

四环素在环境中的污染现状及锰氧化物对其降解的研究进展

赵怀燕, 张广瑶, 涂佳艺, 张迪, 赵繁

(农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室, 长江经济带磷资源高效利用与水环境保护研究中心, 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要: 目前, 四环素类抗生素在绝大多数环境介质中能被检测到, 该类污染物对人类健康和生态环境系统稳定具有潜在威胁, 因此对环境中这类污染物的治理任重道远。研究者们发现锰氧化物普遍存在于土壤、沉积物及荒漠岩漆中, 其具有电荷零点低、表面活性强、氧化还原电位高等优点, 在治理四环素类污染物具有较大研究空间及应用前景。本文简述四环素的危害及其污染现状, 着重综述不同类型锰氧化物对环境中四环素类污染物的去除效果、降解机制及其环境影响因素, 并对今后锰氧化物去除该类污染物的研究进行了展望。

关键词: 锰氧化物; 四环素; 降解

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2022)05-0809-06

Research progress on environment pollution and degradation of tetracycline by manganese oxides

ZHAO Huaiyan, ZHANG Guangyao, TU Jiayi, ZHANG Di, ZHAO Fan

(Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, Research Centre of Phosphorous Efficient Utilization and Water Environment Protection Along the Yangtze River Economic Belt, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: At present, tetracycline antibiotics have been detected in many environments, which pose a potential threat to human health and ecosystem stability, so there is a long way to go to control them in the environment. Researchers have found that manganese oxides are commonly found in soil, sediments and desert rock paint, and have the advantages of low charge zero point, high surface activity and high redox potential, which have great research potential and application in the treatment of tetracycline pollutants. In this paper, we briefly describe the hazards of tetracycline and its pollution status, focus on the removal effect of different types of manganese oxides on tetracycline pollutants in the environment, the degradation mechanism and its environmental impact factors, and give an outlook on the future research of manganese oxides for the removal of such pollutants.

Key words: manganese oxide; tetracycline; degradation

四环素类抗生素用于个人护理产品及畜牧渔业养殖中, 虽然现在我国已经出台相关文件明文禁止其用作饲料添加剂, 但由于此前在畜牧业、养殖业、个人护理产品中大量的、不科学的使用, 目前大量四环素类抗生素仍存在于地表水、地下水和土壤中, 对生态系统和人类健康构成了潜在危害^[1-2]。现有研究表明我国土壤中四环素的暴露风险主要集中在东部沿海城市, 部分区域存在潜在风险^[3]。因此, 继续寻找科学有效手段去除环境中残存四环素类抗生

素仍具有现实意义。

锰氧化物作为土壤与沉积物中重要的活性物质, 虽然在土壤中含量较低(约1%), 但在土壤和沉积物中分布广泛, 往往以细粒和胶膜状的聚集体, 球状、块状结核体形成于岩石圈、水圈、大气圈或生物圈的交界面, 通过包被于其他矿物表面, 其活性潜能远远超出自身总量。大多数天然锰氧化物不仅对自然界中的重金属和稀土元素等具有强烈的吸附和富集能力, 而且还可以氧化或催化氧化环境中

收稿日期: 2021-12-01

基金项目: 安徽省高等学校自然科学重点研究项目(KJ2019A0205), 安徽农业大学青年科学基金重点项目(2019zd04)和省级大学生创新训练计划项目(S202010364280)共同资助。

共同第一作者: 赵怀燕, 博士, 讲师。E-mail: huaiyanzhao@126.com 张广瑶, 硕士研究生。E-mail: yaoyao504410490@163.com

的低价金属离子和部分有机物,从而调控这些物质在环境中的迁移、转化和毒性^[4-6]。水钠锰矿是土壤中活性最高的锰氧化物。研究表明水钠锰矿不仅能氧化或催化氧化 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 As^{3+} 、 Se^{4+} 和 Ce^{3+} 等无机离子^[7-9],还能促进金属离子或有机物与氧结合,起到催化氧化的作用^[10]。水钠锰矿可以氧化降解环境中的有机物,比如:四环素、环丙沙星、林可霉素、磺胺嘧啶和草甘膦等^[11-13]。目前水钠锰矿对无机离子的氧化和催化氧化研究较多,对有机污染物的氧化降解尚缺乏系统研究。此外,关于氧化锰矿物光化学降解有机物的研究表明,可见光照下锰钾矿能光催化降解 2-丙醇,卤代甲烷和甲基膦酸二甲酯,其中无定形氧化锰矿物具有较好的光催化活性,而晶型氧化锰矿物的光催化活性则较低^[14-16]。紫外光照下,锰钾矿和 TiO_2 能有效光催化降解 2,4-二氯苯氧基乙酸和亚甲基蓝,锰钾矿对亚甲基蓝的光催化降解效果比 TiO_2 更好可能是由于亚甲基蓝的极性和锰钾矿的疏水性^[17]。Iyer 等用 3 种不同方法合成锰钾矿并研究其光催化活性,结果表明固相法合成的锰钾矿光催化降解 2-丙醇的效果最好,这可能与锰钾矿颗粒大小以及结构中 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的比例不同有关^[18]。因此,探明不同类型锰氧化物对四环素的降解特性的影响及其反应机制具有重要理论与实际意义。

四环素的滥用已对环境和人体健康造成潜在威胁。近年来,怎样绿色高效地治理环境中的四环素成为学者们研究热点,本文将对现有研究进行简要整理,主要介绍四环素在环境中的污染现状及危害,着重综述不同类型锰氧化物对其去除效果、机制以及环境影响因素,以期对环境中的残存四环素类抗生素的去除以及锰氧化物应用于修复环境中污染物提供参考。

1 环境中四环素的危害及污染现状

四环素类抗生素是一类广谱药物,由链霉菌产生或半合成制取,对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及多种细菌感染有效^[19]。目前使用最为广泛的主要是四环素、土霉素、金霉素和强力霉素^[20],这类物质能和各种酸碱形成盐,其中最重要的是盐酸盐,其性质比较稳定,因此人们普遍使用的抗生素主要是盐酸类四环素^[21]。盐酸类四环素在酸性溶液中相对稳定,在碱性溶液中易于分解,能与诸如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 等二价或者三价金属离子形成络合物降低其生物有效性和抗菌性^[22]。

四环素类抗生素因其具有抗菌性强及经济易用

等优点,一方面用作人类医疗及兽用抑菌剂,另一方面用作饲料添加剂促进动物生长。通过药物和饲料途径进入人及畜禽体内的四环素无法被机体全部吸收利用,绝大部分会以原药形式随畜禽粪尿排出体外。因在环境中难以分解转化,导致其在生态环境介质中循环流通,会在作为污染物“源”和“汇”的土壤介质中累积,从而改变土壤中微生物种类和数量,使得土壤氮素转化过程难以完成,抑制土壤酶活性和呼吸作用。环境中的四环素类污染物长期累积,不仅会抑制植物的生长发育,影响植物对养分离子的吸收能力,还会通过食物链进入人体内,危害人类健康^[23]。此外,环境中也会出现抗性微生物和抗性基因,为抗生素抗性基因的快速传播和扩散创造了有利环境,这些抗性微生物会以不同接触方式进入人体使其耐药性变强,从而给人类公共健康带来不便^[24]。虽然环境中四环素的半衰期短,但长期性存在于环境中会使其成为“假持久性污染物”^[25]。近年来,随着有机农业的发展,畜禽粪便作为土壤肥料的主要来源,导致土壤成为抗生素污染物的归属地,土壤中四环素的生态毒性也从一开始的可以忽略不计到如今绝大多数地方已经超过兽药国际协调委员会提出土壤中抗生素生态毒害效应的触发值 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[26-28]。

尽管我国农村农业部在 2019 年发布的 194 号公告中指出,2020 年元旦起,我国饲料全面禁止添加抗生素,长远来看,这一政策会从源头遏制兽用抗生素污染,但是由于之前兽用四环素类抗生素的滥用,以及现有医药及个人护理产品中抗生素并未明文规定禁用,使其在环境中普遍存在。因此,对环境中残存四环素的治理仍然值得持续研究及关注。

2 锰氧化物降解四环素的研究进展

锰氧化物作为土壤与沉积物中的重要物质,不仅是动植物锰素的重要来源,还是土壤中一些重金属离子的重要吸附载体、化学反应的催化剂以及氧化还原反应的主体之一^[29-33]。此外,它对土壤中营养元素转化、环境中污染物质赋存状态具有一定调控作用^[33-35]。锰氧化物在环境中广泛分布,由于其具有电荷零点低、表面活性强和氧化还原电位高等优良性质,使得它在治理环境中污染物具有较大应用前景。

2.1 锰氧化物对四环素的去除效果

2.1.1 天然锰氧化物 幸雪冰^[36]利用天然水钠锰矿对四环素进行去除,反应 40 min 去除率可达约 69.3%,物理吸附占主要作用,但由于天然水钠锰矿

成分复杂而无法探究其对四环素的具体降解机理。在现有研究中,天然锰氧化物对四环素的去除相对较少,且多选取层状结构的水钠锰矿,隧道结构的锰氧化物和低价锰氧化物很少有人研究。隧道结构的锰钾矿是大洋锰结核的重要成分,也广泛存在于土壤与沉积物中,在我国湘潭锰矿床中产出了大量的锰钾矿,是一种重要矿物资源^[37]。天然锰钾矿对酚类物质(包括苯酚及取代酚)有氧化降解效果^[38],而对四环素的去除效果如何还不得而知。因此,探明天然锰钾矿对四环素的去除效果及机制,可为天然锰氧化物的矿产资源合理化利用提供参考。

2.1.2 化学合成锰氧化物 由于天然锰氧化物成分复杂不易研究,人们通常通过化学合成的办法得到纯相锰氧化物来研究其结构和性能。Mahamallik等^[39]以氯化锰和高锰酸钾为原料,通过氧化还原共沉淀的方法合成花球状的 MnO_2 材料。该材料具有良好的孔隙度和较大比表面积,反应 20 min 四环素的移除率可达到 80%,且在酸性条件下能更好地降解四环素,该材料不仅可以重复利用,还可以用来降解市场上的四环素类药物。Pal等^[40]在 Mahamallik 的研究基础上,改进氧化还原共沉淀的方法合成 MnO_2 纳米材料,因其具有较大表面积和高孔度的结构,在理想条件下可以去除 84% 的盐酸四环素,该材料循环使用两次后去除率仍可达到 48%。

2.1.3 复合型锰氧化物 锰氧化物虽然普遍存在于环境介质中,但其在环境中并不是孤立存在,而是与环境其他物质结合形成复合物,因此许多学者对锰氧化物复合材料降解四环素类抗生素进行了研究。Liu等^[41]通过氧化和共沉淀的方法制备了不同摩尔比的铁锰二元氧化物去除水中四环素,结果表明,与单独使用氢氧化锰或氢氧化铁去除四环素相比,铁锰二元氧化物更能有效去除水中四环素,且铁锰摩尔比为 5:1 时去除率最高,去除效果在 pH 6~7 时达到最大值。通过傅里叶红外变换光谱分析,显示四环素被铁锰二元氧化物取代羟基后在氧化锰表面形成络合去除。Song等^[42]通过采用原位水热法合成了 MnO_2 /石墨烯纳米复合材料,该复合材料具有良好的水溶性,能有效去除废水中 99.4% 的四环素。Luo等^[43]通过将钴掺杂到生物氧化锰中,用过氧单硫酸盐增强四环素的降解,结果表明,掺杂钴的生物氧化锰用过氧单硫酸盐活化后,发现其在降解四环素的过程中具有较高的催化活性和稳定性,在理想条件下,大约 10 min 就可以完全移除溶液中的四环素。Wang等^[44]将蛋壳膜与高锰酸钾溶液混合,经过简单程序合成了蛋壳膜 MnO_2 纳米颗

粒,该物质不仅能有效去除盐酸四环素,而且反应后 MnO_2 和蛋壳膜易于从溶液中分离出来,避免了使用离心或过滤等复杂的操作程序,让其在利用纳米材料净化水体领域具有优势。今后可进一步深入研究复合型锰氧化物对四环素的降解机理,回答复合型锰氧化物的结构对降解过程的影响。

2.1.4 锰氧化物改性其他材料 近年来生物碳在环境污染处理领域的应用逐渐兴起,生物碳的制备主要是利用生活中的农业废弃物高温裂解而成^[45]。在裂解过程中,锰氧化物可作为催化剂促进生物质的热解,改善生物碳的性能,提高其物理吸附能力^[46]。赵志伟等以 MnCl_2 作为改良剂,秸秆作为生物碳材料,通过浸渍法制备改性生物碳,强化生物碳对水体四环素的吸附。结果表明,改性后的生物碳对四环素的吸附较原生物碳提高 15 倍,吸附效果显著提高,且环境适应能力强^[47]。这一研究拓宽了锰氧化物结合农业废弃物资源化利用的道路,使得其在环境污染治理方面具有良好应用前景。

2.1.5 生物锰氧化物 生物锰氧化物是通过微生物活动产生的锰氧化物,被认为是环境中含量最丰富且活性最高的锰氧化物相,生物锰氧化物能介导有机无机化合物的氧化还原反应,并隔离多种金属^[48]。生物氧化锰具有很强的氧化、吸附及催化能力,在环境领域具有重要的应用价值^[49]。具有锰氧化能力的生物菌株已被应用于水处理反应器中去除高浓度的铁、锰离子^[50]。随着交叉学科的发展,近年来,土壤矿物学和生物分子学逐渐接壤,锰氧化菌的筛选成为抗生素污染领域的研究热点。最近,张星星等^[51]探讨了锰氧化菌 *Pseudomonas* sp.QJX-1 对微量 ($5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 氧四环素的去除作用与机制。发现微量的氧四环素可以促进 QJX-1 的生长及其对 Mn^{2+} 的氧化和生物锰氧化物的生成,随着时间的推移,所生成的锰氧化物可完全降解微量氧化四环素。此发现填补了生物氧化锰对抗生素的降解机制及抗生素对锰氧化细菌的分子生物学影响机制空白,为今后生物氧化锰去除环境中痕量四环素提供了理论依据。

2.1.6 锰氧化物结合其他技术 锰氧化物不仅具有优良的吸波性能,还有良好的光催化活性且不同结构的锰氧化物对微波、光照有着不同的响应^[52-54]。Lv等^[54]制备了不同氧化度的水钠锰矿并在微波诱导下降解四环素,发现矿物结构中有大量二价锰和三价锰可以去除更多的四环素,归因于二价锰和三价锰具有的高磁自旋矩有较高电磁性能,能很好地吸收电磁波。幸雪冰^[36]选取了两种不同结构的锰氧化物(层状水钠锰矿和隧道状的锰钾矿)在微波辐

射下对四环素进行降解,发现水钠锰矿在微波诱导下对四环素的降解是建立在四环素的分子式发生断裂、官能团发生改变之上的,微波+水钠锰矿+四环素之间组成了循环体系,促进水钠锰矿微波体系能够简单高效地循环降解四环素。锰钾矿掺杂过渡金属元素钴、铁后,吸收电磁波性能不如原样。掺杂后的锰钾矿对四环素的降解机制和水钠锰矿一样,两种矿物在微波诱导下对四环素的降解是循环进行的,不会造成样品浪费和二次污染。作者还用绿藻小球藻对降解后的溶液进行初步的生物毒性测定,发现其毒性比原溶液低。

2.2 锰氧化物对四环素的降解机制

锰氧化物降解四环素的机制主要包括吸附、氧化及催化作用^[55]。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^[56]。锰氧化物氧化四环素主要分为两个步骤完成:首先是四环素和四价锰先形成表面络合物,再通过电子转移在四环素的C9和C2位置羟基化,羟基化后的产物为异构化的小分子化合物^[11,40]。锰氧化物用作催化剂主要是由于其本身具有的介孔结构,该结构为氧化反应提供了活化位点和相互连通的通道,可以加速电子转移并促进自由基活化^[55]。因此,锰氧化物作为催化剂降解四环素的反应主要归因于反应体系中产生的超氧自由基、羟基自由基等自由基基团^[11,57-58]。上述锰氧化物去除四环素的机制研究均选用的是化学合成的层状结构锰氧化物,且还处于锰氧化物表面化学效应阶段。今后可探索不同结构锰氧化物对四环素的降解机制。在环境治理中,锰氧化物具有吸附、氧化及催化氧化的性能,但三者各自的贡献还未见报道。因此,在今后研究中需明确区分出锰氧化物在降解四环素过程中吸附、氧化及催化作用各自的贡献率。

2.3 锰氧化物降解四环素的环境影响因素

锰氧化物降解四环素的环境影响因素较多,主要有:pH值、温度、反应体系中离子类型和有机物质等。

2.3.1 pH 环境

pH是影响锰氧化物降解四环素的重要因素之一。锰氧化物降解四环素的反应体系pH越低越有利于反应进行,pH从2升到6时,四环素降解率从80%降到36%,反应体系遵循一级动力学,且反应常数随着pH的增加而增加^[39]。但在铁锰二元氧化物降解体系中,pH值在5.3~6.2之间四环素降解率则达到最大值,这一现象与四环素分子特性及铁锰二元氧化物的表面电荷性质有关^[59]。

四环素是一种两性分子,具有3个酸解离常数($pK_a = 3.30$ 、 7.68 和 9.68)。在pH值 < 3.3 时,它以阳离子(H^3TC^+)的形式存在,在pH值3.3和7.68之间,它是两性离子(H_2TC),pH > 7.68 时呈现阴离子(HTC^- 和 TC^{2-})形式^[60]。溶液pH值还影响锰氧化物的表面电荷性质和还原电位^[61-62]。在利用锰氧化物降解四环素时,立足于四环素分子特性及锰氧化物结构特性,充分考虑环境体系pH,从而调控反应体系最适pH达到理想去除效果。

2.3.2 环境温度

锰氧化物对四环素的降解是吸热反应,不同温度条件下的热力学参数显示其吉布斯自由能皆为负数,说明锰氧化物降解四环素的反应是自发进行的,反应速率随着温度的增加而增加,温度从288 K增加到303 K,反应速率从 $0.021\ 4\ min^{-1}$ 增加到 $0.038\ 8\ min^{-1}$ ^[39],温度持续增加到318 K时仍符合这一趋势^[42]。

2.3.3 其他环境因素

环境体系复杂多样,里面含有各种无机离子、有机物质及微生物等,这些因素都可能影响锰氧化物降解四环素效果。锰氧化物在去除四环素过程中存在静电吸附作用机制,这一机制可能导致环境中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴阳离子与四环素竞争锰氧化物表面吸附位点从而抑制反应进程^[59]。在今后研究中,应综合各种环境因素,提高锰氧化物的资源利用率。图1为上述不同类型锰氧化物对四环素降解机制及环境影响因素的总结。

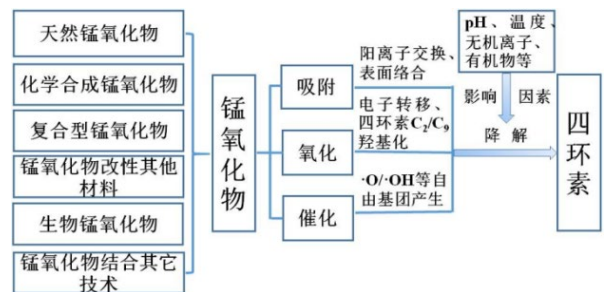


图1 锰氧化物降解四环素路线图

Figure 1 Map of manganese oxide degradation of tetracycline

3 已有研究的不足及展望

现有锰氧化物降解四环素的过程中,四环素环状结构变化已有一定的研究基础,今后对其降解产物深入研究有一定的理论支撑。在实验过程中,并不是单因素实验,而是通过调节溶液pH、利用微波辐射等条件辅助,这些外加条件加强了锰氧化物对四环素的去除,今后可以立足于它们的研究基础探索更多的条件,为治理环境中四环素类污染物提供更多选择方案。但在利用锰氧化物降解四环素的研

究中仍有些许不足, 首先, 虽然在实验室的研究中能有效去除四环素, 但实际环境条件是复杂多样的。其次, 已有研究多是针对去除水体中的四环素, 对土壤环境中四环素的去除还有待加强研究。然后, 以往研究中的锰氧化物多为层状构造, 隧道构造及低价锰氧化物对四环素的降解鲜见报道, 并且锰氧化物在降解四环素过程中吸附、氧化和催化作用各自的贡献还不明确。

针对已有研究的不足之处, 今后可从几方面展开研究: (1) 研究土壤环境中不同结构锰氧化物(层状构造, 隧道构造及低价锰氧化物)对四环素的降解效果及其机制; (2) 明确区分出锰氧化物在降解四环素过程中吸附、氧化及催化作用各自的贡献率。探明锰氧化物结构与降解四环素活性的关系, 为环境中残存四环素的去除及不同结构锰氧化物的应用提供新的参考。

参考文献:

- [1] KOVALAKOVA P, CIZMAS L, MCDONALD T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: a review[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126351.
- [2] SOORI M M, GHAHRAMANI E, KAZEMIAN H, et al. Intercalation of tetracycline in nano sheet layered double hydroxide: an insight into UV/VIS spectra analysis[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 63: 271-285.
- [3] 陈丽红, 李强, 肖欣欣, 等. 典型四环素类抗生素的预测无效应浓度和风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(5): 334-346.
- [4] KIM J G, DIXON J B, CHUSUEI C C, et al. Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese Oxides [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66(1): 306-315.
- [5] SHAUGHNESSY D A, NITSCHKE H, BOOTH C H, et al. Molecular interfacial reactions between Pu(VI) and Manganese oxide minerals manganite and hausmannite[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(15): 3367-3374.
- [6] FENG X H, ZHAI L M, TAN W F, et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals[J]. *Environ Pollut*, 2007, 147(2): 366-373.
- [7] MANCEAU A, CHARLET L. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1992, 148(2): 425-442.
- [8] DRIEHAUS W, SEITH R, JEKEL M. Oxidation of arsenate(III) with Manganese oxides in water treatment[J]. *Water Res*, 1995, 29(1): 297-305.
- [9] MANCEAU A, DRITS V A, SILVESTER E, et al. Structural mechanism of CO_2^{2+} oxidation by the phyllosmanganate buserite[J]. *Am Mineral*, 1997, 82(11/12): 1150-1175.
- [10] DAVIES S H R, MORGAN J J. Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1989, 129(1): 63-77.
- [11] CHEN W R, HUANG C H. Transformation kinetics and pathways of tetracycline antibiotics with Manganese oxide[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(5): 1092-1100.
- [12] CHEN G, ZHAO L, DONG Y H. Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by Manganese dioxide[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 193: 128-138.
- [13] GAO J, HEDMAN C, LIU C, et al. Transformation of sulfamethazine by Manganese oxide in aqueous solution[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(5): 2642-2651.
- [14] CAO H, SNIB S L. Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous Manganese oxide catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(12): 5334-5342.
- [15] CHEN J, LIN J C, PUROHIT V, et al. Photoassisted catalytic oxidation of alcohols and halogenated hydrocarbons with amorphous Manganese oxides[J]. *Catal Today*, 1997, 33(1/2/3): 205-214.
- [16] SEGAL S R, SUIB S L, TANG X, et al. Photoassisted decomposition of dimethyl methylphosphonate over amorphous Manganese oxide catalysts[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(7): 1687-1695.
- [17] LEMUS M A, LÓPEZ T, RECILLAS S, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2008, 281(1/2): 107-112.
- [18] IYER A, GALINDO H, SITHAMBARAM S, et al. Nanoscale Manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation[J]. *Appl Catal A Gen*, 2010, 375(2): 295-302.
- [19] DAI Y J, LIU M, LI J J, et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater[J]. *Sep Sci Technol*, 2020, 55(5): 1005-1021.
- [20] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(1): 15-20.
- [21] 鲍艳宇. 四环素类抗生素在土壤中的环境行为及生态毒性研究[D]. 天津: 南开大学, 2008.
- [22] HALLING-SØRENSEN B, SENDELØV G, TJØRNELUND J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2002, 42(3): 263-271.
- [23] 于晓雯, 索全义. 畜禽粪便中四环素类抗生素的残留及危害[J]. *北方农业学报*, 2018, 46(3): 83-88.
- [24] 杨晓芳, 杨涛, 王莹, 等. 四环素类抗生素污染现状及其环境行为研究进展[J]. *环境工程*, 2014, 32(2): 123-127.
- [25] 邓郁蓉, 欧阳卓智, 杨琛, 等. 四环素在水体中的自然光解作用机制[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(9): 40-50.
- [26] QIAO M, CHEN W D, SU J Q, et al. Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China[J]. *J Environ Sci*, 2012, 24(6): 1047-1052.
- [27] 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.
- [28] 张小红, 陶红, 王亚娟, 等. 银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估[J]. *环境科*

- 学,2021,42(10): 4933-4941.
- [29] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [30] 刘铮. 土壤与植物中锰的研究进展[J]. 土壤学进展, 1991, 19(6): 1-10.
- [31] GIOVANOLI R. Vernadite is random-stacked birnessite[J]. *Mineral Deposita*, 1980, 15(2): 251-253.
- [32] MCKENZIE R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of Manganese[J]. *Mineral Mag*, 1971, 38(296): 493-502.
- [33] POST J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96(7): 3447-3454.
- [34] LU A H. Environmental properties of minerals and contaminants purified by the mineralogical method[J]. *Acta Geol Sin Engl Ed*, 2004, 78(1): 191-202.
- [35] SUN Z J, CHEN H Y, SHU D, et al. Supercapacitive behavior and high cycle stability of todorokite-type Manganese oxide with large tunnels[J]. *J Power Sources*, 2012, 203: 233-242.
- [36] 幸雪冰. 两种典型结构氧化锰矿物的微波吸收及对抗生素的微波降解研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- [37] 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. *地学前缘*, 2000, 7(2): 473-483.
- [38] 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 477-484.
- [39] MAHAMALLIK P, SAHA S, PAL A. Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO₂ nanosheet assembly[J]. *Chem Eng J*, 2015, 276: 155-165.
- [40] PAL A, MAHAMALLIK P, SAHA S, et al. Degradation of tetracycline antibiotics by advanced oxidation processes: application of MnO₂ nanomaterials[J]. *Nat Resour Eng*, 2017, 2(1): 32-42.
- [41] LIU Q, ZHONG L B, ZHAO Q B, et al. Synthesis of Fe₃O₄/polyacrylonitrile composite electrospun nanofiber mat for effective adsorption of tetracycline[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(27): 14573-14583.
- [42] SONG C, GUO B B, SUN X F, et al. Enrichment and degradation of tetracycline using three-dimensional graphene/MnO₂ composites[J]. *Chem Eng J*, 2019, 358: 1139-1146.
- [43] LUO H Q, XIE Y, NIU J Y, et al. Cobalt-doped biogenic manganese oxides for enhanced tetracycline degradation by activation of peroxydisulfate[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2019, 94(3): 752-760.
- [44] WANG Q, MA C L, TANG J K, et al. Eggshell membrane-templated MnO₂ nanoparticles: facile synthesis and tetracycline hydrochloride decontamination[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13(1): 255.
- [45] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(8): 1429-1440.
- [46] PREMARATHNA K S D, RAJAPAKSHA A U, SARKAR B, et al. Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: a review[J]. *Chem Eng J*, 2019, 372: 536-550.
- [47] 赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 等. 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(1): 194-201.
- [48] TEBO B M, BARGAR J R, CLEMENT B G, et al. Biogenic Manganese oxides: properties and mechanisms of formation[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2004, 32(1): 287-328.
- [49] 陈虎, 王世杰, 翁庆北, 等. 生物氧化锰矿物的研究进展[J]. *矿物学报*, 2022, 42(1): 21-28.
- [50] 金圣圣, 张丽梅, 贺纪正. 锰氧化物与环境中有机的作用及其在环境修复中的应用[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(12): 2394-2403.
- [51] 张星星, 李司令, 齐维晓, 等. 锰氧化菌 *Pseudomonas* sp. QJX-1 对氧四环素的去除作用与机制[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(11): 4494-4500.
- [52] 彭铁瑶, 陶娟, 冯靖雯, 等. 微波诱导催化氧化六方软锰矿降解四环素[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(7): 1651-1656.
- [53] 张钦. 水钠锰矿和锰钾矿的形成、转化途径与机制及对苯酚的降解特性[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [54] LV G C, XING X B, LIAO L B, et al. Synthesis of birnessite with adjustable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave induction[J]. *Chem Eng J*, 2017, 326: 329-338.
- [55] 刘迪, 李赟, 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.
- [56] 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.
- [57] ZHANG H C, HUANG C H. Reactivity and transformation of antibacterial N-oxides in the presence of Manganese oxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(2): 593-601.
- [58] LIN K D, LIU W P, GANT J. Oxidative removal of bisphenol A by Manganese dioxide: efficacy, products, and pathways[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(10): 3860-3864.
- [59] LIU H J, YANG Y, KANG J, et al. Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide[J]. *J Environ Sci*, 2012, 24(2): 242-247.
- [60] AHMADI M, MOTLAGH H R, JAAFARZADEH N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite[J]. *J Environ Manag*, 2017, 186: 55-63.
- [61] ZHANG H C, HUANG C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by Manganese oxides[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(11): 2421-2430.
- [62] ZHANG H C, CHEN W R, HUANG C H. Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by Manganese oxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(15): 5548-5554.