

二氧化锰氧化降解金霉素的动力学研究

陈高^{1,2,3}, 赵玲^{1,2}, 董元华^{1,2,3*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院南京土壤研究所-香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 南京 210008; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:研究了金霉素(CTC)在二氧化锰(MnO_2)作用下的氧化降解过程,并讨论了初始 MnO_2 浓度、体系 pH 及温度对降解反应的影响。无 MnO_2 存在时,CTC 没有发生降解。但是当体系中存在 MnO_2 时,CTC 浓度开始迅速下降,反应后期降解速率逐渐变慢;同时体系中二价锰离子(Mn^{2+})浓度逐渐升高,表明 MnO_2 可以降解 CTC,该过程是一个氧化还原反应。采用草酸溶解 MnO_2 和过滤 2 种不同的方法终止反应,对比 2 种方法所得的结果,可以发现该反应过程中,开始阶段降解作用占主导地位,在反应达到平衡后吸附作用才明显。CTC 的降解速率随着 MnO_2 初始浓度的增加和体系温度的升高均显著加快。反应体系的 pH 能强烈影响 CTC 的氧化降解,降解速率随着 pH 的升高而明显降低。这是由于 CTC 随体系 pH 由 3.77 升高到 7.41 时,分别以阳离子、中性形态和阴离子的形式存在;而 $\delta\text{-MnO}_2$ ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 2.25$) 表面在 $\text{pH} > 3.77$ 的整个范围内均呈现为负电性。因此随 pH 升高,阴离子形态的 CTC 逐渐增多,导致其在 MnO_2 表面的吸附作用减弱,从而使降解速率变缓。

关键词: 二氧化锰; 金霉素; 降解动力学

中图分类号: X53; X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2773-06

Oxidative Kinetics of Chlortetracycline by Manganese Dioxide

CHEN Gao^{1,2,3}, ZHAO Ling^{1,2}, DONG Yuan-hua^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Joint Laboratory on Soil and Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences-Hong Kong Baptist University (ISSAS-HKBU), Nanjing 210008, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To better understand the transformation of chlortetracycline (CTC) under the oxidation of manganese dioxide (MnO_2), kinetics of CTC reaction with MnO_2 were investigated and the effects of MnO_2 initial concentration, pH, and temperature on kinetics were also discussed. Results showed that loss of CTC was not detected in the absence of MnO_2 . But CTC was rapidly degraded along with the generation of Mn^{2+} in the presence of MnO_2 , which indicated that this process was an oxidation-reduction reaction. In order to explain the adsorption of CTC on MnO_2 surface, two different approaches (filtration and oxalic acid addition) were used to quench the reactions. Oxidation was observed dominantly in the initial stage compared with adsorption, and adsorption become noticeable after the reaction reached an equilibrium level. The reaction rate of CTC increased with the increase of MnO_2 initial concentration and temperature of the reaction system. In addition, the reaction rate of CTC also decreased significantly as the pH of reaction mixture increased from 3.77 to 7.41, which was caused by the decreased adsorption of CTC on MnO_2 with the increase of pH. Over the entire pH range (3.77-7.41), the speciation of CTC transited from cation and then zwitterion to anion, however, the MnO_2 surface exhibited all with negative charges because its zeta-potential (pH point of zero charge) was 2.25. Thus, pH increase would result in the decline of the adsorption force between CTC speciation and the MnO_2 surface.

Key words: manganese dioxide; chlortetracycline; oxidation degradation

药物和人类保健品污染物(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)残留在环境中,会产生潜在的环境风险,如导致微生物抗药性增加;影响植物生长;污染土壤及水体食物链等^[1]。PPCPs 的环境暴露问题越来越受到人们的普遍关注,其中兽药抗生素由于在农业和养殖业中大量使用,正成为研究的热点^[2]。

金霉素(chlortetracycline, CTC)^[3]是由链霉菌产生的一类广谱抗生素,属于四环素的一种,其化学结构式如图 1(a)所示,CTC 具有 3 个可以解离的官能团分别为^[4]: 三羧基甲烷系统($\text{pK}_{\text{a1}} = 3.30$, A)、酚

二酮基($\text{pK}_{\text{a2}} = 7.44$, B)以及二甲胺基($\text{pK}_{\text{a3}} = 9.27$, C)。由于 CTC 具有 3 个不同的解离常数,其形态组成会随 pH 的改变而发生变化,如图 1(b)所示,随着 pH 增加,CTC 依次以阳离子(CTC^{+00})、中性(CTC^{+0})和阴离子(CTC^{+-} 、 CTC^{0-})的形态存在。由于其广谱抗菌的特性及相对低廉的价格,CTC 被广泛应用于人类医疗及畜牧养殖领域中,如:动物疾病的诊断、

收稿日期: 2008-09-24; 修订日期: 2009-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20707029, 40671093); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB936604)

作者简介: 陈高(1982~),男,硕士研究生,主要研究方向为抗生素药物的非生物降解, E-mail: chengao455@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

预防和治疗, 以及用于促进动物生长、提高饲料转化率等^[3]. 和其它抗生素一样, 人或动物对 CTC 的吸收非常有限, 经口服后的抗生素 25%~75% 以母体药物的形式排除体外^[5]. 已有很多报道指出^[6, 7], 在

畜禽粪便及环境样品中检测出了 CTC 的残留. 而含有 CTC 的畜禽粪便势必会进入土壤及地表水中, 积累成持久性较强的污染物, 从而对土壤和水环境产生潜在的威胁^[8].

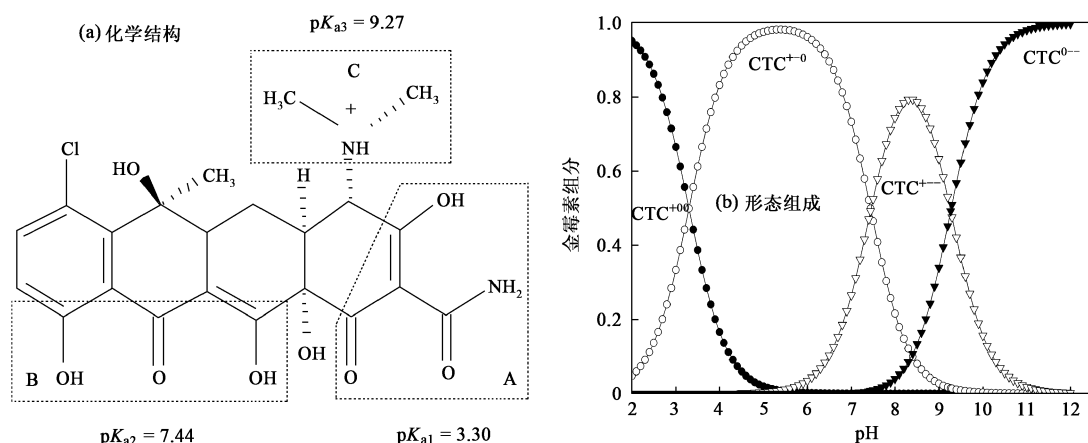


图 1 金霉素的化学结构及其在不同 pH 条件下的形态组成

Fig. 1 Chlortetracycline (CTC) chemical structure and speciation as a function of pH

MnO_2 是土壤中活性非常高的氧化体系之一, 是土壤氧化物的重要组份^[9], 特别是在我国南方的红壤地区, 其含量在土壤组成中占有重要的地位. 大量研究表明 MnO_2 对进入土壤中的多种污染物, 如氯酚^[10]、苯胺^[11]、磷酸酯类^[12] 等, 具有降解作用. 目前, 国内外关于抗生素环境行为的研究主要集中在吸附方面^[13-17], 包括在各种粘土矿物以及 Fe、Al 氧化物表面的吸附, 而降解方面的研究很少. 已有关于 MnO_2 氧化降解氧四环素 (oxytetracycline, OTC)^[18]、氟喹诺酮^[19-21] 和三氯沙 (Triclosan)^[22] 报道, 但对 CTC 的降解研究还鲜有报道. 因此, 本实验以 CTC 为研究对象, 分析了土壤环境中典型 Mn 氧化物体系对 CTC 的非生物降解作用, 并探讨了初始 MnO_2 浓度、体系 pH 及温度对降解动力学的影响, 以期后续研究 CTC 在环境中的转化途径及机制奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 试剂

金霉素 (CTC, 97%) 购于 Aldrich-Sigma 公司; 甲醇、乙腈为液相色谱纯, 购于 ROE 公司; KMnO_4 、冰乙酸、草酸、NaCl、NaAc· $3\text{H}_2\text{O}$ 、硼酸和硼砂等均为分析纯, 购于上海试剂厂.

1.1.2 仪器

高效液相色谱仪: Waters 2695 型分离单元, 配

2996 紫外检测器和 Millennium³² 工作站; ICP: Thermo Elemental IRIS Advantage; 恒温振荡器: 太仓华美生化仪器厂; Mill-Q 超纯水系统.

1.2 实验方法

1.2.1 MnO_2 制备和表征

MnO_2 的制备参考文献^[23], 对 MnO_2 样品进行扫描电镜 (菲利普 FEI Sirion 场发射扫描电镜)、XRD (岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪) 及 BET (ASAP2000 型比表面测定仪) 表征分析.

1.2.2 金霉素降解动力学

利用 Mill-Q 水配制 10 mmol/L 的 HAc 和 NaAc 溶液, 按体积比 1:2 混合, NaCl 调节离子强度 $I = 0.01 \text{ mol/L}$, 得到 $\text{pH} = 5.02$ 缓冲溶液. 为了排除微生物降解的影响, 缓冲液经过 130°C , 30 min 高压灭菌处理. CTC 储备液用甲醇配制, 初始浓度为 20 mmol/L, -18°C 避光保存. 使用当天, 用缓冲液稀释到所需浓度.

按 50、100、150 和 200 mg/L 的浓度梯度, 准确计算并称取 MnO_2 粉末于 400 mL 预先装有缓冲液的玻璃瓶中, 置于磁力搅拌器上搅拌 12 h, 使其分散均匀. 用缓冲液将金霉素储备液浓度稀释至 200 $\mu\text{mol/L}$ CTC 溶液. 用移液枪分别吸取 5 mL 搅拌中的 MnO_2 溶液和 5 mL CTC 溶液于 15 mL 棕色玻璃瓶中, 盖上带有 Teflon 内垫的盖子, 使反应体系 MnO_2 初始浓度分别为 25、50、75 和 100 mg/L, CTC 的初

始浓度为 $100 \mu\text{mol/L}$ (实际测得为 $65 \mu\text{mol/L}$)。设基质对照(不加 MnO_2)和空白对照(不加 CTC), 每个处理设置 2 个平行重复。将反应瓶放入 25°C 的恒温振荡器中, 转速设为 150 r/min , 并避光反应。在不同时间点取出平行样分析。采用 2 种终止反应方法: 过滤法^[18, 19], 即取出样品后, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后取 1 mL 上清液进行 HPLC 分析; 草酸破坏法^[18], 即反应样品取出后, 立即加入 $100 \mu\text{L}$ 1 mol/L 的草酸溶液, 将体系中剩余的固体 MnO_2 全部转化为可溶的 Mn^{2+} 离子, 以期将降解过程中吸附在 MnO_2 表面的 CTC 释放(预实验表明此时反应体系中的草酸足够将剩余的 MnO_2 全部转化), 取 1 mL 此溶液进行 HPLC 分析。过滤法与草酸破坏法检测的 CTC 浓度差即为反应过程中吸附部分的 CTC 浓度。

1.2.3 pH 对金霉素降解的影响

设定 MnO_2 初始浓度为 50 mg/L , CTC 初始浓度为 $100 \mu\text{mol/L}$ 的前提下, 改变体系的 pH。通过调节 10 mmol/L HAc 和 NaAc 的比例, 配得 pH 分别为 3.77、4.10、5.02 和 5.92 的缓冲体系; 调节 10 mmol/L 硼酸和硼砂的比例, 配得 pH 分别为 7.41、8.11 和 9.01 的缓冲体系。反应体系其他条件同 1.2.2, 过滤法终止反应。

1.2.4 温度对金霉素降解的影响

设定 MnO_2 初始浓度为 50 mg/L , CTC 初始浓度

为 $100 \mu\text{mol/L}$ 及 $\text{pH} = 5.02$ 的条件下, 调节振荡器的温度分别为 15°C 、 25°C 和 35°C , 其它条件同 1.2.2, 过滤法终止反应。

1.3 分析方法

1.3.1 金霉素浓度的测定

金霉素的浓度采用高效液相色谱仪测定。色谱柱: Gemini C18 色谱柱 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm I.D.}$, $5 \mu\text{m}$), Gemini C18 保护柱 ($4.0 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm I.D.}$); 流动相为乙腈: 草酸 (0.001 mol/L) = 18: 82; 流速为 1 mL/min ; 进样量为 $10 \mu\text{L}$; 检测波长为 360 nm , 在此条件下, CTC 的保留时间为 7.7 min 。

1.3.2 Mn^{2+} 浓度的测定

Mn^{2+} 的浓度利用 ICP 测定。激发电压: 1150 kV ; 载气压力: 30 psi ; 泵速: 100 mL/h 。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 的表征

MnO_2 的扫描电镜和 XRD 图谱如图 2 所示。根据扫描电镜图可知, 制得的 MnO_2 是由无规则形态的颗粒和棒状颗粒组成, 其中棒状颗粒的直径约 100 nm 左右; 而 XRD 图谱中, 只在 2θ 为 38° 附近出现较弱的特征衍射峰, 这和蔡冬鸣等^[23]及张启卫等^[24]报道的结果一致, 表明制备产物为 $\delta\text{-MnO}_2$ 。BET 比表面积为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

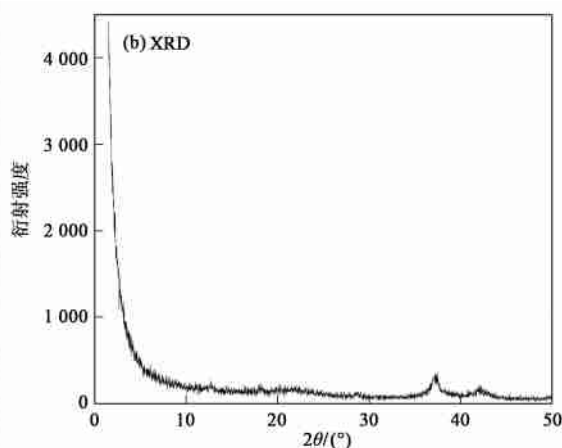
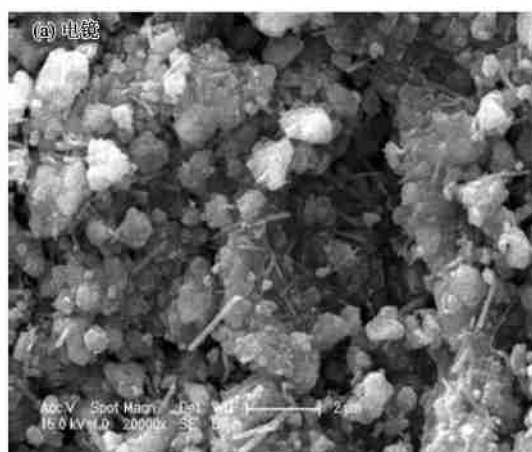


图 2 MnO_2 扫描电镜图和 XRD 图谱

Fig.2 SEM photographs and X-ray diffraction patterns of MnO_2

2.2 MnO_2 降解金霉素的动力学过程

金霉素在 MnO_2 作用下的降解动力学曲线如图 3 所示。在不含 MnO_2 的对照组中, CTC 浓度随着时间基本没有变化, 表明 CTC 在无 MnO_2 存在时不发

生降解作用。在 MnO_2 存在时, CTC 的浓度下降很快, 同时体系中 Mn^{2+} 的浓度也随时间逐渐升高。反应进行约 12 h 后 CTC 的降解逐渐变慢。在 MnO_2 氧化降解其它有机污染物的研究报道中也曾观察到此

现象^[9, 10, 19, 22]. 造成这一结果的原因可能有两方面:

①是 CTC 的降解反应达到了平衡状态; ②是由于 CTC 的降解产物以及 MnO_2 的还原产物 Mn^{2+} 吸附到了 MnO_2 表面, 减少了 CTC 在 MnO_2 表面的反应活性位点. 金霉素的初始浓度为 $65 \mu\text{mol/L}$, 在反应到 30 h 后, 浓度约降为 $8.5 \mu\text{mol/L}$, 降解率达到 90% 左右; 而 Mn^{2+} 的浓度从反应初始的 0 增加至 $291 \mu\text{mol/L}$ 左右. 在无 CTC 的 MnO_2 对照组中, 所有 Mn^{2+} 的浓度均在检测线以下, 表明缓冲液不会导致 Mn(IV) 的转化, 进一步证明 Mn^{2+} 的产生是 MnO_2 在 CTC 作用下发生氧化还原反应所形成的还原产物.

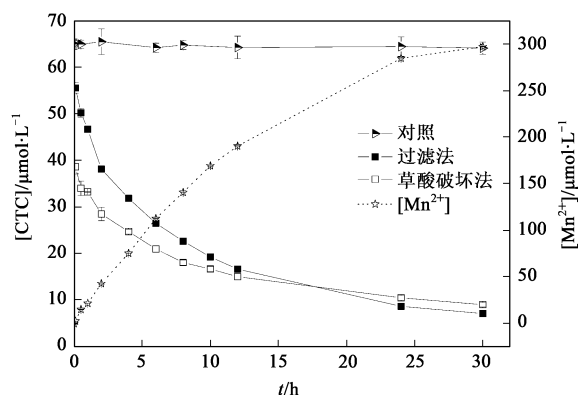


图3 金霉素在 MnO_2 氧化作用下的降解反应进程
及体系中 Mn^{2+} 的生成

Fig. 3 Time courses of CTC oxidative transformation by MnO_2 and generation of Mn^{2+}

据报道^[10, 19], MnO_2 氧化降解有机污染物的反应都是表面反应过程, 其机制一般是溶液中有机反应物先吸附到 MnO_2 表面形成表面复合物, 在表面复合物内有机反应物与 MnO_2 间发生电子转移, 使有机反应物被氧化, 而 MnO_2 被还原形成 Mn^{2+} , 然后氧化产物和还原产物从 MnO_2 解吸进入溶液.

为了考察吸附作用在 MnO_2 降解 CTC 过程中所起的作用, 本研究采用草酸破坏法和过滤法 2 种方法终止反应. 从理论上分析, 由于草酸破坏法是通过溶解反应体系中剩余的 MnO_2 达到终止反应的目的, 因此所得样品包含有吸附在 MnO_2 表面的 CTC, 通过该法所得样品的 CTC 浓度应该高于过滤法, 二者的差值即为 CTC 在 MnO_2 表面的吸附量. 但是比较图 3 中过滤法和草酸破坏法得出的 CTC 降解动力学曲线, 却发现反应初期草酸破坏法检出的 CTC 浓度要低于过滤法, 当 CTC 降解反应进行到约 17~18 h 后, 前者才会高于后者. 这与其他 MnO_2 浓

度反应体系下 (25、75、100 mg/L) 所得的结果一致, 说明该反应过程中 CTC 吸附到 MnO_2 表面是一个快反应步骤, 而 CTC 与 MnO_2 间的降解反应是一个慢反应过程, 因此在反应平衡前, CTC 的氧化降解作用是反应的速率决策步骤, 从而使其吸附作用不能体现出来. 此外, 相比于过滤法, 草酸溶解剩余 MnO_2 的过程也约需 5~7 s 左右^[18], 而反应的初始阶段 CTC 降解最快, 同时草酸的加入会降低体系的 pH, 低 pH 下 CTC 的降解会明显加快, 因此草酸破坏法检测到的 CTC 浓度会低于过滤法. 当反应进行到约 18 h 后, 降解速率明显降低, 降解反应也逐渐达到平衡状态, 吸附到 MnO_2 表面的 CTC 不能全部降解, 吸附作用开始变得明显, 从而使草酸破坏法检出的 CTC 浓度高于过滤法.

2.3 不同 MnO_2 初始浓度对金霉素降解的影响

反应物初始浓度的不同, 对反应的速率可能会产生影响, 因此本实验考察了不同初始浓度的 MnO_2 对 CTC 降解动力学的影响, 结果见图 4. 随着 MnO_2 浓度由 25 mg/L 增加到 100 mg/L, CTC 降解的速度显著加快.

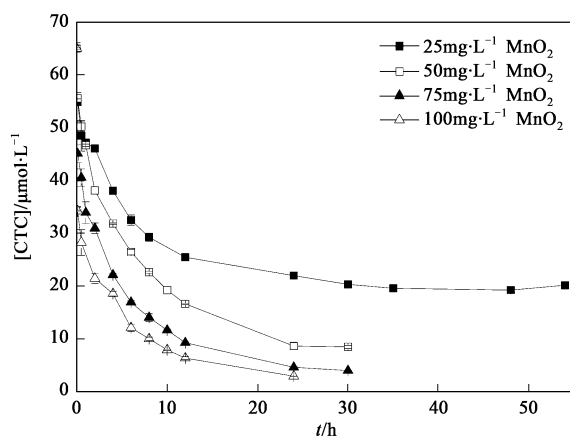


图4 不同 MnO_2 初始浓度对 CTC 降解的影响

Fig. 4 Effect of MnO_2 initial concentration on CTC oxidative transformation

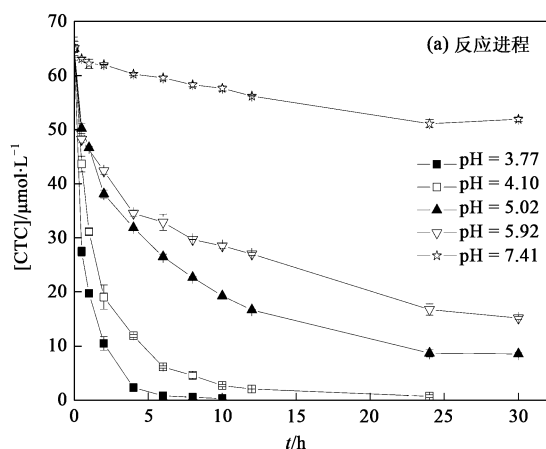
这一结果表明, MnO_2 氧化 CTC 的反应符合表面反应机制. 当 CTC 浓度固定时, 随着 MnO_2 初始浓度的增大, 其比表面所提供的活性反应位点的数量也在增加, 因此增大 CTC 在其表面吸附速率, 从而形成更多的表面复合物, 使 CTC 的降解速率增加.

2.4 pH 对金霉素氧化降解的影响

由于 CTC 的存在形态和 MnO_2 表面带电性质都受体系 pH 的影响, 因此 pH 必将会对 MnO_2 氧化降

解 CTC 产生影响. 不同 pH 条件下 CTC 降解动力学和反应体系中 Mn^{2+} 浓度变化趋势如图 5 所示. 随着 pH 的升高, CTC 的降解速率显著降低, 而相应生成的 Mn^{2+} 浓度也降低, 表明 pH 的升高能显著阻碍 MnO_2 对 CTC 的氧化降解作用.

当 pH = 7.41 时, CTC 降解反应非常缓慢; 而当



pH > 8 时, CTC 在反应溶液中已经不稳定, 此时在无 MnO_2 的对照组里, 检测到的 CTC 和初始浓度相比有较大幅度的下降. 已有研究表明 CTC 在碱性条件下很不稳定, 易发生异构作用形成 CTC 的差向异构体 iso-CTC^[25, 26]. 因此, 图 5 (a) 中没有列出 pH > 8 条件下 CTC 的降解动力学曲线.

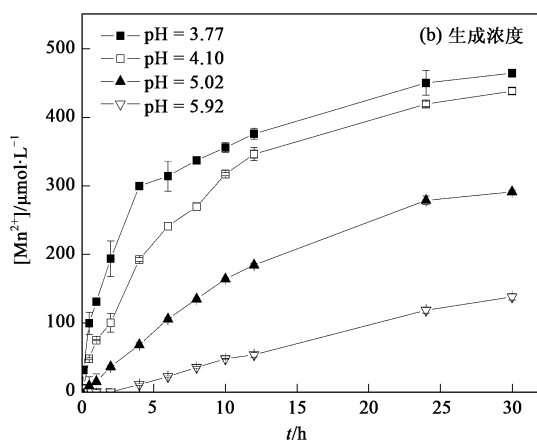


图 5 不同 pH 下 MnO_2 和金霉素反应进程及体系中 Mn^{2+} 的生成浓度

Fig. 5 Effect of pH on CTC oxidative reaction with MnO_2 and generation of Mn^{2+}

如图 1 所示, 在 pH < 3.30 时, 二甲胺基带正电 ($\text{pK}_{\text{a}3} = 9.27$, C), A 和 B 这 2 个基团均不带电, 体系中 CTC 主要以阳离子 (CTC^{+00}) 形态存在; 当 $3.30 < \text{pH} < 7.44$ 时, 三羰基甲烷系统 ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.30$, A) 开始解离带上负电, 导致 CTC^{+00} 逐渐减少, 中性形态的 CTC^{+0} 逐渐成为体系中 CTC 的主要存在形式; $7.44 < \text{pH} < 9.27$ 时, 酚二酮基 ($\text{pK}_{\text{a}2} = 7.44$, B) 也开始解离, CTC^{+0} 逐渐减少, CTC 主要以一价阴离子 (CTC^{+-}) 形式存在; 但 pH > 9.27 时, 二甲胺基 ($\text{pK}_{\text{a}3} = 9.27$, C) 最后开始解离, 体系中的 CTC 完全以带负电的形态 (CTC^{--} 、 CTC^{0-}) 存在. 另一方面, MnO_2 表面电荷的电荷也随着 pH 的改变而变化. 根据报道 $\delta\text{-MnO}_2$ 零电点 pH_{pzc} 为 2.25, 当 pH < 2.25 时 MnO_2 表面带正电荷; 而当 pH > 2.25 时, 其表面带负电荷, 且随体系 pH 的升高, 其表面的负电性逐渐增强^[18]. 本研究选取了自然土壤环境可能的 pH 范围, 因此所设定的反应体系均为 pH > 2.25, 在此 pH 范围内 MnO_2 表面均带负电荷. 结合以上两点, 在 pH ≤ 5.92 时 CTC 主要以 CTC^{+00} 和 CTC^{+0} 形式存在, 这些形态的 CTC 能与带负电的 MnO_2 通过静电作用以及范德华力等作用, 发生较强的表面吸附作用, 因此反应很快; 当 pH 升高到 6.0 以上时, CTC^{+0} 形式的 CTC 逐渐减少, 而 CTC^{+-} 和 CTC^{0-} 的形态逐渐增加.

这 2 种存在形态与表面带负电荷的 MnO_2 会产生排斥作用, 阻碍了 CTC 在 MnO_2 表面的吸附作用, 从而使 CTC 降解速率受到抑制. 由于在本研究的整个 pH 范围内, 三羰基甲烷系统(A) 均带负电荷, 其不可能与带负电的 MnO_2 表面结合, 但其他 2 个基团则随着 pH 增加, 逐渐由正电荷转变为负电荷. 据此可以初步推断, CTC 参与反应的官能团主要是酚二酮基 (B) 和二甲胺基 (C).

2.5 温度对金霉素降解的影响

温度对化合物的降解反应通常都有显著的影响, 因此, 本研究对 3 种不同温度下 MnO_2 氧化 CTC

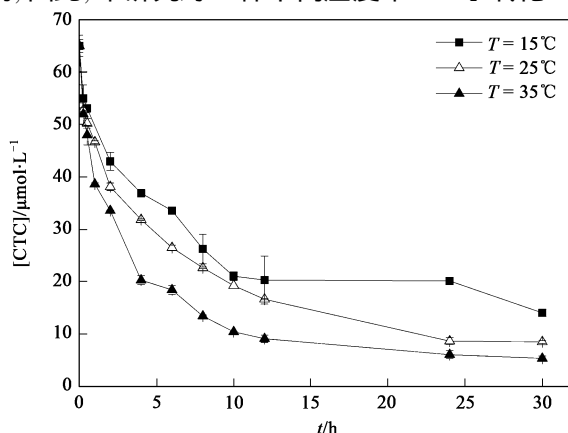


图 6 温度对 MnO_2 氧化降解金霉素影响

Fig. 6 Effect of temperature on CTC oxidative transformation

的降解动力学进行了分析,结果见图 6. 随着温度的升高, CTC 的降解速率明显增快,表明 CTC 在 MnO_2 作用下的降解反应是一个吸热反应过程,反应体系温度的升高能促进 CTC 的降解.

3 结论

(1) 金霉素在 MnO_2 作用下能发生迅速的降解,同时伴随着 Mn^{2+} 浓度的快速升高,表明 MnO_2 可以降解 CTC,该降解反应是一个氧化还原反应.

(2) 在 CTC 降解速率较快的阶段, MnO_2 氧化过程占主导地位,吸附作用不显著;当降解反应达到平衡后, CTC 在 MnO_2 表面的吸附作用才显著.

(3) CTC 的降解速率随体系 MnO_2 初始浓度的增大而增加,此结果符合表面反应机制.

(4) pH 对 CTC 降解反应的影响极显著, CTC 反应速率随着 pH 升高而明显降低. 这是由于 pH 的升高会使 CTC 解离形成的负离子数量增加,同时 pH 升高也会使 MnO_2 表面的负电性增加,因此二者之间的排斥作用增强,导致了 CTC 降解速率的降低.

(5) MnO_2 氧化降解 CTC 是一个吸热反应,体系温度的升高能加快 CTC 的降解反应.

参考文献:

- [1] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. *Environ Health Perspect*, 1999, **107**: 907-938.
- [2] Boxall A B A, Kolpin D W, Halling-Sørensen B, *et al.* Are veterinary medicines causing environmental risks? [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(15): 286A-294A.
- [3] Chopra I, Roberts M. Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance [J]. *Microbiol Mol Biol Rev*, 2001, **65**(2): 232-260.
- [4] Stephens C R, Murai K, Bunings K J, *et al.* Acidity constants of the tetracycline antibiotics [J]. *J Am Chem Soc*, 1956, **78**: 4155-4158.
- [5] Kumar K, Thompson A, Singh A K, *et al.* Enzyme-linked immunosorbent assay for ultratrace determination of antibiotics in aqueous samples [J]. *J Environ Qual*, 2004, **33**: 250-256.
- [6] Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P A, *et al.* Veterinary medicines and the environment [J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2004, **180**: 1-91.
- [7] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(6): 1202-1211.
- [8] Halling-Sørensen B, Sengeløv 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**(2): 263-271.
- [9] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 329-331.
- [10] 赵玲, 彭平安. 二氧化锰氧化降解五氯酚的动力学模拟研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 972-977.
- [11] Li H, Lee L S, Schulze D G, *et al.* Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(12): 2686-2693.
- [12] Barrett K A, McBride M B. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(23): 9223-9228.
- [13] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(8): 2660-2667.
- [14] Pouliquen H, Bris H L. Sorption of oxolinic acid and oxytetracycline to marine sediments [J]. *Chemosphere*, 1996, **33**(5): 801-815.
- [15] 王冉, 魏瑞成, 刘铁铮, 等. 兽药金霉素在畜禽粪便上的吸附特征研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1363-1368.
- [16] Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(24): 9509-9516.
- [17] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(2): 476-483.
- [18] Rubert K F, Pedersen J A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(23): 7216-7221.
- [19] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structural related amines by manganese oxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(12): 4474-4483.
- [20] 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.
- [21] Zhang H C, Huang C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structural related amines with goethite [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**: 1502-1512.
- [22] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(11): 2421-2430.
- [23] 蔡冬鸣, 任南琪. 不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(12): 1971-1976.
- [24] 张启卫, 钟建生, 黄行康, 等. $\delta\text{-MnO}_2$ 的制备与性能 [J]. *应用化学*, 2005, **22**(8): 908-911.
- [25] Seborg T, Ingerslev F, Halling-Sørensen B. Chemical stability of chlortetracycline and chlortetracycline degradation products and epimers in soil interstitial water [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(10): 1515-1524.
- [26] Diana J, Vanderbosch L, Spiegeleer B D, *et al.* Evaluation of the stability of chlortetracycline in granular premixes by monitoring its conversion into degradation products [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2005, **39**: 523-530.