

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.024

## 锰氧化物对有机污染物的转化机制研究进展\*

李媛 魏东斌\*\* 杜宇国

(环境化学与生态毒理学国家重点实验室,中国科学院生态环境研究中心,北京,100085)

**摘要** 以土壤/沉积物中普遍存在且具有较强氧化活性的锰氧化物为研究对象,探讨了水-锰氧化物体系对医药品和个人护理用品等典型环境污染物的转化行为,并从污染物的分子结构出发,分别综述了锰氧化物对酚类、胺类、氮杂环、氮杂环 N-氧化物、酸类等典型环境污染物的分子转化机制. 为该类污染物环境行为及其潜在风险的科学评价、有效控制奠定理论基础.

**关键词** 有机污染物, 锰氧化物, 氧化, 转化.

随着工农业生产的迅猛发展,生产和使用的化学品种类和数量日益增多,进入环境的污染物越来越多,所引起的环境安全问题不容忽视. 土壤/沉积物是环境污染物主要“汇”,其中的微生物、氧、矿物质等是影响污染物迁移、转化行为的重要因素. 锰氧化物广泛存在于土壤、海洋或湖泊沉积物中,是土壤/沉积物中除氧之外最强的氧化剂,可与土壤中部分有机物发生氧化还原反应,在污染物的降解和矿化过程中扮演重要角色. 锰氧化物作为强氧化剂,不仅可将天然多酚类物质催化转化为腐殖质<sup>[1-2]</sup>,还可氧化多种人工化学品,如酚类<sup>[3-4]</sup>、胺类<sup>[5-6]</sup>,以及分子中含有酚羟基和氨基等取代基的抗生素和激素等化学污染物<sup>[7-12]</sup>. 由此可见,锰氧化物的氧化作用是有机污染物非生物转化的重要途径,对有机污染物在土壤/沉积物中的迁移和转化行为具有重要影响.

层状 Bir 型锰氧化物( $\delta$ - $MnO_2$ )是土壤/沉积物中最普遍的一类氧化锰矿物,因其独特的催化性能备受关注<sup>[13]</sup>.  $\delta$ - $MnO_2$ 为层状结构,其片层由锰氧八面体  $MnO_6$ 共边或共角构成,层间由水分子、 $Na^+$ (或其他金属离子)占据,层间距约 0.7 nm,并随含水量和金属离子的不同而不同. 由于  $\delta$ - $MnO_2$ 独特的结构,具有粒径小(0.11—0.25  $\mu m$ )、比表面大(50—300  $m^2 \cdot g^{-1}$ )、零电荷点低(1.5—2.5)、氧化还原电位高(1.23 V)、表面活性高等特性,在环境污染物的转化过程中优势明显. 因此,本文就典型有机污染物在水-锰氧化物体系中的转化行为进行综述,为科学评价有机污染物的环境行为、有效控制环境污染提供科学依据.

### 1 吸附过程

$\delta$ - $MnO_2$ 层状结构中每隔 6 个锰氧八面体  $MnO_6$ 即有一空位,整个八面体层带一定负电荷,易吸附带正电荷的化合物. 而且,在锰氧化物氧化降解有机污染物的过程中,吸附是固液界面非均相氧化反应的前提. 锰氧化物对污染物的吸附能力越强,形成表面配合物的能力越强,转化越容易. 例如,在天然锰矿砂对苯酚的吸附与降解研究中发现,吸附过程遵循二级动力学方程,符合 Langmuir 吸附等温线,高温、低 pH、高固液比有利于苯酚的吸附,被吸附的苯酚进而被氧化为苯醌等产物.

由于锰氧化物对有机污染物具有良好的吸附作用,在环境污染控制研究与实践中往往更关注其吸附性能,常被用于吸附去除环境中有机污染物. 例如,在锰氧化物去除苯酚及氯代苯酚类污染物的研究中发现,从苯酚到 4-氯苯酚到 2,6-二氯苯酚,随着苯环上吸电子取代基氯的增加,一方面,苯环的电子云密度降低,与锰氧化物发生氧化还原反应的活性逐渐降低,但另一方面,化合物的  $pK_a$ 值降低,疏水性增强,锰氧化物表面的吸附能力逐渐增强. 由表面吸附去除的氯代苯酚量逐渐增多,远大于其氧化转化的

2013年1月17日收稿.

\* 国家自然科学基金项目(21077123, 20877090, 50938004)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:010-62849441; E-mail: weidb@rcees.ac.cn

贡献. 因此, 锰氧化物对苯酚类污染物的去除主要为表面吸附作用<sup>[14]</sup>.

## 2 典型有机污染物在水-锰氧化物体系中的转化行为

锰氧化物对有机污染物的氧化转化过程大致分为 3 个步骤: 首先, 有机物扩散到锰氧化物表面并与  $Mn^{4+}$  键合形成表面配合物; 其次, 由于锰的强氧化性, 有机物分子失去一个电子形成相应的自由基中间体,  $Mn^{4+}$  得到一个电子被还原为  $Mn^{3+}$ ; 最后,  $Mn^{3+}$  与有机物原体或自由基中间体发生氧化还原反应释放出  $Mn^{2+}$ , 自由基中间体还可经偶合、氧化、水解等过程转化为终产物. 该过程的决速步骤为表面配合物的形成或电子转移. 对于多数有机污染物而言, 锰氧化物的氧化转化过程不受  $O_2$  影响,  $O_2$  可将  $Mn^{2+}$  氧化为  $Mn^{3+}$ , 因此有  $O_2$  时溶液中  $Mn^{2+}$  含量比无  $O_2$  时低. 另外, 由于苯酚环、羰基、醇基、羧基的电子共振效应, 自由基中间体在一定条件下可稳定存在. 下面就环境中常见的几类典型有机污染物在水-锰氧化物体系中的氧化转化规律分别予以讨论.

### 2.1 酚类化合物

环境中酚类物质广泛存在, 木质素和植株的降解产物是酚类物质的天然源, 农药、工业废料是重要的人为源. 酚类物质对生态系统和人体健康造成潜在威胁, 如五氯苯酚等污染物的长期低剂量暴露所引起的慢性毒性效应成为近年研究的热点<sup>[15]</sup>.

#### 2.1.1 苯酚

锰氧化物对苯酚的氧化转化过程比较复杂<sup>[3]</sup>. 机理如图 1 所示.

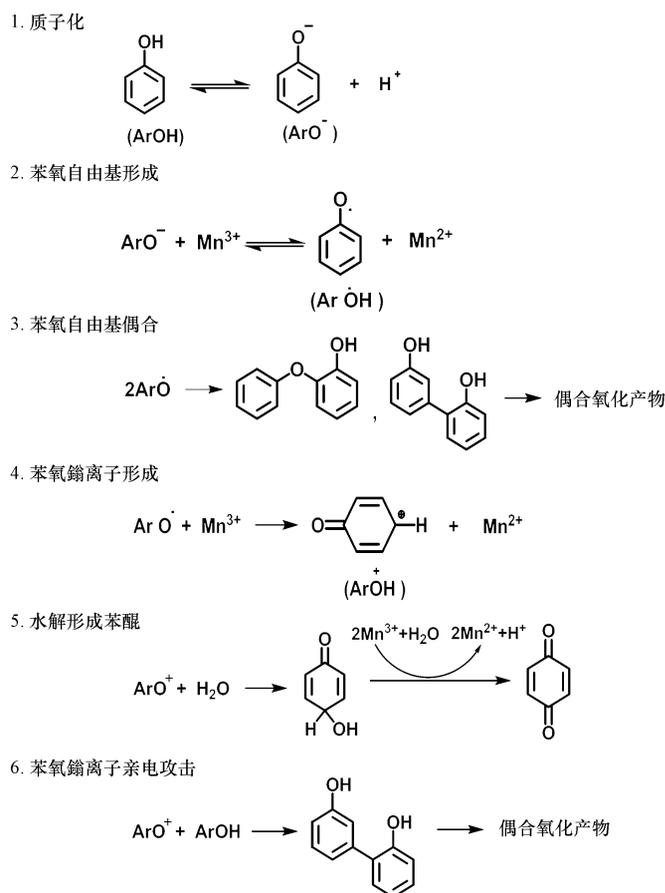


图 1 水-锰氧化物体系中苯酚的氧化转化路径

Fig. 1 Transformation pathways of phenol in aqueous manganese oxide system

分子态的苯酚反应活性较低, 但苯氧阴离子失去电子生成的苯氧自由基非常活泼, 可发生多个不可逆竞争反应. 同时, 自由基之间还可相互碰撞, 生成偶合、聚合产物. 研究发现有些二聚体比相应的单体更易被氧化、偶合为更复杂的产物<sup>[16]</sup>. 苯氧自由基的浓度较低, 降低了它们之间相互碰撞的频率, 有利



效应而稳定存在,其后续反应主要包括 3 种不同的路径. 路径 1: 苯氧自由基通过羟基邻位、对位 C—C 键或 C—O 键偶合生成二聚体<sup>[17-18]</sup>. 路径 2: 苯氧自由基被锰氧化物夺去 1 个电子生成对苯二酚,进而氧化为对苯醌,但产率低于 5%. 其原因在于此反应需要额外的电子转移,所生成的偶合产物易被继续氧化为对苯二酚、对苯醌(图 2),联苯氢醌( $m/z$  573)被氧化为联苯醌( $m/z$  571). 路径 3: 苯氧自由基醚键断裂发生脱烷基反应,生成 2,4-二氯苯酚等产物<sup>[19]</sup>. 总之,在三氯生的氧化转化中,路径 1 偶合反应占主导,路径 2 氧化反应其次,路径 3 脱烷基反应所占比例最小.

### 2.1.3 苯氯酚

苯氯酚广泛用于医院和家庭的日常消毒,其与锰氧化物的反应机理和三氯生相似,主要发生路径 1 和 2 的转化反应. 经路径 1 生成偶合产物,但由于苯氯酚苯环上的氯取代基易受羟基的影响,偶合产物结构较三氯生更为复杂;经路径 2 氧化生成 2-苄基-(1,4) 苯醌、2-苄基-苯-1,4 二酚,结构如图 3 所示.

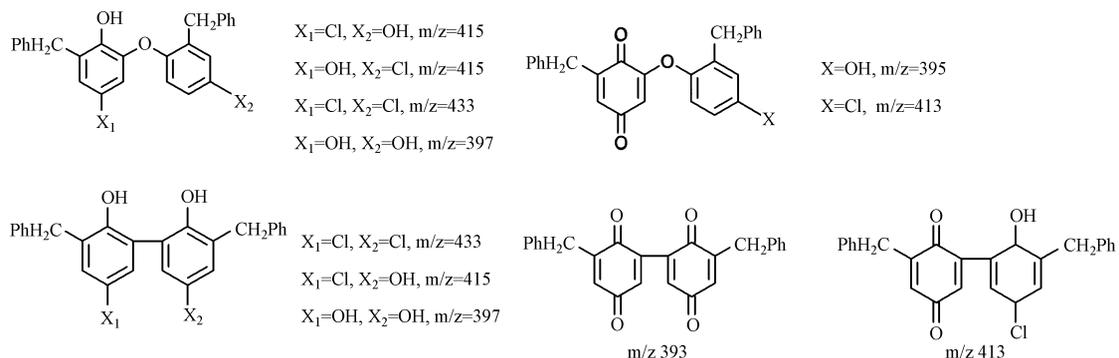


图 3 苯氯酚与二氧化锰反应生成二聚体的结构

Fig. 3 Plausible structures for the dimeric products of chlorophenol oxidation by  $MnO_2$

锰氧化物除了能有效氧化多酚类物质外,还能催化某些特定结构的有机污染物发生矿化降解. 例如,邻、间、对苯二酚结构在水钠锰矿作用下可发生矿化降解. 在有氧体系中生成脂肪族小分子、高脂化度腐殖酸聚合物,并产生  $CO_2$ ; 在无氧体系中生成高芳香度腐殖酸聚合物. 不同的酚类化合物结构影响矿化过程,邻二苯酚矿化产生的  $CO_2$  量明显多于间二苯酚和对二苯酚<sup>[20]</sup>.

## 2.2 胺类化合物

环境中胺类化合物主要来源于农药、化工、能源等行业的排放,由于其在水体、土壤中残留,并形成毒性代谢产物,被列为优先污染物<sup>[21]</sup>. 在土壤/沉积物中,胺类化合物难被生物降解、光解,主要发生锰氧化物的降解转化.

### 2.2.1 芳香胺

多数芳香胺类化合物具有致癌性,苯胺和甲苯胺对多种生物具有毒性效应<sup>[22]</sup>. 在水-锰氧化物的酸性悬浊液中,苯胺、对甲苯胺等发生双电子氧化反应,生成偶氮苯产物. 其中苯胺“头”-“头”偶合形成的含氮化合物为主要产物,其他产物如 N-(4-氨基苯基)苯胺、苯胺“头”-“尾”偶合产物在水-锰氧化物体系中也有检出.

苯胺在水-锰氧化物体系中的氧化反应为连续双电子过程,其反应速率随体系 pH 的降低而升高. 苯胺对位取代基对反应活性的影响较大,不同取代基的活性大小顺序为:甲氧基 > 甲基 > 氯 > 羧基 > 硝基. 在 pH = 4 条件下锰氧化物与苯胺、对甲苯胺的主要转化产物分别为偶氮苯、二甲偶氮苯等. Sharma 等采用循环伏安法研究了芳香伯胺在酸性水-锰氧化物体系中的转化行为,转化路径如图 4 所示<sup>[23]</sup>.

在水-锰氧化物体系中,苯胺失去一个电子生成阳离子自由基,经“头”-“头”、“头”-“尾”、“尾”-“尾”偶合,形成对氨基二苯胺、联苯胺、二苯胍等中间产物,这些中间产物相比母体更易被氧化,总反应为一个连续的双电子反应. 对甲苯胺在水-锰氧化物体系中的偶合反应机理与苯胺类似,但由于对位的空间位阻效应,“头”-“头”偶合反应更为有利,生成 4,4'-偶氮甲苯. 有报道显示,偶氮染料 AY36 会在锰氧化物的作用下发生降解,母体分子逐级断裂,生成小分子化合物,反应机理如图 5 所示. 在此过程中生成的对苯醌若在铁锰矿作用下会继续分解生成羧酸与  $CO_2$ <sup>[24]</sup>. 硝基苯胺、对氨基苯甲酸等化合物与锰

氧化物的反应活性很低,这主要是由于芳香胺分子中的硝基、羧基等强吸电子官能团,优先占据了锰氧化物表面的活性氧化位点,抑制了对氨基的氧化<sup>[25]</sup>.

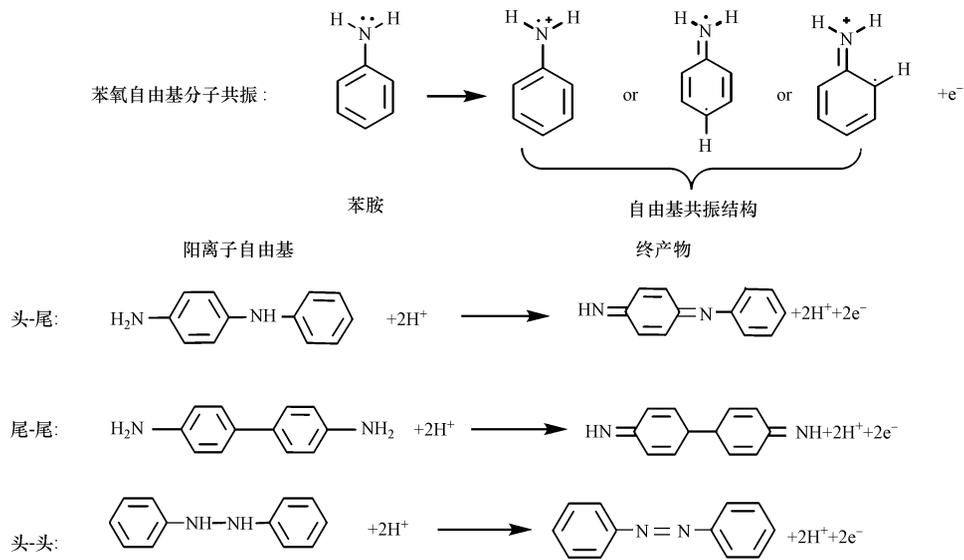


图 4 苯胺与锰氧化物的氧化偶合反应机理

Fig. 4 Postulated mechanism for oxidative coupling of aniline by reaction with manganese dioxide

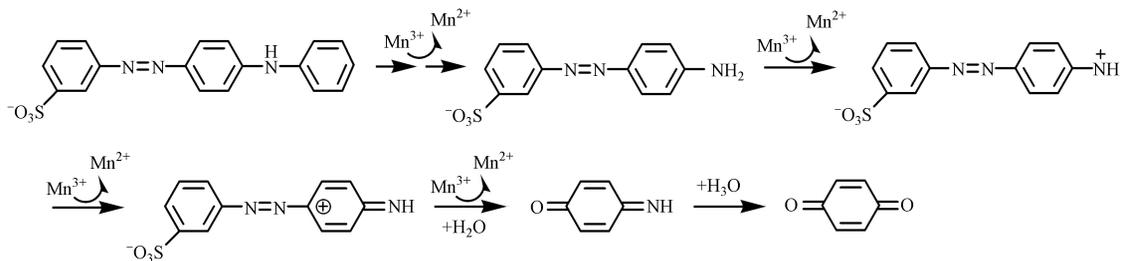


Fig. 5 Proposed degradation pathways of azo dye AY36

### 2.2.2 脂肪胺

氟喹诺酮是一类广泛使用的广谱型抗菌剂,大量用于人和动物的疾病治疗. 该类化合物的分子中除了共同的喹诺酮结构外,哌嗪环也是很重要的结构. 随着哌嗪环中 N 原子的化学环境不同,表现出不同的氧化还原反应特征. Zhang 等<sup>[11]</sup>对氟喹诺酮类抗生素在水-锰氧化物体系中的氧化转化行为进行了研究,提出反应途径见图 6.

$\text{MnO}_2$ 对氟喹诺酮的转化反应主要发生在哌嗪环上,首先生成表面配合物,一个电子从氟喹诺酮分子转移到  $\text{Mn}^{4+}$ ,生成氟喹诺酮自由基中间体, $\text{Mn}^{3+}$ 被进一步还原成  $\text{Mn}^{2+}$ . 形成的自由基中间体中 N 原子上的电子可与苯环中电子共振,再经偶合、羟基化、脱烷基等反应生成一系列产物. 由于芳香环对 N1 原子的空间位阻效应,经路径 1 偶合的产物比例很小;相比而言,经路径 3 脱烷基后的偶合产物更易形成. 在路径 2 的羟基化作用中,N1 原子的激发态转移一个电子给  $\text{Mn}^{3+}$ 生成亚胺离子,N4 经过与 N1 相似的双电子转移过程,形成另一个亚胺离子(乙二胺),二亚胺离子迅速水解为二醇,进而氧化为二元醛或一元醛. 路径 3 的 N-脱烷基化与路径 2 相似,首先形成亚胺离子并立即水解;尽管相连于芳香环的亚胺离子水解相对较慢,而 N4 原子上发生的氧化反应与水解反应间仍存在竞争,生成部分脱烷基化产物(M-26). 相类似,靠近芳香环的 N1 被氧化为相应的亚胺离子,并最终水解为完全脱烷基化产物(M-69). 过量二氧化锰存在时,此产物会以类似苯胺氧化的方式,随着反应时间的延长有所减少. 基于之前讨论哌嗪环 N 原子的反应性及空间位阻效应,(M-69)与  $\text{MnO}_2$ 的反应活性较低,更易发生类似苯

胺的偶合反应。

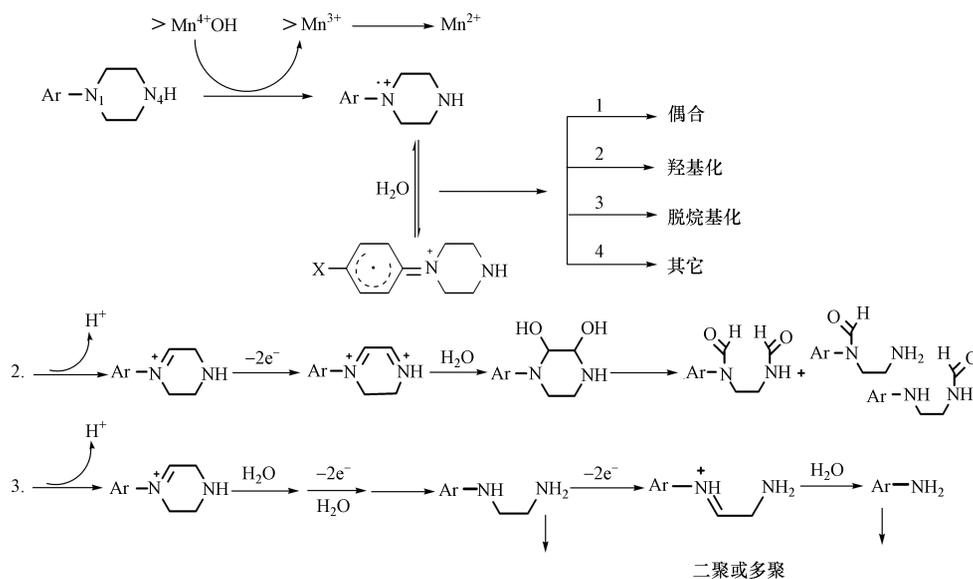


图6  $\text{MnO}_2$ 对氟喹诺酮类污染物的降解机制

Fig. 6 Proposed reaction scheme for oxidation of fluoroquinolones by  $\text{MnO}_2$

N1 原子上的电子转移过程是反应的决速步, 由于表面配合物的形成在决速步之前, 因此配合物的生成速率可能影响总反应的速率. 当 pH 由高变低时, 氟喹诺酮分子发生从阴离子、中性分子、到阳离子形态的转化, 由于  $\text{MnO}_2$  带负电荷, 其吸附作用增强, 更易形成配合物, 总反应速率加快. 同样, 若分子中引入吸电子取代基将降低电子转移速率, 进而降低总反应速率.

### 2.3 氮杂环类

阿特拉津是农业上应用最广的除草剂之一<sup>[26]</sup>, 阿特拉津及其部分代谢产物在空气、水体、土壤中普遍检出, 研究发现阿特拉津及代谢产物长时间、低剂量暴露可导致两栖动物的性别逆转、致癌等一系列问题, 被列为中国优先控制的 52 种农药之一<sup>[27]</sup>. 实验发现, 阿特拉津在水-锰氧化物体系中可迅速发生 N-脱烷基化、水解等转化反应, 不同形态的锰氧化物对阿特拉津均有去除效应, 反应活性依次为水钠锰矿 > 二价锰钾矿 > 一价锰钾矿 > 软锰矿<sup>[28]</sup>. 阿特拉津水解的主要产物为羟基阿特拉津 (HA), 主要的 3 种脱烷基化产物为脱乙基阿特拉津 (DEA)、脱异丙基阿特拉津 (DIA)、脱乙基脱异丙基阿特拉津 (DEDIA)<sup>[29]</sup>, 近期研究又发现 6 种水解、脱烷基化产物, 如图 7 所示.

阿特拉津在水-锰氧化物体系中的反应主要分 3 类: N 的脱烷基反应, 脱去 N 上的乙基、异丙基等基团; Cl 的水解反应, 脱氯羟基化产物毒性降低; 伯胺的水解反应, 生成三聚氰胺. 在脱烷基反应中, 由于水-锰氧化物悬浊液为无氧体系, 实验过程中未发现体系中氧浓度显著变化, 且检测到  $\text{Mn}^{2+}$  的生成, 因此可认为氧不参与脱烷基反应. 阿特拉津分子中的 N 杂环和氨基有很高的质子转移倾向, 这些基团与锰氧化物表面的键合作用相对较弱, 有利于电子迁移.  $\text{Mn}^{3+}$  不与 N 原子形成  $\pi$  键, 脱烷基反应是通过  $\text{N}=\text{Mn}^{4+}$  双键形成  $\pi$  键交换电子. 离域效应、质子化效应、静电效应、空间效应等对产物的生成均具有重要影响. 这与降解过程中羟基阿特拉津 (HA) 含量最高、脱乙基阿特拉津 (DEA) 含量高于脱异丙基阿特拉津 (DIA) 的实验结果相吻合<sup>[30-31]</sup>.

### 2.4 氮杂环 N-氧化物

氮杂环 N-氧化物结构在药物、农药、化工产品中广泛存在<sup>[32-33]</sup>, 同时也是部分毒品、外源性物质的代谢产物, 具有潜在的致癌性、致突变性<sup>[34]</sup>. Zhang 等人对卡巴多 (CDX)、喹乙醇、喹啉 N-氧化物 (QNO)、喹多克辛等 7 种 N-氧化物与二氧化锰的反应行为进行了研究. 结果发现该类物质与二氧化锰具有较强的反应活性, 但喹乙醇不与二氧化锰反应, 脱氧卡巴多、喹啉分子中由于没有 N—O 官能团反应活性很低<sup>[12]</sup>. 锰氧化物与这类污染物的反应主要为 N—O 官能团的脱氧反应、邻位  $\alpha$ -C 的水解反应等<sup>[35]</sup>, 其反应机理如图 8 所示.

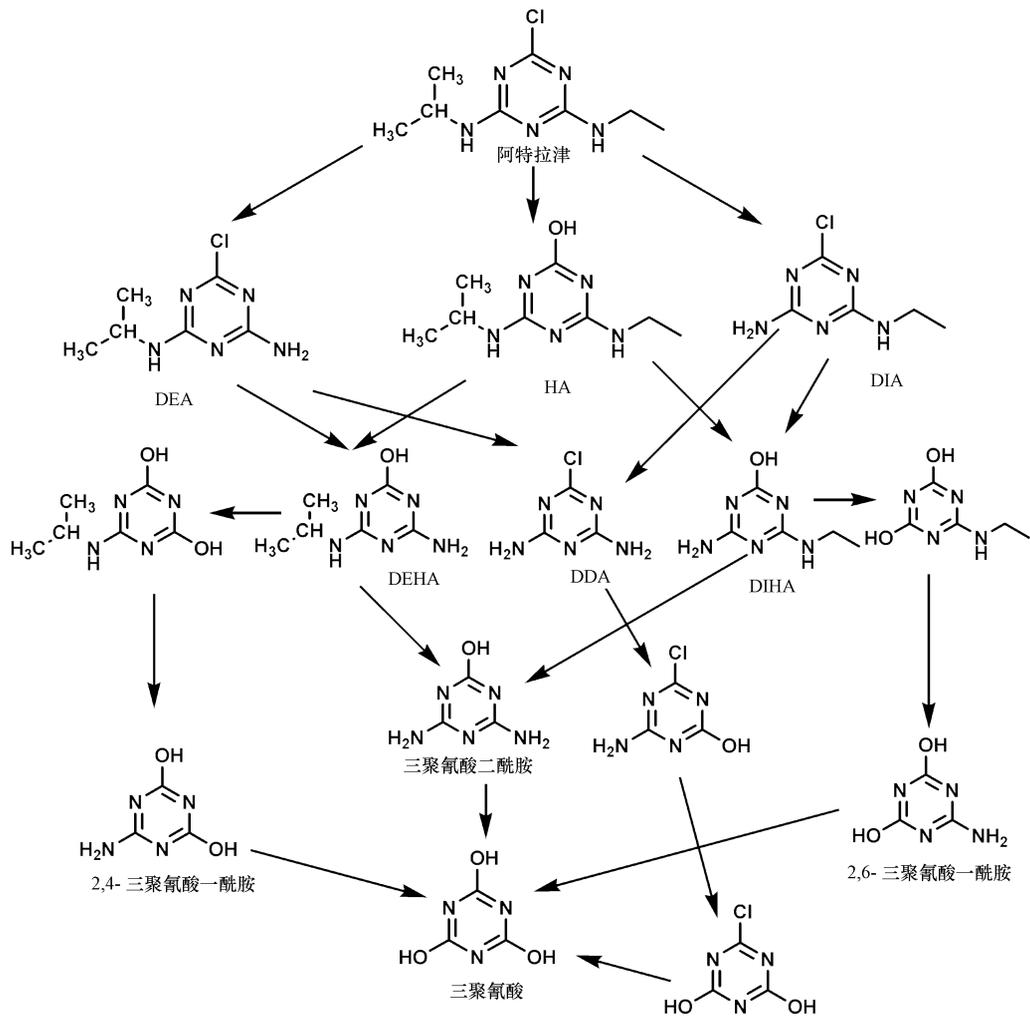
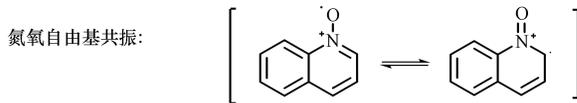
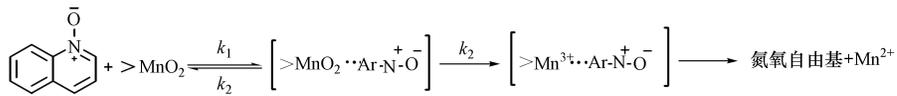


图 7 锰氧化物对阿特拉津的降解机制

Fig. 7 Hypothesized reaction pathway based on the degradation of atrazine on Mn oxides

1. 表面氧化还原反应生成氮氧自由基



2. 氮氧自由基后续反应

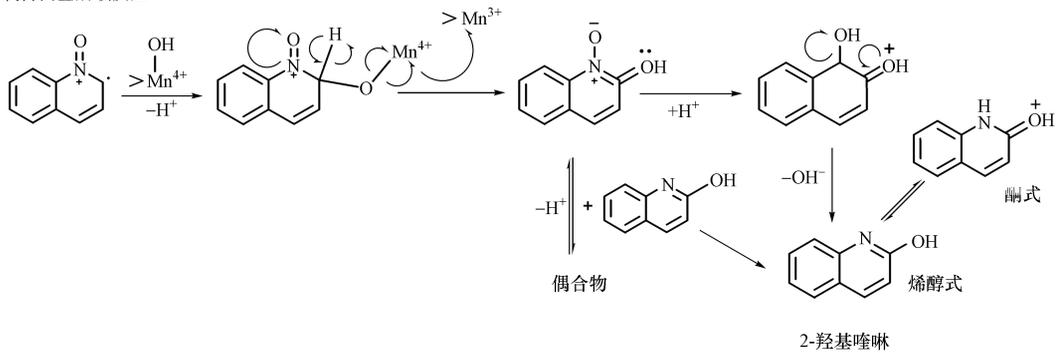


图 8 喹啉 N-氧化物在水-锰氧化物体系中的反应机理

Fig. 8 Proposed reaction pathway of QNO in the presence of MnO<sub>2</sub>

喹啉 N-氧化物可看作含苯氧自由基的阴离子,首先在氧化物表面形成配合物,转移一个电子给锰氧化物,由于氧的负电性高,形成以  $\alpha$ -C 为中心的氮氧自由基,经双电子转移氧化生成 2-羟基喹啉和  $m/z$  305 中间产物, $m/z$  305 进一步降解为终产物 2-羟基喹啉. 在喹啉 N-氧化物与锰氧化物的反应体系中未检出二聚体,这可能是由于 N 正电荷的累加效应阻碍偶合反应、或喹啉 N-氧化物自由基间相互作用较弱不易发生偶合所致,但在酸性条件下喹啉 N-氧化物不稳定,直接发生降解. 嘧啶环中杂环 N 原子的吸电子效应与  $-\text{NO}_3$  类似,故 2-羟基喹啉中的 N 阻碍了锰氧化物对此类物质的进一步氧化<sup>[36]</sup>. 同时,2-羟基喹啉的酮式结构在极性溶剂中易反应,而烯醇式结构在非极性溶剂中容易反应<sup>[37-38]</sup>,这也是 2-羟基喹啉烯醇式结构在水中反应活性低的原因之一.

胍类( $-\text{NH}-\text{NH}-$ )和酰胍类( $-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-$ )结构也能与锰氧化物反应,生成偶氮化物( $-\text{N}=\text{N}-$ ),继续发生脱氮反应生成自由基<sup>[39-40]</sup>. 卡巴多侧链中,未质子化的脒官能团( $\text{CH}-\text{N}=\text{NH}-$ )为反应位点,如图 9 所示,中间体 I 在锰氧化物作用下形成准烯丙基自由基 II,因 N 原子的电负性高于 C 原子,主要形成以 C 为中心的共振结构,自由基 II 结合氧化物表面的羟基生成  $m/z$  279 中间产物,进一步氧化生成  $\text{N}_2$  和其他氧化产物.

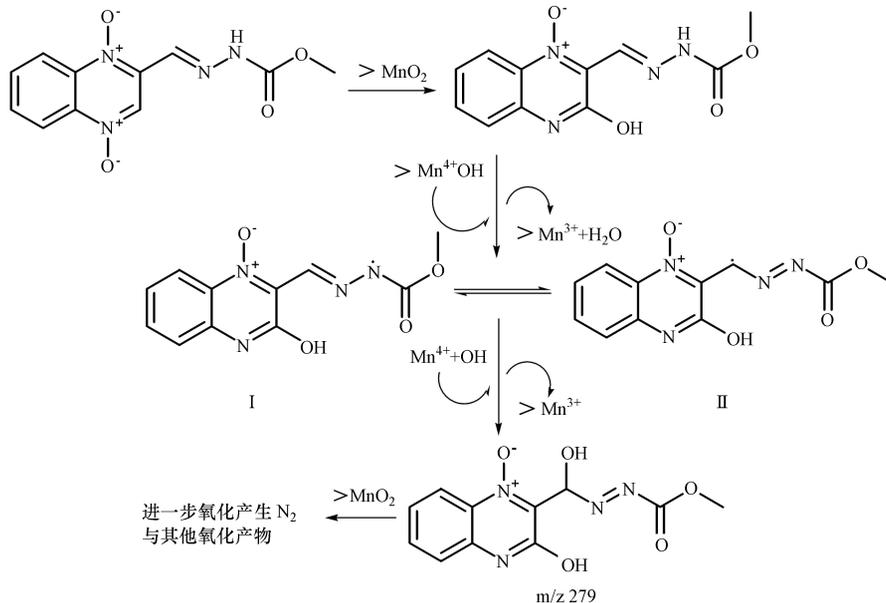


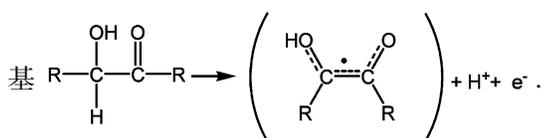
图 9 卡巴多在二氧化锰体系中的反应机理

Fig. 9 Proposed reaction pathway of CDX in the presence of  $\text{MnO}_2$

## 2.5 酸类

锰氧化物也能与酸类物质发生脱羧反应,柠檬酸、酒石酸等酸类污染物在胶体  $\text{MnO}_2$  体系中甚至可实现矿化降解,碱性染料罗丹明 B 会在有序介孔  $\text{MnO}_2$  进行脱色、甚至矿化降解<sup>[41]</sup>. 锰氧化物这种特有的矿化降解特性对于增强环境中这些特定结构有机污染物的降解性,降低有机物危害,具有十分重要的环境意义. 草酸、水合乙醛酸、丙酮酸、 $\alpha$ -羟基异丁酸均能与锰氧化物发生此类反应,反应活性次序为:水合乙醛酸 > 膦甲酸钠 > 草酸. 锰氧化物可将膦甲酸钠氧化为正磷酸盐,将乙醛酸氧化为甲酸,将丙酮酸、2,3-丁二酮氧化为乙酸. 反应分为两类,其一是在双电子还原剂的作用下,发生 C—C 键或 C—P 键的断裂;其二是  $\alpha$ -羟基酸或  $\alpha$ -羟基酮上  $\alpha$ -C 失去质子、C—C 键断裂进一步氧化,反应机理如图 10 所示<sup>[42]</sup>.

在上述反应机理中, $\alpha$  位醇羟基、羧基、乙酰基、磷酸基内的共振效应无疑是至关重要的. 在 3-羟基-2-丁酮、水合乙醛酸、乳酸中,与羰基、羧基相连的  $\alpha$ -C 上容易失去质子而生成共振稳定的自由



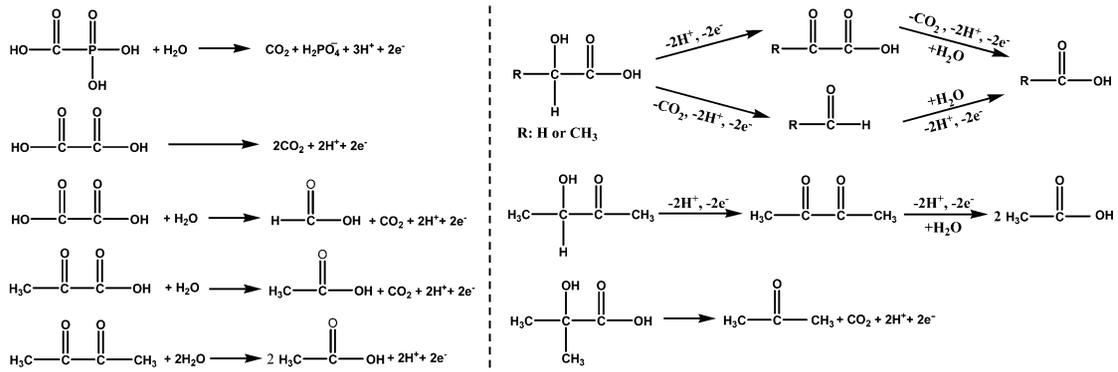
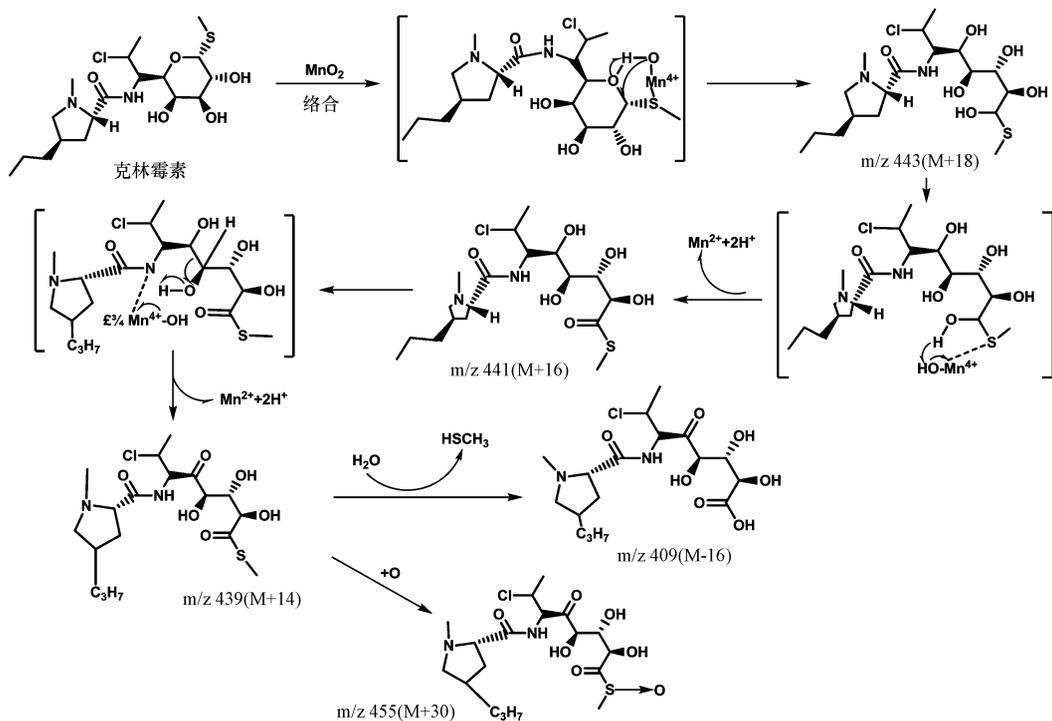


图 10 有机酸类在二氧化锰体系中的反应机理

Fig. 10 Postulated schemes for organic acids oxidation by  $\text{MnO}_2$ 

## 2.6 其他

林可胺类抗生素是一种广泛使用的防治革兰氏阳性菌感染的抗生素,在畜牧业中也因提高产量、预防疾病等功效被广泛应用,长期使用导致其在蜂蜜<sup>[43]</sup>、动物组织、牛奶<sup>[44]</sup>中残留,影响食品安全;林可胺类抗生素在传统水处理工艺中难以去除,成为环境中最常检出的抗生素之一<sup>[45-47]</sup>. Stephen 等人研究了不同条件下克林霉素与锰氧化物的反应,推测的历程如图 11 所示<sup>[48]</sup>.

图 11 克林霉素与  $\text{MnO}_2$  的反应机理Fig. 11 Proposed pathways for transformations of clindamycin by  $\text{MnO}_2$ 

锰氧化物对克林霉素的转化反应主要发生在吡喃糖环上,先与锰形成表面配合物,经醚键断裂、水解、氧化形成系列降解产物.吡喃环上乙醚键的断裂,形成含有多个羰基的产物,甲硫基部分转化为硫氧化物.克林霉素分子中的吡咯烷环增强了其在锰氧化物表面的静电吸附和结合,吡喃环 C-1 上的 S 原子供电子给  $\text{Mn}^{4+}$ , C-1 被活化水解,形成了稳定的六元环,随后,锰氧化物体系中的  $\text{OH}^-$  进攻 C-1,水解生成 (M + 18) 产物,进而氧化生成 (M + 16). (M + 16) 与锰氧化物作用,在吡喃糖结构中氧化形成另一个羰基产物 (M + 14),经水解或氧化生成 (M - 16) 和 (M + 30) 产物.锰氧化物对克林霉素的氧化转化受体系统中共存的阳离子与锰氧化物表面的相互作用控制,水溶液中的电解质、有机质及 pH 的升高,均会减

弱克林霉素与锰氧化物的作用,降低反应速率。

### 3 总结与展望

综上所述,锰氧化物是自然界中催化能力最强的金属氧化物,可作为许多氧化还原反应的电子接受体。此外,锰氧化物表面积大、易同晶替代,具有高催化活性。锰氧化物还能包裹在其他矿物表面,增强了反应能力。与其他常见的氧化剂如高锰酸钾、臭氧、过氧化氢、氯等相比,锰氧化物也具有较强的氧化能力,是土壤和沉积物中最重要的非生物氧化还原剂,已被作为催化剂、吸附剂和电子导体应用于处理和修复自然水体、污水、土壤及沉积物中的无机和有机污染物,其降解机理主要包括自由基氧化、亲核加成作用、脱烷基作用等。在水-锰氧化物体系中,由于锰氧化物带有一定的负电荷,有机污染物首先吸附在锰氧化物表面形成配合物,是固液界面非均相转化反应的基础。在该体系中酚类污染物可能发生偶合、氧化等反应,其反应活性受取代基电子效应(共振、诱导)和立体效应的影响。芳香胺类污染物可能发生偶合反应,生成偶氮苯。脂肪胺类污染物可能发生偶合、羟基化、脱烷基等反应。氮杂环 N-氧化物可能发生脱烷基、水解等反应。含有胍、酰胍和脲等官能团结构的污染物可能反应生成偶氮化物。酸类污染物主要发生脱羧等反应。此外,pH、腐殖酸、共存离子是转化反应的重要影响因素。锰氧化物不仅可以氧化、偶合小分子有机物并参与腐殖质形成,进而降低小分子有机物的生物有效性和毒性;还可以氧化降解土壤、水体中的有机大分子,甚至彻底矿化有机污染物,促进物质的循环。

本文通过阐释典型有机污染物在水-锰氧化物体系中的降解转化机制及其影响因素,为准确评价典型有机污染物在环境中的迁移转化规律和潜在环境风险奠定了基础,也为含该类污染物的废水处理、污染土壤的修复提供科学依据。虽然近年开展了大量关于锰氧化物对污染物的转化机制方面的研究,尚有很多问题亟待深入研究。首先,有机污染物在水-锰氧化物体系中转化生成一系列的中间产物、终产物,但目前这些(中间)产物的生态环境效应、生物毒性特征并未受到足够的关注。其次,有机污染物在锰氧化物表面的吸附、表面配合物的形成是后续氧化转化反应的前提,但该领域的研究尚处于假设、探索阶段,计算机模拟技术的发展对深化非均相界面的分子反应研究具有重要意义。第三,锰氧化物虽然是一种较强的氧化剂,能与多种类型的污染物发生反应,但其在实际水处理及污染土壤/沉积物的净化修复处理中的应用尚少,其应用基础研究有待于开展。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Bartlett R, Manganese redox reactions and organic interactions in soils//Manganese in soils and plants [M]. Dordrecht; The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1988
- [ 2 ] Huang P, Shindo H. Catalytic effects of manganese (IV), iron (III), aluminum, and silicon oxides on the formation of phenolic polymers [J]. Soil Sci Soc Am J, 1984, 48 (4): 927-934
- [ 3 ] Stone A T. Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols [J]. Environ Sci Technol, 1987, 21 (10): 979-988
- [ 4 ] Ukrainczyk L, McBride M B. Oxidation and dechlorination of chlorophenols in dilute aqueous suspensions of manganese oxides: Reaction products [J]. Environ Toxicol and Chem, 1993, 12 (11): 2015-2022
- [ 5 ] Klausen J, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. Oxidation of substituted anilines by aqueous MnO<sub>2</sub>: Effect of co-solutes on initial and quasi-steady-state kinetics [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (9): 2642-2649
- [ 6 ] 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
- [ 7 ] Lin K, Liu W, Gan J. Oxidative removal of bisphenol A by manganese dioxide: Efficacy, products, and pathways [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43 (10): 3860-3864
- [ 8 ] Rubert IV K F, Pedersen J A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40 (23): 7216-7221
- [ 9 ] Xu L, Xu C, Zhao M, et al. Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides [J]. Water Res, 2008, 42 (20): 5038-5044
- [ 10 ] Zhang H, Huang C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37 (11): 2421-2430
- [ 11 ] Zhang H, Huang C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39 (12): 4474-4483

- [12] Zhang H, 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
- [13] Nakayama M, Tagashira H. Electrodeposition of layered manganese oxide nanocomposites intercalated with strong and weak polyelectrolytes [J]. *Langmuir*, 2006, 22 (8): 3864-3869
- [14] 张锦, 李圭白. 新生态水合二氧化锰对水中酚类化合物的吸附和氧化[J]. *水处理技术*, 2002, 28 (5): 263-265
- [15] Zhu B Z, Mao L, Huang C H, et al. Unprecedented hydroxyl radical-dependent two-step chemiluminescence production by polyhalogenated quinoid carcinogens and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *PNAS*, 2012, 109 (40): 16046-16051
- [16] Taylor W I, Battersby A R. Oxidative coupling of phenols [J]. *J Am Chem Soc*, 1968, 90 (25): 7134-7135
- [17] Louw R, Ahonkhai S I. Radical/radical vs radical/molecule reactions in the formation of PCDD/Fs from (chloro) phenols in incinerators [J]. *Chemosphere*, 2002, 46 (9/10): 1273-1278
- [18] Fukushima M, Tatsumi K. Effect of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclo-dextrin on the degradation of pentachlorophenol by potassium monopersulfate catalyzed with iron (III)-porphyrin complex [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (23): 9337-9342
- [19] Brooks P R, Wirtz M C, Vetelino M G, et al. Boron trichloride/tetra-*n*-butylammonium iodide: A mild, selective combination reagent for the cleavage of primary alkyl aryl ethers [J]. *J Org Chem*, 1999, 64 (26): 9719-9721
- [20] Chang Chien S W, Chen H L, Wang M C, et al. Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by bismessite [J]. *Chemosphere*, 2009, 74 (8): 1125-1133
- [21] Harrison F, Mallon B. Selection of representative organic compounds for in-depth studies of mobility in soil-water systems [R]. Lawrence Livermore National Lab, CA, USA, 1982
- [22] Stoicheva N G, Davey C L, Marx G H, et al. Dielectric spectroscopy: A rapid method for the determination of solvent biocompatibility during biotransformations [J]. *Biocatal Biotransfor*, 1989, 2 (4): 245-255
- [23] Laha S, Luthy R G. Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide [J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24 (3): 363-373
- [24] Clarke C E, Kielar F, Johnson K L. The oxidation of acid azo dye AY 36 by a manganese oxide containing mine waste [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 246-247: 310-318
- [25] Wheeler O, Gonzalez D. Oxidation of primary aromatic amines with manganese dioxide [J]. *Tetrahydron*, 1964, 20 (2): 189-193
- [26] Cann C. Equations of atrazine transfer from agricultural land to surface water [J]. *Phys Chem of Earth*, 1995, 20 (3/4): 359-367
- [27] Xue N, Xu X, Jin Z. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir [J]. *Chemosphere*, 2005, 61 (11): 1594-1606
- [28] Shin J Y, Cheney M A. Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides [J]. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, 242 (1): 85-92
- [29] Barrett M R. The environmental impact of pesticide degradates in groundwater [M]. Washington, DC: Am Chem Soc, 1996: 200-225
- [30] Wang D, Shin J Y, Cheney M A, et al. Manganese dioxide as a catalyst for oxygen-independent atrazine dealkylation [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33 (18): 3160-3165
- [31] Shin J Y, Buzgo C M, Cheney M A. Mechanochemical degradation of atrazine adsorbed on four synthetic manganese oxides [J]. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 2000, 172 (1/3): 113V123
- [32] Albini A, Pietra S, Chemistry of the Heterocyclic N-oxides [M]. London: Academic Press, 1971: 587
- [33] Katritzky A R, Lagowski J M, Chemistry of the Heterocyclic N-oxides [M]. London: Academic Press, 1971: 369
- [34] Verhagen H, Deerenberg I, Marx A, et al. Estimate of the maximal daily dietary intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene in the Netherlands [J]. *Food Chem Toxicol*, 1990, 28 (4): 215-220
- [35] Macinstosh A, Neville G. Liquid chromatographic determination of carbadox, desoxycarbadox, and nitrofurazones in pork tissues [J]. *J Assoc Off Anal Chem*, 1984, 67 (5): 958-962
- [36] Iqbal R, Ebrahim S, Ziaulhaq M. Some oxidations reactions of isomeric pyridine carboxylic acid hydrazides [J]. *Turk J Chem*, 1997, 21: 200-208
- [37] Vasudevan D, Dorley P J, Zhuang X. Adsorption of hydroxy pyridines and quinolines at the metal oxide-water interface: Role of tautomeric equilibrium [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35 (10): 2006-2013
- [38] Elguero J, Marzin C, Katritzky A, et al. Advances in heterocyclic chemistry, supplement 1: The tautomerism of heterocycles [M]. New York: Academic Press, 1976: 302
- [39] Haksar C, Malhotra R, Ramachandran P. Oxidation of hydrazides of salicylic and substituted salicylic acids with active manganese dioxide [J]. *Indian J Chem B*, 1979, 17: 191-193
- [40] Bhatnagar I, George M V. Oxidation with metal oxides. III. Oxidation of diamines and hydrazines with manganese dioxide [J]. *J Org Chem*, 1968, 33 (6): 2407-2411
- [41] Sun S, Wang W, Shang M, et al. Efficient catalytic oxidation of tetraethylated rhodamine over ordered mesoporous manganese oxide [J]. *J Mol Catal*, 2010, 320 (1/2): 72-78
- [42] Wang Y, Stone A T. Reaction of Mn III, IV (hydr) oxides with oxalic acid, glyoxylic acid, phosphonoformic acid, and structurally-related

- organic compounds [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70 (17): 4477-4490
- [43] Lopez M I, Pettis J S, Smith I B, et al. Multiclass determination and confirmation of antibiotic residues in honey using LC-MS/MS [J]. *J Agri Food Chem*, 2008, 56 (5): 1553-1559
- [44] Sin D W, Wong Y, Ip A C. Quantitative analysis of lincomycin in animal tissues and bovine milk by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2004, 34 (3): 651-659
- [45] Calamari D, Zuccato E, Castiglioni S, et al. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37 (7): 1241-1248
- [46] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999—2000: A national reconnaissance [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36 (6): 1202-1211
- [47] Lissemore L, Hao C, Yang P, et al. An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario [J]. *Chemosphere*, 2006, 64 (5): 717-729
- [48] Chen W R, Ding Y, Johnston C T, et al. Reaction of lincosamide antibiotics with manganese oxide in aqueous solution [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44 (12): 4486-4492

## A review on the transformation mechanisms of typical organic pollutants by manganese oxide

LI Yuan      WEI Dongbin\*      DU Yuguo

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

### ABSTRACT

Manganese oxide is one of the natural components in soil/sediment, which would adsorb and transform some organic pollutants due to its high oxidation potential. This paper summarized the transformation mechanisms of organic pollutants by manganese oxide, especially pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) containing typical functional groups, e. g. phenol, amine, heterocyclic nitrogen oxides, acids. This summary would provide basic data and theoretical guidance for scientifically evaluating potential environmental risk and controlling pollution for these emerging environmental pollutants in practice.

**Keywords:** organic pollutants, manganese oxide, transformation, mechanism.