

包气带中手性抗生素的环境行为研究进展

秦晓鹏, 刘 菲, 王广才, 翁莉萍

Review of environmental fate of chiral antibiotics in the vadose zone

QIN Xiaopeng, LIU Fei, WANG Guangcai, and WENG Liping

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311009>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

地下水环境中的硫代砷研究进展

Advances in thioarsenic in groundwater systems

严克涛, 郭清海 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 132-141

承德中部土壤-黄芩系统重金属生物有效性及迁移累积特征

Bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil and *Scutellaria baicalensis* system in Chengde Central Region

贾凤超, 卫晓锋, 孙厚云, 李多杰, 李健 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 142-153

非饱和带二氧化碳入侵对表生植物及土壤的影响

Influence of carbon dioxide invasion in the unsaturated zone on vegetation and soil

潘颖, 赵晓红, 王文科, 邓红章, 韩枫, 罗平平, 杨雨萌, 张徽 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 180-189

承德市富硒土壤区镉的地球化学特征及生态风险评价

Geochemical characteristics and ecological risk assessment of cadmium in selenium-rich soil of Chengde City in Hebei Province

杨帆, 王京彬, 王晨, 何泽新, 贾凤超, 黄行凯, 张晓敏, 刘卫, 崔晓英 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 163-172

包气带岩性结构对地下水生态功能影响特征

Influences of lithology and structure of the vadose zone on groundwater ecological function

崔浩浩, 张光辉, 刘鹏飞, 王金哲, 田言亮, 王茜 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 52-62

地下水位波动带三氮迁移转化过程研究进展

Advances in researches on ammonia, nitrite and nitrate on migration and transformation in the groundwater level fluctuation zone

刘鑫, 左锐, 王金生, 何柱锟, 李桥 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 27-36



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311009

秦晓鹏, 刘菲, 王广才, 等. 包气带中手性抗生素的环境行为研究进展 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 23-34.
QIN Xiaopeng, LIU Fei, WANG Guangcai, et al. Review of environmental fate of chiral antibiotics in the vadose zone [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 23-34.

包气带中手性抗生素的环境行为研究进展

秦晓鹏¹, 刘菲², 王广才², 翁莉萍³

(1. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012; 2. 中国地质大学(北京)水利部地下水保护重点实验室(筹), 北京 100083; 3. 瓦赫宁根大学土壤质量专业, 荷兰瓦赫宁根, 6700 AA)

摘要: 目前, 手性抗生素在包气带中的检测、分布、迁移转化等方面缺乏系统总结和全面综述。文章指出手性抗生素不同异构体的物理化学性质存在差异, 例如左旋吉米沙星的溶解度、辛醇-水分配系数分别是右旋吉米沙星的 301 倍、9.8 倍, 会影响其在环境中的迁移转化。高效液相色谱-手性色谱柱法和手性配体交换色谱法是目前最常用的分析手性抗生素的方法。梳理了国内外土壤、水体和农产品中手性抗生素的检出情况, 其中最常见的是氟甲唑、洛美沙星、氧氟沙星等。手性抗生素在矿物和微塑料上的吸附速率和分配系数均存在差异, 天然有机物的存在导致差异更大, 但是不同种类手性抗生素之间并没有规律。手性抗生素会与地下水中的常见阳离子发生络合作用, 络合物的稳定常数不同, 例如镁离子-左氧氟沙星络合物的稳定常数是镁离子-氧氟沙星络合物的 22.9 倍。在生物降解过程中, 不同手性抗生素的可降解性、降解速率不同, 另外, 抗生素异构体之间还会发生相互转化。文章系统阐述了手性抗生素在包气带中的分布情况和迁移转化行为, 可供地下水系统中手性抗生素方面的研究参考。研究认为对于包气带中手性抗生素的环境行为, 亟需开展以下研究: (1) 手性抗生素的拆分、检测、毒理学和标准建设; (2) 多种手性抗生素的调查、迁移转化; (3) 手性抗生素的多界面环境过程。

关键词: 抗生素; 手性; 异构体; 土壤; 环境行为; 氧氟沙星

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0023-12

Review of environmental fate of chiral antibiotics in the vadose zone

QIN Xiaopeng¹, LIU Fei², WANG Guangcai², WENG Liping³

(1. Technical Centre for Soil, Agricultural and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 2. Key Laboratory of Groundwater Conservation of Ministry of Water Resources (in Preparation), China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Department of Soil Quality, Wageningen University, Wageningen 6700 AA, The Netherlands)

Abstract: To date, the systematic summarization and comprehensive review of analysis, distribution, migration, and degradation of chiral antibiotics in the vadose zone are limited. This review indicates that the physicochemical characteristics of chiral antibiotics are quite different, for instance, the solubility and octanol-water partition coefficient ($\lg K_{ow}$) of *S*-gemifloxacin are 301 times and 9.8 times larger than the values of *R*-gemifloxacin, which will affect their migration and degradation in the environment. High performance liquid chromatography with

收稿日期: 2023-11-02; 修订日期: 2023-12-26

投稿网址: www.swd zgcdz.com

基金项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB22080070)

第一作者: 秦晓鹏(1986—), 男, 博士, 副研究员, 从事生态环境监管、土壤与地下水污染防治研究。E-mail: qinxp@craes.org.cn

chiral column and chiral ligand-exchange chromatography are the common methods on the chiral antibiotics analysis. The concentrations of chiral antibiotics in soils, waters, and agricultural products in China and abroad are reported; flumequine, lomefloxacin and ofloxacin are the most common antibiotics. The adsorption rate and partition coefficient (K_d) of chiral antibiotics during their adsorption on minerals and microplastics are different, especially in the presence of natural organic matter (NOM); however, there is no relationship among the various types of chiral antibiotics. Chiral antibiotics can be complexed with the common cations, and their stability constants are quite different in the groundwater, for instance, the stability constant of Mg^{2+} -levofloxacin is 22.9 times larger than that of Mg^{2+} -ofloxacin. During the biodegradation process, the degradability and rate of chiral antibiotics are also different. Additionally, the chiral antibiotics can be transformed reciprocally. In this review, the distribution, migration, and degradation of chiral antibiotics in the vadose zone are investigated, which is beneficial to the study on the chiral antibiotics in the groundwater. As to the environmental fate of chiral antibiotics in the vadose zone, the following researches are recommended: (1) the resolution, analysis, toxicology, and standard establishment of chiral antibiotics; (2) the investigation, migration, and degradation of multiple chiral antibiotics; (3) the environmental processes of chiral antibiotics in the multi-interface.

Keywords: antibiotic; chiral; isomer; soil; environmental fate; ofloxacin

手性是指一种物质的分子及其异构体互为镜像,就像人的左手和右手一样,手性是自然界的基本属性。在化学领域,手性物质比较常见,通常是由于分子中的不对称碳引起的。人们对于手性物质的关注,始于 20 世纪 60 年代震惊中外的“反应停事件”。反应停,又称沙利度胺(thalidomide),是手性异构体的混合物,其中的右旋化合物(*R*-型)具有抑制妊娠反应和镇静作用,而左旋化合物(*S*-型)具有致畸性,是“反应停事件”的罪魁祸首^[1]。手性异构体分子虽然结构极其相似,但其毒理学性质迥异。国内外对手性物质,特别是药物开展了大量研究^[2-7]。在“九五”和“十五”国家自然科学基金重大项目等的支持下,我国在手性药物的化学和生物学研究等方面取得了一系列成果。

抗生素是最常见的药物之一,广泛应用于临床、畜禽水产养殖中,其中多种抗生素也具有手性。氧氟沙星、洛美沙星等分子中均有一个手性中心,因此存在 2 种异构体;而大环内酯类抗生素分子中一般则有几个或几十个手性中心,存在着多种异构体。研究表明,手性抗生素的不同异构体对微生物的毒性存在差别,例如左氧氟沙星的毒性是氧氟沙星的 4 倍^[8],左旋依巴沙星的毒性是右旋依巴沙星的 31 ~ 2000 倍^[9]。手性抗生素的生物学毒性已被证实,深入探究手性抗生素在包气带中的分布情况和迁移转化规律是对其进行污染控制的关键。手性抗生素在理化性质方面存在不同程度的差异,使用后在环境介质中会呈现不同的迁移转化行为。包气带是手性抗生素主要的汇,且手性抗生素在环境介质中的滞留和迁移通常伴随

转化行为,并渗透进入地下水,给手性抗生素的研究和防控带来了严峻的考验。

近年来,国内外一些学者综述了手性药物的检测、分布、环境行为、修复技术等^[2-7],但对于手性抗生素在包气带中的检测、分布、迁移转化等方面尚缺乏系统总结和全面综述。因此,很有必要对包气带中手性抗生素检测、分布、迁移转化等方面的已有研究进行系统分析,供地下水系统中手性抗生素方面的研究参考。笔者曾于 2015 年综述了抗生素在土壤/沉积物中的吸附行为^[10],该文结合近年来国内外研究,对手性抗生素的基本性质、分析方法、分布情况及其在包气带中的迁移和转化行为研究进行了综述。

1 手性抗生素的基本性质

一些常见的手性抗生素的主要物理化学性质见表 1。手性抗生素的溶解度(S)为 0.000 03 ~ 1.45 mol/L,一般高于常见的有机污染物,因此更容易在包气带中随地下水迁移。生物降解半衰期($t_{1/2}$)为 3.39 ~ 257 d,表明部分抗生素不易被降解,因为抗生素本身会杀灭环境中的许多微生物。生物富集系数(BF)为 1.33 ~ 15.9 L/kg,表明抗生素易被生物吸收,在生物体内能够存在较长时间。抗生素的土壤吸附系数(K_{oc})和辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)分别为 115 ~ 44 700 L/kg 和 -0.745 ~ 3.06,容易吸附在有机质含量较高的土壤中。左旋吉米沙星的溶解度(S)、 $\lg K_{ow}$ 分别是右旋吉米沙星的 301 倍、9.8 倍,左氧氟沙星的溶解度、 $\lg K_{ow}$ 分别是氧氟沙星的 0.5 倍、3.1 倍。可以看出,手性抗生素异构

体之间的物理化学性质存在一定差异, 很可能会影响其在环境中的迁移转化和空间分布。目前, 国内外关于手性抗生素物理化学性质方面的研究较少, 除吉米沙星、氧氟沙星以外, 表 1 中其他手性抗生素的参数缺失, 因此难以进行更全面的比较, 建议后续加强手性抗生素物理化学性质测定方面的基础研究。

表 1 常见手性抗生素的物理化学性质
Table 1 Physicochemical properties of typical chiral antibiotics

序号	抗生素名称	CAS	溶解度 /(mol·L ⁻¹)	生物降解 半衰期/d	生物富集系数 /(L·kg ⁻¹)	土壤吸附系数 /(L·kg ⁻¹)	辛醇-水分配 系数
1	左旋巴洛沙星(<i>S</i> -balofloxacin)*	127294-70-6	0.0117	3.39	3.09	1860	1.42
	右旋巴洛沙星(<i>R</i> -balofloxacin)*	165881-73-2	—	—	—	—	—
2	左旋贝西沙星(<i>S</i> -besifloxacin)*	141388-76-3	1.44	14.5	8.71	1020	1.85
	右旋贝西沙星(<i>R</i> -besifloxacin)*	—	—	—	—	—	—
3	左旋氯霉素(<i>S</i> -chloramphenicol)*	56-75-7	0.0078	4.37	1.33	115	1.14
	右旋氯霉素(<i>R</i> -chloramphenicol)*	—	—	—	—	—	—
4	左旋克林沙星(<i>S</i> -clinafloxacin)*	105956-97-6	0.0241	14.1	15.9	513	1.15
	右旋克林沙星(<i>R</i> -clinafloxacin)*	133121-46-7	—	—	—	—	—
5	左旋达氟沙星(<i>S</i> -danofloxacin)*	112398-08-0	0.209	4.79	2.51	479	0.748
	右旋达氟沙星(<i>R</i> -danofloxacin)*	165881-73-2	—	—	—	—	—
6	左旋红霉素(<i>S</i> -erythromycin)*	114-07-8	0.0004	15.5	3.39	44700	3.06
	右旋红霉素(<i>R</i> -erythromycin)*	—	—	—	—	—	—
7	左旋氟甲喹(<i>S</i> -flumequine)*	42835-25-6	0.0083	7.59	3.39	977	1.60
	右旋氟甲喹(<i>R</i> -flumequine)*	215178-95-3	—	—	—	—	—
8	左旋加雷沙星(<i>S</i> -garenoxacin)*	194804-75-6	1.45	7.41	4.57	6310	2.81
	右旋加雷沙星(<i>R</i> -garenoxacin)*	—	—	—	—	—	—
9	左旋加替沙星(<i>S</i> -gatifloxacin)*	112811-59-3	0.0232	3.39	3.80	1020	0.702
	右旋加替沙星(<i>R</i> -gatifloxacin)*	—	—	—	—	—	—
10	左旋吉米沙星(<i>S</i> -gemifloxacin)	765900-93-4	0.0603	3.39	3.72	372	1.31
	右旋吉米沙星(<i>R</i> -gemifloxacin)	175463-14-6	0.0002	3.39	3.72	372	0.319
11	左旋格帕沙星(<i>S</i> -grepafloxacin)*	119914-60-2	0.0122	4.79	2.24	776	0.962
	右旋格帕沙星(<i>R</i> -grepafloxacin)*	146761-68-4	—	—	—	—	—
12	左旋依巴沙星(<i>S</i> -ibafloxacin)*	91618-36-9	0.0004	15.1	2.95	813	2.64
	右旋依巴沙星(<i>R</i> -ibafloxacin)*	—	—	—	—	—	—
13	左旋洛美沙星(<i>S</i> -lomefloxacin)*	98079-51-7	0.0029	3.39	2.75	1780	-0.300
	右旋洛美沙星(<i>R</i> -lomefloxacin)*	—	—	—	—	—	—
14	左旋莫西沙星(<i>S</i> -moxifloxacin)*	151096-09-2	0.0093	7.41	3.09	2000	1.48
	右旋莫西沙星(<i>R</i> -moxifloxacin)*	—	—	—	—	—	—
15	左旋那氟沙星(<i>S</i> -nadifloxacin)*	124858-35-1	0.0008	87.1	3.80	1020	1.74
	右旋那氟沙星(<i>R</i> -nadifloxacin)*	160961-35-3	—	—	—	—	—
16	左旋奈诺沙星(<i>S</i> -nemonoxacin)*	378746-64-6	0.0553	15.1	3.16	776	1.43
	右旋奈诺沙星(<i>R</i> -nemonoxacin)*	—	—	—	—	—	—
17	左氧氟沙星(<i>S</i> -ofloxacin)	100986-85-4	0.0397	3.39	4.37	479	0.105
	氧氟沙星(<i>R</i> -ofloxacin)	82419-36-1	0.0776	3.39	4.37	479	-0.390
18	左旋奥比沙星(<i>S</i> -orbifloxacin)*	113617-63-3	0.0033	7.41	2.45	2570	1.48
	右旋奥比沙星(<i>R</i> -orbifloxacin)*	—	—	—	—	—	—
19	左旋帕珠沙星(<i>S</i> -pazufloxacin)*	127045-41-4	0.0297	37.2	4.27	479	0.520
	右旋帕珠沙星(<i>R</i> -pazufloxacin)*	166665-94-7	—	—	—	—	—
20	左旋普多沙星(<i>S</i> -pradofloxacin)*	195532-12-8	1.35	37.2	5.25	363	0.460
	右旋普多沙星(<i>R</i> -pradofloxacin)*	—	—	—	—	—	—
21	左旋普卢利沙星(<i>S</i> -prulifloxacin)*	123447-62-1	0.0017	3.39	11.2	166	2.00
	右旋普卢利沙星(<i>R</i> -prulifloxacin)*	—	—	—	—	—	—
22	左旋西他沙星(<i>S</i> -sitafoxacin)*	127254-12-0	0.0347	14.5	4.57	2570	2.53
	右旋西他沙星(<i>R</i> -sitafoxacin)*	—	—	—	—	—	—
23	左旋司帕沙星(<i>S</i> -sparfloxacin)*	110871-86-8	0.0013	36.3	3.89	380	-0.020

(续表)

序号	抗生素名称	CAS	溶解度 /(mol·L ⁻¹)	生物降解 半衰期/d	生物富集系数 /(L·kg ⁻¹)	土壤吸附系数 /(L·kg ⁻¹)	辛醇-水分配 系数
24	右旋司帕沙星(<i>R</i> -sparfloxacin)*	—	—	—	—	—	—
	左旋替马沙星(<i>S</i> -temafloxacin)*	108319-06-8	0.0058	7.41	3.39	1660	-0.200
	右旋替马沙星(<i>R</i> -temafloxacin)*	130982-86-4	—	—	—	—	—
25	左旋托氟沙星(<i>S</i> -tosufloxacin)*	100490-36-6	0.0008	7.41	4.17	389	-0.460
	右旋托氟沙星(<i>R</i> -tosufloxacin)*	—	—	—	—	—	—
26	左旋曲伐沙星(<i>S</i> -trovafloxacin)*	147059-72-1	0.00003	37.2	3.98	1950	0.310
	右旋曲伐沙星(<i>R</i> -trovafloxacin)*	—	—	—	—	—	—
27	左旋万古霉素(<i>S</i> -vancomycin)*	1404-90-6	0.0002	257	3.89	4790	-0.745
	右旋万古霉素(<i>R</i> -vancomycin)*	—	—	—	—	—	—

注:表中“CAS”指物质数字识别号码;溶解度、生物降解半衰期、生物富集系数、土壤吸附系数、辛醇-水分配系数均来自美国环保署官网(<https://www.epa.gov/>)和美国医学实验室官网(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>),部分数据为预测值;标注*的抗生素,目前暂时没有左旋、右旋或其他类型异构体的参数,表格中为其混合物的参数;“—”表示缺少该参数。

2 手性抗生素的测定

手性抗生素各个异构体的物理化学性质非常相似,在利用高效液相色谱或超高效液相色谱检测时,很难进行分离,经常被认为是同一种物质。手性抗生素常用的测定方法主要包括毛细管电泳法、高效液相色谱-手性色谱柱法、手性配体交换色谱法、毛细管电色谱法等。水体中的手性抗生素采用固相萃取后进行检测,而对于土壤中的手性抗生素,则需要利用提取液进行浸提,萃取后再进行检测。

2.1 毛细管电泳法

毛细管电泳法是以石英毛细管作为分离通道,以高压直流电场为驱动力,根据各组分在淌度和分配行为上的差异而实现分离。韦寿莲等^[11]利用毛细管电泳法同时分离了溶液中的洛美沙星、司帕沙星和加替沙星手性异构体,手性拆分剂为含有 20 mmol/L L-异白氨酸、10 mmol/L 硫酸铜和乙腈(体积分数 5%)的 Tris-硼酸缓冲溶液,分离电压为 8 kV。刘丹等^[12]利用高效毛细管电泳-电容耦合非接触式电导法测定了氧氟沙星手性异构体,电泳运行液为 0.02 mol/L 乙酸、0.006 mol/L 乙酸钠、12 mg/L 羟丙基甲基纤维素和 0.035 mol/L 羟丙基-β-环糊精,分离电压为 13 kV。西他沙星手性异构体也能够采用毛细管电泳法成功分离,手性拆分剂为 15 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液,并分别添加了 β-环糊精^[13]或 20 mmol/L 硫酸铜+20 mmol/L 的 γ-环糊精^[14]。综上所述,磷酸盐、硼酸、乙酸盐为毛细管电泳法中常见的缓冲溶液,同时也需要添加氨基酸、硫酸铜或环糊精等拆分剂。另外,红霉素、万古霉素等手性抗生素分子相对较大,暂未发现利用毛细管电泳法对其测定的报道,但是它们可作为手性选择剂,用于氧氟沙星等其他手性药物的分离^[15-16]。目

前,该方法常用于手性抗生素的拆分,但是后续还需要使用紫外检测器、荧光检测器等设备分别对各个异构体进行分析。

2.2 高效液相色谱-手性色谱柱法

手性色谱柱是由具有光学活性的单体固定在硅胶等聚合物上制成手性固定相,配备手性色谱柱的高效液相色谱仪可用于分析特定的手性抗生素。Matsuoka 等^[17]对血清和尿液样品前处理后,利用手性色谱柱(shinwa chemical industry)同时测定了溶液中的替马沙星手性异构体。Kannappan 等^[18]利用手性色谱柱(Lux Cellulose-4)同时测定了溶液中的氧氟沙星手性异构体,流动相为甲醇、己烷、乙腈的混合物,以及少量的乙酸和二乙醇胺。Castrignano 等^[19]对环境样品进行固相萃取后,采用手性色谱柱(Chiralcel® OZ-RH),利用高效液相色谱-串联质谱检出了氧氟沙星、洛美沙星、莫西沙星、贝西沙星等手性异构体,并发现以上部分手性异构体的生物降解产物。Rebizi 等^[20]利用 7 种手性色谱柱(Chiralpak),在不同流动相条件下,均能够分别分离溶液中氟甲喹、氧氟沙星、洛美沙星手性异构体。一般来说,与常见的 C₁₈ 等色谱柱相比,手性色谱柱价格比较昂贵,应用范围相对较窄,需要使用多个色谱柱才能对不同种类的抗生素进行检测,一定程度上限制了其使用范围。

2.3 手性配体交换色谱法

手性配体交换色谱法是通过添加手性试剂的流动相、进行手性异构体分析的色谱技术。与高效液相色谱-手性色谱柱法不同,手性配体交换色谱法不使用手性色谱柱,一般采用常见的 C₁₈ 色谱柱,通过在流动相中添加有机溶剂或金属离子,分别与各个异构体形成不同结构的配体,从而在色谱柱中进行分离。Zeng 等^[21]利用高效液相色谱仪同时测定了溶液中的氧氟

沙星手性异构体, 流动相为 14% 甲醇和 86% 水(含有 5 mmol/L 的 L-苯丙氨酸、3 mmol/L 硫酸铜), 荧光检测器的激发波长和发射波长分别为 330, 505 nm。Tian 等^[22]对上述方法进行了优化, 其中流动相为 20% 甲醇和 80% 水(含有 0.6 mmol/L 的 L-苯丙氨酸、0.4 mmol/L 硫酸铜, pH 值为 4.9), 检测波长为 293 nm。Brodfehrer 等^[23]建立了同时测定溶液中克林沙星手性异构体的方法, 其中流动相为 12% 甲醇和 88% 水(含有 0.1 mmol/L 癸胺), 检测波长为 340 nm。Shao 等^[24]对生活污水进行固相萃取后, 利用高效液相色谱仪测定了其中的氧氟沙星手性异构体, 流动相为 12% 甲醇和 88% 水(含有 5 mmol/L 的 L-异亮氨酸、4 mmol/L 硫酸铜), 荧光检测器的激发波长和发射波长分别为 303, 505 nm。笔者所在团队也对氧氟沙星手性异构体的检测方法进行了优化, 其中流动相为 20% 甲醇和 80% 水(含有 4 mmol/L 的 L-异亮氨酸、3 mmol/L 硫酸铜), 检测波长为 293 nm, 同时发现常见阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+})和腐殖酸对手性抗生素的分离没有明显影响, 但是会不同程度降低色谱峰的面积^[25]。检测过程中, 流动相中需要添加硫酸铜和氨基酸, 能够较好地分离手性抗生素, 但是流动相中的 Cu^{2+} 也会明显减少色谱柱的寿命。

2.4 毛细管电色谱法

毛细管电色谱法是由高效液相色谱和毛细管电泳 2 种技术组合而成的分离方法, 依据各组分的电泳迁移速率和分配系数的差异而实现分离。Zaidi 等^[26]通过管状分子印迹聚合物进行分离, 利用电色谱法同时测定了溶液中的氧氟沙星手性异构体, 流动相为 85% 的乙腈和 15% 的乙酸钠缓冲溶液(pH 值为 7), 分离度为 4.4, 检测时间小于 20 min。Shi 等^[27]通过分子拥挤环境下制备的材料进行分离, 利用电色谱法同时测定了溶液中的氧氟沙星手性异构体, 流动相为 90% 的乙腈和 10% 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 值为 5.0), 分离度为 1.09, 检测时间小于 20 min。通过环糊精-硅碳烷超支化大分子进行分离, 利用电色谱法测定了溶液中的恩诺沙星、诺氟沙星等 14 种抗生素或药物^[28]。目前关于毛细管电色谱法在手性抗生素分离方面的研究相对较少, 一般采用自制材料用于手性抗生素的分离, 暂时没有商业化, 建议后续可加强这方面的研究和推广。

3 环境中手性抗生素的分布

国内外不同地区土壤、水体和农产品中都有不同

种类手性抗生素的检出, 具体如表 2 所示。氟甲喹、洛美沙星、氧氟沙星等是最常见的手性抗生素, 在土壤中的浓度为 ND ~ 643 $\mu\text{g/kg}$ (ND 表示未检出), 在地下水中的浓度为 ND ~ 1 200 ng/L, 在地表水中的浓度为 ND ~ 100 000 ng/L。一些学者在水体中同时检测到了氟甲喹、氧氟沙星手性抗生素和氧化产物, 且同一水体中各个异构体或产物的含量不同, 一般进入环境中的各个异构体的比例是一定的, 说明手性抗生素在环境中的迁移转化行为存在差异。另外, 也有学者在蜂蜜中检出了氯霉素手性抗生素。目前, 大部分学者都只检测了氟甲喹、洛美沙星、氧氟沙星等手性抗生素的总量, 并没有分别展示各个异构体的含量, 这是由于一般采用高效液相色谱-紫外检测器(或荧光检测器)、高效液相色谱-质谱、高效液相色谱串联质谱等方法, 无法分别对其中的手性异构体进行检测。环境中不同手性抗生素的分布差异是由于它们的使用量、吸附强度、半衰期等决定的。

4 手性抗生素在包气带的迁移转化

手性抗生素通过畜禽养殖、生活污水、水产养殖等途径进入包气带中, 发生吸附、络合、生物降解等作用(图 1), 迁移转化行为的差异会导致手性异构体的分馏, 进而对土壤和地下水生态环境造成不同影响。目前, 国内外许多学者分别研究了单个手性抗生素在土壤和矿物上的迁移转化过程, 也有部分学者同时研究了一对手性抗生素异构体的环境行为。

4.1 吸附作用

研究发现, 手性抗生素会吸附在铁铝矿物、黏土矿物、天然有机质上, 从而影响其在包气带或沉积物中的迁移转化过程。Xue 等^[49]发现在与沉积物的相互作用中, 前 5 天右旋氟甲喹的吸附速率更快, 之后左旋氟甲喹的吸附速率更快, 总体上氟甲喹手性异构体的吸附没有选择性。Tanaka 等^[50]发现左氧氟沙星在氢氧化铝上的吸附常数是氧氟沙星的 1.25 倍, 2 种抗生素的分配系数(K_d)分别为 371, 358 L/kg, 但是它们的最大吸附量却比较相似。笔者所在课题组利用红外光谱等手段, 发现氧氟沙星手性异构体与针铁矿作用过程中, 左氧氟沙星与矿物表面的羟基生成桥接双齿络合物, 而氧氟沙星则生成单齿络合物, 因此左氧氟沙星和氧氟沙星在针铁矿上的吸附能力不同, K_d 分别为 548, 613 L/kg^[51]。在天然有机物存在条件下, 左氧氟沙星和氧氟沙星吸附和迁移行为的差异更加明显, 尤其是在模拟柱实验中, 可以看出左氧氟沙

表 2 环境中检测到手性抗生素的种类和浓度范围

Table 2 Types and concentrations of chiral antibiotics detected in the environment from different areas

样品来源(样品数量)	抗生素名称	抗生素浓度
河北石家庄的土壤(18) ^[29]	氟甲唑	9.1 ~ 18.7 μg/kg
中国台湾南部的地下水(34) ^[30]	氟甲唑	1 ~ 317 ng/L
中国北方和西南地区的地下水(74) ^[31]	氟甲唑	ND ~ 22.6 ng/L
西班牙某污水处理厂出水 and 河流(12) ^[32]	左旋氟甲唑	1.0 ~ 3.4 ng/L
	右旋氟甲唑	1.6 ~ 5.3 ng/L
加拿大污水处理厂出水(8) ^[33]	红霉素	0.6 ~ 20.0 ng/L
中国北方和西南地区的地下水(74) ^[31]	红霉素	ND ~ 346 ng/L
德国中部地区的地下水(163) ^[34]	红霉素	6 ~ 392 ng/L
广东广州某绿色蔬菜、有机蔬菜生产基地土壤(13) ^[35]	洛美沙星	ND ~ 3.9 μg/kg
	洛美沙星	ND ~ 15.5 μg/kg
江汉平原的表层土壤(17) ^[36]	洛美沙星	ND ~ 14.1 μg/kg
重庆开州区菜地土壤(18) ^[37]	洛美沙星	4.0 ~ 20.0 ng/L
北京潮白河(21) ^[38]	洛美沙星	ND ~ 68.8 ng/L
河北邯郸的河流(15) ^[39]	洛美沙星	ND ~ 102 ng/L
湖北洪湖市、监利县之间的洪湖(36) ^[40]	氯霉素(总量)	0.3 ~ 1.8 μg/kg
	<i>R,R</i> -氯霉素	ND ~ 1.8 μg/kg
	<i>S,S</i> -氯霉素	ND ~ 1.6 μg/kg
德国市场上的蜂蜜(40) ^[41]	左氧氟沙星	393 ~ 910 ng/L
	氧氟沙星	85 ~ 101 ng/L
中国某污水处理厂出水(4) ^[24]	左氧氟沙星	ND ~ 159 ng/L
	氧氟沙星	ND ~ 74 ng/L
	左氧氟沙星	1.2 ~ 13.4 ng/L
英国某污水处理厂出水 and 河流(21) ^[19]	氧氟沙星	ND
	左氧氟沙星	3 000 ~ 100 400 ng/L
西班牙某污水处理厂出水 and 河流(12) ^[32]	左氧氟沙星	0.3 ~ 6.0 ng/L
辽宁沈阳某污水处理厂出水、河流和自来水(4) ^[42]	氧氟沙星	ND ~ 643 μg/kg
山东12个村庄的河流和饮用水(72) ^[43]	氧氟沙星	0.1 ~ 10.9 μg/kg
山东某地区设施蔬菜基地土壤(20) ^[44]	氧氟沙星	0.6 ~ 7.9 μg/kg
河北石家庄的土壤(18) ^[29]	氧氟沙星	ND ~ 1 200 ng/L
重庆开州区菜地土壤(18) ^[37]	氧氟沙星	ND ~ 203 ng/L
中国北方和西南地区的地下水(74) ^[31]	氧氟沙星	ND ~ 50 ng/L
湖北洪湖和周边河流(11) ^[45]	氧氟沙星	9.2 ~ 41.8 ng/L
南四湖流域的地表水(90) ^[46]	氧氟沙星	6.0 ~ 98.5 ng/L
北京潮白河(21) ^[38]	氧氟沙星	ND ~ 425 ng/L
湖北洪湖市、监利县之间的洪湖(36) ^[40]	氧氟沙星	ND ~ 120 ng/L
四川成都的5条河流(20) ^[47]	氧氟沙星	ND ~ 16 ng/L
葡萄牙的两条河流(Douro River, Leça River)(6) ^[48]	氧氟沙星	ND
	脱甲基-左氧氟沙星*	
英国某污水处理厂出水 and 河流(21) ^[19]	脱甲基-氧氟沙星*	

注: ND表示未检出; 标注*的物质为抗生素的降解产物。

星的吸附强度较弱, 更容易迁移(图 2)^[52]。

一些学者也研究了单个手性抗生素的吸附过程。王朋^[53]发现土壤中无机、有机组分对氧氟沙星的吸附起主要作用, 吸附过程呈现 2 个阶段, 即初始的快速吸附和随后的缓慢吸附阶段。Paul 等^[54]和 Qin 等^[55]分别研究了氧氟沙星、左氧氟沙星在针铁矿上的吸附, 提出其中的作用机理, 但由于所制备针铁矿的性质存在差异, 难以进行比较。除了土壤矿物以外, 抗生素也会被土壤中的新污染物微塑料所吸附。Chen

等^[56]发现氧氟沙星手性异构体与微塑料作用过程中, 氧氟沙星的吸附能力显著高于左氧氟沙星。包气带中的矿物、有机质等介质会吸附手性抗生素, 不同手性异构体吸附能力的差异改变了其在固-液两相的分配比例, 出现分馏现象。综上, 目前关于手性抗生素在土壤、沉积物或矿物等介质上吸附方面的研究较少, 主要关注氟甲唑、氧氟沙星等, 暂时没有其他手性抗生素方面的研究。另外, 大部分研究主要关注手性抗生素在介质上吸附总量和速率的差异, 而很少研究

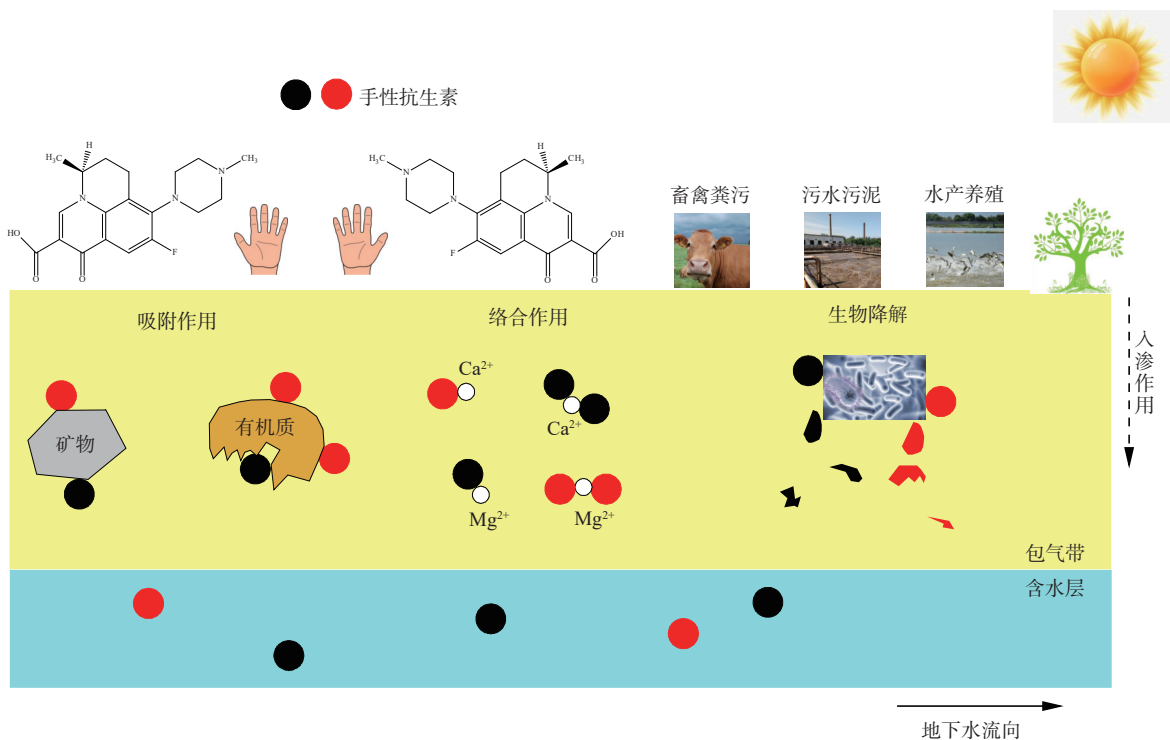


图 1 手性抗生素在包气带的迁移转化过程

Fig. 1 The migration and transformation processes of chiral antibiotics in the vadose zone

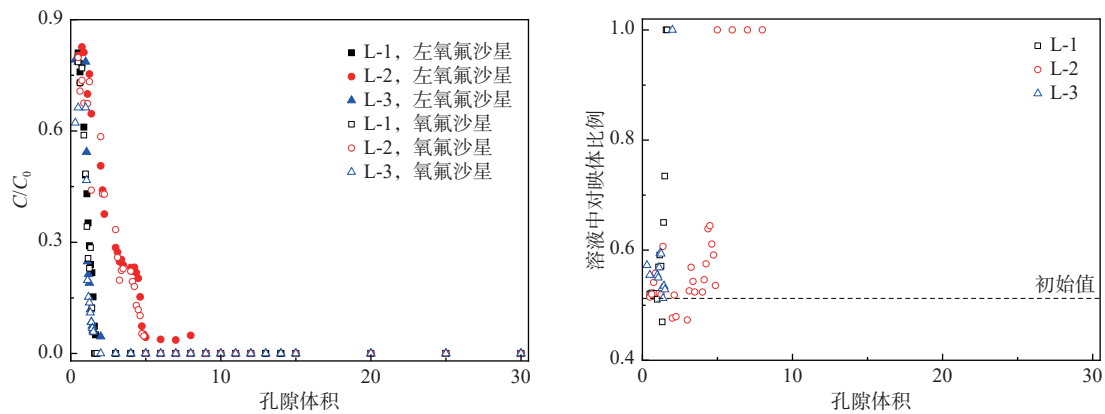


图 2 手性抗生素在针铁矿-石英砂上的解吸过程^[52]

Fig. 2 Desorption processes of chiral antibiotics on the goethite-sand^[52]

注: C 为浓度; C₀ 为初始浓度; L-1 为实验柱 1, 添加 2 mg/L 腐殖酸; L-2 为实验柱 2, 添加 8 mg/L 腐殖酸; L-3 为实验柱 3, 未添加腐殖酸。

其中的吸附机理, 建议后续可开展相关研究。

4.2 络合作用

手性抗生素分子中一般含有羧基、羟基等官能团, 在不同 pH 值条件下以阳离子、中性或兼性离子、阴离子形式存在, 也会与土壤和水体中的常见阳离子 (例如 Ca²⁺、Mg²⁺) 形成络合物。研究表明, 左氧氟沙星^[57]、莫西沙星^[58]、加替沙星^[59] 能分别与阳离子生成多种络合物, 溶液 pH 值会影响各种络合物的比例。Urbanik 等^[60] 通过滴定法研究了左氧氟沙星、氧氟沙星等抗生素与阳离子生成络合物的稳定性, 发现手性

异构体之间存在差异, 例如镁离子-左氧氟沙星络合物 (1 : 1 型) 的稳定常数是镁离子-氧氟沙星络合物的 22.9 倍。络合作用会改变手性抗生素分子的大小、带电情况等性质, 进而改变其在水体中的存在形态、环境介质上的吸附强度、对微生物的毒性大小, 以及在包气带中的半衰期。

在研究手性抗生素的吸附和生物降解过程中, 一般也会加入 Ca²⁺ 等用于模拟地下水环境和作为营养物质, 但是通常忽视 Ca²⁺ 与手性抗生素分子的络合作用, 很难准确评估手性抗生素的吸附强度和降解速

率。另外,在检测过程中,常用的仪器设备一般无法直接测定络合态的手性抗生素,导致“假阴性”现象的出现,影响对环境样品中手性抗生素环境风险的评估。因此,前处理过程中需要加入乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA),用来络合土壤和水体中的阳离子,将络合态的手性抗生素转化为自由态,再对样品中的手性抗生素总量进行测定。目前,国内外在手性抗生素与阳离子络合方面的研究较少,建议可通过滴定法、软件模拟、模型预测等手段开展相关研究,为进一步了解包气带中手性抗生素的存在形态提供基础资料。

4.3 生物降解

Maia等^[61]在氧氟沙星手性异构体的生物降解方面,开展了一系列研究,发现与氧氟沙星相比,左氧氟沙星更容易被生物降解,在降解过程中,部分左氧氟沙星转化为氧氟沙星;氧氟沙星手性异构体会被2个菌株(*Labrys portucalensis* F11和*Rhodococcus* sp. FP1)降解^[62];氧氟沙星能够被生物降解,并通过高效液相色谱-质谱发现了3种降解产物^[63]。Elder等^[64]指出微生物能够降解右旋氯霉素,但不能降解左旋氯霉素。Xue等^[49]发现右旋氟甲喹比左旋氟甲喹的降解速率更快,沉积物的pH值和有机质含量会影响生物降解过程。但是,也有学者发现不同的现象。在自然、无菌或黑暗的条件下,左旋氟甲喹和右旋氟甲喹的生物降解过程均没有明显差异^[65]。高小峰^[66]发现在无光条件下,水体中氧氟沙星手性异构体、氟甲喹手性异构体几乎不降解;在自然或无菌条件下,氧氟沙星、氟甲喹手性异构体的降解速率常数和半衰期都没有差异,它们的手性异构体比例(enantiomeric ratio, ER)均约为1,表明降解过程无选择性。可以看出,目前关于手性抗生素的生物降解方面,暂时没有一致的结论,这主要与抗生素分子结构、微生物种类密切相关。包气带中的微生物种类众多,难以直接确定能够高效降解手性抗生素的菌种,后续可通过多种微生物培养和检测技术进行筛选,从而准确评估和预测手性抗生素在包气带中的降解过程。

在自然条件下,手性抗生素在包气带中的迁移转化是非常复杂的过程,其中吸附作用、络合作用和生物降解等并不是单独存在的,而是同时存在、相互影响、紧密联系的。络合作用会降低溶液中自由态手性抗生素的含量,从而降低其在包气带介质的吸附量,也会影响其对微生物的毒性和生物降解。手性抗生素被包气带介质吸附后,改变了其对微生物的毒性和生物降解难易性,另外溶液中部分络合态的手性抗生

素会转化为自由态。手性抗生素异构体之间,一般吸附强度、络合物稳定常数、生物降解半衰期等参数存在差异,从而影响它们在包气带中的迁移转化过程。

5 结论与展望

(1)手性抗生素不同异构体的物理化学性质存在差异,例如左旋吉米沙星的溶解度、辛醇-水分配系数分别是右旋吉米沙星的301倍、9.8倍,会影响其在包气带中的分配和迁移转化。

(2)高效液相色谱-手性色谱柱法和手性配体交换色谱法是手性抗生素最常用的测定方法。目前手性抗生素在环境介质中被频繁检出,最常见的是氟甲喹、洛美沙星、氧氟沙星等。

(3)手性抗生素在土壤矿物等介质上的吸附速率和分配系数均存在差异,天然有机物的存在会导致差异更大,但是不同种类手性抗生素之间并没有明显规律。

(4)手性抗生素会与地下水中的常见阳离子发生络合作用,络合物的稳定常数不同,例如镁离子与2种氧氟沙星手性异构体络合物的稳定常数相差20多倍,因此在包气带中的赋存形态存在差异。

(5)在生物降解过程中,不同手性抗生素的可降解性、降解速率不同,另外抗生素的不同异构体之间还会发生相互转化。

综上所述,国内外在手性抗生素调查评估和迁移转化等方面的系统研究较少,对手性抗生素在环境中归趋和毒理学特性认识不全面,给手性抗生素的监管带来一定困难,亟需在以下几方面开展研究:

(1)进一步加强手性抗生素拆分、检测、毒理学等方面的研究,明确各个异构体的理化性质和毒性参数,有助于分别制定标准,并进行分类监管。

(2)加强其他类型手性抗生素调查、迁移转化方面的研究,并探索手性抗生素在环境中的自然衰减、中间产物及其毒性等。

(3)对不同环境介质、多界面中的手性抗生素进行系统研究,并加强对地下水中手性抗生素的检测和监管。

参考文献(References):

- [1] 章伟光,张仕林,郭栋,等.关注手性药物:从“反应停事件”说起[J].大学化学,2019,34(9):1-12.
[ZHANG Weiguang, ZHANG Shilin, GUO Dong, et al.

- Great concern for chiral pharmaceuticals from the thalidomide tragedy[J]. *University Chemistry*, 2019, 34(9): 1 – 12. (in Chinese with English abstract)]
- [2] RIBEIRO A R, CASTRO P M L, TIRITAN M E. Chiral pharmaceuticals in the environment[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, 10(3): 239 – 253.
- [3] 刘瑞霞, 李佳熹, 刘晓玲. 环境介质中手性药物对映体分离分析及环境行为研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3341 – 3351. [LIU Ruixia, LI Jiaxi, LIU Xiaoling. Research progress on separation, analysis and environmental behavior of chiral pharmaceutical enantiomers in environmental matrix[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6): 3341 – 3351. (in Chinese with English abstract)]
- [4] SANGANYADO E, LU Zhijiang, FU Qiuguo, et al. Chiral pharmaceuticals: A review on their environmental occurrence and fate processes[J]. *Water Research*, 2017, 124: 527 – 542.
- [5] ZHOU Yaoyu, WU Shikang, ZHOU Hao, et al. Chiral pharmaceuticals: Environment sources, potential human health impacts, remediation technologies and future perspective[J]. *Environment International*, 2018, 121: 523 – 537.
- [6] PETRIE B, CAMACHO-MUÑOZ D. Analysis, fate and toxicity of chiral non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters and the environment: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(1): 43 – 75.
- [7] MEJÍAS C, ARENAS M, MARTÍN J, et al. A systematic review on distribution and ecological risk assessment for chiral pharmaceuticals in environmental compartments[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 260(1): 3.
- [8] FU K P, LAFREDO S C, FOLENO B, et al. *In vitro* and *in vivo* antibacterial activities of levofloxacin (l-ofloxacin), an optically active ofloxacin[J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1992, 36(4): 860-866.
- [9] COULET M, COX P, LOHUIS J. Pharmacodynamics of ibafloxacin in micro-organisms isolated from cats[J]. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 2005, 28(1): 29 – 36.
- [10] 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. [QIN Xiaopeng, LIU Fei, WANG Guangcai, et al. Adsorption of antibiotics in soils/sediments: A review[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2015, 42(3): 142 – 148. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 韦寿莲, 严子军, 戚利华. 毛细管电泳手性拆分喹诺酮类药物对映体 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2009, 45(6): 714 – 716. [WEI Shoulian, YAN Zijun, QI Lihua. Chiral separation of enantiomers of quinolone drugs by capillary electrophoresis[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2009, 45(6): 714 – 716. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 刘丹, 魏瑞霞, 谢天尧. 毛细管电泳/非接触式电导法分离检测氧氟沙星对映体 [J]. *分析化学*, 2009, 37(11): 1687 – 1690. [LIU Dan, WEI Ruixia, XIE Tianyao. Simple and efficient enantioseparation of ofloxacin by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection using binary chiral selectors[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(11): 1687 – 1690. (in Chinese with English abstract)]
- [13] 庄晓庆, 毛白杨, 狄斌, 等. 毛细管电泳手性拆分西他沙星异构体 [J]. *药物分析杂志*, 2012, 32(8): 1389 – 1393. [ZHUANG Xiaoqing, MAO Baiyang, DI Bin, et al. Capillary electrophoresis and chiral separation of sitafloxacin isomers[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2012, 32(8): 1389 – 1393. (in Chinese with English abstract)]
- [14] MENG Ranran, KANG Jingwu. Determination of the stereoisomeric impurities of sitafloxacin by capillary electrophoresis with dual chiral additives[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1506: 120 – 127.
- [15] CHEN Bin, DU Yingxiang, WANG Hao. Study on enantiomeric separation of basic drugs by NACE in methanol-based medium using erythromycin lactobionate as a chiral selector[J]. *Electrophoresis*, 2010, 31(2): 371 – 377.
- [16] ARAI T, NIMURA N, KINOSHITA T. Investigation of enantioselective separation of quinolonecarboxylic acids by capillary zone electrophoresis using vancomycin as a chiral selector[J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 736(1/2): 303 – 311.
- [17] MATSUOKA M, BANNO K, SATO T. Analytical chiral separation of a new quinolone compound in biological fluids by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1996, 676(1): 117 – 124.
- [18] KANNAPPAN V, MANNEMALA S S. Multiple response optimization of a HPLC method for the determination of enantiomeric purity of S-ofloxacin[J]. *Chromatographia*, 2014, 77(17): 1203 – 1211.

- [19] CASTRIGNANÒ E, KANNAN A M, FEIL E J, et al. Enantioselective fractionation of fluoroquinolones in the aqueous environment using chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 376 – 386.
- [20] REBIZI M N, SEKKOUM K, BELBOUKHARI N, et al. Liquid chromatographic enantioseparation of some fluoroquinoline drugs using several polysaccharide-based chiral stationary phases[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2018, 56(9): 835 – 845.
- [21] ZENG S, ZHONG J, PAN L, et al. High-performance liquid chromatography separation and quantitation of ofloxacin enantiomers in rat microsomes[J]. *Journal of Chromatography B*, 1999, 728: 151 – 155.
- [22] TIAN M, YAN Hn, ROW K H. Investigation of ofloxacin enantioseparation by ligand exchange chromatography[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84(7): 1001 – 1006.
- [23] BRODFUEHRER J I, PRIEBE S, GUTTENDORF R. Achiral and chiral high-performance liquid chromatographic methods for cinafloxacin, a fluoroquinolone antibacterial, in human plasma[J]. *Journal of Chromatography B, Biomedical Sciences and Applications*, 1998, 709(2): 265 – 272.
- [24] SHAO Bing, SUN Xiaojie, ZHANG Jing, et al. Determination of ofloxacin enantiomers in sewage using two-step solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1182(1): 77 – 84.
- [25] 仲小飞, 秦晓鹏, 杜平, 等. 高效液相色谱法同时测定水体中氧氟沙星及其手性异构体 [J]. *色谱*, 2018, 36(11): 1167 – 1172. [ZHONG Xiaofei, QIN Xiaopeng, DU Ping, et al. Simultaneous determination of ofloxacin enantiomers in water by high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(11): 1167 – 1172. (in Chinese with English abstract)]
- [26] ZAIDI S A, HAN K M, KIM S S, et al. Open tubular layer of S-ofloxacin imprinted polymer fabricated in silica capillary for chiral CEC separation[J]. *Journal of Separation Science*, 2009, 32(7): 996 – 1001.
- [27] SHI Xiaoxu, XU Liang, DUAN Hongquan, et al. CEC separation of ofloxacin enantiomers using imprinted microparticles prepared in molecular crowding conditions[J]. *Electrophoresis*, 2011, 32(11): 1348 – 1356.
- [28] YANG Xiangqing, HANG Yali. Enantiomeric separation by capillary electro chromatography with a novel β -cyclodextrin-hyperbranched carbosilane-silica polymer coating[J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2023, 45(2): 136.
- [29] 赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 等. 石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估 [J]. *环境科学*, 2023, 44(4): 2223 – 2233. [ZHAO Xinyu, CHEN Hui, ZHAO Bo, et al. Spatial-temporal distribution and risk assessment of quinolones antibiotics in soil of Shijiazhuang city[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(4): 2223 – 2233. (in Chinese with English abstract)]
- [30] LIN Yenching, LAI Webber Weipo, TUNG Hsinhsin, et al. Occurrence of pharmaceuticals, hormones, and perfluorinated compounds in groundwater in Taiwan[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(5): 256.
- [31] CHEN Liang, LANG Hang, LIU Fei, et al. Presence of antibiotics in shallow groundwater in the northern and southwestern regions of China[J]. *Groundwater*, 2018, 56(3): 451 – 457.
- [32] MEJÍAS C, SANTOS J L, MARTÍN J, et al. Automatised on-line SPE-chiral LC-MS/MS method for the enantiomeric determination of main fluoroquinolones and their metabolites in environmental water samples[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 185: 108217.
- [33] MACLEOD S L, WONG C S. Loadings, trends, comparisons, and fate of achiral and chiral pharmaceuticals in wastewaters from urban tertiary and rural aerated lagoon treatments[J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 533 – 544.
- [34] REH R, LICHA T, GEYER T, et al. Occurrence and spatial distribution of organic micro-pollutants in a complex hydrogeological karst system during low flow and high flow periods, results of a two-year study[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443: 438 – 445.
- [35] 邵义萍, 莫测辉, 吴小莲, 等. 绿色和有机蔬菜基地土壤中喹诺酮类抗生素的污染特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(1): 125 – 130. [TAI Yiping, MO Cehui, WU Xiaolian, et al. Occurrence of quinolone antibiotics in the soils from a green and an organic vegetable fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(1): 125 – 130. (in Chinese with English abstract)]
- [36] TONG Lei, QIN Liting, XIE Cong, et al. Distribution of antibiotics in alluvial sediment near animal breeding areas at the Jiangnan Plain, Central China[J]. *Chemosphere*,

2017, 186: 100 – 107.

- [37] 方林发, 叶萃萃, 方标, 等. 重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估 [J]. 环境科学, 2022, 43(11): 5244 – 5252. [FANG Linfa, YE Pingping, FANG Biao, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in vegetable field in Kaizhou, Chongqing[J]. Environmental Science, 2022, 43(11): 5244 – 5252. (in Chinese with English abstract)]
- [38] ZHANG Yunxin, CHEN Haiyang, JING Lijun, et al. Ecotoxicological risk assessment and source apportionment of antibiotics in the waters and sediments of a peri-urban river[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731: 139128.
- [39] 李清雪, 董天羽, 孙王茹, 等. 典型北方城市河流中抗生素污染特征及风险评估 [J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 213 – 229. [LI Qingxue, DONG Tianyu, SUN Wangru, et al. Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in typical northern urban rivers[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(4): 213 – 229. (in Chinese with English abstract)]
- [40] 杨聪, 童蕾, 马乃进, 等. 洪湖水体和沉积物中抗生素的分布特征及其影响因素研究 [J]. 安全与环境工程, 2022, 29(5): 78 – 90. [YANG Cong, TONG Lei, MA Naijin, et al. Distribution characteristics and influencing factors of antibiotics in water and sediments of Honghu lake[J]. Safety and Environmental Engineering, 2022, 29(5): 78 – 90. (in Chinese with English abstract)]
- [41] RIMKUS G G, HOFFMANN D. Enantioselective analysis of chloramphenicol residues in honey samples by chiral LC-MS/MS and results of a honey survey[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2017, 34(6): 950-961.
- [42] LIANG Ning, HUANG Peiting, HOU Xiaohong, et al. Solid-phase extraction in combination with dispersive liquid-liquid microextraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis: The ultra-trace determination of 10 antibiotics in water samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(6): 1701 – 1713.
- [43] HANNA N D, SUN Pan, SUN Qiang, et al. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: Its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. *Environment International*, 2018, 114: 131 – 142.
- [44] 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, 33(8): 2810 – 2816. [YIN Chunyan, LUO Yongming, TENG Ying, et al. Pollution characteristics and accumulation of antibiotics in typical protected vegetable soils[J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2810 – 2816. (in Chinese with English abstract)]
- [45] WANG Zhi, DU Yun, YANG Chao, et al. Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 1423 – 1432.
- [46] ZHANG Guodong, LIU Xiaohui, LU Shaoyong, et al. Occurrence of typical antibiotics in Nansi Lake's inflowing rivers and antibiotic source contribution to Nansi Lake based on principal component analysis-multiple linear regression model[J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125269.
- [47] 文峰, 曲洁婷, 陈历妮, 等. 成都市地表水典型抗生素分布特征及生态风险评估 [J]. 当代化工研究, 2022, 14: 1 – 5. [WEN Feng, QU Jieting, CHEN Lini, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in Chengdu surface water[J]. *Modern Chemical Research*, 2022, 14: 1 – 5. (in Chinese with English abstract)]
- [48] FERNANDES M J, PAÍGA P, SILVA A, et al. Antibiotics and antidepressants occurrence in surface waters and sediments collected in the north of Portugal[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124729.
- [49] XUE Moyong, GU Xu, QIN Yuchang, et al. Enantioselective behavior of flumequine enantiomers and metabolites' identification in sediment[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2022, 2184024.
- [50] TANAKA M, KURATA T, FUJISAWA C, et al. Mechanistic study of inhibition of levofloxacin absorption by aluminum hydroxide[J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1993, 37(10): 2173 – 2178.
- [51] QIN Xiaopeng, ZHONG Xiaofei, DU Ping, et al. Competitive adsorption of ofloxacin enantiomers to goethite: Experiments and modeling[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 18: 38 – 44
- [52] QIN Xiaopeng, ZHONG Xiaofei, WANG Bin, et al. Fractionation of levofloxacin and ofloxacin during their transport in NOM-goethite: Batch and column studies[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120542

- [53] 王朋. 氧氟沙星在不同性质吸附剂上的吸附动力学研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013. [WANG Peng. Sorption kinetics of ofloxacin in particles with different properties[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)]
- [54] PAUL T, LIU J Y, MACHESKY M L, et al. Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution-multisite complexation model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 63 – 72.
- [55] QIN Xiaopeng, LIU Fei, WANG Guangcai, et al. Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate[J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 283 – 290.
- [56] CHEN Yanan, QIAN Yunkun, SHI Yijun, et al. Accumulation of chiral pharmaceuticals (ofloxacin or levofloxacin) onto polyethylene microplastics from aqueous solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153765.
- [57] KAWAI Y, MATSUBAYASHI K, HAKUSUI H, et al. Interaction of quinolones with metal cations in aqueous solution[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1996, 44(8): 1425 – 1430.
- [58] DJURDJEVIĆ P, JOKSOVIĆ L, JELIĆ R, et al. Solution equilibria between aluminum(III) ion and some fluoroquinolone family members. spectroscopic and potentiometric study[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2007, 55(12): 1689 – 1699.
- [59] SULTANA N, NAZ A, ARAYNE M S, et al. Synthesis, characterization, antibacterial, antifungal and immunomodulating activities of gatifloxacin-metal complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 969(1): 17 – 24.
- [60] URBANIAK B, KOKOT Z J. Analysis of the factors that significantly influence the stability of fluoroquinolone-metal complexes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 647(1): 54 – 59.
- [61] MAIA A S, CASTRO P M L, TIRITAN M E. Integrated liquid chromatography method in enantioselective studies: Biodegradation of ofloxacin by an activated sludge consortium[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2016, 1029/1030: 174 – 183.
- [62] MAIA A S, TIRITAN M E, CASTRO P M L. Enantioselective degradation of ofloxacin and levofloxacin by the bacterial strains *Labrys portucalensis* F11 and *Rhodococcus* sp. FP1[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 155: 144 – 151.
- [63] MAIA A S, RIBEIRO A R, AMORIM C L, et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics and identification of metabolites/transformation products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1333: 87 – 98.
- [64] ELDER F C T, FEIL E J, PASCOE B, et al. Stereoselective bacterial metabolism of antibiotics in environmental bacteria: A novel biochemical workflow[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 562157.
- [65] WANG Yanfei, GAO Xiaofeng, JIN Huoxi, et al. Validation of a chiral liquid chromatographic method for the degradation behavior of flumequine enantiomers in mariculture pond water[J]. *Chirality*, 2016, 28(9): 649 – 655.
- [66] 高小峰. 养殖海水中氧氟沙星及氟甲喹对映体降解行为研究 [D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2015. [GAO Xiaofeng. Degradation behavior of ofloxacin and flumequine enantiomers in mariculture pond water[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2015. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 张若琳