

**SULFOONAMIIDIDE JA FLUOROKINOLOONIDE
AKUMULEERUMINE MULLAST TAIMEDESSE****ACCUMULATION OF SULFONAMIDES AND FLUOROQUINOLONES FROM
SOIL TO PLANTS**Merike Lillenberg¹, Karin Kipper², Koit Herodes², Alar Astover³, Avo Toomsoo³, Dea Anton¹, Lembit Nei⁴¹Eesti Maaülikool, veterinaarmeditsiini ja loomakasvatuse instituut, veterinaarse biomeditsiini ja toiduhügieeni õppetool, Fr. R. Kreutzwaldi 56/3, 51014 Tartu²Tartu Ülikool, keemia instituut, Ravila 14a, 50411 Tartu³Eesti Maaülikool, põllumajandus- ja keskkonnainstituut, mullateaduse õppetool, Fr. R. Kreutzwaldi 5, 51006 Tartu⁴Tallinna Tehnikaülikool, Tartu Kolledž, Puiestee 78, 51008 TartuSaabunud:
Received: 12.12.2022Aktsepteeritud:
Accepted: 29.06.2023Avaldatud veebis:
Published online: 15.08.2023Vastutav autor:
Corresponding author: Merike Lillenberg**E-mail:** merike.lillenberg@emu.ee**ORCID:**0000-0002-1550-5912 (ML)
0000-0002-7295-8993 (KK)
0000-0003-1763-1784 (KH)
0000-0002-8924-6925 (AA)
0000-0002-9176-8335 (AT)
0000-0002-6113-5342 (DA)
0000-0002-6399-7093 (LN)**Keywords:** plant uptake, soil, fertilization, fluoroquinolones, sulfonamides, LC-ESI-MS/MS.**DOI:** 10.15159/jas.23.04

ABSTRACT. The current study was conducted to determine the potential for some antibiotics to be taken up by food plants from soil fertilized with manure, sewage sludge or its compost containing antibiotic residues. The plants (potato – *Solanum tuberosum* L., carrot – *Daucus carota* L., and wheat – *Triticum aestivum* L.) were cultivated in greenhouse under natural light conditions in the presence of three fluoroquinolones (ciprofloxacin, ofloxacin, and norfloxacin), and two sulfonamides (sulfadimethoxine and sulfamethoxazole). The uptake of antibiotics was demonstrated from two different soils (loamy and loamy sand). The concentrations of each antibiotic in soil were 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, and 10 mg kg⁻¹. The antibiotics were extracted from the plants using the liquid extraction (LE) and cleaned up by the solid phase extraction (SPE). The extracts were analyzed by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS). The accumulation range depended on antibiotic concentration in soil, chemical properties of the antibiotic, soil type, plant species and parts (overground or below-ground). At soil concentrations of 10 mg kg⁻¹ antibiotics accumulated in edible parts of most plants in amounts, which exceeded their maximum residue levels (MRL) set for food of animal origin – 100 µg kg⁻¹. The highest average content of antibiotics was detected in potato tubers and carrot roots grown in the loamy sand soil – 3897 µg kg⁻¹ and 3400 µg kg⁻¹ sulfamethoxazole. Plants accumulated antibiotics (ciprofloxacin and ofloxacin) from soil even at soil concentration of 0.01 mg kg⁻¹. Mostly the highest concentrations of antibiotics were detected in below-ground parts of the plants grown in the loamy-sand soil.

© 2023 Akadeemiline Põllumajanduse Selts. | © 2023 Estonian Academic Agricultural Society.

Sissejuhatus

Mulla ja toidutaimede saastumine on muutunud oluliseks uurimisvaldkonnaks nii Eestis (Nei jt, 2009; Nei jt, 2020) kui ka rahvusvaheliselt (Carmosini, Lee, 2008). Viimasel ajal on erilise koha leidnud ravimijääkide käitumise uurimine keskkonnas (Bhatt, Chatterjee, 2022). Läbinud inimese või looma organismi, väljuvad ravimid kas muundumata kujul või metaboliitidena keskkonda (Haiba jt, 2018). Neid on leitud sõnnikust ja reoveest, reoveesetest ja pinnaveest, kompostväetisest ja väetatud mullast. Sõnniku või reoveesete kompostväetise koostises jõuavad ravimid

põllumajandusmaadele (Parente jt, 2019; Shi jt, 2019). Osa neist lagundatakse mulla mikroorganismide poolt mõne päeva või nädala jooksul (Thiele-Bruhn, 2003), stabiilsemad võivad mullas muutumatuna püsida kauem kui aasta (Golet jt, 2002). Seniste andmete põhjal on fluorokinoloonide hulka kuuluvad antibiootikumid ühed kõige püsivamad (Gworek jt, 2021), kusjuures nende aeglast degradeerumist põhjendatakse tugeva adsorptsiooniga tahketele osakestele (Carmosini, Lee, 2008). Golet jt (2002) leidsid reoveesetega väetatud mullast fluorokinoloonide jääke 21 kuu pärast. Walters jt (2010) näitasid oma töös, et kaks aastat ja



ühelksa kuud pärast reoveesetega väetamist oli mullas säilinud rohkem kui pool algsest tsiprofloksatsiini ja ofloksatsiini sisaldusest. Taimkatsed on näidanud, et antibiootikumid fluorokinoloonide ja sulfoonamiidide rühmast on võimelised akumuleeruma mullast taimedesse (Migliore jt, 1995; Migliore jt, 1996; Brambilla jt, 1996; Migliore jt, 2003; Lillenberg jt, 2003; Boxall jt, 2006; Dolliver jt, 2007; Matamoros jt, 2022). Ravimeid nimetatud gruppidest kasutatakse nii veterinaar-kui ka humaanmeditsiinis, mistõttu need võivad sõn-niku või reoveesette kompostiga jõuda põllule. Just keskkonnas kauapüsivad antibiootikumid kujutavad endast tõsisemat ohtu mulla mikroorganismidele, häirides sellega ökoloogilist tasakaalu (Montforts, 2005). Põllumullast sööda- või toidutaimedesse akumul-eerunud antibiootikumid võivad olla toksilised taimedele (Migliore jt, 2003) ning ohustada loomade ja inimese tervist (Dolliver jt, 2007). Kuigi on andmeid, et mitmed ravimid jõuavad mullast taimedesse (van Asselt jt, 2022), siis piirnormid ravimijääkide sisaldusele taimses toidutoormes puuduvad. Loomsele toidutoormele keh-testatud ravimijäägi maksimaalne lubatud sisaldus – MRL (*maximum residue limit*) – sõltub ravimi farma-koloogilistest omadustest, looma liigist ja looma koest (EMA/EPMARs, 1995). Osa allikaid (Boxall jt, 2006; Thiele-Bruhn, 2003) väidavad, et ravimijääkide “omas-tamine” mullast on tühine. Teised autorid (Brambilla jt, 1996) vastupidi, peavad ravimite akumul-eerumist mullast taimedesse sedavõrd tõsiseks probleemiks, et on teinud ettepaneku kehtestada MRL ka taimsele toidutoormele. Kui loomorganismid on võimelised väljutama ravimite jääke ekskrementide ja uriiniga, siis taimedel selline väljutusmehhanism puudub. Seetõttu on võimalik ravimijääkide kontsentreerumine taimedes pika kasvuperioodi jooksul (Lillenberg jt, 2003). Tule-museks võib olla kõrgem ravimijääkide sisaldus toidu-taimedes, kui on lubatud loomses toormes. Artiklis (Jjemba, 2002) rõhutatakse ravimite taimedesse aku-muleerumise uurimise olulisust.

Käesolevas töös uuriti Eesti reoveesettes tuvastatud (Lillenberg jt, 2009) ja keskkonnas kauapüsivate fluo-rokinoloonide tsiprofloksatsiini, norfloksatsiini, oflo-ksatsiini ning sulfoonamiidide rühma kuuluvate sulfa-dimetoksiini ja sulfametoksasooli akumul-eerumist erinevate söödavate osadega toidutaimedesse nagu kartul (*Solanum tuberosum L.*), porgand (*Daucus carota L.*) ja nisu (*Triticum aestivum L.*).

Materjal ja meetodika

Kemikaalid

Töös kasutusel olnud fluorokinoloonid: tsiprofloksat-siin (CIP – puhtusega 99,8%), norfloksatsiin (NOR – puhtusega 99,9%) ja ofloksatsiin (OFL – puhtusega 99,3%) ning sulfoonamiidid: sulfadimetoksiin (SDM – puhtusega 99,4%) ja sulfametoksasool (SMX – puhtusega 99,9%) osteti firmast Riedel-de-Haën (Seelze, Saksamaa). Tahke faasi ekstraktsiooni pad-runid Oasis HLB (60 µm), 500 mg / 6 ml soetati firmast Waters (Milford, MA, Ameerika Ühendriigid). Atsetonitril ja metanool osteti firmast J.T. Baker

(Deventer, Holland), fosforhape saadi firmast Lachema (Brno, Tsehhi Vabariik), sidrunhappe monohüdraat firmast Fisher Scientific (Pittsburgh, PA, Ameerika Ühendriigid), sipelghape firmast Riedel-de-Haën, ammonium atsetaat firmast Fluka (Buchs, Saksamaa). 1,1,1,3,3,3-heksafluoro-isopropanool ja ammoniaak-hüdraat soetati firmast Sigma-Aldrich (St Louis, Mis-souri, Ameerika Ühendriigid). Kõik töös kasutatud sol-vendid olid kõrgema puhtusega kui 95%.

Taimede kasvatamine

Katsetaimi kasvatati kasvuhoones plastikpottides loo-duslike valgustingimuste juures kahes erineva lõimi-sega mullas: liivsavimullas pH 6,7 ja saviliivmullas pH 6,9. Porgandi ‘Nantes’ seemned osteti kauplusest, suvinisu ‘Vinjett’ seemned ja kartuli ‘Anti’ mugulad saadi EMÜ Põllumajandus- ja keskkonnainstituudi mullateaduse õppetoolist. Igasse potti külvati 35 see-met või pandi 1 kartulimugul. Antibiootikumid lisati kasvumulda vesilahustena. Parema lahustuvuse saavu-tamiseks lahustati fluorokinoloonid eelnevalt 2 ml-s 0,1 mM ammoniumatsetaat/metanool puhverlahuses 75/25 (pH 2,8, kohandatud 0,1% sipelghappega). Sul-foonamiidid lahustati eelnevalt 2 ml-s 0,3 M NaOH vesilahuses. Kõiki taimi kasvatati kahes erineva lõimi-sega mullas. Iga kontsentratsiooni jaoks võeti kolm potti liivsavimullaga ja kolm potti saviliivmullaga. Seega tehti mõlemas mullas igal kontsentratsioonil kolm paralleelkatset. Kontrolliks kasvatati taimi samuti kahes erineva lõimisega antibiootikumidevabas mullas. Kõikide antibiootikumide kontsentratsioonid pottides olid vastavalt 0,01; 0,1; 0,5; 1,0 ja 10 mg kg⁻¹ mulla kuivkaalu kohta. Mulla kogused pottides olid kartulil 5, nisul 3 ja porgandil 1,5 kg. Taimede kasvuaeg oli 120 päeva, seejärel taimed koristati ja eraldati maapealne osa maa-alusest.

Taimede ettevalmistamine analüüsiks

Mullaga kokku puutunud taimeosad pesti hoolikalt jooksva vee all. Taimede söödavad osad kuivatati eral-di: kartulil mugulad, porgandil juur ja nisul seemned. Kartulid ja porgandid tükeldati enne kuivatamist ligi-kaudu 1 cm³ suurusteks tükkideks. Taimede kuivata-mine toimus pimedas akendeta ruumis, et vältida foto-keemilisi reaktsioone, mis võiksid põhjustada fluoro-ki-noloonide lagunemist (Hooper, Wolfson, 1991). Kuivanud taimed jahvatati peeneks laboratoorses ves-kis Foss. Täieliku kuivkaalu saavutamiseks hoiti jahva-tatud materjali kuivatuskapis +45 °C juures 24 tundi. Enne analüüsimist hoiti taimede proove hermeetilistes plastikaatkottides sügavkülmas temperatuuril –80 °C.

Antibiootikumide ekstraheerimine taimedest

Antibiootikumid ekstraheeriti 250 mg proovist 10 ml atsetonitrili ja äädikhappe 1% vesilahusega (1:1, v/v) kasutades vedelik-vedelik ekstraktsiooni (*liquid extraction* – LE) meetodit. Proov homogeniseeriti DIAX 900 seguriga (Heidolph Instruments, Saksamaa) 25 000 rpm juures ning seejärel hoiti proovi ultra-helivannil (5 minutit). Proov segati seejärel Vortex segajal (1 minut) ja tsentrifuugiti 8000 rpm juures.

Proovi supernatant eraldati ning kuivatati lämmastikuvoolus. Umbes 15 ml 1% äädikhappe vesilahust lisati 1 ml kuivatatud proovijäägile. Ekstraktid puhastati täiendavalt tahke faasi ekstraktsiooni (*solid phase extraction* – SPE) meetodil. Antibiootikumid CIP, NOR, OFL, SDM ja SMX ekstraheeriti kasutades Waters (Milford, MA, USA) HLB statsionaarse faasi padroneid (60 μm , 500 mg / 6 ml). SPE protseduuri jaoks kasutati vaakum-ekstraktsiooni anumad (Agilent Technologies). HLB padrunid konditsioneeriti 20 ml metanooliga, seejärel 10 ml de-ioniseeritud veega. Proov lisati HLB padrunitele voolukiirusel 6 ml min^{-1} . Pärast ekstraktsiooni elueeriti analüüdid padrunitelt 12 ml metanooliga. SPE ekstraktid kontsekreeriti polüpropüleenist vialides lämmastikuvoolus. Proovide jääk lahustati 1 ml 10% metanooli lahuses koos puhverlahusega (5 mM 1,1,1,3,3,3-heksafluoro-isopropanool, pH 9,0 seati paika NH_4OH abil).

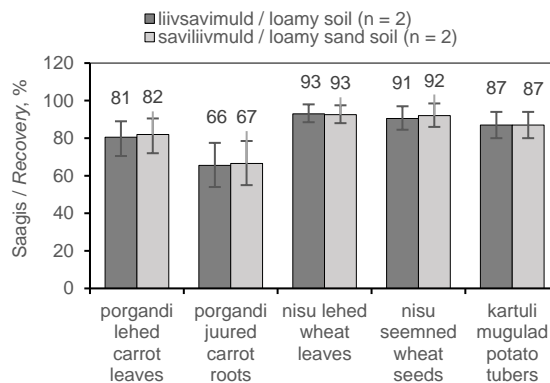
Antibiootikumide sisalduse määramine taimedes

SPE ekstraktid analüüsiti vedelik-kromatograafia elektropihustus tandem massispektromeetria abil (LC-ESI-MS/MS). Antibiootikumid lahutati kromatograafiliselt Waters XBridge C18 kolonni abil (150 mm \times 3 mm, 3,5 μm), millele oli lisatud Waters Guard Cart-ridge 4,6 mm \times 20 mm eelkolonn. Gradientelueerimine teostati metanooli ja heksafluoroisopropanooli (HFIP) sisaldava puhverlahuse abil (5 mM 1,1,1,3,3,3-heksafluoroisopropanool, pH seatud 9,0 juurde NH_4OH abil). Lineaarne gradientprogramm algas 10% metanoolist ja tõusis 100% metanoolini 50 min jooksul, pärast seda hoiti metanooli osakaal 5 minutit 100% juures ning seejärel alandati metanooli osakaal 5 min jooksul 10% - ni ja hoiti seda 10% juures 5 min. Eluendi voolukiirus oli 0,3 ml min^{-1} ja kolonni temperatuur seati 30 $^\circ\text{C}$ ning kolonni süstiti 10 μl ekstrakti.

Metoodika valideerimine

Kirjeldatud metoodika valideeriti, et kinnitada selle usaldusväärsust. Kalibratsioonilahused valmistati eluendis (10% metanooli lahuse heksafluoroisopropanooli vesilahuses). Kalibreerimisgraafikud koostati piigi pindalade ja kontsentratsioonide abil vahemikus 1–10 000 ng ml^{-1} . Kalibreerimine oli lineaarne $r^2 > 0,9998$. Metoodika saagis arvutati lisamismeetodi abil ning saagis varieerus 54 kuni 98%. Keskised saagised on nähtavad joonisel 1. Metoodika täiendav valideerimine teostati proovimaatriksis, kus saagised olid kõige madalamad – porgandi juurtes, mis olid kasvanud liivsavi- mullas. Seega on valideerimise hinnang metoodikale antud konservatiivselt. Saagis varieerus 54–78% (tabel 1). Keskised saagised antibiootikumidele porgandi juurtes olid 73% (CIP), 69% (NOR), 76% (OFL), 55% (SDM) ja 70% (SMX), standardhälvetega 1% (CIP), 2% (NOR), 2% (OFL), 1% SDM and 1% SMX. Metoodika määramispiirid (LOQ) olid järgnevad: CIP 108,3; NOR 162,2; OFL 22,9; SDM 71,2 and SMX 130,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Standardhälbed vastavalt 2,7; 4,1; 0,6; 1,8 ja 3,3 (tabel 1). Metoodika määramispiiri hinnati kümnekordse standardhälbe abil, mis mõõdeti viie korduskatse tulemuste põhjal ilma antibiooti-

kumideta proovide ja antibiootikumidega rikastatud proovide analüüsimisel. Tulemused, mis jäid alla määramispiiri, näitavad küll antibiootikumide väikest sisaldust porgandis, kuid ei pruugi olla täpsed. Teistes taimedes mulla madalamatel kontsentratsioonidel saadud antibiootikumide sisalduste usaldusväärsus on suurem.



Joonis 1. Keskised saagised viiele antibiootikumide (CIP, NOR, OFL, SDM, SMX) erinevates taimedes, mida kasvatati erineva loimisega mullades. Veajooned näitavad saagise varieeruvust maatriksis

Figure 1. Average recoveries for 5 antimicrobials (CIP, NOR, OFL, SDM, SMX) detected from different parts of food plants grown in different soils. Error bars show the recovery ranges

Tabel 1. Valideerimisandmed porgandi juures kasutades LE ja SPE meetodit (n = 5) / A – saagise %, B – antibiootikumide kontsentratsioon rikastatud proovides

Table 1. Validation data of antimicrobials in carrot roots using LE and SPE (n = 5) / A – recovery %, B – concentration of antimicrobials in spiked samples $\mu\text{g g}^{-1}$

A. Taimeproovid Plant samples	Saagis / Recovery				
Porgandi juured liivsavi- mullas / Carrot roots in loamy soil	SMX	SDM	NOR	CIP	OFL
proov 1 / sample 1	71%	55%	72%	73%	73%
proov 2 / sample 2	71%	54%	68%	75%	78%
proov 3 / sample 3	73%	56%	68%	72%	77%
proov 4 / sample 4	69%	55%	68%	72%	75%
proov 5 / sample 5	70%	54%	70%	72%	78%
keskmise saagis / ave- rage recovery	70%	55%	69%	73%	76%
standardhälve / standard deviation (SD)	1%	1%	2%	1%	2%
B. Antibiootikumide kontsentratsioonid rikastatud proovides $\mu\text{g g}^{-1}$ Concentration of antimicrobials in spiked samples $\mu\text{g g}^{-1}$					
Porgandi juured liivsavi- mullas / Carrot roots in loamy soil	SMX	SDM	NOR	CIP	OFL
proov 1 / sample 1	0,1627	0,1265	0,1658	0,1683	0,0225
proov 2 / sample 2	0,1621	0,1248	0,1564	0,1712	0,0239
proov 3 / sample 3	0,1667	0,1284	0,1565	0,1644	0,0235
proov 4 / sample 4	0,1577	0,1273	0,1572	0,1653	0,0231
proov 5 / sample 5	0,1607	0,1241	0,1608	0,1664	0,0237
keskmise kontsentratsioon / average con- centration	0,1620	0,1262	0,1593	0,1671	0,0234
standardhälve / standard deviation (SD)	0,0033	0,0018	0,0041	0,0027	0,0006
LOQ $\mu\text{g ml}^{-1}$	0,0326	0,0178	0,0406	0,0271	0,0057
LOQ $\mu\text{g g}^{-1}$	0,1306	0,0712	0,1622	0,1083	0,0229
LOD $\mu\text{g ml}^{-1}$	0,0098	0,0053	0,0122	0,0081	0,0017
LOD $\mu\text{g g}^{-1}$	0,0392	0,0214	0,0487	0,0325	0,0069
LOQ – määramispiir / limit of quantification; LOD – detekteerimispiir / limit of detection					

Tulemused

Antibiootikumide sisaldus määrati taimede söödavates osades: porgandi juurtes, kartuli mugulates ja nisu seemnetes. Analüüsid tehti ka mõnedest mitte-söödavatest taimeosadest: nisu ja porgandi lehtedest. Kontrollmullas kasvanud taimedes antibiootikumide jääke ei tuvastatud, neid proove kasutati metoodika valideerimiseks. Kokku analüüsiiti 177 proovi kuivatatud ja jahvatatud taimeosadest, mis olid kasvanud erinevatel antibiootikumide kontsentratsioonidel erineva lõimise ja muldades.

Mulla antibiootikumide kontsentratsiooni juures 10 mg kg⁻¹ akumulatsioonid antibiootikumid taimede söödavatesse osadesse kogustes, mis ületasid nende kehtestatud piirnõrmi loomses toormes – piimas ja lihas (EMEA/MRL/026/95, 1995; EMEA/MRL/820/02, 2002). Kõige suuremates kogustes jõudsid taimedesse sulfoonamiidid saviliivmullast. SMX kõrgeim sisaldus määrati kartuli mugulates ja porgandi juurtes, vastavalt 5150 ja 4910 µg kg⁻¹; SDM kõrgeim sisaldus oli vastavalt 1750 ja 660 µg kg⁻¹. MRL lubab SDM ja SMX summaarseks sisalduseks loomses toormes 100 µg kg⁻¹. Seega ületas sulfoonamiidide kõrgeim summaarne sisaldus taimedes lubatud piirnõrmi mitukümmend korda. Madalamatel mulla antibiootikumide kontsentratsioonidel 1 mg kg⁻¹ ja 0,5 mg kg⁻¹ kasvanud porgandi juurtes leiti sulfoonamiidide kõrgeim summaarne sisaldus samuti üle MRL või selle piiril.

Antibiootikumide kontsentratsioonil 10 mg kg⁻¹ kasvanud nisu seemnetes ei olnud võimalik antibiootikumide sisaldust määrata, sest nii kõrge kontsentratsioon mullas mõjus nisutaimedele letaalselt – taimed närbusid enne õitsemist. Ka sulfoonamiidide keskmine sisaldus katsetaimedes ulatus üle lubatud piirnõrmi ja seda isegi madalamate mullakontsentratsioonide 1 ja 0,5 mg kg⁻¹ juures (tabel 2). CIP keskmine sisaldus ületas MRL ainult kõige kõrgemal mulla antibiootikumide kontsentratsioonil kasvanud taimedes. Antibiootikumide keskmiste kontsentratsioonide standardhälve (SD) oli kõrgemate kontsentratsioonide juures kasvanud taimede puhul suur, mis on bioloogilistes süsteemides tavaline.

Tsiprofloksatsiini ei kasutata veterinaarmeditsiinis, see on ainult humaanmeditsiini ravim. Seepärast on loomses toormes kehtestatud piirnõrm tsiprofloksatsiini ja enrofloksatsiini (ENR) summaarsele sisaldusele, kuna CIP on ENR metaboliit looma organismis (EMEA/MRL/820/02, 2002). Käesolevas töös ENR migratsiooni mullast taimedesse ei uuritud, seepärast arvestati ainult CIP sisaldusega. Norfloksatsiinile ja ofloksatsiinile ei ole MRL loomses toormes kehtestatud, sest ka neid loomade raviks ei kasutata. Kuna tegemist on fluorokinolonide rühma kuuluvate ainetega, võime nende sisaldust tinglikult võrrelda CIP ja ENR lubatud summaarse piirnõrmiga. Nii kõrgeimad kui keskmised NOR ja OFL sisaldused ületasid MRL kartuli mugulates ja saviliivmullas kasvanud porgandi juurtes.

Tabel 2. Keskmised antibiootikumide kontsentratsioonid katsetaimedes µg kg⁻¹
Table 2. The average contents of antimicrobials detected in edible parts of food plants µg kg⁻¹

AB	AB konts. mullas mg kg ⁻¹ Content of AB in soil mg kg ⁻¹	Porgandi juured Carrot roots		Kartuli mugulad Potato tubers		Nisu seemned Wheat seeds		MRL lihas ja piimas MRL for meat and milk, µg kg ⁻¹
		liivsavi- muld loamy soil	saviliiv- muld loamy sand soil	liivsavi- muld loamy soil	saviliiv- muld loamy sand soil	liivsavi- muld loamy soil	saviliiv- muld loamy sand soil	
CIP	10	–	473 ± 232	115 ± 78	140 ± 26	–	†	100
	1	–	40	7	3	–	–	
	0,5	–	40	–	23	13	–	
	0,1	–	–	23	2	–	–	
NOR	10	–	633 ± 309	145 ± 49	233 ± 31	–	†	–
	1	–	27	13	–	–	–	
	0,5	–	–	–	–	–	–	
	0,1	–	–	23	–	–	–	
OFL	10	30	820 ± 17	103 ± 6	147 ± 90	–	†	–
	1	–	127 ± 31	43	33	–	8	
	0,5	10	57	20	47	12	–	
	0,1	2	10	5	11	6	4	
SDM	10	67 ± 31	403 ± 223	173 ± 146	1477 ± 448	17	†	SDM +
	1	70 ± 53	17	43	37	–	–	
	0,5	13	3	–	3	12	–	
	0,1	–	–	–	–	–	–	
SMX	10	413 ± 65	3400 ± 1758	393 ± 214	3897 ± 1114	–	†	SMX = 100
	1	60 ± 42	207 ± 74	–	–	–	–	
	0,5	20	80	–	–	–	–	
	0,1	–	7	–	–	–	–	

AB – antibiootikum / antimicrobial, MRL – antibiootikumi sisalduse lubatud piirnõrm / maximum residue limit, † – nisutaimed hävisid enne õitsemist / the wheat plants wilted before flowering.

Antibiootikumid jõudsid taimesse isegi mulla kõige madalamal kontsentratsioonil 0,01 mg kg⁻¹ (CIP ja OFL). CIP, OFL ja SDM tuvastati ka nisu seemnetest, Võrreldes antibiootikumide kontsentratsiooni porgandi

juurtes ja lehtedes, selgus, et juurtes oli antibiootikumide sisaldus suurem (tabel 3) kuid nende sisaldused jäid alla MRL. Reeglina olid antibiootikumide sisaldused suuremad taimede maa-alustes osades.

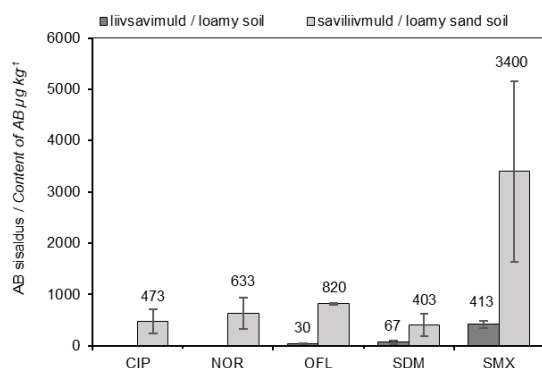
Table 3. Keskmised antibiootikumide sisaldused saviliivmullas kasvanud porgandi juurtes ja lehtedes
Table 3. Average contents of antimicrobials in carrot leaves and roots grown in loamy sand soil

	AB konts. mullas Content of AB in soil $\mu\text{g kg}^{-1}$	AB sisaldus porgandis / Content of AB in carrot, $\mu\text{g kg}^{-1}$				
		CIP	NOR	OFL	SDM	SMX
Lehed Leaves	10	557 (*1040)	380 (*590)	467 (*910)	140 (*150)	163 (*180)
	1	–	–	33	10	–
	0,5	–	–	20	–	–
	0,1	–	–	1	–	–
	0,01	–	–	–	–	–
Juured Roots	10	473 (*740)	633 (*990)	820 (*830)	403 (*660)	3400 (*4910)
	1	40	27	127	16	206
	0,5	40	–	57	3	80
	0,1	–	–	10	–	7
	0,01	–	–	3	–	–

AB – antibiootikum / antimicrobial; * AB maksimaalsed sisaldused / * AB maximum contents.

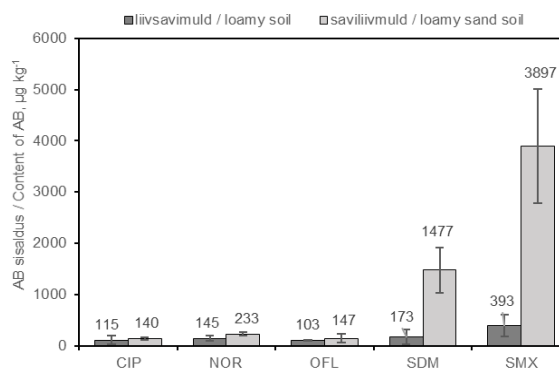
Antibiootikumide kontsentratsioon saviliivmullas kasvanud taimedes oli enamasti suurem, kui liiv-savimullas kasvanud taimedes. Saviliivmullas antibiootikumide kontsentratsioonil 10 mg kg⁻¹ kasvanud kartuli mugulad ja porgandi juured sisaldasid antibiootikume sadu või tuhandeid mikrogramme ühe

kilogrammi kohta. Sama antibiootikumide kontsentratsiooniga liiv-savimullast jõudsid antibiootikumid taimedesse oluliselt vähem või jäid alla detekteerimispiiri (joonised 2, 3).



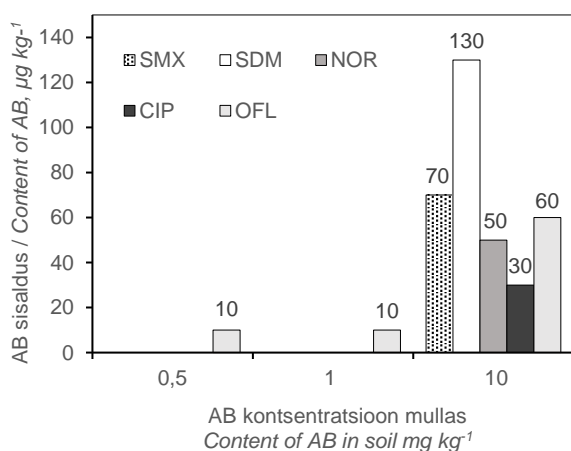
Joonis 2. Antibiootikumide (AB) keskmine sisaldus erineva lõimiseega muldades kasvanud porgandi juurtes mulla antibiootikumide kontsentratsiooni 10 mg kg⁻¹ juures. Veajooned näitavad standardhälvet

Figure 2. Average contents of antimicrobials (AB) in carrot roots grown in different soils at drug concentration of 10 mg kg⁻¹. Error bars show standard deviations



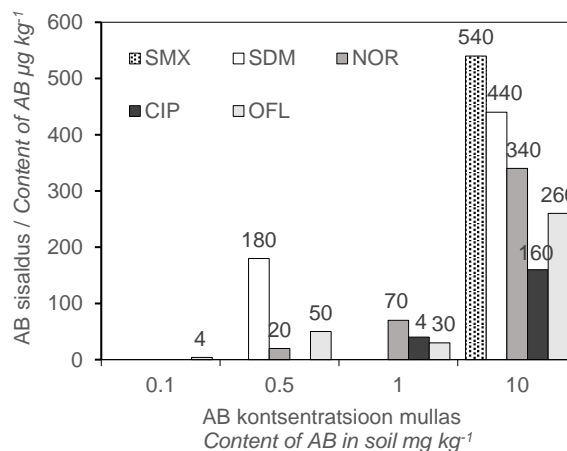
Joonis 3. Antibiootikumide (AB) keskmine sisaldus erineva lõimiseega muldades kasvanud kartulimugulates mulla antibiootikumide kontsentratsiooni 10 mg kg⁻¹ juures. Veajooned näitavad standardhälvet

Figure 3. Average contents of antimicrobials (AB) in potato tubers grown in different soils at drug concentration of 10 mg kg⁻¹. Error bars show standard deviations



Joonis 4. Antibiootikumide (AB) kõrgeimad sisaldused liiv-savimullas kasvanud nisu lehtedes

Figure 4. The highest contents of antimicrobials (AB) in wheat leaves grown in loamy soil



Joonis 5. Antibiootikumide (AB) kõrgeimad sisaldused saviliivmullas kasvanud nisu lehtedes

Figure 5. The highest contents of antimicrobials (AB) in wheat leaves grown in loamy sand soil

Nisu lehtede analüüsid näitasid, et antibiootikumide sisaldus saviliivmullas kasvanud taimedes oli suurem, kui liivsavimullas kasvanud taimedes (joonised 4, 5). Saviliivmullas kasvanud nisu närtsinud lehtedes (antibiootikumide kontsentratsioon mullas 10 mg kg^{-1}) tuvastati eriti kõrged antibiootikumide sisaldused. Suurim sulfoonamiidide sisaldus oli $540 \mu\text{g kg}^{-1}$ (SMX) ja $440 \mu\text{g kg}^{-1}$ (SDM) (joonis 5). Liivsavimullas kasvanud nisu lehtedes olid nende kontsentratsioonid madalamad, kuid siiski märkimisväärsed: $70 \mu\text{g kg}^{-1}$ (SMX) ja $130 \mu\text{g kg}^{-1}$ (SDM) (joonis 4). Vähesel määral akumulerus OFL nisu lehtedesse liivsavimullast ka madalamatel mulla antibiootikumide kontsentratsioonidel $0,5$ ja 1 mg kg^{-1} (joonis 4). Saviliivmullas antibiootikumide kontsentratsioonil 1 mg kg^{-1} kasvanud nisu lehtedes leiti kõiki fluorokinoloonide, kuid nende sisaldus jäi alla loomsele toormele lubatud piirnормi. Madalamate saviliivmulla antibiootikumide kontsentratsioonide juures $0,1$ ja $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ jõudsid taimedesse OFL, NOR ja olulises MRL ületavas koguses SDM: $180 \mu\text{g kg}^{-1}$ (joonis 5).

Arutelu

Töö tulemustest nähtub, et kõik katses uuritud antibiootikumid jõuavad taimede söödavatesse osadesse, kusjuures antibiootikumide sisaldus taimes oleneb nende kontsentratsioonist mullas, aine keemilistest omadustest, mulla lõimisest, taime liigist ja taime osast. Antibiootikumide akumulatsioon mullast toidutaimedesse on keeruline protsess, mida juhib mulla ja taimede vaheline interaktsioon (Wang jt, 2016). See sõltub nii mulla omadustest (Pullagurala jt, 2018) kui ka ravimi stabiilsusest ja liikuvusest mullas (Berendsen jt, 2018; Gworek jt, 2021). Taimede maa-alused osad on esimesed, kuhu antibiootikumid mullast jõuavad, seetõttu on nende kõrgem sisaldus juurtes ja mugulates ootuspärane. Samale tulemusele jõudsid ka Wang jt (2016), võrreldes NOR ja SMX akumulatsiooniga ulatust redise ja hiina lehtkapsa söödavates osades: redises oli mõlema antibiootikumi kontsentratsioon kõrgem. Kas lehtedesse jõuab antibiootikume tõepoolest vähem, kui maa-alustesse osadesse või toimub lehtedes valguse mõjul fluorokinoloonide fotodegradatsioon (Hooper, Wolfson, 1991), ei ole antud töö põhjal võimalik öelda. Lehtedes toimuvate metabolismi protsesside tõttu on võimalik uuritud ainete muundumine nende metaboliitideks (Lillenberg jt, 2003), mille sisaldust taimes ei uuritud, kuid mis võivad samuti omada antibakteriaalset toimet.

Saviliivmullast omastasid taimed antibiootikume reeglina suuremates kogustes kui liivsavimullast. Saviliivmullas antibiootikumide kontsentratsioonil 10 mg kg^{-1} kasvanud porgand ja kartul omastasid kõiki antibiootikume üle loomsele toormele lubatud MRL, kartul ka sama kontsentratsiooniga liivsavimullast. Madalamatelt kontsentratsioonidelt jõudsid antibiootikumid taimedesse enamasti alla lubatud MRL, välja arvatud OFL ja SMX porgandi juurtes. Nisu seemnetes olid kõik määratud antibiootikumide sisaldused alla lubatud piirnормi, NOR ja SMX sisaldus jäi alla detekteerimispiiri. Kõige

madalamad, alla uuritava aine määramispiiri jäävad kontsentratsioonid taimedes ei pruugi olla arvuliselt täpsed, kuid aine sisaldus taimes on ilmne.

Erinevate antibiootikumide fütotoksilisus oleneb taime liigist. Suuremates kogustes antibiootikume omastanud nisu lehtedes tekkis kloroos, saviliivmullas kasvanud taimed hakkasid närbuma 30-ndal päeval ja katse lõpuks hävisid. Kloroosi teket on seostatud CIP akumulatsiooniga lehtedes (Lillenberg, 2003). Kuna sulfoonamiidide adsorptsioon mulla saviosakeste külge ei ole märkimisväärne (Avisar jt, 2010), siis saavad need kergemini migreeruda taimedesse. Seetõttu sulfoonamiidide sisaldus taimedes oli ka reeglina suurem kui fluorokinoloonide sisaldus. Saviliivmullast akumulatsioonid nisu lehtedesse sellistes kogustes, mis hävitasid taimed. Teraviljadele eriti toksilist SMX (Brambilla jt, 1996; Migliore jt, 1996) leiti saviliivmullas kasvanud nisu lehtedest kõige rohkem.

Fluorokinoloonidel on omadus adsorbeeruda mulla saviosakeste külge (Carmosini, Lee, 2008), seetõttu võib nende kontsentratsioon katsemullas olla ebaühtlane ja akumulatsioon taimesse võib sõltuda mõnevõrra ka juurte paiknemisest mullas. See võib olla põhjuseks, miks mõnel juhul nende kontsentratsioonid taimedes ei vähene korrelatsioonis kontsentratsioonide langusega mullas. Fluorokinoloonide kergem omastamine saviliivmullast on loogiline, sest nende desorptsioon toimub saviosakeste küljest raskemini (Nowara jt, 1997). Kõige madalam mulla antibiootikumide kontsentratsioon, mille juures toimus antibiootikumide migreerumine taimede söödavatesse osadesse, oli $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. Kartuli mugulates ja porgandi juurtes oli võimalik tuvastada OFL, kuid CIP leiti ainult kartuli mugulatest. Niisugune mulla antibiootikumide sisaldus on täiesti võimalik, kui põllumajandusmaad väetatakse korduvalt sõnnikuga või reoveesete kompostiga, milles leidub antibiootikumide jääke. Fluorokinoloonid võivad mullas säilida väga kaua: üle aasta (Golet jt, 2002) ja isegi üle kahe aasta (Walters jt, 2010). Olenevalt mulla antibiootikumide sisaldusest, mulla lõimisest ja kasvatatavast kultuurist jõuavad antibiootikumid pikema kasvuperioodi jooksul akumulatsioon taimedesse. Seni on uuritud antibiootikumide sisaldused taimedes olnud madalad ja seega oht inimeste tervisele minimaalne. Sellegipoolest võib erinevate antibiootikumide segu taimtoitus kujutada endast potentsiaalset ohtu ja seetõttu oleks vaja seda valdkonda täiendavalt uurida (Prosser, Sibley, 2015).

Toiduga üliväikestes kogustes antibiootikumide omastamine ei kujuta endast küll otsest terviseriski, kuid võib põhjustada inimese ja looma organismis resistentsete bakteritüvede arenemise, seda ka juhul, kui antibiootikumi sisaldus taimes jääb alla loomsele toormele kehtestatud piirnормi. Viimane tuleneb ADI arvust (*acceptable daily intake* – päevane lubatud doos). ADI on päevas tarbida lubatud saasteaine kogus inimese kehakaalu 1 kg kohta kogu eluaja jooksul, ilma tervist kahjustamata (EMEA/MRL/820/02, 2002). Eristatakse toksikoloogilist ADI_{tox} – aine ohutut doosi vältimaks kahjulikke kõrvaltoimeid organismile ja

mikrobioloogilist ADI_{mic} – aine ohutut doosi organismi normaalsele mikrofloorale, kusjuures viimane on oluliselt väiksem (EMA/MRL/389/98, 1998). Mitmesuguste antibiootikumide jääke sisaldavate toitude üheaegsel söömisel (näiteks liha, kartul, piim, lehtsalat, porgand jms.) võib toimuda ADI_{mic} ületamine.

Järeldused

Antibiootikume kasutatakse maailmas üha suurenevates kogustes, seetõttu kasvab ka mure antibiootikumide esinemise, säilimise ja toksilisuse pärast mullas, kuna see võib avaldada kahjulikku mõju mullaorganismidele, põllukultuuride saagikusele ja toodangu kvaliteedile. Sõnniku ja roovesette komposti kasutamine väetisena võib põhjustada taimede saastumist antibiootikumidega. Käesoleva töö tulemused näitavad, et fluorokinoloonid ja sulfoonamiidid akumuluvad mullast pika kasvuperioodiga taimedesse nagu kartul ja porgand märkimisväärses kogustes võrreldes nende kontsentratsioonidega mullas. Seepärast oleks vaja senisest suuremat tähelepanu pöörata toiduohutuse tagamisele taimses toidus. Et välistada taimede kokkupuude ravimitega, tuleb tagada, et need oleksid piisavalt lagunevad enne sõnniku või roovesette komposti laotamist põllumaale. Edaspidistes töodes tuleks uurida mitmesuguste ravimite ja muude orgaaniliste saasteainete omastamist erinevate põllukultuuride poolt, samuti ravimite sorptsiooni kineetikat mulla-juure piirpinnal.

Tänuavaldused

Avaldame tänu EMÜ Põllumajandus- ja keskkonnainstituudi mullateaduse õppetooli teadurile Tõnu Tõnutarele vajalike nõuannete eest. Uuringuid finantseerisid Eesti Keskkonnainvesteeringute Keskus ja Eesti Teadusagentuur (grant nr. 7127, sihtfinantseerimise projekt SF 0180058s07).

Huvide konflikt / Conflict of interest

Autorid kinnitavad artikliga seotud huvide konflikti puudumist. *The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this paper.*

Autorite panused / Authors contributions

A. ML – katse kontseptsioon ja planeerimine / *study conception and design*

AA – muldade analüüsid / *soil analyses*

AT – antibiootikumide lahuste valmistamine / *preparation of antibiotic solutions*

ML – katsemuldade ettevalmistamine / *preparation of test soils*

ML – taimekasvatuse / *plant growing*

ML, DA – taimeproovide ettevalmistamine / *preparation of plant samples*

KH, KK – kromatograafilised analüüsid ja meetodi valideerimine / *chromatographic analyzes and validation of the method*

ML – katsetulemuste analüüs / *data analysis*

B. ML – käsikirja kirjutamine / *drafting of manuscript*

C. LN – käsikirja toimetamine ja lõplik heaks kiitmine / *critical revision and approval the final version of manuscript*

Kasutatud kirjandus

- van Asselt, E.D., Arrizabalaga-Larrañaga, A., Focker, M., Berendsen, B.J.A., van de Schans, M.G.M., van der Fels-Klerx, H.J. 2022. Chemical food safety hazards in circular food systems: a review. – *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1–13. DOI: 10.1080/10408398.2022.2078784
- Avisar, D., Primor, O., Gozlan, I., Mamane, H. 2010. Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay. – *Water, Air, and Soil Pollution*, 209(1):439–450. DOI: 10.1007/s11270-009-0212-8
- Berendsen, B.J.A., Lahr, J., Nibbeling, C., Jansen, L.J.M., Bongers, I.E.A., Wipfler, E.L., van de Schans, M.G.M. 2018. The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure storage. – *Chemosphere*, 204:267–276. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.042
- Bhatt, S., Chatterjee, S. 2022. Fluoroquinolone antibiotics: Occurrence, mode of action, resistance, environmental detection, and remediation – A comprehensive review. – *Environmental Pollution*, 315(120440):1–14. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.120440
- Boxall, A.B.A., Johnson, P., Smith, E.J., Sinclair, C.J., Stutt, E., Levy, L.S. 2006. Uptake of veterinary medicines from soil into plants. – *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(6):2288–2297. DOI: 10.1021/jf053041t
- Brambilla, G., Casoria, P., Civitareale, C., Cozzolino, S., Gaudio, L., Migliore, L. 1996. Sulphadimethoxine as environmental tracer to evaluate phytotoxicity in crop. – In *Proceedings of Conference on Residues of Veterinary Drugs in Food*. Veldhoven. Netherlands. May 6–8. Haagsma, N., Ruiter, A. (Eds). Univ. Fac. of Veterinary Med.: Veldhoven. Netherlands, 292–295.
- Carmosini, N., Lee, L.S. 2008. Sorption and degradation of selected pharmaceuticals in soil and manure. – In *Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment systems*. Aga, D.S. (Ed.). CRC Press: Boca Raton, USA, 139–165.
- Dolliver, H., Kumar, K., Gupta, S.C. 2007. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil. – *Journal of Environmental Quality*, 36(4):1224–1230. DOI: 10.2134/jeq2006.0266
- EMA/EPMARs. 1995. European Medicines Agency [Internet]. Veterinary regulatory. Maximum residue limit assessment reports. http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/medicines/landing/vet_mrl_search.jsp&murl=menus/medicines/medicines.jsp&mid=WC0b01ac058008d7ad Viimati külastatud 12.10.2022.
- EMA/MRL/026/95. 1995. Committee for Veterinary Medicinal Products [Internet]. Sulphonamides (2). Summary report. https://www.ema.europa.eu/en/documents/mrl-report/sulfonamides-summary-report-2-committee-veterinary-medicinal-products_en.pdf Viimati külastatud 12.10.2022.
- EMA/MRL/389/98. 1998. Committee for Veterinary Medicinal Products [Internet]. Committee for

- Veterinary Medicinal Products. Enrofloxacin (extension to sheep, rabbits and lactating cows). Summary report 3. https://www.ema.europa.eu/en/documents/mrl-report/enrofloxacin-extension-sheep-rabbits-lactating-cows-summary-report-3-committee-veterinary-medicinal_en.pdf Viimati külastatud 01.11.2022.
- EMA/MRL/820/02. 2002. Committee for Veterinary Medicinal Products [Internet]. Enrofloxacin (extension to all food producing species). Summary report (5). https://www.ema.europa.eu/en/documents/mrl-report/enrofloxacin-extension-all-food-producing-species-summary-report-5-committee-veterinary-medicinal_en.pdf Viimati külastatud 12.10.2022.
- Golet, E.M., Strehler, A., Alder, A.C., Giger, W. 2002. Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. – *Analytical Chemistry*, 74:5455–5462. DOI: 10.1021/ac025762m
- Gworek, B., Kijeńska, M., Wrzosek, J., Graniewska, M. 2021. Pharmaceuticals in the soil and plant environment: A review. – *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(145):1–17. DOI: 10.1007/s11270-020-04954-8
- Hooper, D.C., Wolfson, J.S. 1991. Fluoroquinolone antimicrobial agents. – *The New England Journal of Medicine*, 324 (6): 384–394. DOI: 10.1056/NEJM199102073240606
- Haiba, E., Nei, L., Herodes, K., Ivask, M., Lillenberg, M. 2018. On the degradation of metformin and carbamazepine residues in sewage sludge compost. – *Agronomy Research*, 16(3):696–707. DOI: 10.15159/AR.18.123
- Jjemba, P.K. 2002. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. – *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 93(1–3):267–278. DOI: 10.1016/S0167-8809(01)00350-4
- Lillenberg, M. 2003. Mikrobioloogiline meetod fluorokinoloonide määramiseks mullas ja toidutaimedes. Kromatograafilise võrdlusanalüüsi HPLC meetodil. – *Magistritöö (MSc toiduteadus)*. Eesti Põllumajandusülikool, Tartu, Eesti, 17.10.2003, 76 lk.
- Lillenberg, M., Roasto, M., Püssa, T. 2003. Ravimijäägid keskkonnas: fluorokinoloonide määramine mullas ja toidutaimedes. – *Agraarteadus*, 14(1):13–26.
- Lillenberg, M., Yurchenko, S., Kipper, K., Herodes, K., Pihl, V., Sepp, K., Löhmus, R., Nei, L. 2009. Simultaneous determination of fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography electrospray ionization-mass spectrometry. – *Journal of Chromatography A*, 1216(32): 5949–5954. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.06.029
- Matamoros, V., Casas, M.E., Pastor, E., Tadic, Đ., Canameras, N., Carazo, N., Bayona, J.M. 2022. Effects of tetracycline, sulfonamide, fluoroquinolone, and lincosamide load in pig slurry on lettuce: Agricultural and human health implications. – *Environmental Research*, 215(1):114237. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114237
- Migliore, L., Brambilla, G., Casoria, P., Civitareale, C., Cozzolino, S., Gaudio, L. 1996. Effect of sulphadimethoxine contamination on barley (*Hordeum distichum* L, *Poaceae*, *Liliopsida*). – *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 60(2–3):121–128. DOI: 10.1016/S0167-8809(96)01090-0
- Migliore, L., Brambilla, G., Cozzolino, S., Gaudio, L. 1995. Effects on plants of sulphadimethoxine used in intensive farming (*Panicum miliaceum*, *Pisum sativum*, and *Zea Mays*). *Agriculture Ecosystems and Environment*, – 52(23):103–110. DOI: 10.1016/0167-8809(94)00549-T
- Migliore, L., Cozzolino, S., Fiori, M. 2003. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. – *Chemosphere*, 52(7):1233–1244. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00272-8
- Montforts, M.H.M.M. 2005. The trigger values in the environmental risk assessment for (veterinary) medicines in the European Union: a critical appraisal. Report No. 601500002/2005. Performed by Expert Centre of Substances of the RIVM, 21–37. <https://rivm.openrepository.com/bitstream/handle/10029/7379/601500002.pdf>
- Nei, L., Kruusma, J., Ivask, M., Kuu, A. 2009. Novel approaches to bioindication of heavy metals in soils contaminated by oil shale wastes. – *Oil Shale*, 26(3):424–431. DOI: 10.3176/oil.2009.3.07
- Nei, L., Haiba, E., Lillenberg, M. 2020. Mini-review: Pharmaceuticals in sewage sludge and their degradation during composting – recent studies in Estonia. – *Agraarteadus*, 31(1):47–52. DOI: 10.15159/jas.20.02
- Nowara, A., Burhenne, J., Spittler, M. 1997. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. – *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(4):1459–1463. DOI: 10.1021/JF960215L
- Parente, C.E.T., Brito, E.M.S., Azeredo, A., Meire, R.O., Malm, O. 2019. Fluoroquinolone Antibiotics and their Interactions in Agricultural Soils. – *Orbital – The Electronic Journal of Chemistry*, 11(1):42–52. DOI: 10.17807/orbital.v11i1.1352
- Prosser, R.S., Sibley, P.K. 2015. Human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in plant tissue due to biosolids and manure amendments, and wastewater irrigation. – *Environment International*, 75:223–233. DOI: 10.1016/j.envint.2014.11.020.
- Pullagurala, V.L.R., Rawat, S., Adisa, I.O., Hernandez-Viezas, J.A., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. 2018. Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil: a review. – *Science of the Total Environment*, 636:1585–1596. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.375

- Shi, H., Bai, C., Luo, D., Wang, W., Zhou, C., Meharg, A.A., Yao, L. 2019. Degradation of tetracyclines in manure-amended soil and their uptake by litchi (*Litchi chinensis* Sonn.). – *Environmental Science and Pollution Research*, 26:6209–6215. DOI: 10.1007/s11356-018-04077-y
- Thiele-Bruhn, S. 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. – *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2):145–167. DOI: 10.1002/jpln.200390023
- Walters, E., McClellan, K., Halden, R.U. 2010. Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms. – *Water Research*, 44(20):6011–6020. DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.051
- Wang, J., Lin, H., Sun, W., Xia, Y., Ma, J., Fu, J., Zhang, Z., Wu, H., Qian, M. 2016. Variations in the fate and biological effects of sulfamethoxazole, norfloxacin and doxycycline in different vegetable-soil systems following manure application. – *Journal of Hazardous Materials*, 304:49–57. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.038

Accumulation of sulfonamides and fluoroquinolones from soil to plants

Merike Lillenberg¹, Karin Kipper², Koit Herodes², Alar Astover³, Avo Toomsoo³, Dea Anton¹, Lembit Nei⁴

¹*Estonian University of Life Sciences, Institute of Veterinary Medicine and Animal Science, Chair of Veterinary Biomedicine and Food Hygiene, Fr. R. Kreutzwaldi 56/3, 51014 Tartu, Estonia*

²*Tartu University, Department of Chemistry, Ravila 14a, 50411 Tartu, Estonia*

³*Estonian University of Life Sciences, Institute of Agricultural and Environmental Sciences, Chair of Soil Science, Fr. R. Kreutzwaldi 5, 51006 Tartu, Estonia*

⁴*Tallinn University of Technology, Tartu College, Puistestee 78, 51008 Tartu, Estonia*

Summary

As antibiotics are used in escalating quantities, there is a growing concern over the presence, toxicity, and fate of antibiotics in soil that may pose adverse effects on soil biology, crop yield, and quality of production. The application of manure and sewage sludge compost as a fertilizer and the following uptake of pharmaceuticals by food plants may cause contamination of these plants. The results of the current work show, that the uptake of FQs and especially SAs by plants like potato and carrot is obvious. Detected levels of the studied pharmaceuticals were of considerable magnitude, if compared to their soil concentrations. Consumption of small amounts of antibiotics with plant foods can lead to the development of resistant bacterial strains in human and animal organisms, even if the amount of antibiotics in the plant is below the MRL established for food of animal origin. The safest way to exclude exposing plants to pharmaceuticals is to ensure that these substances are adequately degraded before manure or sewage sludge compost is applied onto arable land. Based on this pilot study one can conclude, that further large-scale work should be conducted to determine the uptake of different types of pharmaceuticals and other organic pollutants by various crop plants, and sorption kinetics at the soil-root interface has to be studied.