



Research Progress on Degradation of PPCPs by Micro-Algae

Peng Xie¹, Chuan Chen¹, Shih-Hsin Ho¹, Jing Peng^{1,2}, Nanqi Ren^{1,*}

¹School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

²The Architectural Design and Research Institute of HIT, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

Email address:

Sasori_XP@163.com (Peng Xie), echo110244@126.com (Chuan Chen), stephen6949@msn.com (Shih-Hsin Ho), bepa2000@163.com (Jing Peng), rnq@hit.edu.cn (Nanqi Ren)

*Corresponding author

To cite this article:

Peng Xie, Chuan Chen, Shih-Hsin Ho, Jing Peng, Nanqi Ren. Research Progress on Degradation of PPCPs by Micro-Algae. *Science Discovery*. Vol. 5, No. 3, 2017, pp. 192-198. doi: 10.11648/j.sd.20170503.16

Received: April 3, 2017; Accepted: May 4, 2017; Published: May 11, 2017

Abstract: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) is currently one of the most concerned new pollutions. PPCPs is a very large system, including antibiotics, anti-inflammatory drugs, lipid lowering drugs, musk and hormones, etc. Up to now, more than 3000 kinds of drugs have been developed, and the annual output of raw materials reaches 2×10^6 tons; similarly, known PPCPs also reached thousands of species, and raw materials annual output reaches 1×10^6 tons annually. In this paper the source and emission of PPCPs in municipal wastewater are summarized as well as an overview of traditional reduction theory, technology and advanced treatment process of PPCPs, Furthermore, the paper highlights the research results and progress of new technology for PPCPs removal by algae and aquatic algae, which provides a new idea for the removal of PPCPs. Finally, the paper proposes an ongoing research of algae-based PPCPs removal process in the future.

Keywords: Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), Biodegradation, Microalgae

利用微藻降解PPCPs的研究进展

谢鹏¹, 陈川¹, 贺诗欣¹, 彭晶^{1, 2}, 任南琪^{1*}

¹市政环境工程学院, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨市, 中国

²建筑设计研究院, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨市, 中国

邮箱

Sasori_XP@163.com (谢鹏), echo110244@126.com (陈川), stephen6949@msn.com (贺诗欣), bepa2000@163.com (彭晶), rnq@hit.edu.cn (任南琪)

摘要: 药品和个人护理品 (PPCPs种类繁多, 包括抗生素、消炎药、降脂药、麝香和激素等。药品已知化合物种类超过3000多种, 原料年产量达 2×10^6 吨; 个人护理品已知化合物种类也达到上千种, 原料年产量达 1×10^6 吨。本文归纳了城市污水中PPCPs的来源及排放情况。在概述PPCPs的传统减量化技术理论和深度处理工艺的基础上, 重点介绍了利用微藻和水生藻类植物去除PPCPs的新型技术的成果和研究进展, 为去除PPCPs提供了一种新的思路。提出未来从藻类新技术降解机理及PPCPs的转化规律的角度进一步开展的研究趋势。

关键词: 药品和个人护理品, 生物降解, 微藻

1. 引言

近年来, 随着污水生物处理技术研究的进一步深入, 研究对象由原来的典型的污染物, 如含氮、硫化物, 多环芳烃类化合物、二噁英及农药逐渐过渡到“新兴污染物”上。所谓的“新兴污染物”一般指微污染物 (Micro contaminant), 其中包括药品与个人护理品、内分泌干扰物 (Endocrine disrupting compounds, EDC)、持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 和微塑料 (Micro-plastic) 等 [1-3]。其中 PPCPs 所含的化学物质种类最多, PPCPs 具有较强的生物活性、强极性、生物富集性和化学持久性, 基本是以痕量浓度存在于环境中。人类医药、化妆品、兽类医药以及农药的生产和使用是其在环境中产生的主要途径 [4]。

这些目标污染物进入到自然水体中开始逐级富集, 使原本微量的污染物浓度成倍提升, 导致自然水体中的微生物及动植物体内产生耐药性。部分 PPCPs 在自然界中很难降解, 已有报道称, PPCPs 最后会随着食物链进入到人体中, 增加人体致癌和致内分泌紊乱性的风险 [5]。随着新的药品逐渐被开发和人们的消费水平状况在日益提升, 经济越发达的城市所产出的 PPCPs 越多。关于如何去除 PPCPs 就成为了重点研究对象。PPCPs 的去除方式除了传统生物处理和深度处理, 最新研究表明可利用藻类去除 PPCPs [6]。

2. PPCPs 的排放及分布情况

第一例关于 PPCPs 的法规条例源于上个世纪 70 年代, 是由美国药品与食品管理局推行颁布的人与兽药新药品授权相关的环境风险评价制度。随后欧盟、澳大利亚、加拿大及日本的相关管理机构先后推出关于涉及环境微污染物药品的使用及处理的相关制度, 较著名的有欧盟“海神计划”和美国食品和药物管理局颁布的“联合国食品、药品和化妆品法”。在亚洲, 日本已经参与 VICH 的文件编写并且已经完成了 I 和 II 阶段的计划实施 [7]。目前, 中国还没有相关的法律法规的制定, 对于各类的微污染物的排放也没有明确的标准。

通常在城市, 家庭、医院、工业产生的 PPCPs 主要通过城市污水进行排放, PPCPs 在污水处理厂出水中的浓度在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级之间。在农村, PPCPs 主要通过径流与地下渗流的形式流入至环境中。PPCPs 在地表水中浓度范围一般在 10 到 1000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 在地下水中浓度一般在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平左右 [8]。目前, 在城市污水厂出水检测中仍存在大量的药品和个人护理品 [3]。相对环境中的微污染物的来源, 城市污水排放是 PPCPs 进入到环境中的主要途径。

在集中式污水处理厂初始设计中, 其目标在于进一步除氨和脱氮除磷, 没有用来处理 PPCPs 此类污染物。因此对于微污染物中大多数极性和持久性化合物只能被小部分去除, 在某些情况下对于部分 PPCPs 去除没有任何效果。多种不同浓度的 PPCPs 在自然水体中富集后, 在相对较低的浓度也可以发挥毒理效应。为此, 去除 PPCPs 方法开始被研究。由于 PPCPs 的种类繁多, 本文总结了目前环境中几类常见的 PPCPs (见表 1)。

抗生素 (包括人类药品和兽药) 是 PPCPs 中含量和种类最多, 应用最广泛的一类重要目标污染物, 可以使人体产生抗药性, 在饮用水和污水处理厂排水中被列为检测项目。抗生素随着生活污水和工业废水的排放, 源源不断地输入到生态系统中, 其在自然水体中的传播和保持细菌病原抗体性方面存在潜在效应。此外, 污水中的抗生素浓度随季节的变化也有所不同。对污水处理厂出水以及环境地表水中的抗生素进行了调查, 发现了磺胺类药物、大环内酯物、青霉素和四环素类等抗生素类物质, 它们的浓度在废水和自然水体中基本在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围 [9-12]。随后, 在欧美和北美等地区有关于污水处理厂、地表水及地下水中的抗生素的存在浓度和降解途径开始进行了研究。Sacher 等 [13] 检测德国 Baden-Württemberg 地下水井的抗生素时, 发现至少存在 3 处地下水含有红霉素和磺胺甲恶唑 (由八种化合物所组成的抗生素)。通常通过一个河流域中抗生素浓度可以判断出该地区的抗生素消费状况。2002 年, Golet 等 [14] 在瑞士的 Glatt 河流调查发现当地主要使用的抗生素有氟喹诺酮类、环丙沙星和氟哌酸, 并测得出水的质量浓度为 36~106 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 1 环境和实验研究中一些典型的 PPCPs。

Table 1. Some typical PPCPs in environmental and experiment.

种类	名称
消炎药	阿司匹林、扑热息痛、萘普酮、奥沙普秦、异丙阿托品、曲马朵、丙氧芬、萘普生、布洛芬、水杨酸、醋氨酚、双氯芬酸、吲哚美辛、萘甲新甲氧萘丙酸 (EU)、异丙安替比林
抗生素	灭滴灵、羟氨苄青霉素、头孢氨苄、青霉素、氯霉素、环丙沙星、诺氟沙星、莫匹罗星、克拉霉素、三甲氧苄二胺噻啉、克拉维酸、头孢罗奇、红霉素、四环素、阿莫西林、安比西林、氯林可霉素、甲硝哒唑、己酮可可碱、磺胺噻啉、磺胺甲恶唑、磺胺甲氧嘧啶、磺胺甲噻啉、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、万古霉素、安比西林、甲氧苄氨嘧啶、土霉素、罗红霉素
血脂调节药	阿托伐他汀、辛伐他汀、苯扎贝特、冠心平, 吉非罗平、吉非贝齐 (诺衡)、氯贝酸、苯氧戊酸、必降脂
抗糖尿病药物	甲氟明二甲双胍、曲格列酮
抗癫痫药物	卡马西平、2-丙基戊酸钠、加巴喷丁、苯妥英
β -阻剂	美托洛尔、阿替洛尔、心安得
抗阻胺剂	雷尼替丁、贾氟咪胍
阻钙剂	戊脉安、地尔硫卓
精神调理药物	威博丁、舍曲林、奈法唑酮、安定、氟西汀
肌肉弛缓药	肌安宁
利尿药	速尿灵、双氢克尿塞

种类	名称
拟交感（神经）	舒喘宁
解充血药	伪麻黄碱
抗痛风剂	别嘌醇
造影剂	碘帕醇、碘普罗胺、泛影酸钠、碘美普尔、复方泛影葡胺、碘海醇
抑制细胞药物	安道生、异磷酰胺
杀菌消毒剂	三氯生、联磺甲氧苄啶、联二苯、氟甲唑
激素类	17 α -乙炔雌二醇、睾丸激素、己炔雌酚、17 β -雌二醇、双酚A
降血压药	美多心安
麝香	吐纳麝香（AHIN）、佳乐麝香（HHCb）、麝香酮、二甲苯麝香
其他	咖啡因、异环磷酸钠、萘心安、辛基苯酚

3. 传统去除PPCPs的研究

3.1. 传统污水处理工艺去除PPCPs

基于传统生物污水处理技术建立活性污泥法去除PPCPs的基础理论，其主要过程分三个部分：污泥吸附、空气吹脱和生物转化。其中污泥吸附是主要去除途径，污泥吸附一般发生在初沉池和二沉池内，基于微污染物与污泥分离的机理可以分为两种主要的机理：吸收和吸附。吸收一般指活性污泥具有亲脂性的细胞膜与污染物中部分脂肪族或芳香族发生了疏水作用；而吸附是指污染物的带正电荷的基团与微生物带负电荷的基团产生了表面静电作用。如Ternes等[15]发现卡马西平、氯贝酸、安定和双氯芬酸等药品在初沉池和二沉池内的污泥吸附平衡常数不同，某些PPCPs在二沉池的吸附常数要比初沉池的大10倍甚至10倍以上。在一级处理系统中添加混凝剂，可以达到较高的去除效果，Carballa等[16]指出物化处理对于亲脂性、中性和偏酸条件下的水体中PPCPs去除效率可达20%~70%左右。因此，一级处理工艺若采用混凝-絮凝的工艺，二级处理将无需深度处理便可以达到很好的去除PPCPs效果[17]。在实际中，污泥吸附去除效果较好，但不能从污泥中彻底降解这些目标污染物，PPCPs会随着时间在污泥中进行富集。一旦达到饱和吸附浓度，就会随出水进入环境，没有在真正意义上将PPCPs从环境中去除。

气提法是利用水蒸气作为载气，通过污水与水蒸气的接触，将一些有挥发性微污染物按一定比例扩散到气相中，此法可以用于去除一些易挥发或水溶性较差的物质，如个人护理品中的硅氧烷具有高挥发性，近90%的环状挥发性甲基硅氧烷（cVMS）会挥发到大气中，从而在污水中得到去除[18]。同样通过汽提法可去除的微污染物还包括壬基酚、二噁英和包含麝香类的个人护理品等。汽提法并没有真正意义上的降解微污染物，而是将微污染物以一种方式从水相向气相中进行转移，而往往大部分挥发性的PPCPs对人体有毒。因此，在实际工程中需要安装气体回收装置，以减轻PPCPs对环境的危害作用。

生物转化被认为是降解PPCPs的重要途径之一，Schwarzenbach等[19]建议采用活性污泥生物转化工艺去除PPCPs，研究表明污泥龄和厌氧条件是决定PPCPs去除效果的关键因素。Clara等[20]发现在污水处理厂中，当污泥龄小于等于4天时，没有发现PPCPs被生物降解的痕迹；Göbel等[21]发现当污泥龄大于15天时，可以观察到部分PPCPs（如壬基酚、红霉素、克拉霉素等）去除效果明显；

在厌氧条件下，许多的PPCPs去除效果更好，其中抗生素的去除率最高，可达到80%以上；萘普生的在厌氧中温的条件下去除率在85%左右，若在高温条件下可达到90%左右。此外，通过污泥厌氧消化反应，磺胺类抗生素和罗红霉素的去除率高于80%，激素类药物如17 β -雌二醇的去除率为60%~80%[22]。传统生物处理技术对PPCPs减量化起到了一定的效果，但传统生物处理技术并不是对所有PPCPs降解都有效。有些PPCPs在厌氧污泥降解过程中起到促进作用[23, 24]，但部分PPCPs如卡马西平也会起到抑制作用[25-27]，具体降解机理还需深入研究探讨。目前关于PPCPs的生物降解途径和降解产物的研究较少。对生物降解PPCPs产生的副产物毒理学研究还有待继续深入。

3.2. 高级处理工艺

除上述传统的生物处理法外，还可以通过高级处理技术对PPCPs进行降解，通常高级处理技术包括臭氧处理、高级氧化处理（AOP）、膜过滤、活性炭吸附[28]。目前，在德国Baden-Württemberg在2020年底前将所有城市污水处理厂都建造并配置以臭氧氧化、高级氧化、膜、活性炭和生物降解为主的工艺作为四级处理装置。除此之外，瑞士筹划在2031年前将全国50%的厂都进行配置四级污水处理工艺的改造。设置四级处理工艺的主要目的是将经过生物处理和化学处理工艺还在废水中残留的微污染有机物质进行有效的去除。目前已有研究表明，引入四级深度处理工艺可以处理可降解药品、激素和农药，并且可以将污水中的微塑料物质分离去除[29]。

臭氧处理是将臭氧通过注射或者扩散输入的方式进入液相来去除目标污染物的高级工艺。臭氧与水发生反应生成羟基自由基，羟基自由基在水中是强氧化剂，会选择性的与活性芳香烃官能团、共轭双键和非质子化胺进行反应；在一般情况下，电子基团增强的臭氧氧化，而吸电子基团降低反应速率。Von Gunten等[30]发现双氯芬酸、17 α -乙炔雌二醇、罗红霉素和氨甲酰氮草可以与臭氧发生反应产生多种氧化物，从而得到降解；Huber等[31]利用臭氧去除河水中的苯扎贝特、卡马西平、地西洋、布洛芬和碘普罗胺等污染物时，发现除了苯扎贝特的去除率较低以外，其他目标污染物的去除率均在97%以上。目前，在经济合理的前提下，对二级处理工艺后加臭氧处理装置可减少环境水体对PPCPs的负荷。但有些臭氧氧化生成的氧化产物或副产物具有毒性，在采用臭氧氧化处理技术之前，需对反应机理及处理水质进行毒理学评估，以免对生态环境产生毒性危害[32]。

高级氧化处理工艺在处理过程中形成活性较高的羟基, 并与其他物质形成氧化产物从而去除目标污染物。常见的高级氧化处理方法有 O_3/H_2O_2 、 H_2O_2/UV 和Fenton法等。 O_3/H_2O_2 法是在臭氧氧化装置上进行改进而实现的。Ijeplaar等[33]在2000年最早发现可以通过 O_3/H_2O_2 法去除PPCPs, 农药类阿特拉津去除率可达99%, 苯脲类除草剂的去除率可达80%左右; Andreozzi[34, 35]通过 H_2O_2/UV 法去除扑热息痛和氯贝酸, 在17W低压紫外灯的照射下, 在投加5和20mmol·L⁻¹的 H_2O_2 条件下, 扑热息痛的去除率在21%~40%之间; 在投加1.0mol·L⁻¹的 H_2O_2 时, 氯贝酸被完全去除。Fenton法在中性pH条件下, 不易生成羟基, 所以对PPCPs的去除率较低[36]。总体看来高级氧化工艺处理效果好, 也较为经济。但是会对环境中释放多种氧化产物及副产物, 与臭氧氧化产物相比毒性更高, 所以高级氧化不宜投入到实际工程中使用。

此外降解PPCPs的深度处理方法还有膜过滤和活性炭吸附。膜过滤一般采用超滤法和反渗透法[37], 能将大部分PPCPs截流, 但水中或副产物中的二价离子容易在膜上形成沉淀, 影响过滤; 其工艺成本也非常昂贵, 不宜应用于实际污水处理中。活性炭吸附去除PPCPs效率高, 能在源头对污染物进行截流, 并有效地阻断降解副产物对环境的输出[38, 39]。但在处理成本上需要理论证据支持。

4. 基于藻类降解PPCPs的新技术研究

自上世纪50年代以来, 利用微藻污水处理系统去除营养物、重金属、细菌和蠕虫卵的研究已经进行开展, 研究表明藻类在处理普通生活污水时回收营养能力较高, 可以将生活污水中的氮和磷当做营养物质吸收到细胞中[40], 使污水中氮磷浓度变低, 同时通过这种异养的方式提高藻类产量。当水中存在氨和硝酸盐时, 大量繁殖的微藻也可以作为一种新型的生物能源和肥料生产源[41-44]。除了上述传统的PPCPs去除技术外, 为了寻找一种简便、经济、无害化的生物降解工艺用来去除PPCPs, 利用微藻处理PPCPs的理论被提出。但在当时没有关于利用微藻去除PPCPs的深入研究, 因此藻类在废水中PPCPs处理的应用非常有前景。

4.1. 微藻对于PPCPs去除的研究

利用藻类去除PPCPs的早期研究起源于上个世纪80年代。当时对地表水中的PPCPs种类进行调查, 在发现含有多种微量抗生素类、农药类等污染物后, 主要针对PPCPs对自然水体中的浮游生物、甲壳类动物(如虾类、蟹类)的毒性效应做了一定程度的研究, Harrass等[45]在1985年利用链霉素对小球藻、栅藻、丝藻和衣藻进行毒理学实验, 结果发现当链霉素浓度小于21mg·L⁻¹时, 小球藻、栅藻、丝藻生长比较旺盛, 但是衣藻在链霉素浓度为0.66mg·L⁻¹就已经被抑制生长了。所以微污染物浓度的差异对于不同种属的藻类生长影响是不同的, 有些微藻甚至可以利用目标污染物促进生长。

Brittan A. Wilson等[46]对堪萨斯州奥西拉污水处理厂进水与出水进行实时采样, 并研究了水中环丙沙星、三氯生和壬基酚聚氧乙烯醚三种PPCPs对藻类的生长速率

的影响。静态实验中, 三氯生, 环丙沙星和壬基酚聚氧乙烯醚投加量分别0.12 μg·L⁻¹、0.15 μg·L⁻¹、0.2 μg·L⁻¹。在测藻类生长曲线时, 先将混合液经过玻璃纤维过滤器, 然后将过滤后得到的藻类放在-20°C的环境里冷藏, 之后将90%的乙醇煮沸。在乙醇中提取叶绿素a的浓度, 最后用荧光光度计进行测量。结果表明, 三种药品对于指数生长期的藻类没有显著的影响, 但在最终的生物量产量中有明显的差异。其中, 壬基酚对藻类抑制生长影响最大。环丙沙星主要影响蓝藻和绿藻的生长, 三氯生主要影响衣藻和栅藻的生长。Brittan A. Wilson认为三种PPCPs可能对藻类的结构和群落功能存在着潜在的影响, 这种现象在自然环境中的持续存在可能导致水生生物营养处理能力和食物网结构发生变化。

PPCPs会随着地表水最终进入海洋, 对海洋生态环境产生威胁。随着研究的深入, 藻类的选取也从淡水藻延伸到海水藻。DeLorenzo等[47]分析了海水检测中常见的六种PPCPs辛伐他汀、氯贝酸、双氯芬酸、卡马西平、氟西汀和三氯生对杜氏盐藻的毒性效应。发现三氯生影响藻类养分循环和营养供应源效果比较明显, 从而使藻类种群大大减少。研究还表明, 如果多种PPCPs混合存在于水体中, 那么对藻类的毒性可能会低于单个药物对藻类的毒性水平。但这些混合PPCPs对水生生物的毒性影响是目前面临重要的环境问题。

近年来, 关于PPCPs对于环境中微藻的毒理学效应的研究渐转变为利用微藻降解PPCPs。Victor Matamoros等[48]利用不同水质、光辐射时间, 是否曝气等条件, 研究了小球藻和栅藻对咖啡因、布洛芬、佳乐麝香、磷酸三丁酯、4-辛基酚、丁氧基磷酸三乙酯和卡马西平的降解趋势。结果表明, 咖啡因与布洛芬的去除效果非常明显, 其中咖啡因的微藻去除率比活性污泥降解去除率提高40%。这两种污染物的去除途径主要是微藻降解而非被吸附。对于微藻去除丁氧基磷酸三乙酯和卡马西平的效果不好, 其降解的途径主要是微藻吸附。经过进一步的研究发现单细胞的微藻不吸收卡马西平。Kang Jian等[49]利用小球藻对人体尿液中双氯芬酸, 布洛芬, 对乙酰氨基酚、美托洛尔、卡马西平、甲氧苄氨嘧啶等六种PPCPs的降解进行研究, 发现通过小球藻吸附去除的PPCPs不到总去除率的20%。通过生物降解和光降解可以使60~100%的双氯芬酸, 布洛芬, 对乙酰氨基酚和美托洛尔被去除。其中卡马西平和甲氧苄氨嘧啶的去除率分别不超过30%和60%。目前环境中存在的这六种目标污染物浓度不会抑制小球藻的生长。此外, 藻类处理系统在去除污染物的同时还可从源废水中分离并回收营养物质供自身应用, 营养丰富的藻类可以收集并运用在农业上和工业上, 例如利用藻类作肥料, 富含蛋白质的饲料或生物燃料。

微藻类废水处理工艺如高效藻类塘(HRAPs)在世界上也越来越受到关注。高效藻类塘是由微藻与细菌共同组成的。在这样的藻菌共生系统中, 由异养菌降解产生有机质提供藻类生长, 微藻进行光合作用提供氧气供好氧菌存活; 目前, 传统活性污泥法去除PPCPs已被广泛研究, 但是利用HRAPs去除PPCPs的完整工艺技术尚未被开发出来。Ignacio de Godos等[50]确定在HRAPs合成废水处理中四

环素的去除机制,在HRAPs模拟反应器中先添加合成废水,46天之后,加入小球藻和 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四环素。到第62天,四环素去除率稳定在 $69\pm 1\%$,依据批量检测表明,四环素主要的去除途径是通过光降解和吸附。在实验期间藻类对化学需氧量(COD)去除没有明显的效果。Victor Matamoros等[51]设计了一个表面积为 1.5m^2 、体积为 0.5m^3 ,并配有搅拌桨轮的调节池来模拟高效藻类塘。调节池中投加混合藻类,通过设置水力停留时间(HRT)和温度,对生活污水中PPCPs的浓度进行实时监测。去除率如表2所示。

表2 高效藻类塘对生活污水中一些典型PPCPs的去除效果。

Table 2. Removal efficiency of some typical PPCPs from domestic sewage by HRAPs.

去除率	PPCPs种类
>90%	咖啡因, 对乙酰氨基酚, 布洛芬, 二氢茉莉酮酸甲酯、氯化肉桂酸
60%~90%	氧苯酮, 酮洛芬, 5-甲基-苯并三氮唑、萘普生、佳乐麝香, 三磷酸盐、三氯生, 双酚A、辛基酚
40%~60%	双氯芬酸钠、苯并三氮唑, 苯酯、开司米酮、二噻磷、苯并噻唑、2,4-D、阿特拉津
<40%	卡马西平、尼泊金甲酯、三(2-氯乙基)磷酸酯

由表2可见,微藻比传统活性工艺对部分PPCPs去除率高,例如布洛芬在微藻系统中去除率大于90%,而在厌氧消化中去除率为 $45\pm 15\%$ 。

4.2. 水生藻类植物对PPCPs去除的研究

除了微藻可以降解PPCPs,一些水生藻类植物也可以对PPCPs进行降解。Daughton等[52]发现PPCPs在进入环境中时导致水生植物与浮游生物的耐药性增强,并使微生物群落发生了变化。Victor Matamoros等[53]利用金鱼藻、伊乐藻和浮萍等水生植物对双氯芬酸、布洛芬、萘普生、三氯生、咖啡因、氯贝酸和2,4-D等七种目标污染物进行了降解。七种微污染物以 $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度投加到1000L的反应器中。结果表明,三氯生、双氯芬酸和萘普生主要通过光降解,去除率在99%以上。布洛芬和咖啡因被植物吸收,且去除率与水生藻类植物和细菌活性有关,其中浮萍和槐叶藻降解咖啡因效果最好,去除率大于99%;伊乐藻降解布洛芬效果最好,去除率在85%以上。氯贝酸与2,4-D在水中的阴离子与植物表面的阴离子产生了斥力,导致氯贝酸和2,4-D不能被降解。该实验为我们提供了一个利用水生植物去除PPCPs的新思路。

5. 存在问题及未来研究趋势

(1)到目前为止,对纯藻降解PPCPs相关研究甚少,实验一般采用开放式反应器,实验中大多是藻菌共生体系,没有利用纯藻进行实验。在降解过程中菌体的具体工作原理及纯藻对PPCPs降解率尚不清楚,这一问题目前正在研究当中。

(2)当前采用的微藻和水生藻类植物在降解PPCPs过程中是否产生变异未可知,应对处理PPCPs的藻类做生

态毒理学效应分析,并设计藻类回收处理系统和相应的环境影响评价体系,以保证不会对环境生态产生污染。

(3)可根据藻类处理技术建立实际的污水处理工艺,例如高效藻类塘。需要构建反应动力学模型用于模拟实际PPCPs的降解过程,除了降解PPCPs之外,藻类对氮磷的吸收研究可同时开展,使高效藻类塘既可以去除水中的PPCPs又可以进一步降解二级处理工艺出水中剩余的氮和磷。

6. 结论

根据文献研究表明,藻类降解PPCPs一般有光降解和生物降解两种途径。利用藻类降解PPCPs的研究刚刚开始起步,对于大多数PPCPs的降解产物还处于未知状态,没有进行深入研究。处理工艺的可行性取决于是否安全地降解目标化合物,而在某些情况下,部分目标污染物会转化生成毒性更高的化合物或副产物。与传统生物处理工艺相比较,利用微藻处理PPCPs的理论还有待进一步研究。因此,为了详细综合评价藻类处理工艺,需对具体的降解途径机理和形成的产物进行阐明和鉴定。

参考文献

- [1] Richardson S D, Ternes T A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues [J]. Analytical Chemistry. 2005, 77(12): 3807-3838.
- [2] Glassmeyer S T, Furlong E T, Kolpin D W, et al. Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination [J]. Environmental Science & Technology. 2005, 39(14): 5157-5169.
- [3] 周海东,黄霞,文湘华.城市污水中有关新型微污染物PPCPs归趋研究的进展.环境工程学报.2007(12):1-9. Haidong Zhou, Xia Huang, Xianghua Wen. 2007(12): 1-9.
- [4] 王丹,隋倩,赵文涛,等.中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展.科学通报.2014(09):743-751. Dan Wang, Qian Sui, Wentao Zhao, 等. 2014(09):743-751 (in Chinese).
- [5] Triebkorn R, Casper H, Heyd A, et al. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac [J]. Aquatic Toxicology. 2004, 68(2): 151-166.
- [6] Abargues M R, Ferrer J, Bouzas A, et al. Removal and fate of endocrine disruptors chemicals under lab-scale posttreatment stage. Removal assessment using light, oxygen and microalgae [J]. Bioresource Technology. 2013, 149: 142-148.
- [7] Thomas A T, Adriano J. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management, [M]. Science of the Total Environment, 2007: 729.

- [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]. *Science of The Total Environment*. 2004, 329(1-3): 99-113.
- [9] Hartig C, Storm T, Jekel M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*. 1999, 854(1-2): 163-173.
- [10] Hirsch R, Ternes T, Haberer K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*. 1999, 225(1-2): 109-118.
- [11] Golet E M, Alder A C, Hartmann A, et al. Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection [J]. *Analytical Chemistry*. 2001, 73(15): 3632-3638.
- [12] 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]. *Environmental Science & Technology*. 2002, 36(6): 1202-1211.
- [13] Sacher F, Lang F T, Brauch H J, et al. Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany Pharmaceuticals in groundwaters [J]. 2001, 938(1-2): 199-210.
- [14] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland [J]. *Environmental Science & Technology*. 2002, 36(17): 3645-3651.
- [15] Ternes T A, Herrmann N, Bonerz M, et al. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge [J]. *Water Research*. 2004, 38(19): 4075-4084.
- [16] Carballa M, Omil F, Lema J M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment [J]. *Water Research*. 2005, 39(19): 4790-4796.
- [17] Carballa M, Omil F, Lema J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. *Water Research*. 2004, 38(12): 2918-2926.
- [18] 王艺, 陈川, 张子峰, 等. 甲基硅氧烷在污水处理厂中的环境行为. *化工学报*. 2016(01):83-88. Yi Wang, Chuan Chen, Zifeng Zhang, 等. 2016(01): 83-88.
- [19] Tratnyek P W E S. Quantitative structure-activity relationships for chemical reductions of organic contaminants [J]. 2003, 22 (8): 1733-1742.
- [20] Clara M, Kreuzinger N, Strenn B, et al. The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants [J]. *Water Research*. 2005, 39(1): 97-106.
- [21] Göbel A, Thomsen A, Mcardell C S, et al. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment [J]. *Environmental Science & Technology*. 2005, 39(11): 3981-3989.
- [22] Carballa M, Omil F, Ternes T, et al. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Water Research*. 2007, 41(10): 2139-2150.
- [23] Van De Plassche E J, Balk F. Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCb according to the EU-TGD [R]., 1997.
- [24] Kupper T, Berset J D, Etter-Holzer R, et al. Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland [J]. *Chemosphere*. 2004, 54(8): 1111-1120.
- [25] Khan S J, Ongert J E. Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modeling [J]. *Water Science & Technology*. 2002, 46(3): 105-113.
- [26] Andersen H, Siegrist H, Halling-Sørensen B, et al. Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant [J]. *Environmental Science & Technology*. 2003, 37(18): 4021-4026.
- [27] Stamatielatu K, Frouda C, Fountoulakis M, et al. Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2003, 4(3): 131-137.
- [28] 高颖. 德国污水厂四级处理: 微污染有机物质控制技术现状和展望. *中国给水排水*, 2016. Ying Gao. *中国给水排水*, 2016.
- [29] Ternes T A, Stuber J, Herrmann N, et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater [J]. *Water Res*. 2003, 37(8): 1976-1982.
- [30] Gunten U V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*. 2003, 7(37): 1443-1467.
- [31] Huber M M, Canonica S, Park G Y. Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes [J]. *Environmental Science & Technology*. 2003, 5(37): 1016-1024.

- [32] Esplugas S, Bila D M, Krause L G T, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 149(3): 631-642.
- [33] Adams C, Asce M, Wang Y, et al. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*. 2003, 128(3): 253-260.
- [34] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system [J]. *Water Res*. 2003, 37(5): 993-1004.
- [35] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, et al. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, 103(3): 233-246.
- [36] Kang Y W, Hwang K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. *Water Research*. 2000, 34(10): 2786-2790.
- [37] 周雪飞, 陈家斌, 张亚雷. 膜处理和活性炭吸附去除水环境中的PPCPs. *给水排水*. 2009(S2):81-84. Xuefei Zhou, Jiabin Chen, Yalei Zhang. 2009(S2): 81-84.
- [38] Snyder S A, Adham S, Redding A M, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals [J]. *Desalination*. 2007, 202(1-3): 156-181.
- [39] Radjenović J, Petrović M, Ventura F, et al. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment [J]. *Water Research*. 2008, 42(14): 3601-3610.
- [40] Boelee N C, Temmink H, Janssen M, et al. Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms [J]. *Water Research*. 2011, 45(18): 5925-5933.
- [41] Roeselers G, Loosdrecht M C M V, Muyzer G. Phototrophic biofilms and their potential applications[J]. *Journal of Applied Phycology*. 2008, 20(3): 227-235.
- [42] Pittman J K, Dean A P, Osundeko O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources [J]. *Bioresource Technology*. 2011, 102(1): 17-25.
- [43] Cameron E, Mairet F, Bernard O, et al. Anaerobic Digestion of Microalgae: Identification for Optimization and Control [J]. *IFAC Proceedings Volumes*. 2011, 44(1): 5032-5027.
- [44] Mehta C M, Khunjar W O, Nguyen V, et al. Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014, 45(4): 385-427.
- [45] Harrass M C, Kindig F A C. Responses of blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture [J]. *Aquatic Toxicology*. 1985, 6: 1-11.
- [46] Wilson B A, Smith V H, Denoyelles F, et al. Effects of Three Pharmaceutical and Personal Care Products on Natural Freshwater Algal Assemblages [J]. *Environmental Science & Technology*. 2003, 37(9): 1713-1719.
- [47] Delorenzo M E, Fleming J. Individual and Mixture Effects of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products on the Marine Phytoplankton Species *Dunaliella tertiolecta* [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2008, 54(2): 203-210.
- [48] Matamoros V, Uggetti E, García J, et al. Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: a laboratory scale study [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 301: 197-205.
- [49] de Wilt A, Butkovskiy A, Tuantet K, et al. Micropollutant removal in an algal treatment system fed with source separated wastewater streams [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 304: 84-92.
- [50] de Godos I, Munoz R, Guieysse B. Tetracycline removal during wastewater treatment in high-rate algal ponds [J]. *J Hazard Mater*. 2012, 229-230: 446-449.
- [51] Matamoros V, Uggetti E, García J, et al. Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: a laboratory scale study [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 301: 197-205.
- [52] Daughton C G. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change [J]. *Environmental Health Perspectives*. 1999, 107: 907-938.
- [53] Matamoros V, Nguyen L X, Arias C A, et al. Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: A microcosm experiment [J]. *Chemosphere*. 2012, 88(10): 1257-1264.