

• 综述 •

李菊英 博士，副教授，深圳大学化学与环境工程学院硕士生导师，深圳市海外高层次 B 类人才。2014 年毕业于浙江大学获理学博士学位，长期从事环境新兴有机污染物在环境介质中的行为与归趋、安全性评价和污染控制技术等工作，主持 2 项国家自然科学基金、1 项国家重点研发计划子课题以及多项省市级自然科学基金，在国内外专业学术期刊上共发表相关论文 40 余篇，现为 *Science of the Total Environment* 编委。



药品与个人护理品生物降解研究进展

程亚楠¹，丁腾达¹，钱毅光¹，李猛²，李菊英¹

1 深圳大学 化学与环境工程学院，广东 深圳 518055

2 深圳大学 高等研究院，广东 深圳 518060

程亚楠，丁腾达，钱毅光，等. 药品与个人护理品生物降解研究进展. 生物工程学报, 2019, 35(11): 2151-2164.

Cheng YN, Ding TD, Qian YG, et al. Advances in biodegradation of pharmaceuticals and personal care products. Chin J Biotech, 2019, 35(11): 2151-2164.

摘要: 药品与个人护理品 (Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 包括各种处方药和非处方药 (如各类抗生素、人工合成麝香、止痛药、降压药、避孕药、催眠药和减肥药等) 与个人护理用品 (如化妆品、香料、遮光剂、发胶、染发剂和杀菌剂等)。作为一类新兴环境微污染物, PPCPs 因具有潜在的环境毒理学效应和人体健康风险逐渐受到人们的广泛关注。有关 PPCPs 的生物降解研究已展开了大量的工作并取得了较大进展。文中总结概括了目前国内外 PPCPs 生物降解方法、功能菌种类、PPCPs 的生物降解特性及产物组成与降解途径等, 分析了 PPCPs 微生物降解机理, 并对 PPCPs 生物降解的研究方向进行了展望。

关键词: 药品与个人护理品, 生物降解, 降解途径, 功能菌

Received: May 13, 2019; **Accepted:** August 1, 2019

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 21777104), Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (No. 2017A030313226), Shenzhen Science and Technology Project (No. JCYJ20170818142823471).

Corresponding author: Juying Li. Tel: +86-755-26733095; E-mail: jyli@szu.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 21777104), 广东省自然科学基金 (No. 2017A030313226), 深圳市科技计划项目 (No. JCYJ20170818142823471) 资助。

Advances in biodegradation of pharmaceuticals and personal care products

Yanan Cheng¹, Tengda Ding¹, Yiguang Qian¹, Meng Li², and Juying Li¹

¹ School of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518055, Guangdong, China

² Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China

Abstract: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are a group of emerging environmental micropollutants, including prescription drugs and over-the-counter drugs (e.g., antibiotics, synthetic musk, painkiller, depressor, contraceptive drugs, soporific and weight-loss drug), and personal care products (e.g., cosmetics, synthetic perfume, sunscreen, hair spray, tint and fungicide). Extensive attention has been paid to PPCPs because of their potential negative effects on the environments and human health. Abundant researches have focused on the biodegradation of PPCPs. This review summarizes and discusses the biodegradation method, the diversity of PPCPs-degrading microorganisms, the degradation ability, metabolites and proposed pathways as well as the mechanisms of PPCPs' biodegradation. In addition, prospects for further research on biodegradation of PPCPs are also discussed.

Keywords: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), biodegradation, degradation pathway, functional bacteria

1 药品与个人护理品 (PPCPs)

1.1 PPCPs 概述

药品与个人护理用品 (Pharmaceutical and personal care products, PPCPs) 作为一类新兴环境微污染物, 自 1999 年由 Christian G. Daughton 在 *Environmental Health Perspectives* 中首次报道以来逐渐受到科学界和公众的广泛关注^[1-2]。PPCPs 种类繁多, 其中医药品大约有 4 500 种, 广泛用于人类或动物的疾病预防与治疗等领域, 主要包括各种处方药和非处方药 (如 X 射线显影剂、咖啡因、抗生素、抗癌药、镇静剂、抗癫痫药、显影剂、止痛药、降压药、避孕药、D-阻滞剂、激素、类固醇、消炎药、催眠药、减肥药、利尿剂等); 日常个人护理用品主要包括防晒霜、香料、遮光剂、染发剂、发型定型剂、洗发水、洗涤剂、消毒剂、香皂等一系列化妆品^[3]。环境中常见的 PPCPs 见表 1。

1.2 PPCPs 的危害及污染分布

PPCPs 种类繁多, 结构多样, 各组分没有共性结构, 如激素和活性类固醇没有特异性可对几

乎所有生命体产生生物学效应^[4]。此外, PPCPs 具有较强的环境滞留性、生物活性和生物累积性等特征, 其长期暴露对环境甚至人体健康可造成一定的潜在危害。例如, 三氯生可以干扰硅藻的光合作用和细菌的繁殖^[5]。双氯芬酸能够影响虹鳟鱼 *Oncorhynchus mykiss* 的生物化学功能, 导致其生物组织的损害^[6], 氟喹诺酮类抗生素可引起 *O. mykiss* 致突变和致癌, 表现出很强的遗传毒性^[7]。多种 PPCPs 共存条件下其毒性还可产生叠加效应, 每种化合物的毒理效应也可能会得到不同程度的放大^[8]。此外, Cheng 等^[9]研究指出, 抗生素的缓慢生物降解性和持久性, 可使细菌产生耐药性基因甚至变异为耐药性极强的“超级细菌”。

目前, PPCPs 在全世界范围内被大量使用, 日常生活中未使用的或过期药品、药品生产废物和医院垃圾等的排放成为环境中 PPCPs 的直接来源。此外, 有研究调查表明, 摄入人体或动物体内的药物并不能完全被吸收和利用, 高达 90% 的未代谢或溶解的药物通过粪便和尿液等排泄物进入污水处理系统中^[11]。然而, 传统污水处理系统并无针

表 1 环境中常见的 PPCPs^[10]Table 1 Commonly detected PPCPs in the environment^[10]

Name	CAS number	Molecular formula	Use
Galaxolide	1222-05-5	C ₁₈ H ₂₆ O	Synthetic musk
Tonalide	21145-77-7	C ₁₈ H ₂₆ O	Synthetic musk
Iopromide	73334-07-3	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈	X-ray developer
Roxithromycin	80214-83-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	Antibiotic
Ciprofloxacin	85721-33-1	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	Antibiotic
Norfloxacin	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ N ₃ F	Antibiotic
Estrogen	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	Natural estrogen
17β-estradiol	50-28-2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ ·0.5H ₂ O	Natural estrogen
17α-ethynylestradiol	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	Natural estrogen
Ibuprofen	15687-27-1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Anti-inflammatory painkiller
Naproxen	22204-53-1	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	Anti-inflammatory painkiller
Diclofenac	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N	Anti-inflammatory painkiller
Triclosan	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ C ₁₃ O ₂	Sterilizer

对 PPCPs 等环境有机污染物的专门处理技术, 现有技术虽对氮、磷等无机污染物具有较好的去除效果, 但对于 PPCPs 的去除效果欠佳。因此 PPCPs 在污水处理系统中的低处理效率使其主要通过污水处理厂出水和活性污泥不断释放到环境中, 对环境造成不可预估的危害。例如, Ternes 等研究发现, 卡马西平在污水处理厂中的去除率低于 10%, 甚至出现出水和污泥中浓度高于进水中浓度的现象^[12]。随着环境分析技术的发展, PPCPs 已在多种环境介质如水体、土壤、污泥、底泥甚至人体样品中检出, 且检出浓度在 ng/L 至 μg/L 水平之间^[13]。例如, 我国的地表水陆续检测出不同种类的 PPCPs^[14]。Peng 等^[15]在我国广州珠江流域已检测到多种 PPCPs, 其中超过 60% 的水体可以检测到雌二醇, 其最大浓度可达 65 ng/L, 水杨酸、氯丙酸、布洛芬在大多数水体中也可以被检测出, 且其最大浓度高达 2 098、248、1 417 ng/L。Zhang 等^[16]在上海市苏州河也检测出 ng/L 水平的 PPCPs。

2 PPCPs 的生物处理技术

因 PPCPs 在环境中的持续存在和潜在风险, 有关 PPCPs 在环境中的去除研究显得尤为必要。目前国内外学者通过物理、化学、生物等多种技

术研究了 PPCPs 的去除, 物理和化学方法主要集中在混凝、膜分离、氧化和吸附等^[17]。混凝法对 PPCPs 的去除效率因受混凝剂种类和 PPCPs 结构的变化影响较大而使去除效果具有一定的离散性; 膜分离技术目前尚未进行规模化应用, 大多停留在实验室水平, 同时消毒剂及其连用技术, 随消毒剂种类的变化其对 PPCPs 矿化程度差异大, 且可能会产生对环境毒性更大的中间体, 这些都需要进一步确定^[17]; 氧化法会向环境中释放多种氧化产物及副产物, 其毒性会更高所以氧化法不宜投入到实际工程中^[18]; 吸附法所采用的材料(碳纳米管、活性炭和石墨烯等)成本较高, 导致其不能大规模应用^[19]。生物处理技术由于具备环境友好、无二次污染、高效、成本低和操作管理简便等优势广泛应用于 PPCPs 的去除。

2.1 植物吸收降解

PPCPs 的植物吸收、富集和转化是其环境中消减的一种重要途径^[20]。Hijosa-Valsero 等研究表明, 植物的蒸腾作用与 PPCPs 去除率之间存在显著的正相关 ($R^2 > 0.893$)^[21]。PPCPs 可通过根系吸附在蒸腾作用的驱动下, 跨过细胞膜的双分子层进入细胞组织液, 随后转运到其他组织器官并在不同组织器官累积, 最终实现 PPCPs 的去除^[20,22]。

Zhang 等^[23]研究发现,水葱可通过根系摄取咖啡因和氯贝酸,并将其转运到芽等组织中进一步吸收,其中氯贝酸在根中的浓度为 5.4–26.8 $\mu\text{g/g}$,占初始引入量的 6%–13%;在芽中的浓度为 7.2–34.6 $\mu\text{g/g}$,占初始引入量的 22%–49%,且植物体内特定的生化酶可使氯贝酸进一步转化为 CO_2 、 H_2O 和 Cl_2 等无机小分子。Zhang 等^[24]研究表明,香蒲的种植可使布洛芬在人工湿地中的去除率提高 33%,使萘普生的去除率提高至近 2 倍。此外,PPCPs 的植物修复与植物的种类和植物特性密切相关。阿丹^[25]在调查花叶芦竹和再力花湿地对大环内酯类抗生素的去除效果时发现,地下根状茎粗而多结的花叶芦竹湿地对大环内酯类的去除效率可达 88%,而再力花湿地仅为 73%,表明植物的种类对大环内酯类化合物的去除效果有一定影响。Dordio 等^[26]有关湿地中阿替洛尔的去 除研究指出,香蒲对阿替洛尔的去 除效果要优于芦苇,这与香蒲具有发达的地上部分和较高的蒸腾速率有关。而 Ranieri 等^[27]研究发现,对乙酰氨基酚在种植芦苇的水平潜流湿地中的去除效果优于其在种植香蒲的湿地,这可能是由于芦苇的根系体积大,其较大的比表面积更有利于生物膜的形成和对乙酰氨基酚的生物降解。需要指出的是,PPCPs 的植物吸收也受污染物自身理化性质的影响。例如 Dordio 等^[28]利用种植香蒲的人工湿地研究其对 PPCPs 的去除时发现,在种植香蒲的人工湿地对卡马西平和氯丙酸的去 除率在夏季时分别为 97%和 75%。Christofilopoulos 等^[29]考察盐土植物 *Juncus acutus* L.对不同污染物的植物修复能力时发现,*Juncus acutus* L.对初始浓度为 50 mg/L 的双酚 A 的去 除效率都可高达 98%,而对相同初始浓度磺胺甲恶唑的去 除效率则仅为 61%。

2.2 微生物降解

目前,国内外学者有关 PPCPs 的微生物降解做了大量的研究,并筛选出许多 PPCPs 的降解功

能菌群,且对其生物降解特性、降解动力学和产物组成与降解途径进行了深入探讨,表 2 给出了部分 PPCPs 降解菌和 PPCPs 降解效率。本文将使用最为广泛且在环境中检出浓度和频度均较高的几种 PPCPs 为例重点阐述。

磺胺类抗生素具有成本低和广谱性特点被广泛用于治疗或预防家畜和养牛的传染性疾 病^[30]。目前科研工作者已分离出一系列降解典型磺胺类药物磺胺甲恶唑的降解菌,如枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis*、铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* 和马红球菌 *Rhodococcus equi*^[31]、微杆菌 *Microbacterium* sp. SMX B24、短波单胞菌 *Brevundimonas* sp. SMX B12^[32]和嗜冷假单胞菌 *Pseudomonas hydrophila* HA-4^[33]。Reis 等^[34]研究指出,反硝化无色杆菌 *Achromobacter denitrificans* 对磺胺甲恶唑具有一定的降解能力。南极冰藻 *Chlamydomonas* sp. Tai-03、马红球菌 *Rhodococcus equi* 和嗜冷假单胞菌 *Pseudomonas hydrophila* HA-4 对磺胺甲恶唑的降解效率分别为 20%、29%和 34.4%^[18,31,33]。Wang 等^[35]研究发现,不动杆菌 *Acinetobacter* sp.在最适条件下,可以在 48 h 内使 95%以上的浓度为 5–240 mg/L 磺胺甲恶唑发生矿化。白腐真菌变色栓菌 *Trametes versicolor* 由于其优异的污染物降解能力而受到人们的广泛关注。例如, García-Galán 等^[36]研究发现,当磺胺二甲嘧啶、磺胺吡啶和磺胺噻唑的浓度在 7 mg/L 以内时, *Trametes versicolor* 对磺胺二甲嘧啶、磺胺吡啶和磺胺噻唑的去 除率均高达 100%,且漆酶在三者的转化过程中起着非常重要的作用。谢鹏等^[18]研究表明,磺胺吡啶和磺胺甲恶唑在 *Chlamydomonas* sp. Tai-03 作用下可发生降解,在 10 mg/L 以内的去 除率分别为 50%和 20%。谢鹏等^[18]研究表明,环丙沙星和四环素在 *Chlamydomonas* sp. Tai-03 的作用下发生了开环反应,对浓度低于 10 mg/L 的环丙沙星和四环素的去 除率均达到 100%。

此外,三氯生作为一种广谱抗菌剂被广泛应用于人们日常生活用品和消费品中,在环境介质中不断被频繁检出,是最重要的环境微污染物之一^[37]。目前,环境中三氯生的去除主要采用生物降解。例如,Wang等^[38]从污泥中驯化分离出一种黄色透明、革兰氏染色显示细胞呈革兰氏阴性的新菌株 *Dyella* sp.,发现 *Dyella* sp.可以矿化 90% 以上的三氯生 (<10 mg/L) 及其降解产物。同时,它也可以在少量葡萄糖作为碳源时合成生物质,发生共代谢作用降解三氯生。据报道,甲基杆菌属 *Methylobacillus* sp.^[39]、鞘氨醇单胞菌 *Sphingomonas* sp. strain YL-JM2C^[40]、鞘脂单胞菌 *Sphingopyxis* strain KCY1^[41]、恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* TriRY^[42]、产碱杆菌 *Alcaligenes xylosoxidans* subsp. *denitrificans* TR1^[42]、新鞘氨醇杆菌 *Novosphingobium* sp. TrD22^[43]、脱氮嗜脂环物菌 *Alicyclophilus*^[44]、嗜麦芽窄食单胞菌 *Stenotrophomonas*^[44]和亚硝化单胞菌 *Nitrosomonas europaea*^[45]等菌株具有降解三氯生的能力,其中, *Sphingopyxis* strain KCY1 可以将三氯生完全转化为中间产物^[41],在三氯生初始浓度为 5 mg/L 时, *Sphingomonas* sp. strain YL-JM2C 可使三氯生完全矿化^[40]。

扑热息痛(对乙酰氨基苯酚,俗称泰诺)是世界范围内广泛使用的一种解热镇痛药,是美国最为广泛使用的处方药和非处方药^[46],长期暴露会引起肝细胞和肾细胞坏死还可能诱发血小板减少性紫癜或白血病等。de Gussemé 等^[47]在膜反应器中分离出两株细菌(戴尔福特菌 *Delftia tsuruhatensis* 和铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa*),这两株菌都可将对乙酰氨基酚作为碳源,使其开环最终矿化生成二氧化碳和水,其中分别接种 1% 的两种菌株,48 h 内对乙酰氨基酚 (1 g/L) 的去除率分别达到 97% 和 40%。Molina 等^[48]研究表明,革兰氏阳性菌株 *Planococcus* sp.可降解 30% 的萘普生,

而沙雷氏菌 *Serratia* sp.和假单胞菌 *Pseudomonas* 可使萘普生发生彻底降解,即去除率为 100%。

目前,科学家们也分离出了可以降解卡马西平的功能菌群,例如红球菌 *Rhodococcus rhodochrous*^[49]、黑曲霉 *Aspergillus niger*^[49]、氯氰菊酯降解菌 *Starkeya* sp. C11^[50]、根瘤菌属 *Rhizobium* sp. C12^[50]、假单胞菌属 *Pseudomonas* sp. CBZ-4^[51]和链霉菌 *Streptomyces* MIPUG 4.89^[52]。Gauthier 等^[9]研究表明,黑曲霉 *Aspergillus niger* 对卡马西平的生物降解速率大于红球菌 *Rhodococcus rhodochrous*。Bessa 等^[50]研究发现, *Starkeya* sp. C11 与 *Rhizobium* sp. C12 对浓度为 10 mg/L 卡马西平的生物降解率约为 30%,Ang 等^[51]研究指出 *Pseudomonas* sp. CBZ-4 在 144 h 内对浓度为 100 mg/L 卡马西平的降解效率可以达到 46.6%。Popa 等^[52]研究表明, *Streptomyces* MIPUG 4.89 在添加了 5 g/L 葡萄糖培养基上发生了共代谢反应,对卡马西平 (0.05–8 mg/L) 的降解为 35%。Golan-Rozen 等^[53]研究发现,白腐真菌 *Pleurotus ostreatus* 可将 99% 的卡马西平去除。

最近的研究指出双酚 A 的降解细菌群落主要由变形杆菌 *Proteobacteria*^[54]、细菌 *Bacteroidetes*^[54]、氯仿菌 *Chloroflexi*^[54]、厚壁菌门 *Firmicutes*^[54]、芽单胞菌门 *Gemmatimonadetes*、放线杆菌 *Actinobacteria*^[54]和芽孢杆菌 *Bacillus* sp. GZB^[55]组成。谢鹏等^[18]研究发现,双酚 A 在 *Chlamydomonas* sp. Tai-03 的作用下发生了开环反应,并且其对 10 mg/L 内 BPA 去除率为 100%。Yang 等^[54]研究表明,在沉积物中变形菌门 *Proteobacteria*,尤其是 γ -变形菌 *Gammaproteobacteria* 和 α -变形菌 *Alphaproteobacteria*,在双酚 A 的降解中起主导作用。Li 等^[55]研究发现芽孢杆菌 (*Bacillus* sp. GZB) 在好氧和厌氧条件下对双酚 A (10 mg/L) 均具有较强的降解能力,其在厌氧条件下可使双酚 A 彻底降解,在好氧条件下可使 51% 的双酚 A 降解。

表 2 PPCPs 微生物降解种类、去除率和微生物来源

Table 2 PPCPs degrading microorganisms, the removal rate of PPCPs and sources of the microorganisms

Name	Molecular formula	Bacterial species	Removal rate (%)	Source	References
Sulfamethazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	<i>Trametes versicolor</i>	100	Sludge	[36]
Sulfapyridine	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	<i>Trametes versicolor</i>	100	Sludge	[36]
		<i>Chlamydomonas</i> sp. Tai-03	50	Freshwater	[18]
Sulfathiazole	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	<i>Trametes versicolor</i>	100	Sludge	[36]
Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	<i>Achromobacter denitrificans</i>	–	Sludge	[34]
		<i>Chlamydomonas</i> sp. Tai-03	20	Freshwater	[18]
		<i>Acinetobacter</i> sp.	95	Sludge	[35]
		<i>Rhodococcus equi</i>	29	Sludge	[31]
		<i>Pseudomonas hydrophila</i> HA-4	34.4	Sewage	[33]
Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	<i>Chlamydomonas</i> sp. Tai-03	100	Freshwater	[18]
Tetracycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	<i>Chlamydomonas</i> sp. Tai-03	100	Freshwater	[18]
Triclosan	C ₁₂ H ₇ C ₁₃ O ₂	<i>Dyella</i> sp.	90	Sludge	[38]
		<i>Spingopyxis</i> strain KCY1	100	Sewage	[41]
		<i>Spingomonas</i> sp. strain YL-JM2C	100	Sludge	[40]
		<i>Methylobacillus</i> sp.	–	Sludge	[39]
		<i>Pseudomonas putida</i> TriRY	–	Compost	[42]
		<i>Alcaligenes xylooxidans</i> subsp. <i>denitrificans</i> TR1	–	Compost	[42]
		<i>Novosphingobium</i> sp. TrD22	–	Sludge	[43]
		<i>Alicyclophillus</i>	–	Activated sludge	[44]
		<i>Stenotrophomonas</i>	–	Activated sludge	[44]
		<i>Nitrosomonas europaea</i>	–	Sewage	[45]
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	<i>Delftia tsuruhatensis</i>	97	Membrane bioreactor	[47]
		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	40	Membrane bioreactor	[47]
Naproxen	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	<i>Serratia</i> sp.	100	Sludge	[48]
		<i>Pseudomonas</i>	100	Sludge	[48]
		<i>Planococcus</i> sp.	30	Sludge	[48]
Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	–	Soil	[49]
		<i>Aspergillus niger</i>	–	Soil	[49]
		<i>Starkeya</i> sp. C11	30	Sludge	[50]
		<i>Rhizobium</i> sp. C12	30	Sludge	[50]
		<i>Pseudomonas</i> sp. CBZ-4	46.6	Sludge	[51]
		<i>Streptomyces</i> MIPUG 4.89	35	Soil	[52]
		<i>Pleurotus ostreatus</i>	99	Soil	[53]
Bisphenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	<i>Chlamydomonas</i> sp. Tai-03	100	Freshwater	[18]
		<i>Bacteroidetes</i>	–	Sediment	[54]
		<i>Chloroflexi</i>	–	Sediment	[54]
		<i>Bacillus</i> sp. GZB	100 (Anaerobic) 51 (Aerobic)	Sludge	[55]
		<i>Actinobacteria</i>	–	Sediment	[54]
		<i>Gemmatimonadetes</i>	–	Sediment	[54]
		<i>Firmicutes</i>	–	Sediment	[54]
		<i>Gammaproteobacteria</i>	–	Sediment	[54]
		<i>Alphaproteobacteria</i>	–	Sediment	[54]

3 生物降解机理

有机污染物的生物降解是微生物通过一系列生物化学反应使有机污染物在好氧或缺氧的条件下改变化学结构, 最终实现去除的目的。微生物对有机污染物的降解能力依赖于污染物的生物可降解性和微生物的转化性能^[56]。常见的反应有羟基化、甲基化、去甲基化、水解反应等。通常, PPCPs 的生物降解过程可以分为 3 类^[56]: 1) 生物矿化, 即在微生物作用下将 PPCPs 转化为小分子化合物, 最后转化为 H_2O 和 CO_2 ; 2) 被微生物转化为疏水性降解产物与固相结合留存在环境中; 3) 被转化成具有更高亲水性的降解产物残留在水体中。生物降解可能是将毒性高的污染物降解为毒性更低的化合物达到解毒的作用, 另一方面, 降解产物比母体污染物具有相当甚至更高的生物活性或毒性, 产生二次污染, 并对生态环境和人体健康造成不可预估的危害, 因此, PPCPs 的生物降解作用机制 (如产物组成、降解途径和产物的活性等) 研究对于系统理解 PPCPs 的环境行为

和合理评估其环境安全性是不可或缺的^[57], 在进行 PPCPs 环境风险评价时不可忽视其降解产物的潜在危害。

生物矿化作用可将难降解微污染物彻底降解为 CO_2 和 H_2O 。Wang 等^[38]从活性污泥中驯化分离出一种可以降解三氯生的新菌种 *Dyella* sp. WW1, 研究得出该菌种可实现生物脱氯, 并将三氯生完全矿化为 CO_2 和 H_2O , 消除其对环境的不良影响。此外, 他们检出了三氯生的 6 种降解产物, 在此基础上提出了三氯生的两种生物降解途径: 1) *Dyella* sp. WW1 可能是先通过引入羟基自由基来攻击三氯生, 生成羟基化产物 m/z 337, 然后通过氧化反应发生间位裂解 (*meta*-cleavage) 环开裂生成两个环裂解产物 (m/z 195 和 m/z 215), 随后分别发生脱羰基、脱羟基反应或脱羧反应进一步降解, 最终生成 CO_2 和 H_2O ; 2) *Dyella* sp. WW1 使三氯生发生脱氯反应, 在单氧化酶或双氧化酶的作用下使三氯生羟基化, 随后发生间位切割环开裂生成环裂解产物 m/z 215 以及苯醚键水解反应生成 1,5-二羟基苯酚, 最终生成 CO_2 和 H_2O , 详见图 1。

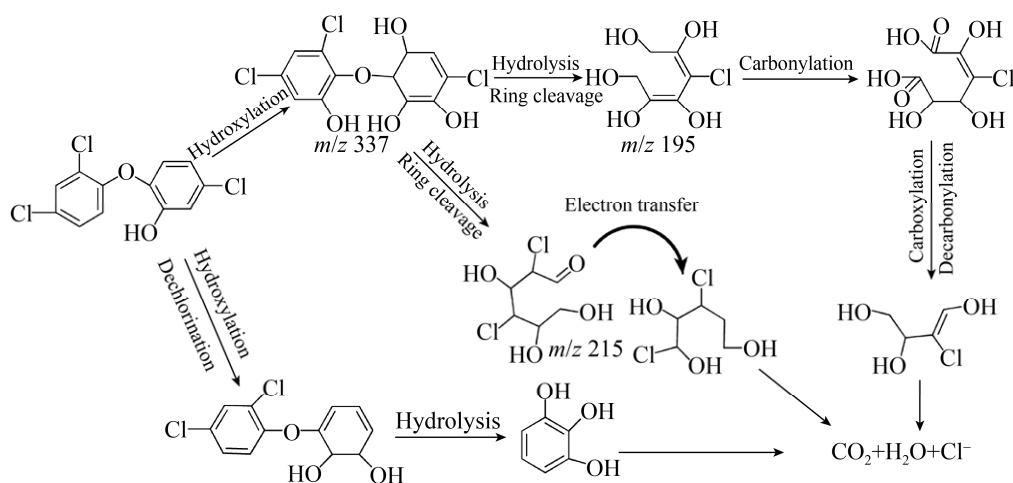


图 1 三氯生的生物降解途径^[38]

Fig. 1 The biodegradation pathway of triclosan^[38].

卡马西平是一种在污水废水和污泥中检出率最为频繁的药品之一。本课题组成员 Li 等^[58]采用同位素标记法与 HPLC-MS/MS 分析联用技术较为系统地研究了卡马西平在土壤中的降解机理, 研究表明, 卡马西平在土壤中的降解主要以微生物降解为主, 且土壤原有微生物在卡马西平的彻底矿化过程中发挥了尤为重要的作用, 通过 LC-MS/MS 结构鉴定工作成功解析了卡马西平好氧土壤中的 5 个降解产物, 分别为 10,11-二氢-10-羟基卡马西平、环氧卡马西平、N-甲醛吡啶酮、4-乙醛-9-吡啶酮和吡啶, 其中, N-甲醛吡啶酮是一种生物降解的代谢中间体, 而并非化学降解所致。基于产物信息推断卡马西平在好氧土壤中的降解途径主要为: 卡马西平分子的活性位点是 C10-C11 双键, 微生物可通过中间杂环的烯水解和氧化作用生成氧化产物 10,11-二氢-10-羟基卡马西平和环氧卡马西平。降解产物 10,11-二氢-10-羟基卡马西平也可能为过渡态中间产物环氧卡马西平在酶作用下的下一步产物。卡马西平分子在保持两边的苯环不被破坏的情况下, 可通过环氧化作用生成环氧化衍生物, 并进一步通过环氧键断键发生缩环重排反应生成 N-甲醛吡啶酮。缩环反应可能是频呐醇重排下富电子的杂环发生电子转移和重排将氮杂环庚三烯环转化为苯环结构。发生缩环反应后, 进一步发生羰基化和去羰基化反应对应生成 4-乙醛-9-吡啶酮和吡啶。这些降解产物在微生物的作用下最终开环矿化, 生成二氧化碳和水, 详见图 2。Golan-Rozen 等^[53]研究了白腐真菌 *Pleurotus ostreatus* 对卡马西平的生物降解作用机制, 研究发现, *Pleurotus ostreatus* 的过氧化酶 (如细胞色素 P450 酶和锰过氧化物酶) 可将 99% 的卡马西平去除, 且转化为环氧卡马西平。

此外, 本课题组成员 Li 等^[59]首次研究了在环境中频繁检出的医药化合物对乙酰氨基酚在好氧土壤的转化规律, 实验结果表明, 土壤微生物可

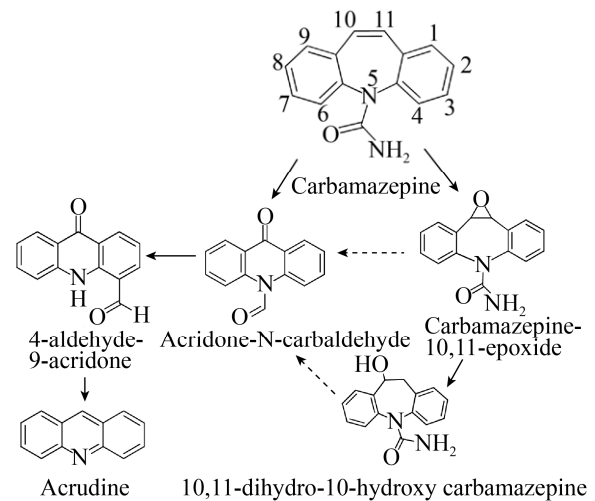


图 2 卡马西平在土壤中可能的降解途径^[58]

Fig. 2 Proposed pathways of carbamazepine in agricultural soils^[58].

快速直接降解甚至彻底矿化对乙酰氨基酚, 使其矿化率提高 6.8 倍, 对乙酰氨基酚在好氧土壤中的 8 种降解产物有 3-羟基对乙酰氨基酚、氢醌、1,4-苯醌、N-乙酰对苯醌亚氨、对甲氧基乙酰苯胺、4-甲基苯酚、2-己烯酸和 1,4-二甲苯。根据产物组成及其动态变化规律推断, 扑热息痛在土壤中的降解途径主要包括苯环支链水解、氧化作用、甲基化作用和苯环开环裂解等反应, 详见图 3。其中, 3-羟基对乙酰氨基酚、1,4-苯醌和 N-乙酰对苯醌亚氨具有与母体相近或更高的生物活性, 这些产物本身或与母体共同作用可能产生更高的毒性效应, 造成更大的环境风险。

生物降解作用也可以将难降解的微污染物转化为更具有亲水性的降解产物 (如无机化合物等)。例如, Wang 等^[35]在研究磺胺甲恶唑的生物降解及代谢途径中发现, 不动杆菌 *Acinetobacter* sp. 在最适条件下, 可以在 48 h 内矿化 95% 以上的磺胺甲恶唑。在微生物的作用下, 磺胺甲恶唑可能首先发生酰化反应生成乙酰磺胺甲恶唑, 随后发生侧链乙酰羰基的还原反应生成一个过渡中间体。该过渡中间体随后发生去甲基化反应和异噁

唑环氮氧键断裂的开环反应,使异噁唑环转化为3-氨基丙酸基侧链;砜基对位的碳氮键发生加羰基化反应,进一步水解为3个小分子产物,最终转化为可溶于水的硝酸铵、硫酸铵、 H_2O 和 CO_2 ,降解途径见图4。Fischer等^[60]活性污泥反应器中检测到了磺胺甲恶唑的两个主要降解产物(3-氨基-5-甲基-异恶唑和4-羟基-磺胺甲恶唑)。在微生物作用下,磺胺基的水解裂解也可导致磺胺酸和3-氨基-5-甲基异恶唑的生成^[33]。

在不同微生物作用下 PPCPs 的降解产物组成

和降解机理是存在较大差异的,即降解菌株的种类直接影响 PPCPs 的降解途径。磺胺甲恶唑是最常用的磺胺类药物之一,有关磺胺甲恶唑的微生物降解已被广泛研究。本文以磺胺甲恶唑为例,讨论其在不同微生物作用下的降解机制,磺胺甲恶唑不同菌株和不同条件下的微生物降解途径见图5。*Microbacterium* sp. BR1 中的两种单氧化酶 Sad A 和 Sad B 在降解磺胺甲恶唑时发挥了重要作用,且磺胺甲恶唑经本位羟基化反应生成降解产物对氨基苯酚、苯三酚和3-氨基-5-甲基异恶唑,其中

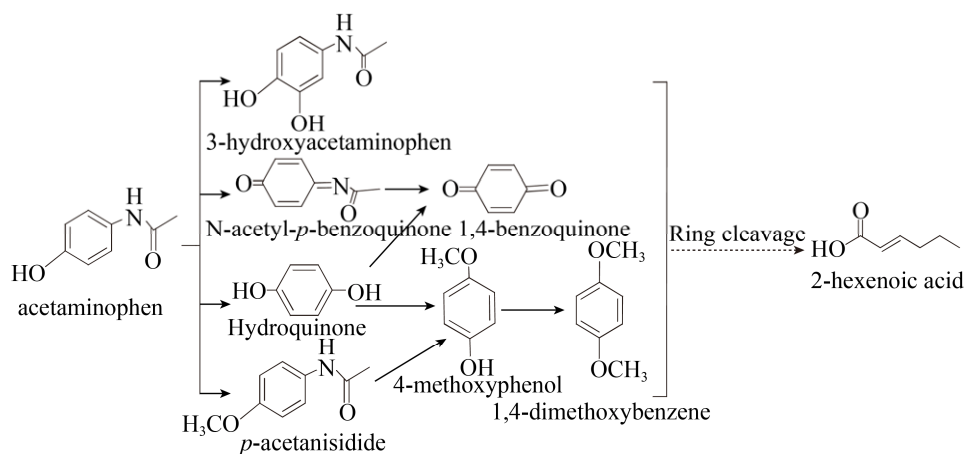


图3 对乙酰氨基酚的生物降解产物^[59]

Fig. 3 Biodegradation products of acetaminophen^[59].

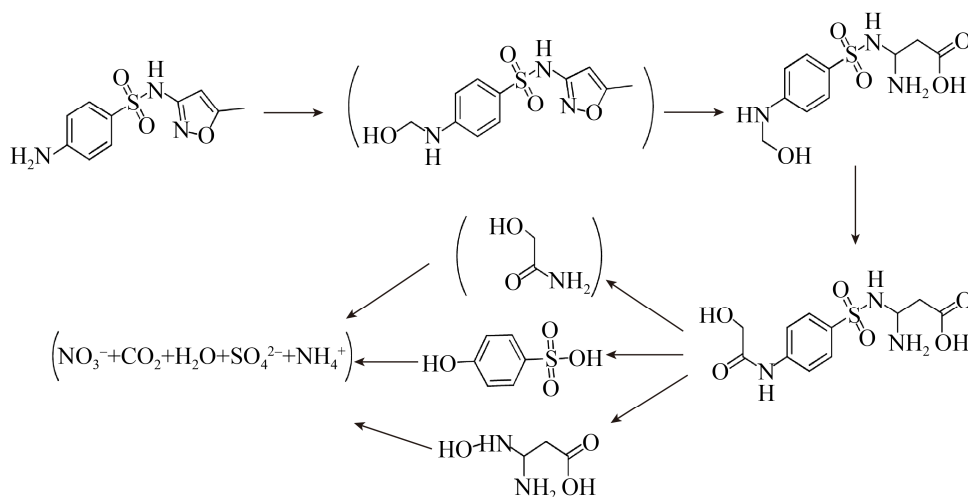


图4 不动杆菌对 SMX 的生物降解途径^[35]

Fig. 4 The biodegradation pathway of sulfamethoxazole by *Acinetobacter* sp.^[35].

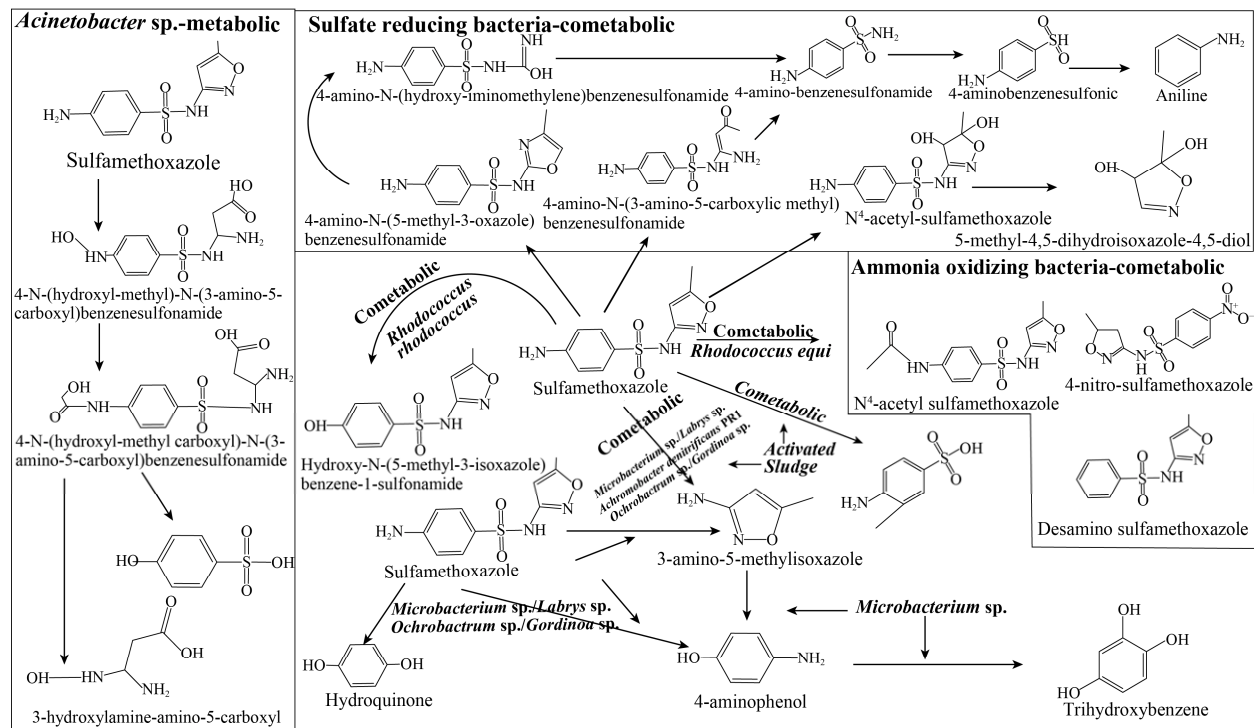


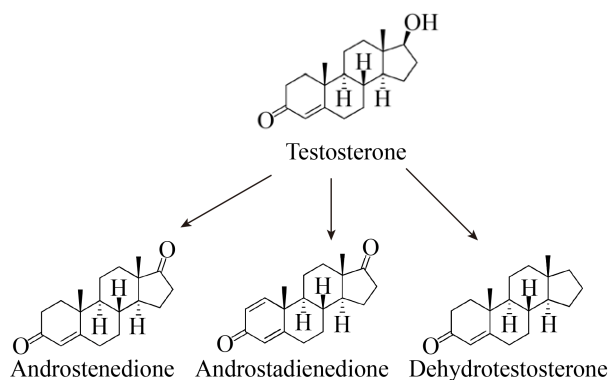
图5 磺胺甲恶唑的微生物降解途径^[63]

Fig. 5 Biodegradation pathway of sulfamethoxazole^[63].

3-氨基-5-甲基异恶唑为主要降解产物^[61-62]。3-氨基-5-甲基异恶唑也是嗜冷假单胞菌 *Pseudomonas psychrophila* HA-4 降解磺胺甲恶唑的主要代谢物,且 *Pseudomonas psychrophila* HA-4 同时可将磺胺甲恶唑降解为苯胺和 4-氨基苯磺胺^[33]。此外,3-氨基-5-甲基异恶唑和 4-羟基-磺胺甲恶唑也是磺胺甲恶唑作为碳源和氮源时降解而成的中间产物^[60]。在 *Microbacterium* sp. strain BR1 和嗜冷假单胞菌 *Pseudomonas psychrophila* HA-4 以磺胺甲恶唑作为碳源和氮源时 4-羟基-磺胺甲恶唑并未生成。在磺胺甲恶唑被 *Acinetobacter* sp. 降解时,3-氨基-5-甲基异恶唑和 4-羟基-磺胺甲恶唑均未检出,而羟基化 3-氨基-5-甲基异恶唑和羟基苯磺胺作为中间产物被检出^[35]。Mulla 等^[64]在 *Ochrobactrum* sp. 和 *Labrys* sp. 降解磺胺甲恶唑的过程中还发现了 4-氨基酚和氢醌。微生物的共代谢作用可使磺胺甲恶唑降解为更多的产物。例如,在磺胺甲恶唑的共代谢过程中,除了 3-氨基-5-甲基异恶唑和 4-羟基-

磺胺甲磺胺以外,还有磺胺酸和 N-乙酰基-磺胺甲恶唑的生成^[31,49,65]。除上述中间产物外,氨氧化菌共代谢降解磺胺甲恶唑时还发现了 4-硝基-磺胺甲恶唑和脱氨基磺胺甲恶唑的产生。与氨氧化细菌不同的是,硫酸盐还原菌可通过 3 种途径降解磺胺甲恶唑^[66]。综上,磺胺甲恶唑在不同的降解菌株作用下可产生不同的降解产物,这可能是由于不同菌株所含酶和基因的差异所致;另一方面,磺胺甲恶唑降解生成的产物结构和浓度的差异也会反向影响其降解菌的结构组成和基因等,降解菌的变化转而再次影响其降解产物的生成。

PPCPs 还可被微生物转化为更高吸附能力的降解产物。例如, Yang 等^[67]从猪粪中驯化富集得到了一种可降解睾丸素 (Testosterone) 的细菌,通过液相色谱飞行时间质谱分析发现,睾丸素通过脱羟基化反应生成脱羟基睾丸素,通过脱氢反应生成雄烯二酮和雄二烯二酮 (降解途径见图 6)。需要指出的是, Das 等^[68]通过土柱实验研究了睾丸素

图 6 睾丸素的生物降解途径^[67]Fig. 6 Biodegradation pathway of testosterone^[67].

及其降解产物在土壤中的吸附能力, 实验结果表明, 睾丸素的降解产物雄烯二酮在土壤中的吸附分配系数 K_d 值 (142 L/kg) 较母体睾丸素 (42.7 L/kg) 的高出 2.3 倍, 由此可见, 降解产物雄烯二酮具有比母体更弱的迁移能力, 而使其较之母体具有更高的环境持久性和发生被植物吸收等二次污染的潜在风险性。

4 总结与展望

综上所述, 人们对 PPCPs 的生物降解已开展了大量的工作, 对其生物降解特性和机制也有了一定的认识, 但仍需从以下几个方面进一步深入研究。

1) PPCPs 可降解为不同的降解产物, 但鉴定出的降解产物由于缺乏标准物质的对照和参考, 结构组成尚不明确。

2) 有关 PPCPs 的毒理学研究目前还处于母体毒性研究的阶段, 但对其降解产物的活性、生物可利用性和迁移能力等的研究尚少, 而这些方面的研究对于全面客观评价 PPCPs 环境安全性尤为必要。

3) PPCPs 种类繁多, 结构多样, 各组分没有共性结构, 不同 PPCPs 生物降解机理必然存在较大差异, 除现有已阐明的 PPCPs 生物降解机理外, 大部分 PPCPs 生物降解作用机制尚不明晰, 而全面系统研究 PPCPs 各化合物生物降解机理对开发 PPCPs 高效降解与去除技术并将其应用于污水处理、土壤

修复及其他环境问题的解决具有重要的科学指导意义。例如, 城市污水处理厂出水和活性污泥是 PPCPs 进入环境的两大主要来源, 如何将 PPCPs 功能菌应用于污水处理过程, 开发有针对性的 PPCPs 生物处理技术, 提高实际污水处理厂 PPCPs 的去除率, 降低其环境释放量, 对于 PPCPs 等微污染物的水污染控制具有十分重要的现实意义。

4) 现有 PPCPs 的微生物降解研究主要侧重于功能降解菌的筛选和降解特性等方面, 而未从基因水平研究功能菌群基因和降解机制之间的关系, 该方面研究有望成为 PPCPs 微生物降解的一个重要方向。

5) 目前仅有少数研究报道通过植物吸收进行 PPCPs 的修复, 并且其中主要为人工湿地系统中植物部分的讨论, 有关 PPCPs 高富集及超富集植物鲜有报道, 相关科研和应用工作有待于进一步展开。

REFERENCES

- [1] Li JN, Zhou QZ, Campos LC. Removal of selected emerging PPCP compounds using greater duckweed (*Spirodela polyrhiza*) based lab-scale free water constructed wetland. *Water Res*, 2017, 126: 252–261.
- [2] Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ Health Perspect*, 1999, 107 (Suppl 6): 907–938.
- [3] Li JY. Environmental fate and behavior of three commonly used pharmaceutical and novel chiral pesticide paichongding in soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 (in Chinese).
李菊英. 三种常用医药及新型手性农药哌虫啉在土壤中的环境行为与归趋研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [4] Dai CM, Zhou XF, Zhang YL. Research advancements in potential risk of PPCPs of environmental media. *Environ Pollut Control*, 2009, 31(2): 77–80 (in Chinese).
代朝猛, 周雪飞, 张亚雷. 环境介质中药物和个人护理品的潜在风险研究进展. *环境污染与防治*, 2009, 31(2): 77–80.
- [5] Ricart M, Guasch H, Alberch M, et al. Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its

- potential toxic effects on river biofilms. *Aquat Toxicol*, 2010, 100(4): 346–353.
- [6] Mehinto AC, Hill EM, Tyler CR. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol*, 2010, 44(6): 2176–2182.
- [7] Hartmann A, Alder AC, Koller T, et al. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17(3): 377–382.
- [8] Cleuvers M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol Lett*, 2003, 142(3): 185–194.
- [9] Cheng JQ, Liu SC. Warning of super bacteria and the potentially public health problems caused by antibiotics abuse. *Chin J Publ Heal*, 2010, 26(12): 1521–1522 (in Chinese).
程锦泉, 刘少础. 超级细菌的警示与滥用抗生素潜在在公共卫生问题. *中国公共卫生*, 2010, 26(12): 1521–1522.
- [10] Luckenbach T, Epel D. Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defense systems mediated by multidrug transporters. *Environ Health Persp*, 2005, 113(1): 17–24.
- [11] Gao Y, Zhao YZ, Wang LJ. Pollution sources and removal methods of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in municipal waste water. *Environ Sanit Eng*, 2017, 25(6): 63–66 (in Chinese).
高燕, 赵玉柱, 王利军. 城市污水系统中PPCPs的污染来源及去除方法研究进展. *环境卫生工程*, 2017, 25(6): 63–66.
- [12] Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res*, 1998, 32(11): 3245–3260.
- [13] Yu HJ, Cao WP. Assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) of Dalong lake in Xuzhou by concentration monitoring and bio-effects monitoring process. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2016, 43: 209–215.
- [14] Lin T, Yu SL, Chen W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 2016, 152: 1–9.
- [15] Peng XZ, Yu YY, Tang CM, et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Sci Total Environ*, 2008, 397(1/3): 158–166.
- [16] Zhang XL, Yao Y, Zeng XY, et al. Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1553–1558.
- [17] Lin LL, Liu GG. Research progress on occurrence and pollution control of PPCPs in aquatic environment. *Water & Wastewater Eng*, 2017, 53(S1): 142–146 (in Chinese).
林龙利, 刘国光. PPCPs在水环境中的污染现状与控制研究进展. *给水排水*, 2017, 53(S1): 142–146.
- [18] Xie P. Research on degradation of typical PPCPs and resources productivity by microalgae[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).
谢鹏. 微藻对五种典型PPCPs的去除效能及生物质资源的回收[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [19] Dong JJ. Research on aerobic granular sludge process for enhance nitrogen and typical PPCPs removal[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018 (in Chinese).
董晶晶. 强化脱氮与典型PPCPs去除的好氧颗粒污泥工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [20] Burken JG, Schnoor JL. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(21): 3379–3385.
- [21] Hijosa-Valsero M, Matamoros V, Sidrach-Cardona R, et al. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. *Water Res*, 2010, 44(12): 3669–3678.
- [22] Nan YB, Zeng LY, Ma J, et al. Research progress of PPCPs wastewater treatment with constructed wetlands. *Technol Water Treatm*, 2017, 43(5): 16–21 (in Chinese).
南彦斌, 曾立云, 马娟, 等. 人工湿地处理PPCPs污水研究进展. *水处理技术*, 2017, 43(5): 16–21.
- [23] Zhang DQ, Gersberg RM, Hua T, et al. Assessment of plant-driven uptake and translocation of clofibric acid by *Scirpus validus*. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20(7): 4612–4620.
- [24] Zhang DQ, Tan SK, Gersberg RM, et al. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands. *Ecol Eng*, 2011, 37(3): 460–464.
- [25] A D. The removal efficiency and impact factors of 14 antibiotics in constructed wetlands[D]. Guangzhou:

- Jinan University, 2012 (in Chinese).
阿丹. 人工湿地对14种常用抗生素的去除效果及影响因素研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- [26] Dordio A, Pinto J, Dias CB, et al. Atenolol removal in microcosm constructed wetlands. *Int J Environ Anal Chem*, 2009, 89(8/12): 835–848.
- [27] Ranieri E, Verlicchi P, Young TM. Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands. *J Hydrol*, 2011, 404(3/4): 130–135.
- [28] Dordio A, Carvalho AJP, Teixeira DM, et al. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresour Technol*, 2010, 101(3): 886–892.
- [29] Christofilopoulos S, Syranidou E, Gkavrou G, et al. The role of halophyte *Juncus acutus* L. in the remediation of mixed contamination in a hydroponic greenhouse experiment. *J Chem Technol Biotechnol*, 2016, 91(6): 1665–1674.
- [30] Boxall ABA, Kolpin DW, Halling-Sørensen B, et al. Peer reviewed: are veterinary medicines causing environmental risks? *Environ Sci Technol*, 2003, 37(15): 286A–294A.
- [31] Larcher S, Yargeau V. Biodegradation of sulfamethoxazole by individual and mixed bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 91(1): 211–218.
- [32] Herzog B, Lemmer H, Horn H, et al. Characterization of pure cultures isolated from sulfamethoxazole-acclimated activated sludge with respect to taxonomic identification and sulfamethoxazole biodegradation potential. *BMC Microbiol*, 2013, 13: 276.
- [33] Jiang BC, Li A, Cui D, et al. Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by *Pseudomonas psychrophila* HA-4, a newly isolated cold-adapted sulfamethoxazole-degrading bacterium. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, 98(10): 4671–4681.
- [34] Reis PJM, Reis AC, Ricken B, et al. Biodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by *Achromobacter denitrificans* PR1. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 741–749.
- [35] Wang SZ, Wang JL. Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by a novel strain *Acinetobacter* sp. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2018, 102(1): 425–432.
- [36] García-Galán MJ, Rodríguez-Rodríguez CE, Vicent T, et al. Biodegradation of sulfamethazine by *Trametes versicolor*: removal from sewage sludge and identification of intermediate products by UPLC-QqTOF-MS. *Sci Total Environ*, 2011, 409(24): 5505–5512.
- [37] Thelusmond JR, Strathmann TJ, Cupples AM. Carbamazepine, triclocarban and triclosan biodegradation and the phylotypes and functional genes associated with xenobiotic degradation in four agricultural soils. *Sci Total Environ*, 2019, 657: 1138–1149.
- [38] Wang SZ, Yin YN, Wang JL. Microbial degradation of triclosan by a novel strain of *Dyella* sp. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2018, 102(4): 1997–2006.
- [39] Lolas IB, Chen X, Bester K, et al. Identification of triclosan-degrading bacteria using stable isotope probing, fluorescence in situ hybridization and microautoradiography. *Microbiology*, 2012, 158(11): 2796–2804.
- [40] Mulla SI, Wang H, Sun Q, et al. Characterization of triclosan metabolism in *Sphingomonas* sp. strain YL-JM2C. *Sci Rep*, 2016, 6: 21965.
- [41] Lee DG, Zhao FM, Rezenom YH, et al. Biodegradation of triclosan by a wastewater microorganism. *Water Res*, 2012, 46(13): 4226–4234.
- [42] Meade MJ, Waddell RL, Callahan TM. Soil bacteria *Pseudomonas putida* and *Alcaligenes xylosoxidans* subsp. *denitrificans* inactivate triclosan in liquid and solid substrates. *FEMS Microbiol Lett*, 2001, 204(1): 45–48.
- [43] Zhou NA, Lutovsky AC, Andaker GL, et al. Cultivation and characterization of bacterial isolates capable of degrading pharmaceutical and personal care products for improved removal in activated sludge wastewater treatment. *Biodegradation*, 2013, 24(6): 813–827.
- [44] Lee DG, Cho KC, Chu KH. Identification of triclosan-degrading bacteria in a triclosan enrichment culture using stable isotope probing. *Biodegradation*, 2014, 25(1): 55–65.
- [45] Roh H, Subramanya N, Zhao FM, et al. Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1084–1089.
- [46] Kaufman DW, Kelly JP, Rosenberg L, et al. Recent patterns of medication use in the ambulatory adult population of the United States: the Slone survey. *JAMA*, 2002, 287(3): 337–344.
- [47] de Gussemme B, Vanhaecke L, Verstraete W, et al. Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a

- membrane bioreactor. *Water Res*, 2011, 45(4): 1829–1837.
- [48] Molina MDC, González N, Benitez LF, et al. Bioremediation techniques for naproxen and carbamazepine elimination. Toxicity evaluation test. *Chim Oggi*, 2016, 34(2): 52–55.
- [49] Gauthier H, Yargeau V, Cooper DG. Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. *Sci Total Environ*, 2010, 408(7): 1701–1706.
- [50] Bessa VS, Moreira IS, Tiritan ME, et al. Enrichment of bacterial strains for the biodegradation of diclofenac and carbamazepine from activated sludge. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2017, 120: 135–142.
- [51] Li A, Cai R, Cui D, et al. Characterization and biodegradation kinetics of a new cold-adapted carbamazepine-degrading bacterium, *Pseudomonas* sp. CBZ-4. *J Environ Sci*, 2013, 25(11): 2281–2290.
- [52] Popa C, Favier L, Dinica R, et al. Potential of newly isolated wild *Streptomyces* strains as agents for the biodegradation of a recalcitrant pharmaceutical, carbamazepine. *Environ Technol*, 2014, 35(24): 3082–3091.
- [53] Golan-Rozen N, Chefetz B, Ben-Ari J, et al. Transformation of the recalcitrant pharmaceutical compound carbamazepine by *Pleurotus ostreatus*: role of cytochrome P450 monooxygenase and manganese peroxidase. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(16): 6800–6805.
- [54] Yang YY, Wang Z, He T, et al. Sediment bacterial communities associated with anaerobic biodegradation of bisphenol A. *Microb Ecol*, 2015, 70(1): 97–104.
- [55] Li GY, Zu L, Wong PK, et al. Biodegradation and detoxification of bisphenol A with one newly-isolated strain *Bacillus* sp. GZB: Kinetics, mechanism and estrogenic transition. *Bioresour Technol*, 2012, 114: 224–230.
- [56] Meng X. Treatments and research progress of PPCPs in aquatic environment. *Urban Construction Theory Res: Electronic Version*, 2017, (20): 220 (in Chinese). 孟霞. 水环境中PPCPs的处理方法及研究进展. 城市建设理论研究: 电子版, 2017, (20): 220.
- [57] Kang D. Removal of nutrients and pharmaceuticals and personal care products from wastewater using periphyton photobioreactors[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018 (in Chinese). 康杜. 生物膜光反应器去除污水中营养盐和药品及个人护理品的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [58] Li JY, Dodgen L, Ye QF, et al. Degradation kinetics and metabolites of carbamazepine in soil. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(8): 3678–3684.
- [59] Li JY, Ye QF, Gan J. Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. *Water Res*, 2014, 49: 44–52.
- [60] Fischer K, Majewsky M. Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, 98(15): 6583–6597.
- [61] Ricken B, Corvini PFX, Cichocka D, et al. *ipso*-hydroxylation and subsequent fragmentation: a novel microbial strategy to eliminate sulfonamide antibiotics. *Appl Environ Microbiol*, 2013, 79(18): 5550–5558.
- [62] Ricken B, Kolvenbach BA, Bergesch C, et al. FMNH2-dependent monooxygenases initiate catabolism of sulfonamides in *Microbacterium* sp. strain BR1 subsisting on sulfonamide antibiotics. *Sci Rep*, 2017, 7: 15783.
- [63] Wang JL, Wang SZ. Microbial degradation of sulfamethoxazole in the environment. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2018, 102(8): 3573–3582.
- [64] Mulla SI, Hu AY, Sun Q, et al. Biodegradation of sulfamethoxazole in bacteria from three different origins. *J Environ Manage*, 2018, 206: 93–102.
- [65] Müller E, Schüssler W, Horn H, et al. Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 969–978.
- [66] Jia YY, Khanal SK, Zhang HQ, et al. Sulfamethoxazole degradation in anaerobic sulfate-reducing bacteria sludge system. *Water Res*, 2017, 119: 12–20.
- [67] Yang YY, Borch T, Young RB, et al. Degradation kinetics of testosterone by manure-borne bacteria: influence of temperature, pH, glucose amendments, and dissolved oxygen. *J Environ Qual*, 2010, 39(4): 1153–1160.
- [68] Das BS, Lee LS, Rao PSC, et al. Sorption and degradation of steroid hormones in soils during transport: column studies and model evaluation. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(5): 1460–1470.

(本文责编 陈宏宇)