

利用微藻去除污水中药品和个人护理品的研究进展^{*}

胡干琳^{1,2} 洪 喻^{1,2#} 苏鸿洋³

(1.北京林业大学环境科学与工程学院,水体污染源控制技术北京市重点实验室,北京 100083;

2.北京林业大学环境科学与工程学院,污染水体源控制与生态修复技术北京市高等学校工程研究中心,北京 100083;

3.上海莲立环境有限公司,上海 200092)

摘要 详细分析了影响微藻技术去除污水中药品和个人护理品(PPCPs)的主要影响因素,系统概括了近年关于微藻去除 PPCPs 的可能机理,总结了利用微藻去除 PPCPs 的应用前景,旨在“双碳”背景下为高效去除污水中的 PPCPs 提供新的思考,为未来研究指明方向。

关键词 微藻 药品和个人护理品 影响因素 去除机理

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.202405033

Research progress on utilizing microalgae to remove pharmaceuticals and personal care products from sewage
HU Ganlin^{1,2}, HONG Yu^{1,2}, SU Hongyang³. (1. Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083; 2. Engineering Research Center for Water Pollution Source Control & Eco-remediation, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083; 3. Shanghai Lianli Environmental Co., Ltd., Shanghai 200092)

Abstract: This paper firstly analyzed the main influencing factors of the microalgae technology for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) treatment in sewage in detail. The possible removal mechanisms were systematically highlighted for recent progress. Finally, the potential application prospects of utilizing microalgae to remove PPCPs were also summarized. This review aimed to provide new thinking for the efficient removal of PPCPs in sewage in the setting of “double carbon”, so as to point out the future research direction.

Keywords: microalgae; PPCPs; influencing factors; removal mechanism

药品和个人护理品(PPCPs)是一类新污染物,种类繁多并且不断涌现出新的品种,包括各种处方、非处方药物(如抗生素、止痛药、降压药、避孕药、减肥药等)和个人护理品(如消毒杀菌剂、染发剂、发胶、合成麝香等)^[1]。PPCPs 随着生活污水、生产废水、垃圾填埋场渗滤液等进入环境中^[2-3],目前在江河湖海及地下水等水体中均有检出^[4]。

不少 PPCPs 具有化学稳定性和生物不易降解性,因此会长期存在于环境中。PPCPs 在环境中的浓度通常在 ng/L~μg/L 级别,因此对生物一般不具有急性毒性,但由于生物对 PPCPs 具有吸收和富集作用,PPCPs 可通过食物链或以水为媒介进入生态系统及人体,表现出极高的生物累积性、慢性毒性、生化持久性和难降解性,对整个生态系统和人体健康造成风险。例如,磺胺类抗生素药物会损伤人

体的组织器官,甚至具有致畸和致癌作用^[5];合成麝香对荷尔蒙的分泌有干扰作用,还会引起哮喘、过敏症、偏头痛等疾病^[6]。因此,如何有效去除环境中的 PPCPs,成为了研究者们关注的焦点。

目前,污水中的 PPCPs 去除方法主要有物理法(如气提、活性炭吸附、污泥吸附、膜过滤)、化学法(如臭氧氧化、紫外线氧化、光催化氧化、芬顿氧化、电化学氧化以及分子印迹技术等)和生物法(活性污泥、生物膜、微藻)3 大类。但针对我国当前污水中的 PPCPs 排放情况,研究适宜的高效低碳污水处理工艺,去稳定高效地去除 PPCPs,仍是实现 PPCPs 污水处理同时进行碳减排需要解决的重要科学技术问题。其中,利用微藻污水处理系统去除 PPCPs 具有很好的应用前景:可通过微藻固碳减排、回收氮磷营养盐实现污染物去除;同时废水生产的微藻可用

第一作者:胡干琳,女,2003 年生,本科,研究方向为污水处理与资源化利用。[#] 通信作者。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(No.52270021)。

于生产生物柴油、蛋白质和生物肥料等,实现废弃物的资源化利用。因此,本研究拟总结和探讨近年来基于微藻的生物法对 PPCPs 的去除影响因素、机理及应用前景。

1 影响微藻技术去除 PPCPs 效果的因素

1.1 去除 PPCPs 的微藻种类

微藻的种类繁多,有蓝藻门、绿藻门、硅藻门、裸藻门等,但不是所有的微藻都适合进行污水处理,实现污染物的去除。对于 PPCPs 的去除,筛选出合适的微藻种类是首要工作。

表 1 比较了不同微藻对 PPCPs 的去除效果及去除机理。从表 1 可以看出,不同微藻对不同 PPCPs 表现出不同的去除率,同一微藻对不同 PPCPs 也表现出不同的去除效果。四尾栅藻、二形栅藻、斜生栅藻等栅藻及小球藻等不仅去除的 PPCPs 种类多,而且去除效果好。小球藻既可自养又可异养,也就是说小球藻可直接利用有机碳源进

行异养快速生长,从而表现出适应性强、生长快速和生物量大的特点。同时,小球藻、各类栅藻、莱茵衣藻等绿藻能够产生高价值的附加产物,如化妆品、保健品、饲料、食品、色素、蛋白质和油脂等^[20]。因此,利用微藻去除污水中的 PPCPs,绿藻门中的部分微藻具有较好的应用前景。

已有研究对于蓝藻门、硅藻门和裸藻门去除污水中 PPCPs 的报道较少,其中硅藻和裸藻均具有饲料价值,蓝藻门中的螺旋藻也具有作为营养品、保健品、药品、饲料的价值,这些微藻若能去除 PPCPs 将产生更大的经济价值。因此,在未来还需更广泛地开展不同微藻的经济价值及去除污水中不同 PPCPs 的能力研究,以发现和筛选出更高效地去除 PPCPs 的微藻种类,以更好地实现污水中 PPCPs 去除并实现微藻经济培养。

1.2 PPCPs 的性质

从表 1 不同微藻对不同 PPCPs 的去除效果及去除机制可见,同一种微藻对不同 PPCPs 具有不同

表 1 不同微藻对 PPCPs 的去除效果及去除机理
 Table 1 Removal effects and mechanisms of different microalgae on PPCPs

微藻种类	PPCPs 种类	初始浓度	去除率/%	去除机制	参考文献
小球藻(<i>Chlorella vulgaris</i>)	阿奇霉素	20 μg/L	93	生物降解	[7]
	恩诺沙星	1 mg/L	52	生物降解、光降解	[8]
	甲硝唑	5 μmol/L	100	生物吸附	[9]
	磺胺甲噁唑	1 mg/L	15	生物降解	[10]
	四环素	100 μg/L	93	生物吸附、光降解	[11]
	左氧氟沙星	1 mg/L	12	生物降解、生物累积	[12]
	双氯芬酸		45	生物降解、光降解	[13]
	美托洛尔		45	生物降解、光降解和生物吸附	[14]
	7-氨基头孢菌酸		76.2	生物吸附、水解和光降解	[15]
	黄体酮		95	生物降解	[15]
	孕烯醇		60	生物降解	[15]
	β-雌二醇		100	生物降解、生物吸附	[16]
	17α-炔雌醇		76	生物降解、生物吸附	[16]
莱茵衣藻(<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)	环丙沙星	10 mg/L	65.05	生物降解	[17]
	磺胺嘧啶	10 mg/L	54.5	光降解	[17]
四尾栅藻(<i>Scenedesmus quadricauda</i>)	阿奇霉素	20 μg/L	68	生物降解	[7]
	17α-雌二醇		85	生物降解	[18]
二形栅藻(<i>Scenedesmus dimorphus</i>)	17β-雌二醇		95	生物降解	[18]
	雌酮		85	生物降解	[18]
	雌三醇		95	生物降解	[18]
	黄体酮		95	生物降解	[15]
斜生栅藻(<i>Scenedesmus obliquus</i>)	孕烯醇		95	生物降解	[15]
	阿奇霉素	20 μg/L	78	生物降解	[7]
雨生红球藻(<i>Haematococcus pluvialis</i>)	磺胺甲噁唑	20 μg/L	94	生物降解、光降解	[7]
	磺胺塞唑	200 μg/L	36±8	生物降解	[19]
螺旋藻(<i>Spirulina platensis</i>)	磺胺嘧啶	200 μg/L	37±3	光降解、生物降解	[19]
	磺胺塞唑	200 μg/L	35±12	生物降解	[19]
角果藻(<i>Zannichellia palustris</i>)	磺胺嘧啶	200 μg/L	45±3	光降解	[19]

的去除效果和不同的去除机制。例如,小球藻对双氯芬酸和美托洛尔的去除率均只有 45%,而对甲硝唑的去除率却可以达到 100%。同时,目标污染物的理化性质(如官能团、亲疏水性、浓度、可生化性)无疑也会影响微藻对其的去除机制和去除效果。衣藻在链霉素质量浓度为 0.66 mg/L 时就会被抑制生长,但小球藻、栅藻、丝藻在链霉素质量浓度为 21 mg/L 时仍能生长旺盛^[21]。由此可见,PPCPs 浓度的差异对于不同种属的微藻生长影响是不同的。未来,不同的微藻对不同官能团的 PPCPs 具有怎样的去除表现和规律,以及 PPCPs 的官能团怎样影响微藻的去除效果还需全面深入研究和认识。

1.3 环境因素

1.3.1 光照

微藻可以进行光合作用,因此光照强度和光照周期对微藻生长发育影响很大,进而对其去除和转化 PPCPs 产生重要影响。首先,不同微藻生长环境的适宜光照强度是不一样的,凯氏小球藻(*Chlorella kessleri*)在光照强度为 0~90 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 时生物量随光照强度增加而增加,而进一步增加光照强度则会抑制其生长^[22]。光照周期是指微藻生长过程中每天的光照期和黑暗期交替变化,明暗循环交替照明或连续照明,以及光照持续时间和明暗交替频率,均会影响微藻生长状况及其体内细胞的生化组分。连续的光照和高照度有利于污水中污染物的去除,而周期性光照和低照度有利于提高去除效率^[23]。目前光照对微藻的生长影响研究较多,但对 PPCPs 的去除影响缺乏系统认识。

光合效率是指微藻自养生长过程中将光能转化为化学能的能力,与光照强度、微藻种类及生物量、 CO_2 浓度、温度等因素有关,一般低于 7%,在大规模光生物反应器中可以达到 15%~21%^[24]。此外,光照还关系到微藻处理系统的投资和运行费用。因此,优化光生物反应器的光源及光照管理可以提高光合效率,从而影响微藻去除污水中 PPCPs 的效率和经济性。

1.3.2 温度

微藻对水温较为敏感,适宜的温度才有利于微藻快速生长,因为温度会影响微藻的代谢和其细胞内的酶活性。一般来说,微藻的适宜生长温度为 25~30 $^{\circ}\text{C}$,水温过高或过低都会影响其生长速率、生物量和酶活性,因此水温的变化会影响其对 PPCPs 的去除效率^[25]。有研究表明,调到适宜微藻生长的温度,微藻对抗生素卡马西平的去除率可

以提高 30%^[26]。此外,水温也会影响微藻光解 PPCPs 的途径。ZHANG 等^[27]研究发现,35 $^{\circ}\text{C}$ 时微藻对诺氟沙星的去除率比 25 $^{\circ}\text{C}$ 时更高,这是因为微藻细胞在 35 $^{\circ}\text{C}$ 高温下受到损伤,释放出低分子有机酸到培养基中,从而有利于 PPCPs 的间接快速光解。因此,微藻去除 PPCPs 的过程要注意保持合适的水温。

1.3.3 pH

不同的 PPCPs 含有不同的特征官能团,在不同 pH 环境中会以不同形式存在。同时,不同 pH 还会通过影响微藻细胞内外的酸碱环境、离子平衡以及膜结构的渗透性而影响微藻生长及代谢活动^[28]。例如,栅藻和小球藻异养高密度培养的适宜 pH 为 6.0~6.5^[29],pH 过高或过低均会抑制其生长。因此,在不同 pH 水环境中,微藻去除 PPCPs 会有一定差异^[30]。由此可见,维持适宜的 pH 也是微藻培养和高效率去除 PPCPs 的关键。

1.4 光生物反应器及其运行参数

1.4.1 光生物反应器

光生物反应器是微藻生长、固碳、利用氮磷、去除 PPCPs 的核心场所,也是规模化培养微藻的关键设备,其组成、尺寸、材质、运行模式等都会影响微藻的生长速度和品质,以及 PPCPs 的去除效果,还会影响投资和运行成本。目前,微藻的光生物反应器可分为开放结构和封闭结构两种,开放结构组成简单、建设和运行成本低,有太阳光就能运行,有池塘式、跑道式和膜式等,大部分规模化培养都采用跑道式,约占到全球微藻生产总量的 90%^[31]。然而,开放结构的问题是能量利用率和培养效率较低,污染物去除率也不高,培养条件还难以控制,易受到气候及其他生物因素等影响。封闭结构将微藻培养过程与外部的环境隔离,形成培养条件可调控的生长环境,这样能够高效利用光能和 CO_2 ,从而获得较好的废水处理效果,可适用于各种微藻培养,主要有平板式、柱状式和管道式等,具有微藻生长速度快、生物量大、运行稳定等特点。但封闭结构的设备成本较高,这一点极大地影响了它的大规模应用。

1.4.2 水力停留时间(HRT)

HRT 影响微藻与目标污染物 PPCPs 的接触时间。合适的 HRT 可以为微藻生物吸附、生物累积、生物降解等过程提供足够的时间和生物量,从而增强其对污水中 PPCPs 的去除效果^[19]。一般情况下,光生物反应器中微藻去除 PPCPs 污染物的适宜 HRT 为 2~10 d^[32]。

1.4.3 微藻密度

微藻密度影响 PPCPs 去除效率。若微藻密度小,生物量不足,将影响生物吸附、生物累积、生物降解的效果,且不利于微藻生物系统的快速构建。李盈盈^[33]在海水中把小球藻密度和活性污泥浓度调到合适比例,磺胺甲噁唑的去除率可达到 93.1%。DE GODOS 等^[34]观察到四环素的去除率随着小球藻密度增大而增加。因此,维持一定的微藻密度是保证微藻对 PPCPs 去除效率的重要因素。

2 微藻去除 PPCPs 的机理

不同微藻去除不同 PPCPs 的反应机理是不同的。小球藻主要通过生物累积和生物降解两种方式去除左氧氟沙星^[12]。甲硝唑则主要是被吸附在小球藻的胞外聚合物(EPS)上而被去除^[9]。YU 等^[35]研究了蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)对抗生素头孢他啶和 7-氨基头孢菌酸的去除机理,发现细胞壁与 PPCPs 之间由于物理化学相互作用先快速吸附,然后 PPCPs 分子通过细胞壁缓慢转移进入细胞,最终通过生物累积、生物降解等方式去除 PPCPs。总的来说,不同微藻去除 PPCPs 的机理包括生物吸附、生物累积、生物降解、光降解和水解等。

2.1 生物吸附

微藻的细胞壁被 EPS 包裹着。EPS 主要由多糖、脂质、蛋白质和核酸组成,分为固定 EPS 和游离 EPS,这两种类型的 EPS 都能为污染物提供吸附位点^{[25]2}。因此,PPCPs 在微藻表面之间会通过疏水特性、亲和力、静电引力、范德华力或化学键力等作用而被吸附在微藻的细胞壁和 EPS 上。

许多研究证实,污染物吸附在细胞壁及 EPS 上是一个快速的过程,吸附现象通常立即且被动地发生在活细胞和死细胞的细胞壁、EPS 及细胞碎片上。1 h 内蛋白核小球藻对 100~800 μg/L 的三氯生去除率就可以达到 50%以上^[36]。10 min 内小球藻、正衣藻(*Chlamydomonas* sp.)、麦可藻(*Mychonastes* sp.)对抗生素 7-氨基头孢菌酸的吸附容量分别为 4.74、3.09、2.95 mg/g^[14]。索罗金小球藻(*Chlorella sorokiniana*)可以通过多种机理去除混合药物(包括雌酮、β-雌二醇、乙炔雌酮、卡马西平、布洛芬、双氯酚、美托洛尔、对乙酰氨基酚和绿霉素),其中有 34%是通过生物吸附去除的^[16]。生物吸附的吸附能力、吸附速率与微藻和污染物的种类、浓度、接触时间等有关。

2.2 生物累积

与生物吸附不同,生物累积是一种需要消耗能量并且相对较慢的主动过程^{[25]3}。微藻可以在细胞内吸收和累积污染物来促进它自身的生长。要想在细胞内完成生物累积,PPCPs 分子首先必须满足生物吸附的要求^{[25]5}。但并不是所有吸附在微藻表面的污染物都能进入细胞内进行生物累积^[37]。只有当多糖浓度降低到一定水平时,吸附在细胞上或与 EPS 结合的化合物才会通过离子通道、细胞膜上的载体或仅通过细胞膜扩散进入细胞内部^{[25]5}。因此,被微藻吸附的 PPCPs 及其代谢产物进入细胞内,并储存起来才能完成生物累积。

2.3 生物降解

生物累积是微藻细胞吸收有机污染物的过程,而生物降解是通过酶催化作用进行代谢降解或分解的过程^[38]。一般,微藻会将复杂的目标化合物转化为简单的化合物。这个过程可能涉及多个酶反应,如加氢、脱氢、羟基化、脱羟基化、羧基化、脱羧基化、氧化、还原、水解、环裂解、去甲基化和糖基化等^{[25]5}。通常情况下,PPCPs 作为微藻的电子供体或受体,通过共代谢将目标污染物催化降解^[39]。已有研究表明,微藻对生活污水中的一些典型 PPCPs (如咖啡因、对乙酰氨基酚、布洛芬、二氢茉莉酮酸甲酯、氢化肉桂酸)的去除率可以>90%,主要机理是微藻生物降解^[40]。

2.4 光降解

PPCPs 经过自然光的照射降解成小分子无机物的过程,被称为光降解。由于阳光无处不在,所以几乎每一类 PPCPs 的去除都涉及光降解过程。光降解机理在 2008 年由 MATAMOROS 等^[41]发现,并在 2014 年再一次被证实^[42]。光降解分为直接光降解和间接光降解两种方式。在直接光降解过程中,具有共轭 π 键或芳香环的 PPCPs 可以直接吸收紫外光进行分解,无需微藻参与^[43]。间接光降解才需要微藻的参与:微藻在紫外光照射下产生单线态氧(¹O₂)或过氧自由基(ROO·)或羟基自由基(·OH)等光敏剂,进而对 PPCPs 分子进行氧化分解。

2.5 水解

污水中的 PPCPs 大多以大分子有机物的形式存在,而大分子有机物进入生物细胞需要穿过细胞质膜,该过程需要特别的转移酶,只有小分子有机物和简单分子才能直接从环境中转移到细胞体内,所以微藻一般无法直接利用污水中的 PPCPs,只有经

过胞外酶水解之后才能高效地被微藻吸收。胞外酶是在细胞内合成并排出细胞质膜后发挥作用的酶,包括存在于细胞膜和细胞壁之间的胞浆周围酶、固着在细胞外表面的固着酶和释放到外部环境中的自由酶。微藻主要通过自由酶或固着酶来完成有机物的水解,例如植酸酶、碱性磷酸酶等可以将难以利用的有机磷化合物转化为易利用的无机磷化合物^[44-45]。

总的来说,虽然微藻通过以上途径可以去除污水中的 PPCPs,但由于许多 PPCPs 及其代谢产物依然具有生物活性,因此通过微藻生物吸附和生物累积的 PPCPs 及其代谢产物最终去向及其对微藻和其他水生生物的毒理学影响还需要进一步研究。未来的研究需要重点关注微藻技术对 PPCPs 去除后的代谢产物监测和评估,以确保在实际应用中不会引起新的生态环境问题。

3 微藻在实际污水中去除 PPCPs 的应用前景

3.1 微藻处理体系的研究进展

目前,微藻处理 PPCPs 的体系主要有单一藻种体系、多藻种联合体系、菌藻共生体系 3 种。

3.1.1 单一藻种体系

不同种类的 PPCPs 需要不同的高效处理藻种,若选对了合适的藻种,仅通过单一藻种就能实现 PPCPs 的高效去除。例如,小球藻对于头孢类抗生素的去除效果好,如对土霉素去除率能够达到 90% 以上^[46];杜氏盐藻(*Dunaliella salina*)对氟喹诺酮类抗生素的去除效果好^[47];莱茵衣藻对于磺胺吡啶的去除率通常能够达到 90% 以上^[48]。因此,针对不同种类的 PPCPs,选用合适的单一藻种进行培养,即可高效处理目标污染物,而且微藻方便回收和资源化利用,具有操作简单、经济可行等优点。

3.1.2 多藻种联合体系

考虑到实际污水往往含多种 PPCPs,因此单一藻种不一定能高效去除污水中所有的 PPCPs,处理含有多种 PPCPs 的污水时可能需要多种微藻联合培养。同时,两种或多种微藻联合培养还可大幅度地降低大部分 PPCPs 对微藻的毒性作用,可较大幅度地提高 PPCPs 去除效率。例如等生物量混合铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)和蛋白核小球藻处理头孢拉定,24 h 后去除率可达 58.75%,高于蛋白核小球藻、铜绿微囊藻单独处理的 41.47%、37.09%^[49]。实际污水含多种 PPCPs,并且 PPCPs 的浓度也不相同,因此需要研究多种微藻组合的去

除机理及其应用前景。

3.1.3 菌藻共生体系

利用微藻和细菌、真菌不同的生理功能协同形成菌藻共生系统,能够提高微藻对污染物的耐受性、综合利用性和抗冲击性,从而提高微藻培养效率和 PPCPs 去除效率。丝状真菌与微藻共培养可以形成 10~20 mm 的球状颗粒,无需额外添加化学试剂就可收获微藻^[50]。微藻、真菌共生体系不仅可以高效去除抗生素等 PPCPs^[51],还可以提高对化学需氧量、氨氮、总磷等常规污染指标的去除效率,对重金属^[52]也有很好的去除效果。蛋白核小球藻与活性污泥联合处理头孢拉定的去除率可以达到 97.9%,远高于单一微藻 82.0% 的去除率和单一活性污泥 22.1% 的去除率^[53]。

3.2 微藻处理的应用前景

3.2.1 微藻在生活污水处理中的应用

近年,我国城镇生活污水处理工作取得了巨大进展:污水处理能力显著提升。截至 2020 年底,全国城市污水处理厂处理能力达到 1.92 亿 m³/d,污水处理率达到 97.53%^[54]。我国生活污水处理工艺主要采用活性污泥法。然而,大多数 PPCPs 较难被微生物降解,因此活性污泥法较难保证 PPCPs 的去除效果,通常污水处理厂出水中仍会含有 PPCPs^[55]。膜过滤、活性炭吸附、高级氧化等技术虽然能高效去除 PPCPs,但这些技术成本较高。利用微藻技术在高效去除水中 PPCPs 污染物的同时,还能通过微藻产油有效地回收污水中的生物能^[56],是一种污水资源化利用的绿色低碳治理新技术。

微藻技术的不足是 HRT 长、占地面积大、光生物反应器建设和运行以及微藻回收成本高等,所以目前用微藻技术去除生活污水中的 PPCPs,其实际应用还未完全成熟。

3.2.2 微藻在养殖废水处理中的应用

我国是畜禽养殖的大国,也是渔业生产的大国,同时也是养殖用抗生素的生产和使用大国。根据中国报告大厅发布的《中国畜禽养殖中抗生素使用情况调研报告》,中国养殖业是抗生素使用量最大的领域,超过国内抗生素消费总量的一半,2023 年国内抗生素总产量为 21 万 t,国内消费量约为 18 万 t,其中用于养殖业的抗生素高达 9.7 万 t,约占国内消费量的 54%。这些抗生素通过畜禽排泄物以原药或代谢物的形式排出体外,进入水、土环境中,通过食物链影响生态环境和人类健康。由此可见,在规模化、集约化的养殖模式下,过量投放的抗生素所带

来的环境问题已不容忽视,成了养殖业健康、可持续发展的制约因素。菌藻共生体系处理海水养殖废水,可以高效去除其中的常规污染物和磺胺甲噁唑^[57]。LÓPEZ SERNA 等^[58]通过构建菌藻共生体系对猪场养殖废水中的 19 种兽药进行去除,发现该菌藻共生体系对于土霉素、马波沙星、多西环素、磺胺二甲嘧啶等大多数抗生素的去除率都高于紫色光合细菌光生物反应器。因此,养殖废水处理中微藻生物处理技术也具有广阔的应用前景。

3.2.3 微藻在其他污(废)水处理中的应用

除了生活污水、养殖废水外,PPCPs 还大量存在于制药废水、医院废水、工业污水中,在农业排水、天然水体、垃圾渗滤液中也有一定浓度的 PPCPs 存在^[59-60]。但是受限于技术水平、场地面积、经济成本等因素,目前尚无利用微藻处理其他污(废)水中 PPCPs 的工程化应用案例。由于很多 PPCPs 在浓度较高时对生物具有毒性,不能直接利用微藻进行处理,因此实际处理工程中多采用物化法和生化法相结合的方法,即先通过物化法进行预处理,提高污水的可生化性后,再依赖活性污泥法或生物膜法进一步进行经济、高效、集约化处理。今后随着微藻技术和预处理技术的发展,有望在更多的污(废)水处理中进行应用,实现更多污(废)水绿色低碳、高效经济地资源化处理。

4 展 望

目前,微藻技术在去除 PPCPs 方面已经取得了一定的研究进展,有望成为一种高效、环保的去除 PPCPs 的工艺,为保护环境和人类健康做出贡献,但国内实际的大规模应用依然鲜有案例报道,以下问题还需要进一步研究:(1)微藻菌株的选择和培养条件优化;(2)微藻生物转化 PPCPs 的机理及代谢产物分析与评价;(3)微藻处理污水中 PPCPs 的光生物反应器设计与研发及其规模化应用;(4)污水中其他共存污染物对微藻处理 PPCPs 的影响及应对工艺研究;(5)“双碳”背景下微藻资源化利用的方向、途径及风险评估;(6)基于微藻技术去除 PPCPs 的经济性评价。

参考文献:

[1] XU M J, HUANG H T, LI N, et al. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 175: 289-298.

[2] YANG L, WANG T Y, ZHOU Y Q, et al. Contamination,

source and potential risks of pharmaceuticals and personal products (PPCPs) in Baiyangdian Basin, an intensive human intervention area, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 144080.

[3] 梁贝竹, 陈建耀, 杨再智, 等. 华南滨海小流域地下水中 PPCPs 的分布、来源及影响因素——以珠海市唐家湾镇为例[J]. *生态环境学报*, 2024, 33(2): 249-260.

[4] 王竞茵, 蔡海振, 荣宏伟, 等. 不同 PPCPs 浓度对活性污泥系统微生物毒性的影响[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(23): 104-110.

[5] MADIKIZELA L M, TAVENGWA N T, CHIMUKA L. Status of pharmaceuticals in African water bodies: occurrence, removal and analytical methods[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 193: 211-220.

[6] 何林. 典型 PPCPs 污染物在水体中氧化降解的实验与理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.

[7] KIKI C, RASHID A, WANG Y, et al. Dissipation of antibiotics by microalgae: kinetics, identification of transformation products and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121985.

[8] CHEN Q H, ZHANG L, HAN Y H, et al. Degradation and metabolic pathways of sulfamethazine and enrofloxacin in *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus* treatment systems[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 28198-28208.

[9] HENA S, GUTIERREZ L, CROUE J P. Removal of metronidazole from aqueous media by *C. vulgaris*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121400.

[10] XIONG Q, LIU Y S, HU L X, et al. Co-metabolism of sulfamethoxazole by a freshwater microalga *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115656.

[11] NORVILL Z N, TOLEDO CERVANTES A, BLANCO S, et al. Photodegradation and sorption govern tetracycline removal during wastewater treatment in algal ponds[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 35-43.

[12] XIONG J Q, KURADE M B, JEON B H. Biodegradation of levofloxacin by an acclimated freshwater microalga, *Chlorella vulgaris*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1251-1257.

[13] 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.

[14] GUO W Q, ZHENG H S, LI S, et al. Removal of cephalosporin antibiotics 7-ACA from wastewater during the cultivation of lipid-accumulating microalgae[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 284-290.

[15] PENG F Q, YING G G, YANG B, et al. Biotransformation of progesterone and norgestrel by two freshwater microalgae (*Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa*): transformation kinetics and products identification[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 581-588.

[16] HOM DIAZ A, LLORCA M, RODRIGUEZ MOZAZ S, et al. Microalgae cultivation on wastewater digestate: β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol degradation and transformation products identification[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 155: 106-113.

[17] XIE P, CHEN C, ZHANG C F, et al. Revealing the role of ad-

- sorption in ciprofloxacin and sulfadiazine elimination routes in microalgae[J]. Water Research, 2020, 172: 115475.
- [18] ZHANG Y L, HABTESELASSIE M Y, RESURRECCION E P, et al. Evaluating removal of steroid estrogens by a model alga as a possible sustainability benefit of hypothetical integrated algae cultivation and wastewater treatment systems[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2 (11): 2544-2553.
 - [19] LI H T, PAN Y, WANG Z Z, et al. The algal process treatment combined with the Fenton reaction for high concentrations of amoxicillin and cefradine[J]. RSC Advances, 2015, 5 (112): 100775-100782.
 - [20] LUO L, DZAKPASU M, YANG B, et al. A novel index of total oxygen demand for the comprehensive evaluation of energy consumption for urban wastewater treatment[J]. Applied Energy, 2019, 236: 253-261.
 - [21] HARRASS M C, KINDIG A C, TAUB F B. Responses of blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture[J]. Aquatic Toxicology, 1985, 6(1): 1-11.
 - [22] DENG X, CHEN B, XUE C, et al. Biomass production and biochemical profiles of a freshwater microalga *Chlorella kessleri* in mixotrophic culture: effects of light intensity and photoperiodicity[J]. Bioresource Technology, 2019, 273: 358-367.
 - [23] KANG D, ZHAO Q, WU Y, et al. Removal of nutrients and pharmaceuticals and personal care products from wastewater using periphyton photobioreactors[J]. Bioresource Technology, 2018, 248: 113-119.
 - [24] HALL D O, ACIÉN FERNÁNDEZ F G, GUERRERO E C, et al. Outdoor helical tubular photobioreactors for microalgal production: modeling of fluid-dynamics and mass transfer and assessment of biomass productivity[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 82(1): 62-73.
 - [25] HENA S, GUTIERREZ L, CROUÉ J P. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403.
 - [26] CHINNASAMY S, RAMAKRISHNAN B, BHATNAGAR A, et al. Biomass production potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO₂ and temperature[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2009, 10(2): 518-532.
 - [27] ZHANG J W, FU D F, WU J L. Photodegradation of Norfloxacin in aqueous solution containing algae[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(4): 743-749.
 - [28] 周文俊, 郑立, 韩笑天. 微藻异养化培养的研究进展[J]. 海洋科学, 2012, 36(2): 136-142.
 - [29] XIONG W, LI X, XIANG J, et al. High-density fermentation of microalga *Chlorella protothecoides* in bioreactor for microbio-diesel production[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 78: 29-36.
 - [30] YAZDI M, SAYADI M H, FARSAD F. Removal of penicillin in aqueous solution using *Chlorella vulgaris* and *Spirulina plantensis* from hospital wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2018, 123: 315-320.
 - [31] WZOREK M, PLACZEK M, PATYNA A, et al. Technical evaluation of photobioreactors for microalgae cultivation[J]. E3S Web of Conferences, 2017, 19: 02032.
 - [32] MATAMOROS V, GUTIÉRREZ R, FERRER I, et al. Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: a pilot-scale study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 288: 34-42.
 - [33] 李盈盈. 菌藻共生系统(BASS)的构建及处理水产养殖废水的研究[D]. 广州: 广州大学, 2023.
 - [34] DE GODOS I, MUÑOZ R, GUIEYSSE B. Tetracycline removal during wastewater treatment in high-rate algal ponds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229/230: 446-449.
 - [35] YU Y, ZHOU Y Y, WANG Z L, et al. Investigation of the removal mechanism of antibiotic ceftazidime by green algae and subsequent microbial impact assessment[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 4168.
 - [36] WANG S J, WANG X, POON K, et al. Removal and reductive dechlorination of triclosan by *Chlorella pyrenoidosa* [J]. Chemosphere, 2013, 92(11): 1498-1505.
 - [37] WU Y H, LI T L, YANG L Z. Mechanisms of removing pollutants from aqueous solutions by microorganisms and their aggregates: a review[J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 10-18.
 - [38] XIONG J Q, KURADE M B, JEON B H. Can microalgae remove pharmaceutical contaminants from water? [J]. Trends in Biotechnology, 2018, 36(1): 30-44.
 - [39] TIWARI B, SELLAMUTHU B, OUARDA Y, et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach[J]. Bioresource Technology, 2017, 224: 1-12.
 - [40] MATAMOROS V, UGGETTI E, GARCIA 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.
 - [41] MATAMOROS V, CASELLES OSORIO A, GARCÍA J, et al. Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosm experiment[J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(1): 171-176.
 - [42] HANAMOTO S, KAWAKAMI T, NAKADA N, et al. Evaluation of the photolysis of pharmaceuticals within a river by 2 year field observations and toxicity changes by sunlight[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, 16(12): 2796-2803.
 - [43] CHALLIS J K, HANSON M L, FRIESEN K J, et al. A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, 16(4): 672-696.
 - [44] ALVAREZ A L, WEYERS S L, GOEMANN H M, et al. Microalgae, soil and plants: a critical review of microalgae as renewable resources for agriculture[J]. Algal Research, 2021, 54: 102200.
 - [45] ZHU J, WAKISAKA M. Finding of phytase: understanding growth promotion mechanism of phytic acid to freshwater microalga *Euglena gracilis* [J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122343.

(下转第 29 页)