮类>大环内酯类>磺胺类^[7, 13]。当前研究中常使用吸附分配系数(K_d)来表征抗生素等污染物的吸附能力, K_d 值越大,表征该污染物吸附强度越大^[17-18]。

如表1所示,相关研究表明氟喹诺酮类和四环

素类在土壤中的吸附现象和机理较为相似,其 K_d 值高于大环内酯类、磺胺类等其他几类抗生素。这与它们含有更多极性/离子型官能团的分子结构有关,在离子交换、键桥、氢键等多种过程的共同作用下,使得四环素类和喹诺酮类抗生素具有较强的被吸附能力^[11, 18, 20-21]。Nowara 等^[14]研究发现含羧基的几种喹诺酮类抗生素的 K_d 值相近,同时发现脱羧基后的恩诺沙星在同种吸附剂上的 K_d 值降低了两个

数量级,由 496.0 L/kg 降为 7.7 L/kg,可以认为官能团对抗生素的吸附能力具有强烈的影响。氟喹诺酮类和四环素类的吸附过程中存在多种作用,Gu 和 Karthikeyan^[15]通过分析环丙沙星的红外图谱,推测其与水合铁铝氧化物的吸附存在弱氢键、配位等多种作用;而四环素类抗生素中-NH(CH₃)₂ 官能团带正电,可与带负电的土壤吸附位点通过静电作用结合,也可通过与土壤表面的阳离子发生交换作用而被吸附^[16]。

表 1 文献报道的土壤中抗生素的分配系数 K_d
Table 1 Values of sorption coefficients of antibiotics in soils from literatures

抗生素种类	名称	吸附土壤	实验条件	K_d (ml/g)
四环素类	土霉素	4 种砂壤土; pH: 6.1, 5.6, 5.6, 6.3	24 h; 0.01 mol/L CaCl ₂	417 ~ 1 026 ^[17]
		3 种砂壤土; pH: 6.1, 5.6, 6.3	24 h; 0.01 mol/L CaCl ₂	420 ~ 1 030 ^[17]
		林地土壤; pH: 5.3 平原土壤; pH: 6.0	72 h; 10 mmol/L PIPES 缓冲液; 1.5 mmol/L NaN ₃	351.9 ~ 3 910 152.6 ~ 1 308 ^[70]
四环素	一种富有机质土壤; pH: 4.6, 6.1	24 h; 0.01 mol/L CaCl ₂	1 140 ~ 1 620 ^[71]	
氟喹诺酮类	恩诺沙星	3 种砂壤土; pH: 4.9, 5.3, 7.5	24 h; (20 ± 1)°C	260 ~ 5 610 ^[14]
	环丙沙星	砂壤土; pH: 5.3	24 h; (20 ± 1)°C	430 ^[14]
大环内酯类	泰乐菌素	3 种砂壤土; pH: 6.1, 5.6, 6.3	24 h; 0.01 mol/L CaCl ₂	8.3 ~ 128 ^[17]
	阿维菌素	6 种不同土壤; pH: 7.5, 6.7, 7.5, 5.6, 6.6, 7.5	24 h; 0.01 mol/L CaCl ₂	7 ~ 134 ^[69]
磺胺类	磺胺甲噁唑	两种土壤; pH: 7.5, 7.2	14 h; 0.01 mol/L CaCl ₂	4.2 ~ 6.8 ^[72]
	磺胺嘧啶	5 种不同土壤;	24 h; (25 ± 2)°C;	约 0.41 ~ 2.02
	磺胺甲噁唑	pH: 5.15, 5.68, 5.76,	0.01 mol/L CaCl ₂	约 0.63 ~ 2.43
	磺胺二甲氧嘧啶 磺胺甲恶唑	8.13, 6.33		约 0.10 ~ 4.32 约 0.58 ~ 2.60 ^[65]

相比而言,大环内酯类的官能团虽然与四环素类相似,但其在单位质量内所含活性官能团较少,可能是导致其在土壤中吸附较弱的原因^[18]。而磺胺类抗生素因其只含有苯胺基和酰胺基两个离子型官能团的分子结构,土壤对它的吸附能力较弱^[18]。

对于大环内酯类的吸附机理,有研究认为在其吸附过程中静电作用起重要作用,并且存在氢键作用^[19]。Gao 和 Pedersen^[20]认为磺胺类与黏土矿物的吸附过程中存在键桥及阳离子交换等作用。这些化学作用的强弱均与其官能团含量相关,官能团越少作用越弱,导致其吸附能力越差。陈昇等^[21]发现磺胺类在水稻土中的吸附自由能小于-40 kJ/mol,认为其以物理吸附作用为主,进一步证明了在其吸附过程中,化学作用较弱。

以上研究表明,离子性强、含有更多活性官能团的抗生素更易存留在土壤中。但由于土壤环境的复杂性,土壤中含有多种组分及污染物,它们会同抗生素争夺吸附位点,有关其他物质与抗生素竞争吸附的研究相对较少,尚需进一步开展研究。

2.1.2 土壤性质的影响 影响抗生素吸附能力的土壤属性主要有土壤类型、pH、阳离子、腐殖质等。

土壤类型可以影响抗生素的吸附能力。研究发现,四环素类和氟喹诺酮类在土壤中的吸附主要是由于阳离子交换作用,而土壤中电荷主要来自于土壤黏粒、有机质和氧化铁,这些物质在黏壤质土壤中含量更高,因而这两类抗生素在有机质含量高的黑土中具有更强的吸附能力^[22]。也有对比研究表明,磺胺类抗生素在不同土壤中的吸附强度为:东北黑土 > 无锡

水稻土 > 江西红壤 > 南京黄棕壤 陕西潮土^[66]；而泰乐菌素(属 MLs)在土壤中的吸附强度顺序为：细有机黏土 > 细无机黏土 > 粗有机黏土 > 粗无机黏土^[23, 50]。

土壤 pH 既可以决定土壤矿物表面的电荷性质，也可以影响抗生素的形态，这两者在很大程度上影响抗生素的吸附。例如，Sassman 和 Lee^[24]发现随着 pH 的增高，土壤对四环素类的吸附作用呈降低趋势。而 ter Laak 等^[25]则研究发现抗生素的吸附系数 K_d 随 pH 升高而降低是由于抗生素的存在形态发生了改变。

阳离子可能与抗生素发生竞争吸附，而不同阳离子对抗生素吸附的影响也不相同。通过比较钾、钠、钙 3 种离子对土霉素在褐土与红壤土中的吸附行为，发现含 K^+ 的褐土和红壤中对土霉素的吸附强度均最大，在含 Ca^{2+} 的褐土和含 Na^+ 的红壤中对其吸附强度最弱^[26]。多价态阳离子(如： Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 等)除竞争吸附外，可能通过共价键与抗生素形成络合物，从而促进吸附作用^[18, 27]。例如，Figuroa 等^[16]发现碱性条件下 Ca^{2+} 能够促进四环素类在蒙脱石中的吸附。

腐殖质能够掩盖黏粒表面的吸附位点，从而抑制土壤吸附能力。但刘玉芳^[28]的研究发现土壤对抗生素的吸附量随土壤腐殖质含量增加而增加，因为腐殖质中含有大量羟基、羧基等，提供了更多的吸附位点。因而对于土壤有机质影响抗生素吸附能力的作用还需要进一步研究和探讨。

2.2 土壤中抗生素的迁移

抗生素在土壤中迁移行为与吸附作用关系密切，另一方面也取决于其本身的光稳定性、降解速率、淋洗和吸附特性等。

农田土壤中土霉素和泰乐菌素在砂质土壤中的下移较大，而在黏壤土中较小，并且土霉素垂直迁移要小于泰乐菌素^[29]。这与上述抗生素在土壤中的吸附结果相适应，抗生素在土壤中的迁移同样受到抗生

素种类和土壤性质的影响。土壤吸附能力强的抗生素迁移能力差，而不易吸附的抗生素则容易发生迁移。Ostermann 等^[30]和 Blackwell 等^[31]得到相似结果，在 40 ~ 60 cm 较深层土壤的渗滤液中仍然可以检测到磺胺类抗生素，而不能检测出泰乐菌素和氧四环素。

张旭等^[32]采用柱淋滤的方式对土柱中喹诺酮类抗生素进行人工淋滤，结果表明 pH、淋滤时间、土壤微生物以及抗生素浓度均会影响抗生素在土壤中的迁移，酸性条件下(pH = 5)、长时间淋滤以及高浓度污染都会导致其迁移性较强。而经无菌处理后的土柱中检测到的抗生素浓度更高这是由于土壤微生物对抗生素进行生物降解，降低抗生素迁移量^[33]；并且在土壤表层也会受到光解作用影响，从而减少迁移量，但相关研究比较少。

通过对华南赤红壤进行柱淋滤实验，大环内酯类在不同 pH 下迁移能力没有明显变化^[33]，这与其分子结构有关，大环内酯类本身含有内酯结构的 14 元环或 16 元环，酸性和碱性对其影响均不明显。磺胺类抗生素在酸性和碱性条件下，比在中性条件下迁移能力强^[33]，这是因为其所含两个官能团一个呈弱酸性，一个呈弱碱性，导致其在酸性和碱性条件下更易溶解，因此更易迁移。

2.3 土壤中抗生素的植物吸收

抗生素进入到土壤中后，经过一系列生化和物理反应，可以被植物吸收富集。相关研究发现，许多种类的抗生素可被植物根部吸收，然后转移至植物可食用的茎叶和果实中^[34]。并且许多常见农作物，如小麦、玉米、马铃薯、莴苣、菜豆、白菜和黄瓜等，已被证明可以吸收和累积抗生素，其吸收能力则受农作物器官、抗生素种类以及土壤性质的影响^[35-37, 67]，如表 2 所示。对于植株而言，由于直接接触土壤，植物根部是富集抗生素的主要部位。萝卜及马铃薯的块

表 2 不同植物对抗生素的吸收
Table 2 Antibiotics uptake by different plants

植物物种	抗生素种类	植株体内含量(ng/g)	参考文献
黄瓜	恩诺沙星	111 ~ 8 079	[37]
莴苣		31 ~ 3 906	
菜豆		1 233	
萝卜		34 ~ 7 757	
甘蓝	金霉素	11.4 ± 2.1	[35]
青葱		14.4 ± 2.3	
莴苣	泰乐菌素、磺胺嘧啶、恩诺沙星等	6 ~ 170(叶)	[36]
胡萝卜		2.8 ~ 13(根)	
玉米、莴苣、马铃薯	磺胺二甲嘧啶	100 ~ 1 200	[66]
番茄	土霉素	95 ~ 292	[67]

茎和块根中抗生素的含量较高,并且以外皮中的含量最高^[36-37]。相比块茎类作物而言,水稻各器官中抗生素的积累量大小顺序为:根系>叶片>茎秆>籽粒^[38]。被植物吸收的抗生素,可能通过食物链、食物网最终进入人体,对人体健康造成影响。

但也有研究表明蔬菜吸收土壤中的抗生素,其含量均低于 10 ng/g,并不足以对人体健康造成威胁,推测是由于:粪肥在施用之前经过堆肥处理;粪肥要在种植蔬菜之前,先一步在土壤中施用一定时间,这两个过程都会导致抗生素的降解,由此蔬菜中抗生素含量较低^[68]。因此在农田土壤施用含抗生素的肥料时,经过一定技术处理,可以有效降低抗生素的危害。

目前植物对土壤中抗生素吸收方面的研究主要集中在不同植物或者植物不同器官抗生素含量的分析比较方面,关于植物吸收抗生素生理过程已经开展了相关研究,但相对较少。例如,Boxall 等^[36]认为兽药抗生素的植物吸收行为并非依赖于植物的疏水性,二者之间无相关性;Kong 等^[39]研究发现了紫花苜蓿主动吸收土霉素,且吸收过程需要能量。

2.4 土壤中抗生素的降解

土壤中抗生素的降解速率与其污染程度紧密相关,并影响着抗生素在土壤中的持久性和稳定性。抗生素的降解是一个复杂的过程,受到诸多因素影响,包括抗生素化学特性、土壤性质和土壤中的初始浓度等,主要与土壤黏粒含量和氧化铁含量呈负相关^[42]。土壤中可能存在多种抗生素降解方式共同作用的情况,其相互之间的共同作用机理尚不明确。抗生素在土壤中主要降解方式分为非生物降解和微生物降解。

2.4.1 非生物降解

土壤中抗生素的非生物降解主要有水解和光解 2 种主要过程。

1) 水解。抗生素在土壤中发生迁移,可能进入到土壤间隙水等水体中,并发生水解。水解是抗生素降解的重要途径,对其影响因素的研究主要集中在 pH 方面。不同种类抗生素在土壤中水解作用受到 pH 影响不同,水解机制也存在差异。研究表明磺胺嘧啶在土壤中的水解受 pH 影响,只在酸性条件下水解^[43]。而阿维菌素(属 MLs)在中性条件下稳定性强,在酸性和碱性条件下水解速率都很快^[44]。不同的是, β -内酰胺类在弱酸至弱碱条件下水解速率更快^[45]。四环素类同样受 pH 的影响,四环素、土霉素和金霉素在不同 pH 条件下水解速率具有显著差异^[46]。并且在不同 pH 条件下,抗生素水解产物也可能不一样,在酸性条件下,泰乐菌素 A 水解成泰乐菌素 B;在中性及

碱性条件下,水解成泰乐菌素 A-丁间醇醛和其他分解产物^[47]。

2) 光解。由于抗生素存在可光降解、水溶性和非易失性,光降解也是其降解的重要途径。光解作用主要发生在土壤表层,当表层的土壤受到光照时,会产生大量的自由基、过氧化物和单重态氧,这些物质能加速抗生素的降解,大部分随禽畜粪肥或城市污水进入土壤表层的抗生素较易发生光解^[48-50]。抗生素的光解与自身分子特性有关,分为直接光解和间接光解。直接光解发生在能够吸收光子的抗生素降解过程中,如阿维菌素的光化学降解过程属于直接光解^[44];间接光解指环境中的吸光物质吸收光子达到激发态,然后把能量传递给抗生素,发生降解的过程,如阿奇霉素的光降解主要是间接光解^[51]。此外,如土壤中含有一定的水分则有利于光解^[52]。例如,Hailing-Scrensen 等^[53]通过研究土壤间隙水中兽药抗生素的降解,发现多种兽药抗生素在水中易发生光解。在不同 pH、温度条件下,土壤中抗生素的光解速率差异显著,甚至可以达到一个数量级的差异^[54-55]。

2.4.2 微生物降解

虽然大多数抗生素容易发生光解,但这一过程在深层土壤中不起主要作用,此时微生物降解则是影响抗生素降解的关键过程^[56]。

在微生物的作用下抗生素可降解为小分子物质,最后分解为 CO₂ 和 H₂O。土壤微生物降解作用受 pH、养分、温度、氧气等条件以及抗生素自身的影响。Yang 等^[43]研究发现厌氧条件下土壤微生物对磺胺嘧啶降解起的作用不大。而温度和养分都是影响微生物生长繁殖的重要因素之一,在一定范围内升温和添加养分(如施用有机肥等),可以使微生物活性加强,导致抗生素降解速率加快^[57-58]。由于抗生素本身可为微生物提供碳源,促进微生物群落增长,因此随抗生素浓度增加其降解速率加快,而随着培养时间增加,抗生素的生物可利用率降低,降解速率随之下降^[59]。

3 土壤中抗生素时空分布特征

人类活动对生态系统结构和过程的干扰越来越强烈,而土壤抗生素残留取决于一定时间和空间尺度上的生态系统结构和生态过程,揭示其环境浓度水平及分布特征,对于理解其归趋和控制其污染状况具有十分重要的意义。当前抗生素时空分布的研究主要集中在水体中,土壤环境中虽然已经开展了相关研究,但仍然缺乏系统的探讨^[3]。

研究表明,土壤环境中抗生素在不同介质、同介质不同层次或者不同季节具有不同的存在状况和分

布特征,即具有时空分异特征^[3]。在时间尺度上,冬季土壤中抗生素浓度高于夏季土壤中的浓度,可能是由于夏季温度高并且降雨较多,导致生物降解作用强烈的原因^[40-41,60]。而在土壤垂直梯度上,抗生素随土壤深度的增加总体呈下降趋势^[61,63],但 Hamscher 等^[62]发现施肥后土壤不同层次中,四环素的浓度反而在 0~10 cm 的表层土壤中最小,这可能是由于表层土壤中物理化学反应及生物活动强烈,加上光解效应,导致其抗生素含量降低。

在小尺度上,通过对有机蔬菜基地的土壤抗生素残留进行分析,发现在露天田地土壤的抗生素含量高于温室土壤^[77-78]。通过对养殖场周围土壤抗生素残留的分析,发现养殖场排出的禽畜粪便以及废水会导致抗生素进入土壤,并且通过垂直运动和径流等沿坡向发生迁移,导致随着距堆肥场地距离的增加,土壤中抗生素残留反而增高^[79-80]。

在大尺度上,张涛等^[73]通过对流域尺度上土壤中四环素类抗生素空间分布特征进行研究,发现其总浓度主要表现为上游>下游,因为土壤的吸附作用,抗生素迁移量较少,其空间分布并未呈现向下游逐渐累积的现象;不同土地利用类型的土壤中抗生素浓度也存在差异,表现为耕地>林地>草地>其他用地(如建设用地)^[63,73]。

土壤中抗生素的环境行为与其时空分布关系密切,抗生素种类、土壤类型与性质、气候条件、光照等,都会影响土壤中抗生素的环境行为,从而导致流域土壤中的抗生素分布特征各不相同^[60-63,73]。同时经济水平与人类活动也会影响土壤中抗生素的时空分布,Zhang 等^[5]得到的中国抗生素排放清单显示,我国抗生素排放密度最大的地区集中在经济水平发达、人口稠密的京津冀、长三角和珠三角地区,现有研究结果显示,这些地区土壤中抗生素残留水平较高,污染问题严重^[3,75-76],可能是由于在这些地区抗生素使用量较大且使用范围广;而人类活动如城市化、耕种方式(作物种类、施肥量、有机肥种类、堆肥等)、废水废渣处理等,可以调节土壤中抗生素的排放量和环境行为,进而影响其时空分布^[63,73-74],通过对不同处理的城市表层土壤抗生素含量的研究,发现再生水灌溉的城市土壤中抗生素含量低于污泥处理的城市土壤,但是比城郊蔬菜基地的土壤高,甚至比城郊农田土壤更高^[81]。

为了更准确地掌握土壤中抗生素的时空分布特征,不仅需要了解抗生素在不同介质、不同层次或者不同季节的分布差异,还需要深入探索气候条件、土

壤性质、土地利用、管理方式等对其时空分布影响的机理。

4 研究展望

土壤环境中抗生素及其环境效应已经得到广泛关注,但作为一种新兴有机污染物,对其开展的研究工作仍亟待加强。当前的研究较为关注抗生素在水环境中的归趋和环境行为,对复杂土壤环境中的抗生素迁移转化研究相对比较缺乏^[3]。由于土壤环境复杂多样,并且抗生素种类繁多,化学结构也差异较大,要阐明抗生素在土壤中迁移转化机理和过程存在一定的难度,尚需开展大量研究予以明确。今后应加强以下几方面的研究:

1) 进一步系统研究抗生素及其代谢产物在土壤中的吸附、迁移、转化、降解的研究,以明确其过程、机理和影响因素,并将土壤与植物、地表水、地下水联系起来,在更大范围内尝试揭示其迁移规律,以便更好地了解其来源和归趋。

2) 抗生素的传播必然会对土壤生态系统的服务功能产生影响,如食品安全、生物多样性维持等,对抗生素在土壤和植物之间的迁移转化过程、以及其在食物链中的迁移途径和机理进行研究,探明抗生素污染对土壤微生物、动植物以及人体健康的影响,揭示其对土壤安全影响,探索减缓抗生素污染的技术和方法,对维护土壤安全和人体健康具有重要意义。

3) 土壤作为抗生素的重要归宿,需要加强对土壤的管理,揭示土壤中抗生素的时空分布格局,是科学管理抗生素的基础和前提。开展流域尺度土壤抗生素时空分异规律研究,阐明土地利用、土壤属性、管理方式等对抗生素时空分异的影响,对于控制抗生素污染、维护土壤安全和土地可持续利用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 李兆君,姚志鹏,张杰,等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(1): 15-20
- [2] 高立红,史亚利,厉文辉,等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1619-1633
- [3] 葛林科,任红蕾,鲁建江,等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 875-883
- [4] 朱永官,李刚,张甘霖,等. 土壤安全:从地球关键带到生态系统服务[J]. 地理学报, 2015, 70(12): 1859-1869
- [5] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling,

- and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772–6782
- [6] 李福长, 刘梨平. 我国抗生素滥用现状及对策[J]. *临床合理用药*, 2014, 7(9): 175–177
- [7] Chang X S, Meyer M T, Liu X Y, et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in chongqing region of Three Gorge Reservoir in China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1444–1450
- [8] 徐永刚, 宇万太, 马强, 等. 环境中抗生素及其生态毒性效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(3): 11–27
- [9] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics(VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725–759
- [10] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17): 3397–3406
- [11] Zhang J Q, Dong Y H. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 833–839
- [12] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 558–564
- [13] 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
- [14] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45: 1459–1463
- [15] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9166–9173
- [16] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(2): 476–483
- [17] Rabolle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline, and tylosin in soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 715–722
- [18] 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
- [19] Sibley S D, Pedersen J A. Interaction of the macrolide antimicrobial clarithromycin with dissolved humic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 422–428
- [20] Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9509–9516
- [21] 陈昇, 张劲强, 钟明, 等. 磺胺类药物在太湖地区典型水稻土上的吸附特征[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(4): 309–312
- [22] 孔晶晶, 裴志国, 温蓓, 等. 磺胺嘧啶和磺胺噻唑在土壤中的吸附行为[J]. *环境化学*, 2008, 27(6): 736–741
- [23] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(11): 1302–1306
- [24] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7452–7459
- [25] ter Laak T L, Gebbink W A, Tolls J. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(4): 904–911
- [26] 鲍艳宇, 周启星, 张浩. 阳离子类型对土霉素在 2 种土壤中吸附 - 解吸的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(2): 551–556
- [27] 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[J]. *环境科学*, 2007, 28(10): 2383–2388
- [28] 刘玉芳. 四环素类抗生素在土壤中的迁移转化模拟研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012
- [29] 普锦成, 章明奎. 泰乐菌素和土霉素在农业土壤中的消解和运移[J]. *中国生态农业学报*, 2009, 17(5): 954–959
- [30] Ostermann A, Siemens J, Welp G, et al. Leaching of veterinary antibiotics in calcareous chinese croplands[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 928–934
- [31] Blackwell P A, Kay P, Ashauer R, et al. Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 13–9
- [32] 张旭, 向垒, 莫测辉, 等. 喹诺酮类抗生素在土壤中的迁移行为及影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1345–1350
- [33] 张旭. 典型抗生素在土壤中的淋滤行为研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012
- [34] 王敏, 唐景春. 土壤中的抗生素污染及其生态毒理性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(S0): 261–266
- [35] Kumar K, Gupta S C, Baidoo S K, et al. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6): 2082–2085
- [36] Boxall A B A, Johnson P, Smith E J, et al. Uptake of veterinary medicines from soils into plants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(6): 2288–2297
- [37] Migliore L, Cozzolino S, Fiori M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(7): 1233–1244
- [38] 徐秋桐, 顾国平, 章明奎. 土壤中兽用抗生素污染对水稻生长的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(1): 60–65
- [39] Kong W D, Zhu Y G, Liang Y C, et al. Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalfa (*Medicago sativa* L.)[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 187–193
- [40] Kim K R, Owens G, Kwon S I, et al. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotic in the terrestrial environment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 214(1): 163–174

- [41] Ok Y S, Kim S C, Kim K R, et al. Monitoring of selected veterinary antibiotics in environmental compartments near a composting facility in Gangwon Province, Korea[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 174(1): 693–701
- [42] 章明奎, 顾国平, 鲍陈燕. 兽用抗生素在土壤中的衰减特征及其与土壤性状的关系研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(31): 228–236
- [43] Yang J F, Ying G G, Yang L H, et al. Degradation behavior of sulfadiazine in soils under different conditions[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B-Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2009, 44(3): 241–248
- [44] 张卫. 农药阿维菌素在环境中的降解和代谢研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004
- [45] Volmer D A, Huij P M. Study of erythromycin a decomposition products in aqueous solution by solid-phase microextraction / liquid chromatography / tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002, 12: 1243–1247
- [46] Loftin K A, Adams C D, Meyer M T, et al. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(2): 378–386
- [47] Paeson J, Cypers W, Busson R, et al. Isolation of decomposition products of tylosin using liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1995, 699: 99–106
- [48] Kumar R R, Lee J T, Cho J Y. Fate, occurrence, and toxicity of veterinary antibiotics in environment[J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2012, 55(6): 701–709
- [49] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils-A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166 (2) : 145–167
- [50] 赵英姿, 徐振, 颜冬云, 等. 大环内酯类抗生素在土壤中的迁移转化与毒性效应分析[J]. *土壤*, 2014, 46(1): 23–28
- [51] Tong L, Eichhorn P, Perez S, et al. 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
- [52] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. *应用生态学报*, 2012, 23(8): 2300–2308
- [53] Halling-Sorensen B, Lykkeberg A, Ingerslev F, et al. Characterisation of the abiotic degradation 66 pathways of oxytetracyclines in soil interstitial water using LC-MS-MS[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(10): 1331–1342
- [54] Werner J J, Arnold W A, McNeill K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7236–7241
- [55] Wang Q Q, Yates S R. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56: 1683–1688
- [56] 王春红, 梁巍, 薛爱芳, 等. 兽药抗生素在土壤中行为的研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2010, 29(2): 245–250
- [57] 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
- [58] Schlusener M P, Bester K. Persistence of antibiotics such as macrolides tiamulin and salinomycin in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(3): 565–571
- [59] 孙春晓, 宋文华, 高敏苓, 等. 土霉素在土壤中降解特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(6): 1141–1146
- [60] 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
- [61] 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 等. 北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(11): 4257–4266
- [62] Hamscher G, Sczesny S, Hoper H, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7): 1509–1518
- [63] 潘霞, 陈励科, 卜元卿, 等. 畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(5): 518–525
- [64] Li Y W, Wu X L, Mo C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta Area, Southern China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59: 7268–7276
- [65] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 五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
- [66] Dolliver H, Kumar K, Gupta S C. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36: 1224–1230
- [67] Maia P P, Rath S, Reyes F G. Determination of oxytetracycline in tomatoes by HPLC using fluorescence detection[J]. *Food Chemistry*, 2008, 109: 212–218
- [68] Kang D H, Gupta S, Rosen C, et al. Antibiotic uptake by vegetable crops from manure-applied soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61: 9992–10001
- [69] Gruber V F, Halley B A, Hwang S C, et al. Mobility of avermectin B1a in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38(3): 886–890
- [70] Figueroa R A, Mackay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6664–6671
- [71] Sithole B B, Guy R D. Models for tetracycline in aquatic environments-I. Interaction with bentonite/clay systems[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1987, 32(3/4): 303–314

- [72] Accinelli C, Koskinen W C, Becker J M, et al. Environmental fate of two sulfonamide antimicrobial agents in soils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(7): 2677–2682
- [73] 张涛, 郭晓, 刘俊杰, 等. 江西梅江流域土壤中四环素类抗生素的含量及空间分布特征[J/OL]. *环境科学学报*, (2016-07-22)[2016-10-07].
- [74] 尹春艳, 骆永明, 滕应, 等. 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(8): 2810–2816
- [75] Li X W, Xie Y F, Li C L, et al. Investigation of residual fluoroquinolones in a soil vegetable system in an intensive vegetable cultivation area in Northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468–469: 258–264
- [76] Ji X L, Shen Q H, Liu F, et al. 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(15): 178–185
- [77] Wu X L, Xiang L, Yan Q Y, et al. Distribution and risk assessment of quinolone antibiotics in the soils from organic vegetable farms of a subtropical city, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 399–406
- [78] 罗凯, 李文红, 章海波, 等. 南京典型设施菜地有机肥和土壤中四环素类抗生素的污染特征调查[J]. *土壤*, 2014, 46(2): 330–338
- [79] Aust M O, Godlinski F, Travis G R, et al. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 1243–1251
- [80] Awad Y M, Kim S C, El-Azeem S A M A, et al. Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(3): 1433–1440
- [81] Gao L H, Shi Y L, Li W H, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in urban soil in Beijing and Shanghai, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11360–11371

Environmental Behavior and Distribution of Antibiotics in Soils: A Review

ZHAO Fangkai^{1,2}, YANG Lei^{1*}, QIAO Min¹, LI Shoujuan^{1,2}, SUN Long¹

(1 *State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Antibiotics are widely used for the treatment and control of the bacterial infections for human and other animals, and they are used also as growth promotors and additives in livestock production. The consumption of antibiotics used in medical care, animal husbandry has an increasing trend in recent decades. Large amount of antibiotics was introduced into soils from organic fertilizer and wastewater irrigation. Antibiotics in soils may have directly and indirectly influences on soil microorganisms, animals and plants, and induce the antibiotics-resistance strains and genes. Furthermore, antibiotics can be introduced also into the food chain through absorption of crop roots, and this may threaten to human health. This review focused on the sources, environmental behavior, spatial distribution, and seasonal variation of antibiotics in soil environment. Recent studies revealed that the environmental behavior of antibiotics in soil was strongly influenced by the types of antibiotics and soil properties, and the spatial-temporal variability of antibiotics in soil environment was related to the environmental behavior of antibiotics and human activities.

Key words: Soil; Antibiotics; Sorption; Migration and transformation; Degradation; Spatial-temporal variation