

刘 迪, 李 赞, 卢 信, 等. 抗生素在土壤中的环境风险及锰氧化物修复技术的研究进展[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(3): 785-794.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2020.03.034

抗生素在土壤中的环境风险及锰氧化物修复技术的研究进展

刘 迪^{1,2}, 李 赞², 卢 信², 范如芹², 刘丽珠², 高 岩², 童 非², 张振华²

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所/农业农村部江苏耕地保育科学观测实验站, 江苏 南京 210014)

摘要: 土壤中以四环素类为代表的抗生素的污染较为严重, 会对土壤环境产生诸多生态风险, 并威胁着人类的健康。本文主要介绍了土壤中抗生素的污染现状、抗生素污染对土壤生物和人类健康的危害以及土壤环境中抗生素的主要降解方式, 着重综述了锰氧化物修复技术对抗生素污染土壤修复的作用、机理和影响因素等方面的研究进展, 并对今后抗生素污染土壤的锰氧化物修复研究进行了展望。

关键词: 锰氧化物; 抗生素; 修复

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2020)03-0785-10

Research progress on environmental risks and remediation of antibiotic contaminated soil by manganese oxide technology

LIU Di^{1,2}, LI Yun², LU Xin², FAN Ru-qin², LIU Li-zhu², GAO Yan², TONG Fei², ZHANG Zhen-hua²

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Agricultural Resources and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences/Scientific Observing and Experimental Station of Arable Land Conservation, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China)

Abstract: The pollution of antibiotics represented by tetracyclines in soil is serious, which will bring many ecological risks to soil environment and threaten human health. In this paper, the present situation of antibiotic pollution in soil, the harm of antibiotic pollution to soil organisms and human health, and the main degradation methods of antibiotics in soil environment were introduced. The effects, mechanisms and influencing factors of the remediation of antibiotic-contaminated soil by manganese oxide technology were reviewed, and the future research directions on the remediation of antibiotic-contaminated soil by manganese oxide were prospected.

Key words: manganese oxide; antibiotics; remediation

抗生素已被广泛有效地用于人类和动物的医药

制品中, 它作为生长促进剂在农业、畜禽养殖、水产养殖、养蜂中起到一定的作用^[1]。中国作为一个人口大国, 大量生产和使用抗生素, 抗生素的持续投入威胁到生态环境和人类健康^[2]。大约 85% 的抗生素通过畜禽粪便进入环境^[3], 再经过一定的方式进入土壤。此外, 抗生素还可通过污水灌溉、垃圾堆肥的渗滤液、有机肥施用等途径直接进入土壤^[4,5]。抗生素进入土壤后会使土壤结构发生改变, 影响土壤中的微生物群落, 破坏土壤中微生态平衡, 引发农业生产效率降低, 农产品安全等问题^[6]。目前, 大量国内外文献介绍了

收稿日期: 2019-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807140); 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(16)1001-4]; 江苏省农业科学院科研基金项目(6111637)

作者简介: 刘 迪(1996-), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事土壤修复研究。(Tel) 025-84391207; (E-mail) 1102751524@qq.com

通讯作者: 张振华, (Tel) 025-84391207; (E-mail) zhenhuaz70@hotmail.com。童非为共同通讯作者。

抗生素在土壤中的迁移转化行为^[7-9]、抗生素在土壤中的残留特征和风险评估^[10-12]以及分析检测土壤中抗生素的相关技术^[13],但是关于土壤中抗生素的氧化降解的研究尚比较少。本文主要针对抗生素对土壤的污染现状及其在土壤中产生的环境风险,介绍了抗生素在土壤中的主要降解方式,着重综述锰氧化物去除土壤中抗生素的主要机理和影响因素方面的研究进展,为土壤中抗生素的污染修复以及机理研究等提供参考。

1 土壤中抗生素污染现状

目前,随着工农业生产的快速发展,土壤中抗生素逐渐增加。土壤抗生素的主要来源是畜禽粪肥的施用,施用时间长、施用量大,均可使土壤中抗生素的残留量增多。抗生素在全球范围内被广泛使用,且用量极大,世界抗生素年使用总量可高达 2.0×10^5 t。美国抗生素使用总量约为 1.62×10^4 t,澳大利亚一年用于饲料添加剂、防病、兽药的抗生素占其抗生素年使用总量的56%、36%和8%^[14-15]。中国因人口众多而大量生产和使用抗生素,抗生素使用量近年持续增加,从2009年到2013年中国抗生素的使用量从 1.47×10^5 t增加至 1.62×10^5 t,超过了美英等国的总和^[16]。人和动物体内的抗生素随尿液和粪便排出体外,大量抗生素进入土壤,且在土壤中滞留时间较长,影响土壤中动物、植物和微生物的正常生长,进而对土壤生态系统产生不利影响。

自1981年从施用鸡粪的土壤中检测出氯四环素后,磺胺类抗生素、大环内酯类抗生素等多种抗生素从土壤中被检出^[17],质量比最高可达9.99 mg/kg^[5]。调查发现,中国农业土壤中土霉素、金霉素和四环素的质量分数分别为0~8 400 $\mu\text{g/kg}$ 、0~5 520 $\mu\text{g/kg}$ 和0~2 450 $\mu\text{g/kg}$ ^[18];李彦文等^[19]在种植蔬菜的土壤中检出抗生素。鲍陈燕等^[20]研究了杭州、嘉兴和绍兴等地的蔬菜地土壤,在4种不同施肥方式的土壤中检出的抗生素含量不同,施用畜禽粪肥的蔬菜地中抗生素检出率及含量最高,施用商品有机肥和施用沼渣的蔬菜地抗生素检出率及含量处于中间水平,单施化肥的蔬菜地抗生素检出率及含量最低。邵义萍^[21]发现,土壤中能普遍检出喹诺酮和四环素类抗生素。

由于畜禽养殖业的发展以及人类防病治病的需要,抗生素的使用量持续增加,这就使得土壤中抗生

素的污染较为严重。抗生素在土壤中的半衰期较长,进入土壤后一部分通过生物或非生物的方式被降解,另一部分通过径流或渗流转移到水环境中^[22],还可被植物吸收通过食物链进入生态系统,产生诸多生态风险。

2 土壤中抗生素污染的危害

2.1 土壤中抗生素污染对土壤生物的危害

土壤中的抗生素残留不仅会产生生态毒性效应从而抑制动植物和微生物的生长发育^[23-24],还会改变微生物的抗性,并且抗生素能引起土壤环境中细菌的耐药性。以往的研究集中在抗生素对水生生物的毒性效应,对土壤中生物的毒性研究比较少。

2.1.1 对植物的危害 土壤中的抗生素能被植物吸收和积累,并与植物体内的某些组分相互作用,对植物的新陈代谢功能产生影响,从而影响植物的生长发育。研究发现土壤中抗生素的浓度过高时,植株原生质的抗菌性会降低,植株叶片数量减少,吸收金属元素的能力降低^[25],使植物发育迟缓^[26]。抗生素在植物的不同部位积累量不同,因此对植株不同部位的抑制作用存在差异。Migliore等^[27]以黄瓜、莴苣、菜豆和萝卜为研究对象,发现恩氟沙星抑制4种蔬菜的生长,其质量浓度高于100 $\mu\text{g/L}$ 时,主根、胚轴及子叶的长度明显降低,叶片的数量也显著减少。抗生素可以通过改变根系活力和过氧化氢酶活性以及对元素的积累作用影响植株生长。鲍陈燕等^[28]研究结果表明,土霉素的质量浓度为500 $\mu\text{g/L}$ 、750 $\mu\text{g/L}$ 时,恩诺沙星的质量浓度为500 $\mu\text{g/L}$ 、1 000 $\mu\text{g/L}$ 时,均对根系活力和过氧化氢酶活性产生显著影响;土霉素和恩诺沙星质量浓度在750~1 000 $\mu\text{g/L}$ 时,引起水芹地上部分氮、磷、钾的积累。

2.1.2 土壤中抗生素污染对土壤动物的危害 土壤中抗生素的质量浓度过高时,会对土壤动物产生基因毒性,影响土壤动物的生长,使土壤动物种群数量减少,进而对土壤动物群落结构产生影响^[29]。Dong等^[30]研究了2种抗生素对赤子爱蚯蚓的基因毒性,结果表明,四环素和金霉素的质量比为0.3~300.0 mg/kg时,基因毒性显示出剂量效应关系,短时间中金霉素产生的基因毒性大于四环素。Zizek等^[31]研究发现,拉沙里菌素质量比为163 mg/kg时,可以对安德爱胜蚓产生生态毒性。土壤中残留的抗生素进入土壤动物的血液循环后,会改变土壤动物

体内微生物组的组成和结构,降低肠道细菌的多样性从而导致消化功能紊乱,使得消化道产生疾病,甚至通过食物链对人类健康构成一定影响。Zhu 等^[32]研究了诺氟沙星和土霉素对土壤弹尾虫肠道微生物组的影响,以及肠道中抗生素抗性基因发生率和弹尾虫生长的相应变化,发现暴露于 10 mg/kg 的抗生素 14 d 后显著抑制了弹尾虫的生长,16S *rRNA* 基因丰度大约减少了 10 倍。

2.1.3 土壤中抗生素污染对土壤微生物的危害

抗生素进入土壤后,可使土壤环境中的微生物生长变慢,并导致一部分微生物死亡,还能破坏土壤微生物群落结构,进而影响微生物对土壤中其他有害物质的降解。

抗生素可使土壤微生物的生物量减少,降低土壤微生物的群落多样性,产生各种毒性效应^[33]。抗生素可通过影响土壤中酶的活性,从而抑制细菌生长,且同一抗生素对不同菌种的抑制作用不同。有研究表明,恩诺沙星对土壤微生物的抑制作用顺序按从强到弱排列为:细菌>放线菌>真菌^[34]。Yang 等^[35]做了土霉素对小麦根部土壤微生物群落影响的试验,得出在 10 mg/kg 的土霉素条件下,细菌和放线菌的菌落数分别下降了 22.2% 和 31.7%,且土壤中细菌菌落数随土霉素含量的增加而减少,碱性磷酸酶的活性在土霉素质量比大于 30 mg/kg 时降低。此外,抗生素对土壤微生物的影响也与土壤呼吸作用有关。杨基峰等^[36]测定了 3 种抗生素对土壤呼吸和硝化作用的影响,发现磺胺嘧啶、氧四环素和诺氟沙星均可抑制土壤呼吸作用。Fang 等^[37]的研究结果也表明,金霉素等抗生素可以使土壤的呼吸能力降低。

2.2 土壤中抗生素污染对细菌抗药性的影响

抗生素污染会改变土壤中细菌的抗药性。抗生素进入土壤的一条重要途径是通过畜禽粪便进入土壤,兽用抗生素的使用使得畜禽粪便中出现抗性细菌,并随粪便进入土壤,使土壤中出现大量抗性菌^[38]。土壤微生物群落抗药性的增加,对整个土壤环境存在潜在威胁。当兽药抗生素和其他有机物同时进入土壤,会使微生物群落增加抗药性。Fang 等^[39]用含不同浓度环丙沙星的粪肥以 60 d 的间隔对土壤连续处理 3 次,测定了微生物功能多样性的变化和细菌群落耐受性。结果表明,经处理后的土壤微生物多样性降低,细菌群落对环丙沙星的抗性

增加,且环丙沙星浓度越大,抗性增加越显著。Holger 等^[40]向土壤中添加猪粪以研究磺胺嘧啶对微生物菌落产生的作用,结果表明,处理组与对照组的抗生素抗性细菌存在显著差异。

2.3 土壤中抗生素污染对人类健康的影响

抗生素进入土壤后不能被有效地降解而留在土壤中,传递到作物并进入人体,对人类的健康产生不利影响^[41]。残留在土壤中的抗生素含量很低,但其随食物链进入人体后进行长时间的积累,会使人体内的细菌对抗生素产生抗性,导致一系列疾病^[42]。抗生素对人体产生的危害在短时间内可能不会体现,但相同抗生素残留物多次进入人体并经长期积累后,会使人体产生一系列不良反应,并有引起器官病变乃至癌变的潜在风险,对人体健康影响较大。现在,越来越多的人关注土壤环境抗生素污染问题和由抗生素引发的人类健康问题。随着养殖业的不断发展,通过饲料进入畜禽的抗生素含量逐渐增加,粪肥的持续施用,导致土壤中抗生素含量持续增加,作物蔬菜水果中积累的抗生素含量也相应增加。人类摄食大量含抗生素的农产品,会影响人类健康。有些抗生素在植物体内长期积累传递到人体后会对人体健康产生危害,有些在植物体内积累量少的抗生素由于毒性强也会引发安全问题;此外,一部分抗生素还会与其他的物质结合而生成毒性更大的物质,威胁人类健康^[43]。

3 土壤中抗生素的降解方法

土壤中抗生素的降解方法有生物降解、化学降解、吸附降解、光降解等方式。

3.1 生物降解

在植物和微生物的作用下,抗生素降解或转化为其他物质,从而使污染土壤得到修复^[44],这是生物降解的主要过程,植物降解、微生物降解是生物降解的 2 种途径。植物既可直接通过吸收来降解抗生素,也可以通过其根系分泌的物质实现对抗生素的降解,还可与微生物联合降解抗生素^[45]。土壤中的微生物造成抗生素结构上的变化,进而导致其物理化学性质发生变化,称作微生物降解。这一过程的实质是在耐药细菌的存在下,抗生素从大分子化合物转化分解为碳水化合物^[46]。曹佳^[47]以土霉素为研究对象,通过培养试验和室内盆栽试验,发现蚯蚓通过促进生丝微菌属和草根霉属微生物的生长使土霉素快速降解,而 AM 真菌则通过刺激芽孢杆菌属、

毛壳菌属等微生物的生长促进土霉素降解。植物降解抗生素不仅受其植物特性、根部成分和植物根分泌酶种类等因素影响,还与抗生素的理化性质、温度、微生物等因素有关,不同植物对同一抗生素的降解能力存在差异^[48-50]。Pei 等^[51]研究了黑麦草对土壤中四环素等 6 种残留抗生素的降解作用,结果表明,6 种抗生素的降解率均明显高于对照,6 种抗生素的降解率存在一定差异,说明黑麦草对于不同的抗生素降解能力不同。同时,黑麦草可以使土壤中抗生素对微生物活性的抑制作用降低。张圣新等^[52]通过水培试验,研究了绿罗莎、绿直立等 4 种植物对抗生素的降解作用,结果表明,种植植物的培养液中强力霉素的降解速度显著高于对照,半衰期短的植物对强力霉素的累积作用更强。生物修复技术具有修复范围广、成本低、不引起二次污染、降解后土壤的有机质含量增加等优点。但是生物降解周期长,对污染物修复的普适性差,对土壤的结构、水分、盐度、气候等条件有一定的要求,从而在一定程度上限制了生物修复技术的发展。

3.2 吸附降解

吸附是抗生素在土壤中转化的主要途径之一,这一过程可以体现出抗生素和土壤之间的作用,还预示着抗生素对土壤环境的影响程度。分配作用、表面吸附作用和微孔填充机制是非离子型抗生素的主要吸附机理,离子型抗生素比非离子型抗生素增加了静电作用和离子交换作用 2 种吸附机理^[53]。目前土壤中常用于吸附降解抗生素的物质包括生物炭、铁锰氧化物、人工合成材料等,影响土壤中抗生素吸附降解的主要因素有土壤 pH、土壤组分、离子强度等。Indherjith 等^[54]用聚砜和氧化石墨烯合成了高效的纳米复合材料 GO-Psf 和 RGO-Psf 来吸附环丙沙星,结果显示 GO-Psf 和 RGO-Psf 对环丙沙星的吸附容量分别为 82.781 mg/g 和 21.486 mg/g。Yeom 等^[55]研究发现 TC 可与阳离子形成螯合络合物,从而增强其对土壤中有机物和金属的吸附,该性质可以显著降低 TC 的移动性。Fathy 等^[56]对生物炭吸附磺胺类抗生素进行了机理方面的研究,发现 pH 值较低时,主要以阳离子形式存在的磺胺类抗生素与生物炭的作用主要通过 π - π 电子来完成,当 pH 高于 7 时,主要以阴离子形式存在的磺胺类抗生素与水分子作用产生羟基,再以分子形式通过氢键和生物炭表面羧基结合。吸附降解的优点是工艺简

单易行,无副产物,对常规有机物处理效果良好,但其对土壤中抗生素的去除效率较低。

3.3 光降解

光降解是土壤中抗生素降解的最重要的非生物途径,主要发生在土壤表面,影响着土壤中包括抗生素在内的有机残留物的迁移^[57]。当光照射到表层土壤时,会形成自由基、过氧化物、单重态氧等物质,促进土壤中抗生素的降解。目前,光催化工艺被广泛用于水体和土壤中抗生素的降解,主要原因是其在环境温度下的工艺性能好,太阳能利用率高,有毒副产物含量低,污染物矿化量高,低浓度光催化剂效率高^[58-60]。同一抗生素在不同介质中的光降解速率及稳定性存在显著差异。Lin 等^[61]研究结果表明环丙沙星在高岭土悬浮液中的类似光解速率常数比水中直接光降解的光解速率小一个数量级,环丙沙星吸附在高岭土上可能更稳定,在模拟太阳光下,环丙沙星在高岭土悬浮液中的半衰期比在去离子水中长 2~25 倍。直接光解被认为是高岭土中环丙沙星的主要光降解机制,哌嗪环的裂解是主要的降解途径。然而,环丙沙星和高岭土之间的相互作用减少了直接光解并导致更高的光稳定性。近几十年来,各种金属和非金属光催化剂已被用于光催化过程。其中, TiO_2 和 ZnO 由于其高光学和化学稳定性、无毒且具有成本低而被广泛考虑。尽管具有理想的性能,但这些光催化剂的使用受限于可见光吸收差,带隙宽和电子-空穴对的高复合率^[62]。

3.4 化学氧化降解

化学氧化技术是通过氧化剂与抗生素的反应,或在羟基自由基等能力更强的氧化剂的作用下,将抗生素从环境中去除的技术。目前在土壤有机物污染修复中应用较多的氧化剂有高锰酸钾、芬顿试剂、过硫酸盐等。臭氧具有很强的氧化能力,可直接降解抗生素,还可结合高级氧化技术,产生羟基自由基从而加速降解。Nguyen 等^[63]用过硫酸盐氧化去除四环素,结果表明,低 pH 时,低初始四环素浓度和高剂量的过硫酸盐获得了较高的四环素降解。Zhong 等^[64]以纳米合成 Fe_3O_4 - Mn_3O_4 作为催化剂,用非均相 Fenton 样工艺降解磺胺二甲嘧啶,研究结果表明,当 pH 为 3,温度为 45 $^{\circ}\text{C}$, H_2O_2 浓度为 6 mmol/L, Fe_3O_4 - Mn_3O_4 为 0.5 g/L,磺胺二甲嘧啶为 20 mg/L 时,磺胺二甲嘧啶去除效率在 50 min 内达到 99% 以上。

4 锰氧化物修复技术

锰氧化物修复技术是指 MnO_2 通过吸附、氧化分解、氧化耦合等方式与抗生素相互作用,从而将抗生素转化降解的技术,属于化学修复方法的一种。锰氧化物广泛存在于土壤中,具有较大的比表面积和较强的电子运输能力,且表面容易发生氧化还原反应。锰氧化物的表面有电荷,表面活性很好,既对土壤中的无机污染物有一定的去除作用,也能够降解抗生素等有机污染物。锰氧化物是环境中重要的一类天然氧化剂,其能使酚类化合物、脂肪胺等化合物结构发生变化而转化为其他物质,对非生物转化进程有着重要作用。锰氧化物还能使胺类和酚类化合物通过聚合作用降低其在土壤中的迁移能力,减少其对生物的毒害作用,对土壤环境的修复有着重要作用^[65]。

4.1 锰氧化物对抗生素污染土壤的修复作用

锰氧化物可以降解转化土壤中的抗生素,从而实现抗生素污染土壤的修复。锰氧化物对抗生素的去除效率较高,经锰氧化物降解后,抗生素的遗传毒性和抗菌活性显著降低。土壤 pH、锰氧化物初始浓度等影响锰氧化物降解抗生素的速率。Chen 等^[66]研究了 MnO_2 对金霉素的降解,发现在一定范围内,当 pH 值增大时,金霉素的降解速率降低,增大 MnO_2 初始浓度可提高金霉素的氧化降解速率,吸附作用在反应达到平衡后最为明显。Li 等^[67]研究了氧化锰对左氧氟沙星的氧化转化特征,发现在 35 d 的处理期内,通过 200 单位的氧化锰去除了高达 91% 的左氧氟沙星,经氧化锰处理后的左氧氟沙星遗传毒性显著下降,抗菌活性也受到了影响。Yang 等^[68]研究了合成的 d-MnO_2 对磺胺类抗生素磺胺嘧啶的影响,结果表明,随着溶液 pH 值的降低,二氧化锰氧化的磺胺嘧啶的比率增加,磺胺嘧啶与二氧化锰之间的静电吸引力减弱,并促进了还原 MnO_2 的潜力。以上研究结果表明锰氧化物在天然土壤和沉积物体系的有机物质的非生物转化过程中扮演着重要角色。

4.2 锰氧化物修复抗生素的机理

锰氧化物可以通过吸附、直接氧化和表面催化影响有机污染物的迁移和转化^[69],这是锰氧化物修复抗生素污染土壤的重要机制。

4.2.1 吸附作用 吸附是土壤中抗生素迁移转化的重要途径,反映了其与土壤的相互作用。多数抗生素

属于离子型有机物^[70],具有不同数量的可离子化的官能团,极性较强且易溶于水,对其吸附行为有着一定的影响^[71]。除此之外,吸附作用的主要机制还包括疏水分配、阳离子交换、表面配位螯合和氢键作用等^[72]。层状结构的 $\delta\text{-MnO}_2$ 带有一定的负电荷,很容易吸附与其带相反电荷的化合物。而且,吸附是锰氧化物与抗生素进行氧化作用的前提,锰氧化物吸附抗生素的能力越强,表面配合物越容易形成,转化速率就越快。在一定范围内,温度高、pH 低、固体物质含量高条件均能促进锰氧化物对抗生素的吸附^[73]。在酸性至中性条件下,锰氧化物对抗生素的吸附主要归因于阳离子交换机制,而随着 pH 值的增加,表面络合反应的作用更为重要^[74]。刚开始反应时,锰氧化物对抗生素的吸附量增加较快,随着反应的进行,吸附量增加逐渐变慢直至平衡时不再增加^[75]。

4.2.2 氧化作用 锰氧化物可以氧化苯酚,氢醌和苯胺及其取代的衍生物,以及包括四环素在内的多种抗菌剂^[76]。以下是锰氧化物氧化抗生素的机理:(1) 抗生素和四价锰形成表面络合物;(2) 抗生素分子失去电子形成自由基,四价锰得到一个电子转化为三价锰;(3) 三价锰与抗生素或自由基通过氧化还原反应产生二价锰,未参与反应的自由基可以通过一定途径转化为最终的产物。表面络合物的形成和电子的转移决定了这一反应的速度,自由基中间体可以稳定存在于体系中是由于官能团的电子共振效应^[77]。

锰氧化物氧化四环素类抗生素的机理比较复杂。第一步,带有酚羟基的部分转移电子产生酚氧自由基,进而发生羟基化反应,形成具有醌结构的产物;第二步,C-3 位的羟基、C-4 位的二甲基胺基分别与二氧化锰络合,并经过电子转移产生有机自由基和甲基自由基,电子重排使 C-2 变成碳正离子,水解作用导致 C-2 上羟基的增加^[78]。甲基自由基被氧化形成亚胺正离子,亚胺正离子亦可发生水解作用,使甲基从胺基上脱离,产生甲醛^[79]。

在二氧化锰氧化氟喹诺酮类抗生素的过程中,氟喹诺酮类抗生素分子结构中的哌嗪环起着至关重要的作用。哌嗪环能够与二氧化锰形成表面络合物并可以发生氧化反应。脱烷基反应和羟基化反应发生在哌嗪环,而喹诺酮环未发生反应^[80]。表面络合物发生电子转移后,苯环上的胺基转化为胺基自由基,胺基自由基发生 N-脱烷基、C-羟基化和自由基耦合反应,形成最终产物。喹诺酮环虽然在氧化过

程中不参与反应,但对抗生素的氧化活性和氧化后产物的分布具有一定影响^[81]。

4.2.3 催化作用 锰氧化物具有低成本、高活性和无毒性的特点,其本身的介孔结构为氧化反应提供了更多的活化位点和相互连接的通道,可以加速电子转移并促进活化自由基,因此常被用作催化剂。锰氧化物可以通过表面离子循环促进对抗生素的降解。Zhao 等^[82]发现锰氧化物催化剂通过表面的 Mn 离子循环,持续活化过氧单硫酸盐实现环丙沙星的降解。Dong 等^[83]研究了 MnO_2/PS 体系中,新型高效 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米花型催化剂活化过硫酸盐以降解有机物。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$ 的降解机理是 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$ 的混合价促进了 Fe 和 Mn 元素之间的电子转移,从而促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的循环,提高了催化剂的有效性。以锰氧化物合成的纳米材料具有优异的催化性能和电化学性能,可以加速抗生素的降解。Sun 等^[84]合成了 meso- NiMn_2O_4 纳米粒子,作为有效的电芬顿样催化剂,用于环丙沙星的降解和矿化,发现 1.5 h 内降解效率最终达到 100%。

4.3 影响锰氧化物修复抗生素污染土壤的主要因素

4.3.1 抗生素的理化性质 抗生素的分子量、溶解度、分子结构等理化性质,对于锰氧化物修复过程均有着一定影响。土壤中不同抗生素的吸附性能不同,同种抗生素在不同深度的土壤中分配系数(K_d)也存在差异,影响锰氧化物吸附过程。伊丽丽等^[85]研究了四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类 3 类抗生素在土壤中的吸附行为,结果发现,3 类抗生素中,四环素类抗生素最易被吸附,磺胺类抗生素最难被吸附。同类抗生素尽管有着相同的核心结构,但其他基团的差异也影响着氧化速率。Hsu 等^[86]选择头孢噻肟、头孢氨苄、头孢拉定、头孢匹林和头孢唑啉作为目标头孢菌素抗生素,研究了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的氧化转化,发现在 pH 为 4 时,这 5 种头孢菌素抗生素氧化速率不同。研究结果表明,头孢菌素抗生素与二氧化锰反应时,C-3 位的取代基可以稳定核心结构 7-氨基乙酰氧基头孢菌素酸,这将导致氧化速率降低,核心结构的胺位置上的取代基可能影响头孢菌素抗生素的总降解速率。

4.3.2 土壤 pH 锰氧化物在修复污染土壤的过程中受土壤 pH 影响很大,原因是 pH 能改变抗生素在土壤中的形态和表面电位以及氧化还原电位,从而

改变表面络合物和电子转移的速率,进而对氧化还原过程产生影响^[87]。总的来说,二氧化锰氧化抗生素的反应在低 pH 的土壤中易于进行。酸性土壤中,由于抗生素带正电荷,二氧化锰带负电荷,范德华力或静电作用使二者吸附增强,进而提高氧化速率^[88];中性或碱性土壤中,由于抗生素和二氧化锰所带电荷均为负电荷,相互排斥,表面吸附较弱,氧化速率降低^[89]。Tazwar 等^[90]在 25 °C 的温度下研究了含水酸性介质中二氧化锰氧化左氧氟沙星的动力学,发现反应速率随着 pH 值的降低而增加。

4.3.3 土壤中其他组分 土壤中抗生素等有机污染物存在的同时,常常混杂一些无机离子。这些离子会影响二氧化锰对抗生素的降解。研究表明,阳离子能够占据二氧化锰的活性位点,从而对抗生素污染土壤的修复起到抑制作用。其中 Mn^{2+} 与 MnO_2 的电荷作用较强,对反应的抑制作用较强。Song 等^[91]研究了 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 3 种共存金属离子对 MnO_2 去除磺酰胺类抗生素的影响,结果表明,3 种金属离子均对反应有抑制作用,抑制作用强弱顺序为 $\text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。Chen 等^[66]的研究结果也表明, Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 对二氧化锰氧化氯四环素的反应具有抑制作用。研究发现,对于以电子转移为速控步骤的抗生素降解,阳离子仅对氧化速率产生影响,不改变二氧化锰本身活性位;对以表面络合物形成为速控步骤的抗生素降解,锰离子可以减少二氧化锰表面的活性位点,降低反应速率^[92]。此外,阳离子浓度越高,抑制也越明显。

有机酸存在条件下,抗生素的降解会受到抑制,有机酸浓度越大,对抗生素降解的抑制效果越好。Klausen 等^[93], Xu 等^[94]的研究结果表明,腐殖酸、磷脂酸会与 MnO_2 反应,生成 Mn^{2+} 占据 MnO_2 表面的吸附位点,不利于降解四环素类抗生素。有机酸对抗生素降解的抑制作用随有机酸浓度的增加而增强。此外,络合剂也影响锰氧化物对抗生素的降解^[95]。氧化过程中产生的三价锰稳定性低,络合剂可以使其稳定存在于体系中,络合剂还对二氧化锰的溶解起着一定的促进作用,但其也容易占据二氧化锰表面的吸附位点进而影响氧化还原反应的进行^[91]。研究结果表明,pH 小于 4 时,腐殖酸等络合剂对二氧化锰氧化抗生素起促进作用,反之,会抑制氧化进程。

4.3.4 温度 温度可能会影响抗生素对吸附剂的吸附亲和力,锰氧化物氧化降解抗生素的反应又是吸热

反应,因此温度对此反应有一定的影响。在一定温度范围内,温度升高会增加抗生素与吸附活性中心的结合能力,从而增加锰氧化物对抗生素的吸附量,使后续氧化反应速率加快。Song 等^[96]通过 Langmuir 等温模型研究了 3 种不同温度下 MnO_2 对四环素的吸附,结果表明,随温度升高,最大吸附容量值升高,Langmuir 等温模型的 K_L 值增加。Mahamallik 等^[89]研究了四环素在 15 °C 至 30 °C 的 3 个不同温度下的降解,结果表明,随着温度从 15 °C 增加到 30 °C,速率常数从 0.021 4 增加到 0.038 8。Chen 等^[66]的早期研究发现了相同的趋势。但温度过高时,由于抗生素的活性部位会发生变形,导致吸附量减少。Shim 等^[97]研究了 MnO_2 对泰勒菌素的吸附作用,发现吸附量随着温度从 15 °C 升高到 28 °C 而增加,但温度从 28 °C 增加到 50 °C 时,吸附量随着温度的升高而降低。

4.3.5 其他因素 锰氧化物的初始浓度、土壤阳离子交换量和有机质均对锰氧化物修复有着影响。加大二氧化锰的剂量,可以使抗生素与二氧化锰接触面积增加,二氧化锰表面吸附抗生素的活性位点数随之增加,对于氧化降解速率的加快起着促进作用^[98]。锰氧化物对酚类离子型抗生素与土壤有机质的结合起着促进作用,从而有效降低抗生素在土壤中的移动性^[99]。土壤有机质含量高、阳离子交换量大可以促进锰氧化物修复抗生素污染土壤。在锰氧化物对抗生素污染土壤的实际修复中,要综合考虑各因素,以取得最好的修复效果。

5 展望

锰氧化物是常见的强氧化剂,可以氧化多种污染物,关于其对水体中污染物的去除研究较多,但关于其对土壤中污染物去除的研究还比较少,实际应用更少。目前,关于锰氧化物修复污染土壤的研究主要集中在土壤中重金属的去除方面,而对锰氧化物去除土壤中抗生素的研究很少。抗生素污染已对土壤环境产生了威胁,锰氧化物具有很强的吸附、氧化、催化性能,且锰元素含量高、清洁无污染,将越来越多地运用于抗生素污染土壤的修复。

在锰氧化物修复过程中,吸附、表面配合物的形成对氧化反应至关重要,但对此研究不够深入,较少直接涉及机理的研究,对于锰氧化物修复抗生素污染土壤关键机制研究也十分有限。对抗生素在锰氧化物表面吸附及表面配合物的形成进行深入研究,弄清

锰氧化物修复抗生素污染土壤的机理是下一步的研究重点。

锰氧化物修复抗生素污染土壤的过程中会产生一系列中间产物,对于这些中间产物的研究甚少,其在土壤中产生的生态风险未得到充分关注。因此应对修复过程中中间产物的环境行为进行研究,确定具有毒性的物质,进而对毒性产物的消解展开研究。土壤环境中复合污染的种类很多,并且更有代表性、综合性,但许多研究只是针对土壤中单一污染物的环境行为,对土壤中复合污染的研究还很少,针对重金属-抗生素、微塑料-抗生素复合污染的研究更少。因此,可以开展锰氧化物对土壤中重金属-抗生素、微塑料-抗生素复合污染降解的研究,从而弄清重金属、微塑料等物质对锰氧化物降解抗生素的影响,更有效地用锰氧化物修复抗生素污染土壤。

参考文献:

- [1] GOTHWAL R, SHASHIDHAR T. Antibiotic pollution in the environment: a review [J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2015, 43 (4): 479-489.
- [2] LIU J L, WONG M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China [J]. *Environment International*, 2013, 59 (3): 208-224.
- [3] 王敏,唐景春. 土壤中的抗生素污染及其生态毒性研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (S1): 261-266.
- [4] 李彦文,莫测辉,赵娜,等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30 (6): 1762-1766.
- [5] 喻娇,冯乃宪,喻乐意,等. 土壤环境中典型抗生素残留及其与微生物互作效应研究进展 [J]. *微生物学杂志*, 2017, 37 (6): 105-113.
- [6] KÜMMERER K. Antibiotics in the environment [J]. *Upsala Journal of Medical Sciences*, 2014, 119 (2): 108-112.
- [7] CHUNG H S, LEE Y J, RAHMAN M M, et al. Uptake of the veterinary antibiotics chlortetracycline, enrofloxacin, and sulphathiazole from soil by radish [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 605: 322.
- [8] EPPS A V, BLANEY L. Antibiotic residues in animal waste: occurrence and degradation in conventional agricultural waste management practices [J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2 (3): 135-155.
- [9] PARK J Y, HUWE B. Effect of pH and soil structure on transport of sulfonamide antibiotics in agricultural soils [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 561-570.
- [10] XIANG L, WU X L, JIANG Y N, et al. Occurrence and risk assessment of tetracycline antibiotics in soil from organic vegetable farms in a subtropical city, south China [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23 (14): 13984-13995.

- [11] ZHAO F, YANG L, CHEN L, et al. Soil contamination with antibiotics in a typical peri-urban area in eastern China: Seasonal variation, risk assessment, and microbial responses[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 5: 200-212.
- [12] 朱宇恩, 苗佳蕊, 郑静怡, 等. 汾河沿岸农田土壤喹诺酮类抗生素残留特征及风险评估[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(6): 1-10.
- [13] 陈磊, 吴赞琦, 赵志勇, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法快速测定土壤中19种喹诺酮类抗生素残留[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(2): 194-200.
- [14] 袁煦, 郑志民, 黄天寅, 等. 臭氧——生物活性炭深度处理工艺的一些改进措施及工程应用[J]. *给水排水*, 2012, 48(S1): 240-243.
- [15] OUYANG W Y, SU J Q, RICHNOW H H, et al. Identification of dominant sulfamethoxazole-degraders in pig farm-impacted soil by DNA and protein stable isotope probing[J]. *Environment International*, 2019, 126: 118-126.
- [16] JING A, CHEN H, WEI S, et al. Antibiotic contamination in animal manure, soil, and sewage sludge in Shenyang, northeast China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(6): 5077-5086.
- [17] 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.
- [18] 曾巧云, 丁丹, 檀笑. 中国农业土壤中四环素类抗生素污染现状及来源研究进展[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(9): 1774-1782.
- [19] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素[J]. *分析化学*, 2008(7): 954-958.
- [20] 鲍陈燕, 顾国平, 徐秋桐, 等. 施肥方式对蔬菜地土壤中8种抗生素残留的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2014, 31(4): 313-318.
- [21] 邵义萍. 珠三角地区蔬菜基地土壤中典型抗生素的污染特征研究[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
- [22] ANDRIAMALALA A, VIEUBLÉ-GONOD L, DUMENY V, et al. Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite *N*-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 607-615.
- [23] 聂湘平, 王翔, 陈菊芳, 等. 三氯异氰尿酸与盐酸环丙沙星对蛋白核小球藻的毒性效应[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(10): 1694-1701.
- [24] 王慧珠, 罗义, 徐文青, 等. 四环素和金霉素对水生生物的生态毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(4): 1536-1539.
- [25] BATCHELDER A R. Chlortetracycline and oxytetracycline effects on plant growth and development in soil systems I[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1982, 11(4): 675.
- [26] BRADEL B G, PREIL W, JESKE H. Remission of the free-branching pattern of *Euphorbia pulcherrima* by tetracycline treatment[J]. *Journal of Phytopathology*, 2010, 148(11/12): 587-590.
- [27] MIGLIORE L, COZZOLINO S, FIORI M. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(7): 1233-1244.
- [28] 鲍陈燕, 顾国平, 章明奎. 兽用抗生素胁迫对水芹生长及其抗生素积累的影响[J]. *土壤通报*, 2016, 47(1): 164-172.
- [29] 沙迪, 翟清明, 张雪萍, 等. 氨基阿维菌素苯甲酸盐对黑土区农田土壤动物群落的影响[J]. *地理研究*, 2015, 34(5): 872-882.
- [30] DONG L, GAO J, XIE X, et al. DNA damage and biochemical toxicity of antibiotics in soil on the earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(1): 44-51.
- [31] ZIZEK S, ZIDAR P. Toxicity of the ionophore antibiotic lasalocid to soil-dwelling invertebrates: avoidance tests in comparison to classic sublethal tests[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(5): 570-575.
- [32] ZHU D, AN X L, CHEN Q L, et al. Antibiotics disturb the microbiome and increase the incidence of resistance genes in the gut of a common soil collembolan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 3081-3090.
- [33] KONG W D, ZHU Y G, Fu B J, et al. The veterinary antibiotic oxytetracycline and Cu influence functional diversity of the soil microbial community[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 129-137.
- [34] 漆辉, 马莎, 张乙涵, 等. 抗生素残留在土壤环境中的行为及其生态毒性研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(18): 10906-10908, 10951.
- [35] YANG Q, ZHANG J, ZHU K, et al. Influence of oxytetracycline on the structure and activity of microbial community in wheat rhizosphere soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(7): 954-959.
- [36] 杨基峰, 应光国, 赖华杰, 等. 三种抗生素对土壤呼吸和硝化作用的影响[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(6): 1050-1056.
- [37] FANG H, HAN Y, YIN Y, et al. Variations in dissipation rate, microbial function and antibiotic resistance due to repeated introductions of manure containing sulfadiazine and chlortetracycline to soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 96(2): 51-56.
- [38] SVEN J, HOLGER H, JAN S, et al. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil[J]. *Trends in Microbiology*, 2014, 22(9): 536-545.
- [39] FANG H, HAN L X, ZHANG H P, et al. Repeated treatments of ciprofloxacin and kresoxim-methyl alter their dissipation rates, biological function and increase antibiotic resistance in manured soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 96(2): 51-56.
- [40] HOLGER H, KORNELIA S. Manure and sulfadiazine synergistically increased bacterial antibiotic resistance in soil over at least two months[J]. *Environmental Microbiology*, 2010, 9(3): 657-666.
- [41] 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.
- [42] 张志强, 李春花, 黄绍文, 等. 农田系统四环素类抗生素污染研究现状[J]. *辣椒杂志*, 2013, 11(2): 1-9, 12.

- [43] 顾冬花. 动物性食品中抗生素的残留、危害及防控措施[J]. 山东畜牧兽医, 2015, 36(9): 78-79.
- [44] 黄盼盼, 周启星, 董璐玺. 抗生素对土壤环境的污染与植物修复的研究与展望[J]. 科技信息, 2010(11): 795-796.
- [45] 安凤春, 莫汉宏, 郑明辉, 等. DDT 及其主要降解产物污染土壤的植物修复[J]. 环境化学, 2003(1): 19-25.
- [46] POLESEL F, ANDERSEN H R, TRAPP S, et al. Removal of antibiotics in biological wastewater treatment systems - a critical assessment using the activated sludge modelling framework for xenobiotics (ASM-X) [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(19): 10316.
- [47] 曹佳. 蚯蚓和菌根真菌促进土霉素降解及其修复污染土壤的协同机制[D]. 北京: 中国农业大学, 2018.
- [48] 陈小洁, 李凤玉, 郝雅宾. 两种水生植物对抗生素污染水体的修复作用[J]. 亚热带植物科学, 2012, 41(4): 1-7.
- [49] 金彩霞, 刘军军, 陈秋颖, 等. 兽药磺胺间甲氧嘧啶对土壤呼吸及酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(2): 314-318.
- [50] 裴孟, 梁玉婷, 易良银, 等. 黑麦草对土壤中残留抗生素的降解及其对微生物活性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 3179-3186.
- [51] PEI M, LIANG Y, YI L, et al. Degradation of residual antibiotics in soils by ryegrass and its effect on microbial activity[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5): 3179-3186.
- [52] 张圣新, 罗盼盼, 鲍恩东, 等. 4 种叶菜对强力霉素的吸收与富集特征[J]. 江苏农业学报, 2018, 34(5): 1066-1071.
- [53] 原文丽. 生物炭对铅和磺胺二甲嘧啶的吸附及其复合污染土壤的修复[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
- [54] INDHERJITH S, KARTHIKEYAN S, MONICA J H R, et al. Graphene oxide & reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: an alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin[J]. Separation Science and Technology, 2019, 54(5): 667-674.
- [55] YEOM J R, YOON S U, KIM C G. Quantification of residual antibiotics in cow manure being spread over agricultural land and assessment of their behavioral effects on antibiotic resistant bacteria[J]. Chemosphere, 2017, 182: 771-780.
- [56] FATHY M, MOGHNY T A, AWADALLAH A E, et al. Study the adsorption of sulfates by high cross-linked polystyrene divinylbenzene anion-exchange resin[J]. Applied Water Science, 2017, 7(1): 309-313.
- [57] CONDE-CID M, FERNANDEZ-CALVINO D, NOVOA-MUNOZ J C, et al. Biotic and abiotic dissipation of tetracyclines using simulated sunlight and in the dark[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635: 1520-1529.
- [58] KHATIBI E S, HAGHIGHI M, MAHBOOB S. Efficient surface design of reduced graphene oxide, carbon nanotube and carbon active with copper nanocrystals for enhanced simulated-solar-light photocatalytic degradation of acid orange in water[J]. Applied Surface Science, 2019, 465: 937-949.
- [59] SHABANI M, HAGHIGHI M, KAHFOROUSHAN D, et al. Mesoporous-mixed-phase of hierarchical bismuth oxychlorides nanophotocatalyst with enhanced photocatalytic application in treatment of antibiotic effluents[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 444-457.
- [60] ZARRABI M, HAGHIGHI M, ALIZADEH R. Sonoprecipitation dispersion of ZnO nanoparticles over graphene oxide used in photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution: Influence of irradiation time and power[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 370-382.
- [61] LIN Y C, HSIAO K W, LIN A Y C. Photolytic degradation of ciprofloxacin in solid and aqueous environments: kinetics, photo-transformation pathways, and byproducts[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(3): 2303-2312.
- [62] FARD S G, HAGHIGHI M, SHABANI M. Facile one-pot ultrasound-assisted solvothermal fabrication of ball-flowerlike nanostructured $(\text{BiOBr})_x(\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3)_{(1-x)}$ solid-solution for high active photodegradation of antibiotic levofloxacin under sun-light[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2019, 248: 320-331.
- [63] NGUYEN V T, HUNG C M, NGUYEN T B, et al. Efficient heterogeneous activation of persulfate by iron-modified biochar for removal of antibiotic from aqueous solution: a case study of tetracycline removal[J]. Catalysts, 2019, 9(1): 49.
- [64] ZHONG W, WANG J. Degradation of sulfamethazine antibiotics using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ nanocomposite as a Fenton-like catalyst[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 92(4): 874-883.
- [65] 张璐. 二氧化锰对四环素类抗生素的降解行为研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [66] CHEN G, ZHAO L, DONG Y H. Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by manganese dioxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193(20): 128-138.
- [67] LI Y, WEI D, DU Y. Oxidative transformation of levofloxacin by $\delta\text{-MnO}_2$: products, pathways and toxicity assessment[J]. Chemosphere, 2015, 119(1): 282-288.
- [68] YANG J F, YANG L M, YING G G, et al. Reaction of antibiotic sulfadiazine with manganese dioxide in aqueous phase: kinetics, pathways and toxicity assessment[J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, 2016, 52(2): 135-143.
- [69] JUAN G, CURTIS H, CUN L, et al. Transformation of sulfamethazine by manganese oxide in aqueous solution[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(5): 2642-2651.
- [70] TH R K, PEDERSEN J A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7216-7221.
- [71] BEAUSSE J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23(10): 753-761.

- [72] ZHAO Y P, TAN Y Y, GUO Y, et al. Interactions of tetracycline with Cd (II), Cu (II) and Pb (II) and their cosorption behavior in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180: 206-213.
- [73] 陈俊辉. 抗生素类污染物在土壤含水氧化物中吸附行为的研究[D]. 陕西: 西北师范大学, 2010.
- [74] 李媛, 魏东斌, 杜宇国. 锰氧化物对有机污染物的转化机制研究进展[J]. *环境化学*, 2013, 32(7): 1288-1299.
- [75] WANG H, ZHANG D, MOU S, et al. Simultaneous removal of tetracycline hydrochloride and As (III) using poorly-crystalline manganese dioxide[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 102-110.
- [76] 杨晶晶. 纳米水合二氧化锰氧化水中典型有机污染物的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [77] ZHUANG J G, WANG S Y, TAN Y, et al. Degradation of sulfadimethoxine by permanganate in aquatic environment: Influence factors, intermediate products and theoretical study[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 705-713.
- [78] DONG G H, HUANG L H, WU X Y, et al. Effect and mechanism analysis of MnO_2 on permeable reactive barrier (PRB) system for the removal of tetracycline[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 702-710.
- [79] SONG Z, MA Y L, LI C E. The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO_2 /graphene nanocomposite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 580-590.
- [80] YAN Z L, LIU Y G, TAN X F, et al. Immobilization of aqueous and sediment-sorbed ciprofloxacin by stabilized Fe-Mn binary oxide nanoparticles: Influencing factors and reaction mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 612-621.
- [81] JALALI H M. Kinetic study of antibiotic ciprofloxacin ozonation by MWCNT/ MnO_2 using Monte Carlo simulation[J]. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2016, 59: 924-929.
- [82] ZHAO Z, ZHAO J, YANG C. Efficient removal of ciprofloxacin by peroxymonosulfate/ Mn_3O_4 - MnO_2 catalytic oxidation system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 481-489.
- [83] DONG Z, ZHANG Q, CHEN B Y, et al. Oxidation of bisphenol A by persulfate via Fe_3O_4 - α - MnO_2 nanoflower-like catalyst: Mechanism and efficiency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 337-347.
- [84] SUN Y, LI Y, MI X Y, et al. Evaluation of ciprofloxacin destruction between ordered mesoporous and bulk NiMn_2O_4 /CF cathode: efficient mineralization in a heterogeneous electro-Fenton-like process[J]. *Environmental Science-Nano*, 2019, 6(2): 661-671.
- [85] 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.
- [86] HSU M H, KUO T H, CHEN Y E, et al. Substructure reactivity affecting the manganese dioxide oxidation of cephalosporin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9188-9195.
- [87] YUAN L, YAN M, HUANG Z, et al. Influences of pH and metal ions on the interactions of oxytetracycline onto nano-hydroxyapatite and their co-adsorption behavior in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2019, 541: 101-113.
- [88] JAAFARI J, GHOZIKALI M G, AZALI A, et al. Adsorption of p-Cresol on Al_2O_3 coated multi-walled carbon nanotubes: response surface methodology and isotherm study[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57: 396-404.
- [89] MAHAMALLIK P, SAHA S, PAL A. Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO_2 nanosheet assembly[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 276(5): 155-165.
- [90] TAZWAR G, JAIN A, DEVRA V. Oxidative degradation of levofloxacin by water-soluble manganese dioxide in aqueous acidic medium: a kinetic study[J]. *Chemical Papers*, 2017, 71(9): 1-10.
- [91] SONG Y, JIANG J, MA J, et al. Enhanced transformation of sulfonamide antibiotics by manganese (IV) oxide in the presence of model humic constituents[J]. *Water Research*, 2019, 153: 200-207.
- [92] HUICHUN Z, WAN-RU C, CHING-HUA H. Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15): 5548-5554.
- [93] KLAUSEN J, AND S B H, SCHWARZENBACH R P. Oxidation of substituted anilines by aqueous MnO_2 : effect of co-solutes on initial and quasi-steady-state kinetics[J]. *Environm Sci Technol*, 1997, 31(9): 2642-2649.
- [94] XU L, XU C, ZHAO M, et al. Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides[J]. *Water Research*, 2008, 42(20): 5038-5044.
- [95] HSU M H, KUO T H, LAI W W P, et al. Effect of environmental factors on the oxidative transformation of cephalosporin antibiotics by manganese dioxides[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2019, 21(4): 692-700.
- [96] SONG Z, MA Y L, LI C E. The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO_2 /graphene nanocomposite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 580-591.
- [97] SHIM J, KUMAR M, GOSWAMI R, et al. Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO_2 and activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 419-428.
- [98] SONG Z, MA Y L, LI C E. Enhanced adsorption of tetracycline antibiotics from pharmaceutical wastewater on expanded graphite composites modified by metal oxide[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 153: 367-379.
- [99] TONG F, GU X, GU C, et al. Stimulation of tetrabromobisphenol A binding to soil humic substances by birnessite and the chemical structure of the bound residues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6257-6266.

(责任编辑: 陈海霞)