

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0203

氮掺杂纳米洋葱碳/PMS 体系去除水中抗生素与抗性菌研究

胡莹¹, 蒋晓孟², 高豆豆², 俞梦飞¹, 沈柯妙¹, 甘慧慧^{1*}

(1. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211;

2. 宁波市政工程建设集团股份有限公司, 浙江 宁波 315012)

摘要: 水环境中抗生素持续和长期残留将对细菌产生选择性压力, 诱导产生抗性菌和抗生素抗性基因, 对水体生态系统和人类健康带来威胁. 本文采用具有磁性功能的氮掺杂纳米洋葱碳耦合过一硫酸盐氧化体系(NCNO/PMS), 用于处理水中抗生素磺胺甲恶唑(SMX)和带有磺胺类抗生素抗性菌(ARB). 通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、磁滞回线等表征 NCNO 的表面结构和功能, 考察不同环境条件下 NCNO/PMS 对水中 SMX 降解和 ARB 灭活效率的作用. 实验结果表明, NCNO 可以有效提升 PMS 对水中 SMX 降解的效率, 同时 NCNO/PMS 对病原菌具有极强的灭活能力.

关键词: 磁性碳结构; 抗生素; 抗性菌; 过一硫酸盐

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 03-0080-08

由于抗生素的大量使用导致水土环境中抗生素残留广泛^[1-4]. 常规的污水处理工艺对抗生素的处理效率不高, 导致排放到环境中的抗生素不断累积, 并诱导抗生素抗性菌(ARB)的产生. 近年来, ARB 一直是水环境领域的研究重点之一, 被认为是一种新兴的水环境污染物质, 已引起越来越多相关学者的关注^[5-8].

磺胺甲恶唑(SMX)是水环境中经常被检测到的抗生素, 经过相关检测, WWTPs(城市污水处理厂)中磺胺类抗生素的浓度呈现较高水平^[9-12]. 此外, 含有抗生素抗性基因(ARGs)的 ARB 会通过水平/垂直基因转移, 把自身的抗性传递到别的细菌及其子代细菌体内, 导致更多 ARB 的产生^[13]. 目前污水处理厂的污水处理工艺大多为传统消毒工艺, 如氯化处理^[14-16]、紫外处理^[17-19]以及臭氧处理^[20-21]等. 氯化处理虽然能灭活 ARB、降解抗生素, 但在处理过程中会产生消毒副产物(DBPs), 对水体造成二次污染. 紫外线照射处理水体中的污染物, 虽然没有消毒副产物产生, 但是处理成本高,

且由于存在光活化现象, 不能实现连续消毒. 臭氧氧化在运行过程中需要外加额外的能量, 经济成本高. 因此, 当前迫切需要寻求一种高效、绿色无污染且成本低的水处理技术.

近年来, 基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化(AOPs)被认为是一种很有前景的水处理技术^[22-25]. 而设计适宜的功能催化材料, 实现 PMS 体系的绿色和高效活化则是有效降解抗生素等新污染物的关键. 碳基材料因结构稳定性和丰富的官能团分布, 在构建 PMS 体系效能增强方面逐渐引起国内外学者的关注. 纳米洋葱碳(CNO)是其中一种比较合适的材料, 具有较好的分散性和电子传输能力, 并具备磁回收性能, 便于循环使用^[26-28].

本文制备了氮掺杂改性磁性纳米洋葱碳(NCNO), 并将其用于 PMS 体系进行水中 ARB 灭活和 SMX 降解. 采用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)等确定该催化剂的物相组成和表面结构, 考察反应体系中 PMS 的用量、不同 pH 值以及共存离子等对 ARB 灭活和 SMX 降解的影响,

收稿日期: 2024-02-12.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市水利科技计划重点项目(NSKA202210); 浙江省自然科学基金(LY21E090004); 国家自然科学基金(52070103).

第一作者: 胡莹, 硕士研究生, 主要研究方向: 新型污染物控制. E-mail: hy18296628309@163.com

*通信作者: 甘慧慧, 博士/副教授, 主要研究方向: 环境功能材料与新污染物控制技术. E-mail: ganhuihui@nbu.edu.cn

探究 NCNO/PMS 体系的灭活和降解的机理,以期为一硫酸盐氧化技术在对水中生物风险类新污染物去除体系的应用和开发提供参考。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验试剂包括过一硫酸氢钾、硫代硫酸钠,购于阿拉丁试剂公司;浓硫酸、氢氧化钠、碳酸氢钠、氯化钠、亚硝酸钠、磺胺甲恶唑,购于国药集团化学试剂有限公司;PBS 缓冲液,购于索莱宝科技有限公司;LB 肉汤、LB 琼脂,购于杭州微生物试剂有限公司。实验中所有溶液均用超纯水和 PBS 缓冲液配置。

1.2 磁性纳米洋葱碳的改性方法

采用热聚合法制备氮掺杂纳米洋葱碳,将 500 mg 实验室前期制备保存的纳米洋葱碳与尿素按质量比 1:2 充分混合,并在玛瑙研钵中研磨均匀,将混合样品放于瓷舟中封闭处理。在管式炉中以氮气气氛下 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,持续保温 2 h,待自然冷却至室温后收集样品。样品在玛瑙研钵中研磨至细腻颗粒,使用超纯水和无水乙醇各清洗 3 遍,烘干后待用,最终获得的样品命名为 NCNO。

1.3 水中抗生素与抗生素抗性菌复合污染物去除

磺胺类耐药菌(大肠杆菌, *E. coli*)为前期环境水体中收集分离得到,并保存于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冰箱中。使用 0.9% NaCl 溶液对扩培后的菌液进行稀释,稀释后菌悬液浓度约为 $10^9\text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$,备用。从菌悬液中取出一定体积,离心获得菌液沉淀物,在 50 mL 烧杯中加入菌液沉淀物,同时加入 30 mL $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 磺胺甲恶唑溶液(PBS 缓冲液体系),随后以 $0.16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量加入催化剂 NCNO,悬浮液经磁力搅拌器充分搅拌后加入一定浓度 PMS 溶液,并开始计时。分别在反应进行的不同时间间隔取样,分析样品中残余的抗性菌和抗生素浓度。实验进行 3 次平行。

反应溶液中 SMX 的去除率计算公式为:

$$R = (1 - C_t / C_0) \times 100\%,$$

式中: R 为降解效率; C_0 为 SMX 溶液的初始浓度; C_t 为 SMX 溶液在某一时刻的浓度。

反应溶液中 ARB 的灭活效率用 $\lg(N_t/N_0)$ 表示,

其中 N_0 为溶液中 ARB 的初始菌落数, N_t 为溶液中 ARB 在某一时刻的菌落数,单位 $\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

1.4 分析与表征方法

采用 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab SE, 日本)扫描得到样品的物相组成,透射电子显微镜(FEI Talos F200X, 美国)分析样品的表面形貌,振动样品磁强计(VSM, LakeShore7404, 美国)进行样品的磁滞回线分析。水样中抗性菌的浓度采用平板计数法获得。采集的水样经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚醚滤嘴过滤后进行液相色谱分析,测定水中 SMX 浓度。测定条件为:色谱柱温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,流动相流速 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,波长 271 nm ,流动相组成 $V_{0.1\% \text{ 甲酸}}:V_{\text{乙腈}}=60:40$,进样体积 $40\text{ }\mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性纳米洋葱碳催化剂的表征分析

图 1 为纳米洋葱碳(CNO)和 NCNO 催化剂的 XRD 谱图。从图 1 可见,2 种催化剂样品在 26.5° 附近有最强的衍射峰,衍射峰对应石墨碳(002)晶面,表明 2 种催化剂的石墨化程度较高^[29-30]。催化剂在 44.5° 和 77.2° 附近出现峰强较弱的衍射峰,分别对应石墨碳的(101)晶面和(110)晶面。值得注意的是,在 51.9° 附近出现的衍射峰为 Fe-Ni 合金在(200)晶面的特征峰^[31]。分析结果表明, N 掺杂改性后的样品 NCNO 依然保留了完整的石墨碳和铁镍晶体结构。同时可知,改性过的纳米洋葱的衍射峰强度比未改性的纳米洋葱低,原因可能是 N 的掺杂降低了原来结构的结晶度,但未改变其结构^[32]。

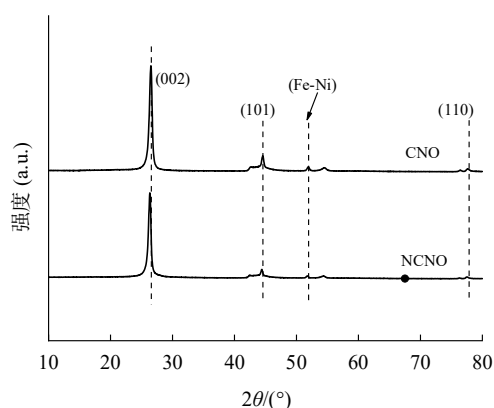


图1 CNO 和 NCNO 催化剂的 XRD 图谱

为进一步分析 NCNO 样品的表面形貌结构,采用 TEM 和高角环形暗场图像(HAADF-STEM)

EDS 扫描分析, 获取样品的相关成分信息如图 2 所示. 从图 2 可见, 改性后的纳米碳球结构均一, 呈现规则的类型球体结构, 直径约 150 nm, 球体外壳为约 40 nm 的石墨碳层, 石墨碳层包裹内部为约 100 nm 的金属性内核. EDS 成分分析结果表明, 碳球内核中的金属磁性氧化物的主要元素为 Ni, 改性后掺杂的 N 均匀分布在碳球结构中. 碳球中的金属内核和表面碳结构为 PMS 氧化中的电子传输提供了良好的传输界面, 显著提高了电子迁移率. 同时, 表面 N 掺杂位也可以作为表面络合物介导的电子转移活性位^[33], 有利于 PMS 氧化降解反应的发生. 改性后催化剂表面的碳层结构完整, 有助于吸附污染物和 PMS, 从而增加了 NCNO/PMS 体系去除污染物的效果.

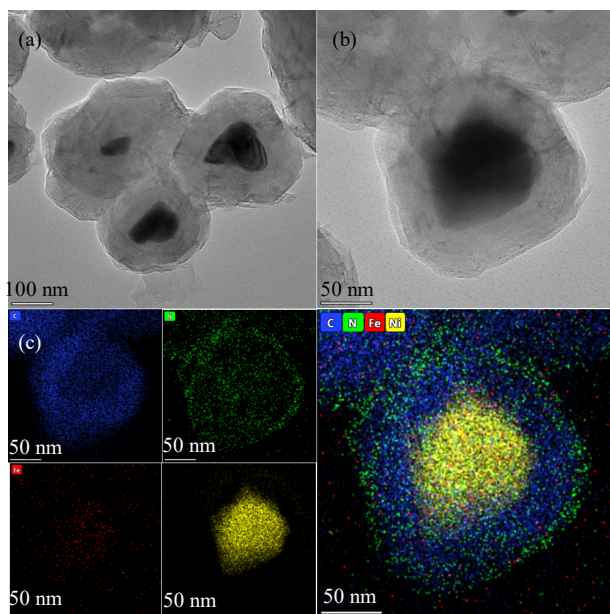


图 2 NCNO 样品的相关成分信息
(a) 为 NCNO 催化剂的 TEM 图; (b) 为 NCNO 碳球的 HRTEM 形貌; (c) 为 NCNO 颗粒的 EDS 能谱图.

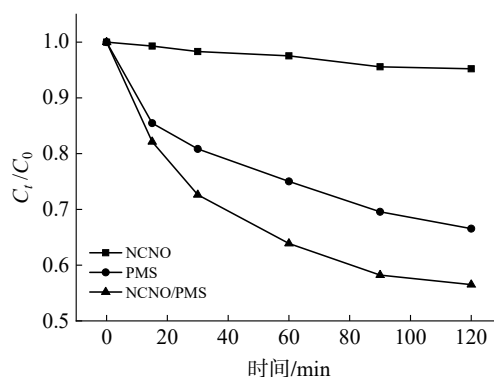
图 2 NCNO 样品的相关成分信息

2.2 改性纳米洋葱碳/PMS 体系对于水中抗生素与抗生素抗性菌的去除效率

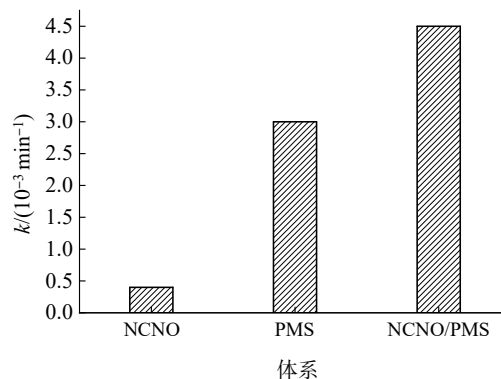
2.2.1 NCNO/PMS 体系对目标溶液复合污染物中 SMX 的降解

图 3 为 NCNO、PMS 和 NCNO/PMS 体系对目标溶液中 SMX 的降解作用. 在单独 NCNO 条件下, SMX 的去除率为 4.8%, 因此单独 NCNO 催化剂对抗生素存在一定的吸附功能. PMS、NCNO/PMS 体系对 SMX 的去除率分别为 33.5% 和 43.5%.

从不同体系(NCNO、PMS、NCNO/PMS)的一级反应动力学常数可知, NCNO/PMS 体系的一级反应动力学常数最高, 为 4.5×10^{-3} , 分别是 NCNO 和 PMS 体系的 11.25 倍和 1.50 倍. 表明 PMS 本身具有氧化性, 可以降解 SMX, 有一定的去除污染物能力, 而利用 NCNO 和 PMS 的耦合体系(NCNO/PMS), 去除效果更加明显. 原因可能是 N 掺杂改性后的 NCNO 可作为表面络合物, 介导电子转移, 因此有利于 PMS 氧化降解反应的发生.



(a) 不同体系溶液 SMX 随时间变化曲线



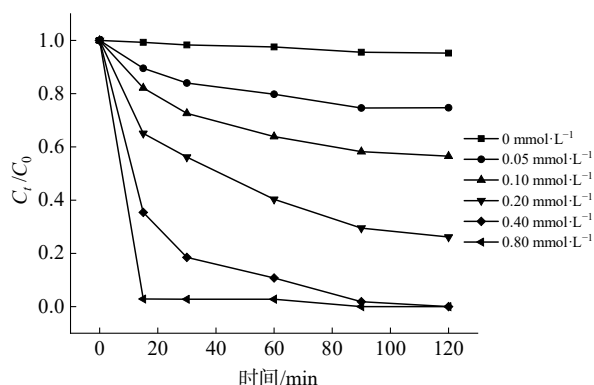
(b) 不同体系 SMX 降解的一级反应动力学常数

图 3 不同体系对溶液中 SMX 的降解

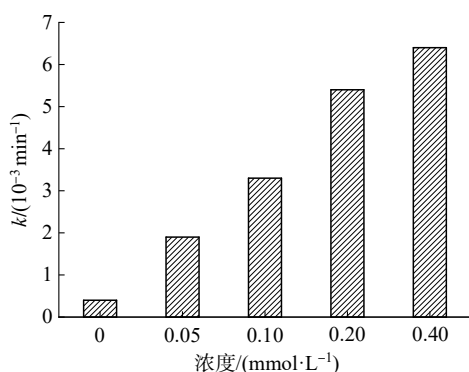
图 4 为 NCNO/PMS 体系中 PMS 浓度变化对降解 SMX 的影响. 从图 4 可见, 随着 NCNO/PMS 体系中 PMS 的增加($0 \sim 0.80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 目标溶液中 SMX 的去除率也随之增加, 在 120 min 反应时间内 SMX 的去除率从 4.8% 增加到 100%. 投加不同浓度的 PMS($0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 相应的一级反应动力学常数分别为 0.4×10^{-3} 、 1.9×10^{-3} 、 3.3×10^{-3} 、 5.4×10^{-3} 、 6.4×10^{-3} .

考虑实际水环境中 PMS 应用的潜在生物安全性, 使用浓度较低的 PMS 对 SMX 和 ARB 进行去

除实验, 发现在较低浓度下其对 SMX 降解(图 4)和 ARB 灭活(图 5)有效. 因此, 本研究选用低浓度($0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)PMS 进行实验研究.



(a) PMS 浓度对 SMX 降解的影响



(b) SMX 降解的一级反应动力学常数

图 4 NCNO/PMS 体系中 PMS 浓度对 SMX 降解的影响

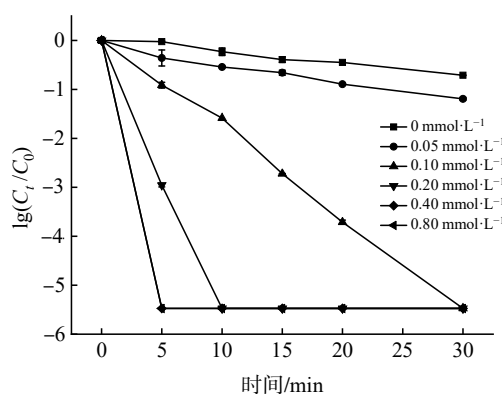


图 5 NCNO/PMS 体系中 PMS 浓度对 ARB 灭活的影响

2.2.2 NCNO/PMS 体系对复合污染物中 ARB 的灭活

本研究使用携带磺胺类抗性基因的大肠杆菌 ARB, 用以探讨 NCNO/PMS 体系的灭活性能. NCNO、PMS 和 NCNO/PMS 体系对 ARB 的灭活效果如图 6 所示. 从图 6 可知, 单独使用 NCNO, 目标溶液中 ARB 下降轻微, 说明在单独催化剂

NCNO 条件下, 其对目标溶液中 ARB 几乎无灭活作用. 在 PMS、NCNO/PMS 体系下反应 30 min, ARB 的灭活率达到 100%, 说明对 ARB 灭活主要是由 PMS 对细胞的氧化作用引起.

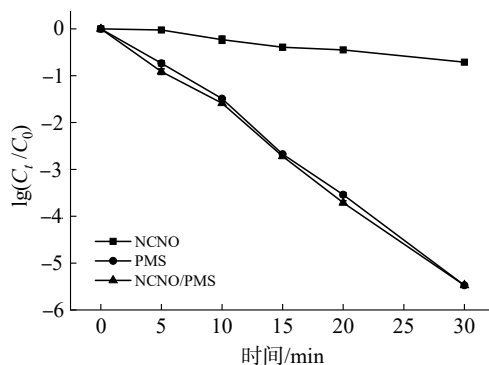


图 6 不同催化体系对目标溶液中 ARB 灭活的影响

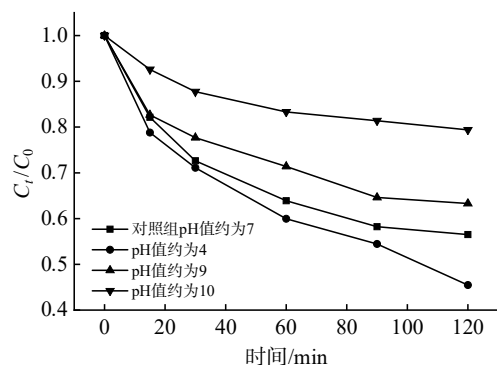
为考察不同 PMS 投加量在 NCNO/PMS 体系对 ARB 灭活的影响, 在 PMS 浓度为 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min, 目标溶液中 ARB 即可实现高效全部灭活, 灭活率达到 5.5 个数量级. 随着 PMS 浓度增加, 其灭活效率增大. 当 PMS 浓度为 $0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 5 min 内目标溶液中 ARB 全部灭活. 这进一步证明, NCNO/PMS 体系中 PMS 的氧化具有显著作用.

2.2.3 不同环境条件下 NCNO/PMS 体系对复合污染物的去除

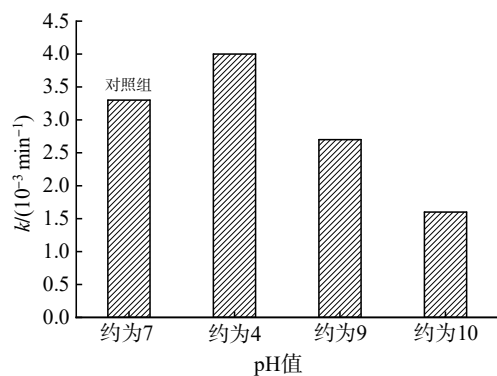
溶液 pH 值被认为是水环境中污染物降解去除的重要影响因素之一. 图 7 和图 8 为 NCNO/PMS 体系在不同 pH 值条件下对目标溶液中 SMX 降解和 ARB 灭活的影响. 从图 7 可见, 酸性条件(pH 值约为 4)对 SMX 降解更有利, 碱性条件(pH 值约为 10)则会在一定程度上抑制降解反应的发生. 同时可见, 在 pH 值约为 4 时, 一级反应动力学常数为 5.9×10^{-3} , 随着 pH 值升高一级反应动力学常数逐渐下降, 当 pH 值约为 10 时, 其一级反应动力学常数为 1.8×10^{-3} , 与对照组(pH 值约为 7)相比, 下降 50% 左右. 实验结果表明, 在 pH 值为 4~10 时, NCNO/PMS 体系催化降解 SMX 的反应效率为: 酸性条件>中性条件>碱性条件.

从图 8 可见, 酸性和碱性条件比较适合 ARB 灭活. 当 pH 值约为 4 时, 反应 10 min 内灭活率达 100%, 原因可能是 pH 值越小, 越能促进 PMS 分解产生活性物质, 同时催化剂表面带有正电荷与带

有负电荷的大肠杆菌有静电吸引作用, 促进 ARB 灭活. 当 pH 值约为 9 时, 反应 15 min 内灭活效率达 100%. 当 pH 值约为 10 时, 反应 5 min 内灭活率达 100%, 表明在非中性缓冲体系中, 更易导致细胞表面完整结构的破坏, 使得 NCNO/PMS 体系的催化氧化作用增强, 最终导致菌细胞表面结构迅速破坏, 胞内物质的流失使得目标溶液中菌细胞快速死亡.



(a) pH 值对 NCNO/PMS 体系降解 SMX 的影响



(b) NCNO/PMS 体系下 SMX 降解一级反应动力学常数

图 7 不同 pH 值对 NCNO/PMS 体系 SMX 降解的影响

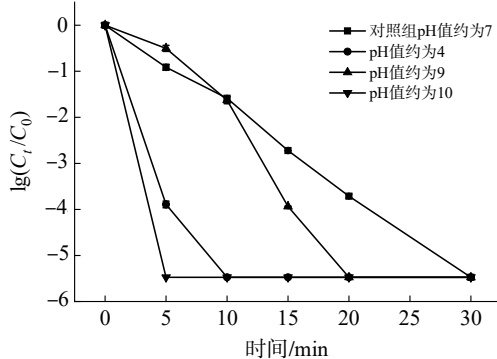
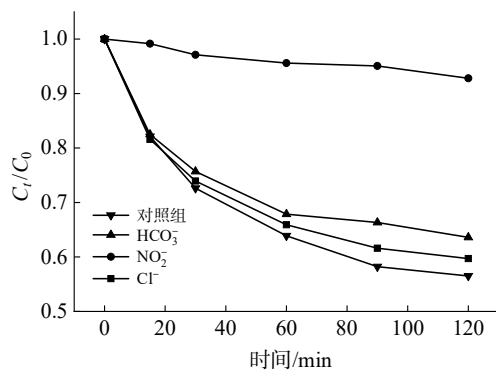


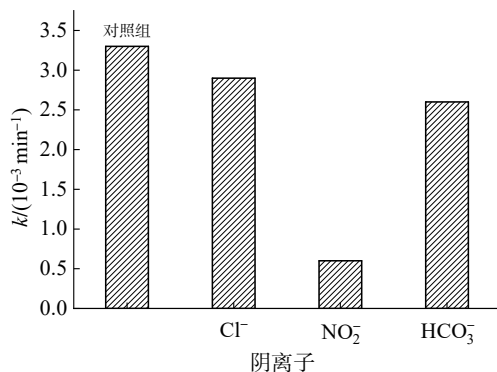
图 8 不同 pH 值对 NCNO/PMS 体系 ARB 灭活的影响

实际水体环境中存在各种共存离子的影响, 因此考察 3 种共存阴离子(HCO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^-)对

NCNO/PMS 体系目标溶液中 SMX 降解和 ARB 灭活的影响, 其中 HCO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 离子浓度均为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验结果如图 9 和图 10 所示.



(a) 不同阴离子对 NCNO/PMS 体系 SMX 降解的影响



(b) NCNO/PMS 体系下 SMX 降解一级反应动力学常数

图 9 不同阴离子对 NCNO/PMS 体系 SMX 降解的影响

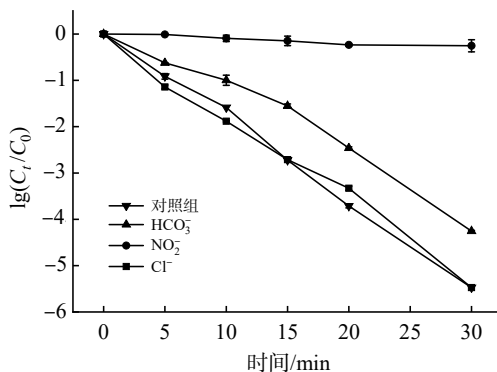
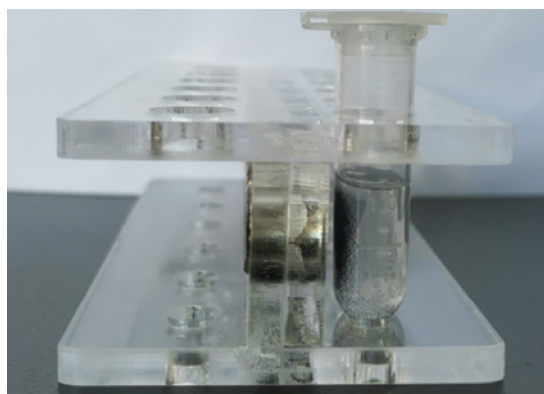


图 10 不同阴离子对 NCNO/PMS 体系 ARB 灭活的影响

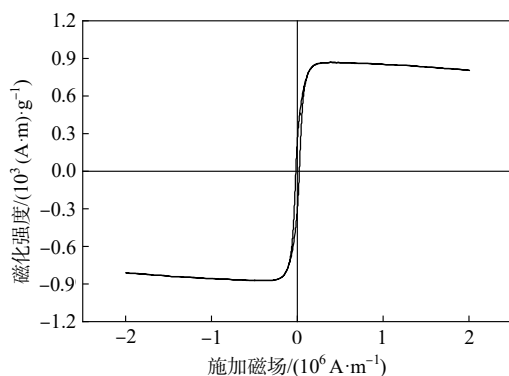
从图 9 和图 10 可见, 溶液中共存阴离子 HCO_3^- 对该体系 SMX 降解和 ARB 灭活的影响较小, Cl^- 次之, NO_2^- 有显著影响. 有研究表明^[34], NO_2^- 会降低 PMS 对水中目标污染物的降解效率, 原因主要是溶液中 NO_2^- 易与 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 反应, 生成氧化效率较低的 $\text{NO}_2 \cdot$, 使得活性自由基减少, 从而导致污染物的去除率降低. 本研究出现类似现象, 可能是由

于 NO_2^- 阻断了该体系中电子传输和活性氧的进一步生成。

反应体系中催化剂的回收利用一直是困扰其应用的主要因素之一, 因而本研究采用具有内部磁芯的 NCNO 为催化剂(图 11(a)), 在外磁场作用下, 催化反应结束后 NCNO 催化剂和反应溶液能够快速分离, 便于催化剂重复利用。NCNO 磁滞回线分析结果如图 11(b)所示。从图 11(b)可见, NCNO 催化剂的磁滞回线呈现“S”型曲线, 表明 NCNO 具有很好的超顺磁性, 并随着外加磁场强度的增加而变大。



(a) 目标溶液催化处理后 NCNO 分离回收



(b) NCNO 样品的磁滞回线

图 11 NCNO 的分离回收及其磁滞回线

3 结论

利用氮掺杂改性纳米洋葱碳为催化剂, 研究了 NCNO/PMS 体系对水中磺胺类抗生素和抗性菌复合型污染物的去除效果及影响因素, 得到以下主要结论:

(1)氮掺杂改性后的复合催化剂 NCNO 保留了完整的石墨烯和铁镍晶体结构, 纳米碳球外壳为

约 40 nm 的石墨烯层, 包裹内部为约 100 nm 的磁性金属内核, 且掺杂 N 均匀分布在碳球结构中。

(2)NCNO/PMS 体系对水中磺胺类抗生素和抗性菌复合型污染物均具有良好的去除效果, NCNO 可以有效提升 PMS 体系对水中 SMX 的降解效率, 而对复合污染物中 ARB 的灭活则主要依赖 PMS 的氧化作用。

(3)通过不同环境下 NCNO/PMS 体系对目标溶液的降解分析可知, 酸性条件更有利于对复合污染物溶液中 SMX 降解, 非中性体系更易对 ARB 灭活, 水体中 NO_2^- 的存在会对 CNO/PMS 体系的催化氧化效能产生较大的抑制作用。

本研究 NCNO/PMS 体系中 PMS 浓度均控制在较低水平, 后续可以针对不同实际场景进行 PMS 浓度调控分析。同时, 由于实际水体中的共存离子环境条件更为复杂, 因此需要针对实际场景进行深入分析。

参考文献:

- [1] CHEN Z M, XIAO X, XING B S, et al. pH-dependent sorption of sulfonamide antibiotics onto biochars: sorption mechanisms and modeling[J]. Environmental Pollution, 2019, 248:48-56.
- [2] PENG J, WU E H, WANG N N, et al. Removal of sulfonamide antibiotics from water by adsorption and persulfate oxidation process[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 274:632-638.
- [3] CLARA M, STRENN B, KREUZINGER N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration[J]. Water Research, 2004, 38(4): 947-954.
- [4] PALLARES-VEGA R, BLAAK H, VAN DER PLAATS R, et al. Determinants of presence and removal of antibiotic resistance genes during WWTP treatment: a cross-sectional study[J]. Water Research, 2019, 161:319-328.
- [5] MOMPELAT S, LE BOT B, THOMAS O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water[J]. Environment International, 2009, 35(5):803-814.
- [6] PETROVIC M. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water[J]. TrAC

- Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(10):685-696.
- [7] YANG Y, OK Y S, KIM K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review[J]. The Science of the Total Environment, 2017, 596/597:303-320.
- [8] STACKELBERG P E, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant[J]. The Science of the Total Environment, 2004, 329(1/2/3):99-113.
- [9] KUMAR M, RAM B, SEWWANDI H, et al. Treatment enhances the prevalence of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic resistance genes in the wastewater of Sri Lanka, and India[J]. Environmental Research, 2020, 183:109179.
- [10] HAN X, ZHOU C L, CHEN Y J, et al. Preparation of Yb-Sb co-doped Ti/SnO₂ electrode for electrocatalytic degradation of sulfamethoxazole (SMX)[J]. Chemosphere, 2023, 339:139633.
- [11] SONG Y L, LI Z Y, LI S B, et al. Enhancing the photocatalytic efficiency of sulfamethoxazole by regulating the band gap structure of g-C₃N₄ through phosphorus element doping[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 58:104936.
- [12] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(7):1075-1083.
- [13] ZHANG Z Y, ZHANG Q, WANG T Z, et al. Assessment of global health risk of antibiotic resistance genes[J]. Nature Communications, 2022, 13(1):1553.
- [14] AL-JASSIM N, ANSARI M I, HARB M, et al. Removal of bacterial contaminants and antibiotic resistance genes by conventional wastewater treatment processes in Saudi Arabia: is the treated wastewater safe to reuse for agricultural irrigation?[J]. Water Research, 2015, 73:277-290.
- [15] ZHUANG Y, REN H Q, GENG J J, et al. Inactivation of antibiotic resistance genes in municipal wastewater by chlorination, ultraviolet, and ozonation disinfection[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(9):7037-7044.
- [16] CHENG C F, LIN H H H, TUNG H H, et al. Enhanced solar photodegradation of a plasmid-encoded extracellular antibiotic resistance gene in the presence of free chlorine [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1):106984.
- [17] ZHAO M J, ZHOU X Q, LI Z F, et al. The dynamics and removal efficiency of antibiotic resistance genes by UV-LED treatment: an integrated research on single- or dual-wavelength irradiation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 263:115212.
- [18] YAO S J, HU Y R, YE J F, et al. Disinfection and mechanism of super-resistant *Acinetobacter* sp. and the plasmid-encoded antibiotic resistance gene bla_{NDM-1} by UV/peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433:133565.
- [19] HU Y R, ZHANG T Y, JIANG L, et al. Removal of sulfonamide antibiotic resistant bacterial and intracellular antibiotic resistance genes by UVC-activated peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368:888-895.
- [20] CHU L B, CHEN D, WANG J L, et al. Degradation of antibiotics and inactivation of antibiotic resistance genes (ARGs) in cephalosporin C fermentation residues using ionizing radiation, ozonation and thermal treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382:121058.
- [21] ÖSTMAN M, BJÖRLENIUS B, FICK J, et al. Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in a sewage treatment plant[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 649:1117-1123.
- [22] DING D H, YANG S J, CHEN L W, et al. Degradation of norfloxacin by CoFe alloy nanoparticles encapsulated in nitrogen doped graphitic carbon (CoFe@N-GC) activated peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392:123725.
- [23] CHEN F, HUANG G X, YAO F B, et al. Catalytic degradation of ciprofloxacin by a visible-light-assisted peroxymonosulfate activation system: performance and mechanism[J]. Water Research, 2020, 173:115559.
- [24] JIN C Y, WANG M, LI Z L, et al. Two dimensional Co₃O₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction: mechanism insight into enhanced peroxymonosulfate-mediated visible light photocatalytic performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398:125569.
- [25] JIANG Q J, GAN H H, HUANG Y, et al. Peroxymonosulfate activation on carbon nano-onions modified graphitic carbon nitride via light-tuning radical and nonradical pathways[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):106592.
- [26] MYKHAILIV O, ZUBYK H, PLONSKA-BRZEZINSKA M E. Carbon nano-onions: unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications

- [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 468:49-66.
- [27] YUN E T, PARK S W, SHIN H J, et al. Peroxymonosulfate activation by carbon-encapsulated metal nanoparticles: switching the primary reaction route and increasing chemical stability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279:119360.
- [28] HAN L J, ZHANG P, LI L, et al. Nitrogen-containing carbon nano-onions-like and graphene-like materials derived from biomass and the adsorption and visible photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543:148752.
- [29] ZHANG H, JIA L H, WU P, et al. Improved H_2O_2 photogeneration by KOH-doped $g-C_3N_4$ under visible light irradiation due to synergistic effect of N defects and K modification[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146584.
- [30] CAO S H, FAN B, FENG Y C, et al. Sulfur-doped $g-C_3N_4$ nanosheets with carbon vacancies: general synthesis and improved activity for simulated solar-light photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353:147-156.
- [31] BOUHOUCHE L, FADEL M, HILALI E. Magnetic properties of the electrolytic super alloys Ni-Fe[J]. *Physica Status Solidi C*, 2006, 3(9):3253-3256.
- [32] 邓钊, 张卫珂, 杨艳青, 等. 磁性纳米洋葱碳基复合材料的制备及其吸波性能[J]. *新型炭材料*, 2019, 34(2): 170-180.
- [33] GOCLON J, BANKIEWICZ B, KOLEK P, et al. Role of nitrogen doping in stoichiometric and defective carbon nano-onions: structural diversity from DFT calculations [J]. *Carbon*, 2021, 176:198-208.
- [34] YANG P Z, JI Y F, LU J H, et al. Formation of nitrophenolic byproducts during heat-activated peroxydisulfate oxidation in the presence of natural organic matter and nitrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8):4255-4264.

Elimination of complex pollutants of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria in water using magnetic nano onion carbon/PMS systems

HU Ying¹, JIANG Xiaomeng², GAO Doudou², YU Mengfei¹, SHEN Kemiao¹, GAN Huihui¹

(1.School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Municipal Engineering Construction Group Co., Ltd., Ningbo 315012, China)

Abstract: The continuous and long-term residues of antibiotics in the aquatic environment are suggested to exert selective pressure on bacteria, induce the generation of resistant bacteria and antibiotic resistance genes, and bring threats to aquatic ecosystems and human health. In the present study, a magnetic nitrogen-doped nano-onion carbon coupled PMS oxidation system (NCNO/PMS) was used to treat the antibiotic sulfamethoxazole (SMX) and pathogens with sulfonamides resistance genes (ARB) in water at the same time. The surface structure and function of NCNO were analyzed by XRD, TEM and hysteresis loop characterization. The degradation efficiency of SMX in water and the inactivation efficiency of ARG by NCNO/PMS were investigated under different environmental conditions. The experimental results showed that NCNO could effectively improve the degradation efficiency of SMX in water by PMS. In addition, NCNO/PMS had excellent inactivation ability to pathogenic bacteria. This study provides a new idea and theoretical reference for the application and development of peroxymonosulfate oxidation technology for the removal of new biological risk pollutants.

Key words: magnetic carbon structure; antibiotics; resistant bacteria; peroxymonosulfate

(责任编辑 史小丽)