

Doi: 10.20062/j.cnki.CN 37-1453/N.2024.03.013

催化剂活化过硫酸盐高级氧化技术去除 抗生素耐药基因研究进展

于江龙¹, 刘玉涛¹, 张升晓², 刘军深²

(1. 烟台市城市排水服务中心, 山东 烟台 264000; 2. 鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039)

摘要: 抗生素的不合理使用产生了大量抗生素耐药基因 (antibiotic resistant genes, ARGs) 新型污染物, 已对人类健康和生态安全构成威胁, 因此, 迫切需要控制和除去这类新型污染物的新技术。基于催化剂活化的过硫酸盐 (persulfate, PS) 产生硫酸根自由基是一种新兴的高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs), 该技术具有无毒、高效、经济且环境友好等优势, 采用该技术除去 ARGs 成为研究热点。本文根据催化剂的类型综述了该技术在用于去除 ARGs 过程中的效果和研究进展; 分析了在去除 ARGs 过程中的影响因素和存在的问题, 并对未来发展进行了展望。

关键词: 抗生素耐药基因; 高级氧化技术; 过硫酸盐; 活化

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2024)03-0282-07

自第一种抗生素(青霉素)在20世纪40年代用于临床治疗以来, 抗生素在人类健康保护、畜牧和农业生产中发挥了无可替代的作用^[1]。然而, 抗生素的滥用和误用导致了耐药性的全球性危机。研究发现, 30%~90%的抗生素不能被机体完全吸收代谢, 由于其具有水溶性, 大部分残留抗生素最终以母体化合物或代谢产物的形式释放到环境水体中。虽然残留量较低, 但由于其具有持久存在性, 环境中的抗生素残留水平不断提高, 形成了一定的选择压力, 迫使水体中的细菌通过进化产生抗生素耐药基因 (antibiotic resistant genes, ARGs) 以适应新的环境, 这些携带 ARGs 的细菌被称为抗生素耐药细菌 (antibiotic resistant bacteria, ARBs) ^[2-4]。ARGs 还可通过宿主繁殖进行垂直基因转移, 或通过移动遗传元件 (mobile genetic elements, MGEs) 进行水平基因转移, 导致 ARGs 污染在更大范围的扩散 ^[5]。

目前普遍认为 ARGs 的环境传播介质主要为水 (污水处理系统和自然水体)、土壤和空气。水环境因具有较大的流动性和较高的生物量而受到更为广泛的关注。医院废水、居民生活污水经污

水收集管网排放至污水处理厂, 是 ARBs 和 ARGs 的重要点源污染源^[6-10]。表1列出了近期报道的国内不同城市/流域污水处理厂中 ARGs 的分布。

越来越多的研究证明, ARGs 在水环境的增殖和扩散已经成为一个比抗生素残留更难处理的环境问题。ARGs 作为新型污染物, 严重威胁公共健康和生态环境安全, 引起了公众的广泛关注。据报道, 2019年全球因耐药细菌感染而死亡的人数达到495万人^[11], 因此, 环境中的 ARGs 控制刻不容缓。中国在抗生素的生产和消费方面均居世界第一, 相关的风险更为突出^[12]。因此, 深入了解 ARBs 和 ARGs 在环境中的分布和传播情况, 研究其去除技术十分必要。在污水处理领域关于 ARGs 的发文数量呈现快速增长态势; 我国在该领域的研究起步较晚, 但总发文量远高于其他国家^[13]。已有不少文献对环境中的抗生素、ARBs 和 ARGs 的分布、污染与消除技术分别做了综述^[2-5, 12-15]。

高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 是一种有效的水处理技术, 该技术可生成

收稿日期: 2024-01-08; 修回日期: 2024-03-20

基金项目: 烟台市科技创新发展计划校地融合项目 (2022XDRH009)

通信作者简介: 刘军深 (1964—), 男, 教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为新型环境功能材料及其应用。E-mail: liujunshen@

163.com

高纯度的活性自由基,如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 e_{aq}^- 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 。这些自由基可与目标污染物发生反应,达到减少乃至消除污染物的目的。AOPs中,如Fenton、光催化、活化过硫酸盐、电化学等技术,已被证明能够有效降解高风险、难降解的有机污染物,如抗生素及其传播、衍生的污染物^[16-17]。近年来,基于过硫酸盐(persulfate,PS)活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 原理的AOPs(PS-AOPs)受到研究人员的广泛关注。相较于其他常见的氧化剂,如 H_2O_2 、

高锰酸盐和 O_3 等,PS因其成本低廉、高效稳定、持续时间长等优点,在降解有机污染物的研究中得到越来越多的应用^[18]。其中,过一硫酸盐(PMS, HSO_5^-)和过二硫酸盐(PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)应用最为广泛^[19]。不过,通常情况下,PMS和PDS均比较稳定,需要通过一定的活化方式,使其分子中的一O—O—键断裂,产生具有更强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而实现污染物的降解^[20]。

表1 国内不同城市/流域污水处理厂中 ARGs 的分布

Tab.1 Distribution of ARGs in sewage treatment plants in different cities/basins in China

采样时间	采样城市/流域	采样污水厂数量	分布的主要 ARGs	文献及发表时间
2022.7—2022.10	北京、聊城、徐州、 南阳、南宁、六安、 合肥、河池、上海	9	multidrug resistance ,MLS ,tetracycline ,aminoglycoside , beta-lactam ,sulfonamide	[6] 2024
2016.2—2016.3	厦门	7	aminoglycoside ,beta-lactam ,chloramphenicol ,MLSB , multidrug ,sulfonamide ,tetracycline ,and vancomycin re- sistance gene	[7] 2024
2022.10—2022.11	长江流域	13	aminoglycoside ,bacitracin ,beta-lactam ,chloramphenicol , MLSB ,multidrug ,polymyxin ,quinolone ,sulfonamide ,tet- racycline ,trimethoprim ,vancomycin	[8] 2024
2021.12	广州	1	tetracycline ,sulfonamide ,multidrug ,MLS ,aminoglycoside , beta-lactam ,phenicol ,peptide ,fluoroquinolone ,diaminopy- rimidine ,rifamycin ,fosfomycin nucleoside	[9] 2023
2019.12—2020.1	青岛、烟台	3	aminoglycoside ,MLSB ,sulfonamide ,and multidrug re- sistance genes	[10] 2023

目前活化 PMS 和 PDS 的方式主要分两类:一类是基于催化剂的活化体系,如过渡金属或碳材料催化等体系;一类是基于能量输入的活化体系,如光、电、热、超声以及微波等活化体系^[14]。本文按照催化剂种类的不同,仅对基于催化剂的活化体系的 PS-AOPs 在去除 ARGs 的效果和研究进展方面进行综述,并分析了该技术在去除 ARGs 过程中的影响因素和存在的问题,最后对该领域未来发展进行了展望,以期 PS-AOPs 在控制 ARGs 的实际应用中提供参考。

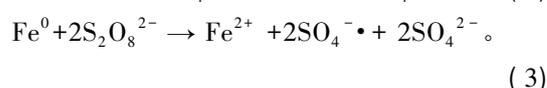
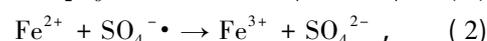
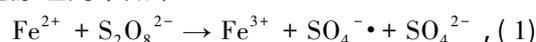
1 基于金属催化剂的活化体系

1.1 金属催化剂及其改性活化

1.1.1 Fe^0 及其改性活化

过渡金属活化过硫酸盐属于一种类 Fenton 反应,与其他活化方式相比,不需要提供外加的活化能,操作简单,节能经济,被认为是产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$

有效的方法^[3]。在众多过渡金属离子中, Fe^{2+} 由于其来源广、材料简单易得而受到了较多关注,其活化原理列举如下:



但是,在过量的 Fe^{2+} 活化过硫酸盐体系中易出现传统 Fenton 反应中的自由基淬灭反应,产生 Fe^{3+} (式(2)),影响催化氧化效果^[21]。由于 Fe^0 不仅可以作为 Fe^{2+} 的释放源,避免溶液中过量的 Fe^{2+} 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的消耗,而且 Fe^0 本身也可以活化过硫酸盐(式(4)),所以 Fe^0 被广泛用作 Fe^{2+} 活化过硫酸盐的替代。Meng等^[22]采用 Fe^0 /PDS体系对多重耐药菌恶臭假单胞菌MX-2溶液进行预酸化,溶解了细菌细胞,将其携带的7种ARGs释放到细胞外环境中,促进细胞外ARGs(e -ARGs)被生成的自由基降解。对含MX-2的实际废水进行处理,进一步验证了预酸化促进ARGs降解,

有效降低废水中的抗生素耐药性。

Fe^0 活化 PS 实际工作 pH 值范围窄,在反应中还易受到钝化和失活影响,从而降低其反应效率;且实际参加反应的 Fe^0 量与投加量有差距,导致污染物去除效果偏低且易产生铁泥等。故近年来针对改性 Fe^0 /PS 技术的改进措施不断被提出。因纳米零价铁(nFe^0)具有较大的表面积,更有利于激活 PS 的氧化能力,同时 nFe^0 不仅改变微生物群落结构,还通过影响 MGEs 的归宿来影响 ARGs 的增殖^[23],所以采用 nFe^0 活化 PS 体系(nFe^0 /PS)的研究较多。

同时,考虑到 nFe^0 容易钝化,从而将延迟电子从铁芯向外转移到氧化物表面,导致活性氧(ROSs)产率下降^[24],且 nFe^0 易聚集,分散性差,为防止 nFe^0 颗粒与细菌表面的粘附,有必要将 nFe^0 修饰以提高杀菌效率。硫化物修饰在一定

程度上抑制了 nFe^0 的聚集和沉淀程度^[25]。HE 等^[26]研究发现硫化物修饰的 nFe^0 (S-nFe^0) 可以更有效地构建一种新型的电子传输流,其中约 72% 的电子流由 FeS_x 代替氧化铁传导。Su 等^[27]报道硫化改变了 S-nFe^0 与 O_2 之间电子传递的通道,连续的单电子转移是提高 ROSs 收率的主要方法,在双氯芬酸氧化中起重要作用。此外,以硫化物对 nFe^0 进行硫化修饰可以减缓 nFe^0 与水的析氢反应,保留电子可强化目标污染物的去除效果^[28]。

文献[29]探讨了 nFe^0 /PS 体系去除 ARBs 和 ARGs 的效率和机理。结果表明,可在 5 min 内使 ARBs(2×10^8 CFU \cdot mL⁻¹) 完全失活, nFe^0 /20 mmol \cdot L⁻¹ PS 对 *sulI* 和 *intI1* 的去除率分别为 98.95% 和 99.64% (图 1)。机理分析表明, $\cdot\text{OH}$ 是 nFe^0 /PS 去除 ARBs 和 ARGs 的主要活性氧。

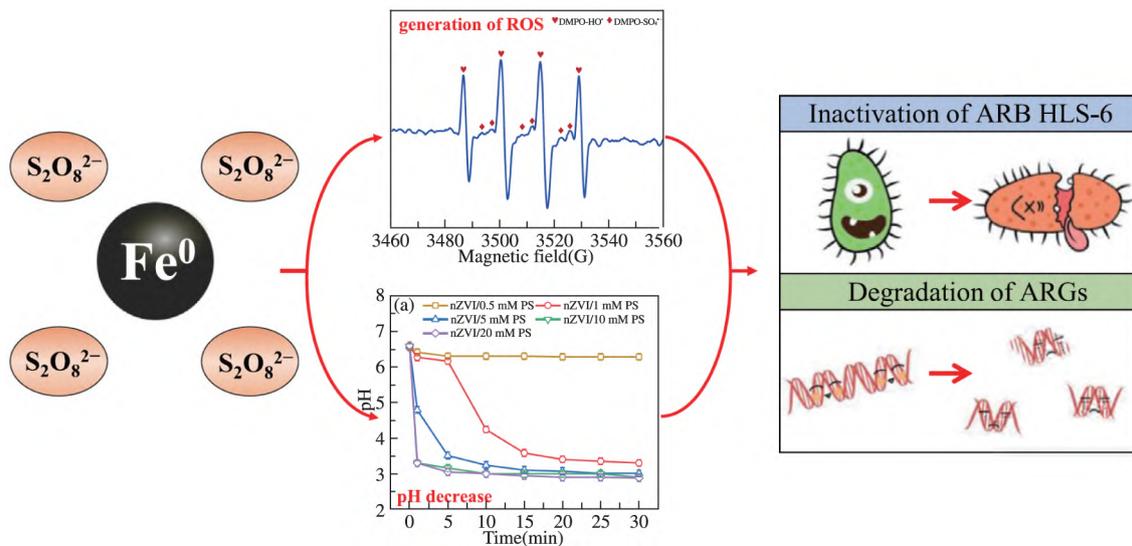


图 1 nFe^0 /PS 去除 ARBs 和 ARGs 示意图^[29]

Fig.1 Schematic diagram of removal of ARBs and ARGs with nFe^0 /PS^[29]

Yu 等^[30]采用 S-nFe^0 /PS 体系在 10 min 内完全灭活 ARBs,并降解所有 eARGs,比单独采用 S-nFe^0 或 PS 对 ARBs 和 eARGs 的降解效率都明显提高,表明 S-nFe^0 /PS 对 ARBs 和 eARGs 的降解具有协同作用。Liu 等^[31]发现 S-nFe^0 /PMS 体系对 ARBs(P4 质粒重组大肠杆菌 DH5 α) 的失活效果优于 S-nFe^0 /PDS 体系,去除 ARBs 和 iARGs 的最佳条件为: 28 mg \cdot L⁻¹ 的 S-nFe^0 配以 153.7 mg \cdot L⁻¹ 的 PMS。 S-nFe^0 /PMS 在 15 min 内有效灭活 ARBs,效果远远高于单独采用 S-nFe^0 取得的效果;同时对 iARGs 中 *sulI*、*intI1* 和 *tetA* 的去除效果

较好。同样也发现了 S-nFe^0 与 PMS 对 ARBs 和 iARGs 的去除具有协同作用。

综上所述,利用 Fe^0 及其改性的催化剂克服了 Fe^{2+} 活化方式的限制,是一种有前途的、环境友好的活化手段,对 ARGs 表现出了良好的降解效果。

1.1.2 非 Fe^0 金属及其改性活化

基于成本与活化效率考虑,适用于 PMS 活化的金属除 Fe 外,还有 Co、Mn、Cu、Ni、Zn 等。上述过渡金属元素形成的金属氧化物、氢氧化物以及硫化物,都可作为活化 PMS 的催化剂。如文献

[32]研究了利用分层大介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ (MMCS) 催化剂活化 PMS 工艺, 灭活 ARBs 并降解细胞内 ARGs, 以耐药细菌 HLS-6 假单胞菌为模型, 约 10^7 CFU \cdot mL⁻¹ 的 ARBs 在 30 s 内完全失活, 并对特定 ARGs (*sull*) 和 *intI1* 有效去除。机理研究表明: $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 是造成 ARBs 失活和 ARGs 降解的关键活性物质; 此外, 层次化的大介孔结构也提供了优异的性能, 促进了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的循环和有效利用。该工艺在包括去离子水、低离子水、地下水、水源水、二次出水废水等都是有效的。

Li 等^[33]合成的 Co 掺杂具有不对称位点的 CeVO_4 催化剂 (Co-CVO) 表现出优异的 PMS 活化能力, 在 15 min 内去除约 2.51×10^5 copies \cdot mL⁻¹ eARGs。有效梯度 4f-2p-3d 轨道耦合精确地调节了催化剂 Ce-O-Co 活性中心微环境中电子的分布, 优化了 Co 3d 态的电子结构 (尤其是 e_g 的占用), 促进吸附含氧中间体。界面电子循环生成的自由基和非自由基通过 PMS 在 Ce 位点的还原反应和 Co 位点的氧化反应, 获得了显著的 ARGs 矿化率 (83.4%)。实验确认 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是在 PMS 激活后产生的, 在连续流反应器内 10 h 可高效去除实际废水中的 ARGs。

2 基于非金属催化剂的活化体系

考虑到金属催化剂活化体系反应中存在金属离子浸出等弊端, 研究人员针对非金属催化剂活化 PMS 进行了研究。非金属 PMS 活化剂研究最为广泛的是碳基材料 (如: 活性炭 (AC)、生物炭 (BC)、氧化还原石墨烯 (rGO)、碳纳米管 (CNTs) 等)。研究表明, 当 rGO 用作 PMS 活化剂时, 其中的含氧官能团 (包括富电子的亲核酮基和喹啉基) 可作为有效的活性位点, 将 PMS 激活产生 ROS 降解污染物^[34]。

周见卓等^[35]通过冷冻干燥法制备了 rGO 包覆的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 掺杂铁酸铜催化材料 (rGO-CNCF), 并构建了可见光助 rGO-CNCF 活化 PMS 系统 (Vis-rGO-CNCF/PMS), 用于水中 ARBs 和 ARGs 的去除。结果表明, 该系统能够有效的降低磺胺类耐药基因 (SA-ARGs) 的水平转移能力, 对于胞内和胞外游离态的 SA-ARGs 具有良好的破坏能力。同时, 该高级氧化体系可以破坏 ARBs 的

细胞膜结构, 使细胞破碎, 从而实现水体中磺胺类抗生素及其 ARBs 和 ARGs 的协同处理。淬灭实验表明, 起主要作用的活性物质是单线态氧 ($^1\text{O}_2$)。

相较于 rGO 与 CNTs, 多孔 AC 与 BC 更为廉价易得, 具有较高的比表面积和丰富的 PMS 催化活性部位, 使得其在 PMS 活化体系中的应用前景更为广泛, 可在高效吸附污染物的同时, 活化 PMS 产生 ROS, 进而直接在碳表面进行氧化降解反应, 有效地减少污染物与 ROS 之间的传质距离, 实现污染物的高效去除。然而, 由于 AC 的强吸附能力, 污染物降解过程形成中间副产物与积碳会对其吸附性能产生显著的负面影响, 并且催化活性位点易受到 PMS 和生成的 ROS 攻击氧化、失活。因此, AC 的循环稳定性通常较差, 在使用后需要热处理或者化学活化的方式, 使其恢复吸附及催化活性。

裴轩瓌^[36]以磺胺类 ARGs 为例, 考查污泥基生物炭/PDS 体系对去除 *sull* 和 *intI1* 的可行性。结果发现, 相比单独 PDS 处理, 污泥基生物炭/PDS 体系能够有效减少样品中 *sull* 和 *intI1* 的绝对丰度以及细菌生物量。同时, 与原始水样相比, PDS 和污泥基生物炭比例 (PB) 为 1:2.5 时对 *sull* 和 *intI1* 的去除率分别达到 62% 和 60%, 可有效降低 *sull* 和 *intI1* 的相对丰度, 而单独 PDS 处理导致了 *sull* 和 *intI1* 相对丰度分别增加到原始水样的 5.1 和 3.4 倍, 携带 *sull* 和 *intI1* 基因的细菌对单独 PDS 处理具有一定抵抗能力。通过对微生物群落结构分析发现, 污泥基生物炭/PDS 体系能够有效减少放线菌和拟杆菌的丰度, 而变形菌门在污泥基生物炭/PS 处理中相对丰度 (58%) 远高于其它处理组。

杂原子掺杂 (例如 N、P、S、B) 可进一步增强碳基催化剂的催化活性。杂原子掺杂碳基催化剂具有以下优势: 1) 增加缺陷边缘; 2) 通过共轭提高 π -电子迁移率; 3) 改变局部碳原子中的电子密度; 4) 引入新的催化活性位点和功能 (如: 选择性吸附位点); 5) 增加表面亲水性, 加速电子转移反应^[3]。Wang 等^[37]以生物炭林可霉素发酵渣 (LFD) 为原料, 制备了掺杂 N 的活化剂 (NLBH), 以 NLBH/PDS 氧化系统对四环素 (TC) ARBs 灭活, 并去除 ARGs。研究表明, PDS 的活化机制是以单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 为主的非自由基

途径,活化的途径也涉及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,但在体系中起次要作用。在90 min内,NLBH/PDS系统有效灭活了71.5%的ARBs(HLS-6),细胞内和细胞外的ARGs(*sul1*,*sul2*)及*int11*均被有效去除。

3 总结与展望

随着抗生素残留在环境中的广泛检出和持续存在,新型污染物ARGs的控制普遍得到重视。尽管关于ARGs的去除方法与技术已展开大量研究,但相悖的结论较多。ARGs的增殖和传播不单单与抗生素长期存在相关,也与处理方式和微生物群落特征等相关。在研究ARGs的去除时,可能由于方式方法控制不当,导致ARGs污染水平升高。

基于催化剂活化的过硫酸盐AOPs作为近几年新兴的AOPs,展现出了较好的性能,生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有优异的化学特性,在不同条件下还可反应转化为含 $\cdot\text{OH}$ 的双氧化系统,在ARGs的处理中展现出较大的潜力。但该技术近几年刚刚起步,大部分研究仍处于实验室阶段,相关研究还主要集中在降解效果的探索和证实上。对于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 去除污染物的机理、降解过程中的副反应、中间产物毒性评估以及选择压力造成的ARGs转移等研究仍相对有限。今后应在继续研究ARGs的来源和传播的基础上,积极深入研究PS-AOPs工艺的应用场景和规模,探寻更有针对性的处理方式,发展与其他处理技术的联合协同应用,形成优势互补,以期研发出更加绿色、高效的ARGs控制技术,为保障人类健康和生态环境安全提供理论基础。

参考文献:

- [1] 张彤,李炳.水环境中抗生素耐药性的科学研究前沿、环境健康风险评估和控制阻断策略[J].科学通报,2020,65:2543-2554.
- [2] 张冰,赵琳,陈坦.城市污水处理厂抗生素耐药基因研究进展[J].环境工程技术学报,2023,13(4):1384-1394.
- [3] 吴文瞳,张玲玲,李子富,等.高级氧化技术降解抗生素及去除耐药性的研究进展[J].化工进展,2021,40(8):4551-4561.
- [4] 李汶倩,刘心怡,卢媛媛,等.零价铁对污水处理厂ARGs归趋影响的研究进展[J].环境科学与技术,2022,45(5):109-117.
- [5] 王佳豪,田浩,李家成,等.光化学AOPs去除水中抗生素抗性菌和抗性基因研究进展[J].精细化工,2021,38(5):889-897.
- [6] LI Z, GUO X X, LIU B X, et al. Metagenome sequencing reveals shifts in phage-associated antibiotic resistance genes from influent to effluent in wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2024, 253: 121289.
- [7] ZHANG L P, ADYARI B, HOU L Y, et al. Mass-immigration shapes the antibiotic resistome of wastewater treatment plants[J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168193.
- [8] ZHANG Y Y, HU Y F, LI W, et al. Prevalence of antibiotics, antibiotic resistance genes, and their associations in municipal wastewater treatment plants along the Yangtze River basin, China[J]. Environmental Pollution, 2024, 348: 123800.
- [9] DENG Y P, XU H H, GU Y T, et al. Occurrence and fate of antibiotics and ARGs in a wastewater treatment plant with JHB process in Guangzhou, South China: removal performance, interaction and host analysis[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 56: 104486.
- [10] SUN H W, ZHANG H, WU D S, et al. Deciphering the antibiotic resistome and microbial community in municipal wastewater treatment plants at different elevations in eastern and western China[J]. Water Research, 2023, 229: 119461.
- [11] MURRAY C J, IKUTA K S, SHARARA F, et al. Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis[J]. Lancet, 2022, 399: 629-655.
- [12] XU Z X, JIA Y, HUANG B, et al. Spatial distribution, pollution characteristics, and health risks of antibiotic resistance genes in China: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21: 2285-2309.
- [13] 方梦月,宋文华,徐泽宇,等.污水处理中抗生素抗性基因的研究现状及热点分析[J/OL].工业水处理.https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2023-1107.
- [14] 杨直渝,朱科,许镇浩,等.基于过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的研究进展[J].能源环境保护,2023,37(5):1-14.
- [15] 杨根,刘颢,俞映惊,等.高级氧化技术去除水体中抗性基因污染的研究进展[J].环境化学,2021,40(4):1263-1273.
- [16] KHAN Q, SAYED M, KHAN J A, et al. Advanced oxidation/reduction processes (AO/RPs) for wastewater treatment, current challenges, and future perspectives: a review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31: 1863-1889.

- [17] JIN Q ,LIU W ,DONG Y B ,et al.Single atom catalysts for antibiotics from aqueous environments by advanced oxidation processes: a review [J]. *Journal of Cleaner Production* 2023 ,423: 138688.
- [18] 蒲生彦,吕雪,张颖.基于文献计量的全球活化过硫酸盐氧化技术研究趋势分析[J].*环境工程学报*, 2020 ,14(10) : 2895-2908.
- [19] DING Y B ,WANG X R ,FU L B ,et al.Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate(PDS) and peroxymonosulfate(PMS) : recent advances and perspective [J].*Science of the Total Environment* 2021 ,765: 142794.
- [20] HUANG W Q ,XIAO S ,ZHONG H ,et al.Activation of persulfates by carbonaceous materials: a review [J]. *Chemical Engineering Journal* 2021 ,418: 129297.
- [21] 黄智辉,纪志永,陈希,等.过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展[J].*化工进展*, 2019 ,38(5) : 2461-2470.
- [22] MENG X Q ,LI H ,YAN S ,et al.Bacterial cell lysis induced by pre-acidification greatly promoting the degradation of carried antibiotic resistance genes in zero-valent iron activated Fenton-like processes [J]. *Chemical Engineering Journal* 2023 ,452: 139413.
- [23] GAO J F ,DUAN W J ,ZHANG W Z ,et al.Effects of persulfate treatment on antibiotic resistance genes abundance and the bacterial community in secondary effluent [J]. *Chemical Engineering Journal* , 2020 ,382: 121860.
- [24] QIN H J ,LI J X ,YANG H Y ,et al.Coupled effect of ferrous ion and oxygen on the electron selectivity of zero-valent iron for selenate sequestration [J]. *Environmental Science and Technology* 2017 ,51 (9) : 5090-5097.
- [25] SONG S K ,SU Y M ,ADELEYE A S ,et al.Optimal design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for diclofenac removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017 ,201: 211-220.
- [26] HE F ,LI Z J ,SHI S S ,et al.Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron [J].*Environmental Science and Technology* 2018 ,52 (15) : 8627-8637.
- [27] SU Y M ,JASSBY D ,SONG S K ,et al.Enhanced oxidative and adsorptive removal of diclofenac in heterogeneous Fenton-like reaction with sulfide modified nanoscale zerovalent iron [J]. *Environmental Science and Technology* 2018 ,52 (11) : 6466-6475.
- [28] QIN H J ,GUAN X H ,BANDSTRA J Z ,et al.Modeling the kinetics of hydrogen formation by zerovalent iron: effects of sulfidation on micro- and nano-scale particles [J].*Environmental Science and Technology* ,2018 ,52 (23) : 13887-13896.
- [29] ZHOU C S ,CAO G L ,WU X K.Removal of antibiotic resistant bacteria and genes by nanoscale zero-valent iron activated persulfate: implication for the contribution of pH decrease [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2023 ,452: 131343.
- [30] YU Z G ,RABIEE H ,GUO J H.Synergistic effect of sulfidated nano zerovalent iron and persulfate on inactivating antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes [J].*Water Research* 2021 ,198: 117141.
- [31] LIU Y ,GAO J F ,WANG Y W ,et al.The removal of antibiotic resistant bacteria and genes and inhibition of the horizontal gene transfer by contrastive research on sulfidated nanoscale zero valent iron activating peroxy-monosulfate or peroxydisulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2022 ,23: 126866.
- [32] TIAN Y H ,YAO S J ,ZHOU L ,et al.Efficient removal of antibiotic-resistant bacteria and intracellular antibiotic resistance genes by heterogeneous activation of peroxymonosulfate on hierarchical macro-mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ with enhanced photogenerated charges [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2022 ,430: 127414.
- [33] LI F ,WANG P E ,ZHANG T ,et al.Efficient removal of antibiotic resistance genes through 4f-2p-3d gradient orbital coupling mediated Fenton-like redox processes [J]. *Angewandte Chemie International Edition* ,2023 ,62: e202313298.
- [34] 汤宽厚,李欣,李莉,等.碳材料活化过硫酸盐降解有机污染物的研究进展[J].*鲁东大学学报(自然科学版)* 2021 ,37(4) : 348-353.
- [35] 周见卓,孙秋楠,李澳,等.石墨烯包覆氮化碳掺杂铁酸铜活化 PMS 同步去除水中抗生素抗性菌、抗性基因并抑制抗性基因水平转移的机制[J/OL].*环境科学*.<https://doi.org/10.13227/j.hjkk.202401171>.
- [36] 裴轩瓌.污泥基生物炭活化 PDS 去除抗生素耐药基因及降解双酚机制[D].哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [37] WANG Y F ,WANG C H ,YAN S ,et al.The removal of antibiotic ,antibiotic resistant bacteria and genes in persulfate oxidation system via activating by antibiotic fermentation dregs derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production* 2023 ,394: 136328.

Research Progress on Removal of Antibiotic Resistance Genes Using Advanced Oxidation Processes with Persulfate Activated by Catalysts

YU Jianglong¹, LIU Yutao¹, ZHANG Shengxiao², LIU Junshen²

(1. Yantai Urban Drainage Service Center, Yantai 264000, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: The irrational use of antibiotics has produced a large number of antibiotic resistance genes (ARGs), a kind of emerging pollutants, which have posed a threat to human health and ecological security. Therefore, new methods and technologies to control and remove these new pollutants are urgently needed. The production of sulfate radicals by activating persulfate (PS) based on catalysts is a new advanced oxidation process (AOP), which has the non-toxic, efficient, economical and environmentally friendly advantages. The removal of ARGs by this technology has become a research focus. According to the different catalyst types, the effect and research progress of these different advanced oxidation techniques for removing ARGs are reviewed in this paper. The influencing factors and existing problems in the process of removing ARGs are analyzed, and the future development is prospected.

Keywords: antibiotic resistance genes; advanced oxidation technology; persulfate; activation

(责任编辑 李维卫)

(上接第241页)

Abstract ID: 1673-8020(2024)03-0235-EA

Effect of Drying Method on Phyto-salt Extraction Rate and Quality Characteristics of *Spartina alterniflora*

YAN Ning^a, LIU Suhui^a, SHEN Fa^a, WANG Ruofei^a, YU Yang^b, YANG Jisong^c

(a. School of Resources and Environmental Engineering; b. School of Hydraulic Engineering; c. The Institute for Advanced Study of Coastal Ecology, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: Vacuum freeze drying (VFD), hot air drying (HAD) and boiling evaporation drying (BED) were used to prepare phyto-salt from *Spartina alterniflora*. The drying characteristics and quality of phyto-salt were analyzed and evaluated from salt extraction, sensory quality, rehydration, dissolution time and microstructure. The results showed that the salt extraction rate of *S. alterniflora* through VFD treatment was 17.5%, which was higher than that through BED treatment (15%) and HAD treatment (16.5%). Under different drying methods, the sensory evaluation analysis of color, appearance, odor, taste and impurities showed that VFD treatment was the best. The rehydration degree of phyto-salt obtained by VFD treatment was the highest, up to 82%, and the dissolution time in water was the shortest. Electron microscopy showed that VFD treated phyto-salt particles were smaller and more porous, while phyto-salt under the other two drying methods had similar microstructure. Above all, VFD is a suitable method for preparing *S. alterniflora* phyto-salt.

Keywords: phyto-salt; drying method; drying characteristics; *Spartina alterniflora*; vacuum freeze-drying

(责任编辑 李维卫)