

人工湿地处理污水中药品及个人护理品的效能研究进展

杨海燕, 杨博, 孙广东

北京建筑大学城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044

摘要 药品及个人护理品在环境中具有“持久”、难生物降解、生物累积等特性, 如何有效控制污水中的药品及个人护理品成为水处理领域所面临的重要难题之一。人工湿地作为一种生态污水处理技术, 在药品及个人护理品的去除研究中逐渐受到关注。本文在总结了人工湿地与污水厂二级处理的对比效果、深度处理(二级处理后带UV处理)的对比效果研究后, 得出人工湿地对污水中药品及个人护理品的处理效果与污水厂的处理效果相似或比其更好。对人工湿地的去除机制进行分析, 发现光照、植物、基质和微生物等都不同程度地影响着人工湿地的去除效能。最后, 对人工湿地处理污水中药品及个人护理品进一步的研究方向进行展望。

关键词 药品及个人护理品; 污水厂; 人工湿地

药品及个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)的种类非常广泛, 包括处方和非处方药、香料、化妆品与防晒品等。最早发现此类物质时, 因其在环境中表现出“持久”性而一度被认为是持久性有机污染物的一种。随着研究的不断深入, 发现是由于其通过各种途径(直接或间接排放、污水处理厂、畜牧养殖业和垃圾渗填埋渗滤液等^[1])源源不断地进入到环境当中, 才在环境中呈现“持续性存在”的状态^[2-3]。这类微污染物在环境中具有含量低(绝大多数都以ng/L~μg/L的水平存在)、毒性弱和半衰期短(大多数PPCPs的半衰期在0.6~42 d^[4-5])等特点。

PPCPs可通过水循环等途径进入人或动物体内, 形成人或动物不断“吃药”的状态, 还可能在环境中诱变出耐药性极强的细菌, 如超级细菌等^[6]。为削弱PPCPs对人类及生态系统的危害, 国内外学者分别在给水厂、污水厂和人工湿地中利用物理处理、生物处理、膜分离、高级氧化处理等方法对此类微污染物的去除进行了探究, 并取得了一定成果。其中人工湿地技术综合了水文、水力、地表径流、土壤、景观建筑等多个领域的内容, 因具有操作简单、运行成本低和易于维护等特点而逐渐成为污水处理研究的热点。

1 人工湿地与污水厂处理PPCPs效果的对比

改善污水水质是污水处理的基本目标之一, 也是人工湿地的重要功能之一。根据国内外的相关研究, 将人工湿地与

污水厂(二级处理、二级处理后带紫外光(Ultra-Violet Ray, UV)处理)对PPCPs的处理效果进行了总结与对比。

1.1 人工湿地与污水厂二级处理效果对比

污水处理厂虽是以去除有机物、N、P等为主要目的的城市污水处理系统, 但大量研究表明污水厂对部分PPCPs有一定的去除效果^[7-13], 该过程中PPCPs的去除依托于剩余污泥的吸附作用和生物降解^[14-17]等。近些年的研究表明, 当人工湿地作为二级处理时对大多数的PPCPs有明显的去除效果。具体而言, 目前人工湿地作为二级处理阶段的研究在进出水中都涉及到的PPCPs共有29种, 大多数的PPCPs得到了有效去除, 其中有8种常用PPCPs的去除率在75%以上^[18]。

目前人工湿地与污水厂二级处理效能对比还不很确定, 这可能是研究中人工湿地类型、污染物的种类和操作条件等不同导致的结果。Matamoros等^[19]对比了2种不同水深(0.27 m和0.5 m)的潜流型人工湿地, 发现市政污水中的抗菌药、消炎药、咖啡因、香水等在人工湿地与传统活性污泥系统中的去除率很相似, 例如在0.27 m水深时水杨酸(98%:99%)、布洛芬(71%:60%~70%)、咖啡因(99%:99%)和二氢茉莉酮酸甲酯(99%:98%)。紧接着他们还发现, 在垂直潜流系统中止痛消炎药双氯芬酸的去除率能达到73%^[20], 而双氯芬酸在传统污水厂中通常是最难降解的^[7,10]。但Zhang等^[21]对8种常见PPCPs的研究发现, 除调血脂药降固醇酸外, 人工湿地对其余7种化合物的去除均未有明显优势。

收稿日期: 2016-07-25; 修回日期: 2017-03-07

基金项目: 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(PXM2013-2015_014210_000167); 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室研究基金资助课题

作者简介: 杨海燕, 副教授, 研究方向为水污染控制, 电子信箱: yanghaiyan@bucea.edu.cn

引用格式: 杨海燕, 杨博, 孙广东. 人工湿地处理污水中药品及个人护理品的效能研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(9): 35-40; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.09.004

通过对比人工湿地与污水厂(二级处理)在处理抗生素、止痛消炎药、兴奋剂、调血脂药、抗癫痫药和香料等类 PPCPs 的效果(表 1), 得出人工湿地对 PPCPs 的整体去除效果与传统

污水厂相近或比其更好, 仅有少数 PPCPs 的去除效果是人工湿地明显低于传统污水厂, 例如酪洛芬、布洛芬和咖啡因等。

表 1 人工湿地与污水厂(二级处理)对 PPCPs 处理效果对比

Table 1 Treatment efficiency of constructed wetland comparison with secondary treatment plants on PPCPs

PPCPs 类型	PPCPs 名称	污水厂去除率/%	人工湿地去除率/%
抗生素	环丙沙星	78 ^[22]	82~85 ^[23]
	甲氧苄氨嘧啶	14 ^[24] ; 69 ^[25] ; 49 ^[9]	65~99 ^[24]
	磺胺甲恶唑	30~53 ^[9] ; 60 ^[24]	56~96 ^[15] ; 59~87 ^[24]
	三氯生	93~97 ^[16] ; 58 ^[9]	98~99 ^[16] ; 70~100 ^[13]
	阿莫西林	35 ^[24]	6~45 ^[24]
止痛消炎药	萘普生	79 ^[26] ; 66 ^[7]	91 ^[26] ; 50~91 ^[21]
	双氯芬酸	9~75 ^[7] ; 17 ^[10]	73 ^[20] ; 41~55 ^[21]
	水杨酸	96 ^[26] ; 99 ^[11]	96 ^[26] ; 77~98 ^[19]
	酪洛芬*	48~69 ^[7] ; 65 ^[9]	0~69 ^[19]
	布洛芬*	92 ^[26] ; 60~70 ^[8]	56 ^[26] ; 57~80 ^[21]
兴奋剂	可替宁	—	99 ^[27]
	咖啡因*	95 ^[26] ; 94 ^[9]	58 ^[26] ; 14~84 ^[28]
调血脂药	降固醇酸	26 ^[9] ; 0~81 ^[29]	33~39 ^[30] ; n.d. ^[19]
	二甲苯氧庚酸*	25 ^[26] ; 0~81 ^[29]	20 ^[26]
抗癫痫药	卡马西平	7 ^[9] ; 8 ^[12]	27~29 ^[21] ; 9~58 ^[28]
香料	二氢茉莉酮酸甲酯	82 ^[13] ; 98 ^[14]	61~99 ^[19]
	佳乐麝香*	70~85 ^[8] ; 89 ^[14]	31~61 ^[19]
	吐纳麝香*	75~90 ^[8] ; 88 ^[14]	32~65 ^[19]

注: n.d. 表示未检测出, — 表示尚未发现被研究, 下表同。* 表示人工湿地处理效果明显低于污水厂二级处理的 PPCPs。

1.2 人工湿地与污水厂 UV 处理对比

高级氧化中的 UV 处理可通过强化光解作用降解污水中的 PPCPs, 是污水厂应用较为广泛的一种深度处理技术, 但在 UV 处理过程中却有可能产生毒性更高的副产物^[31-32]。与 UV 处理技术相比, 人工湿地作为污水深度处理步骤时对大多数的 PPCPs 有明显的去除效果, 同时也未发现副产物的产生^[33-34]。具体来说, 目前人工湿地作为深度处理步骤的研究涉及到的 PPCPs 共 87 种, 其中有 22 种常用化合物的去除率在 85% 以上^[18]。

近年来, 针对污水厂 UV 深度处理与人工湿地的对比研究比较少, 还未形成一致结论。Macleod 等^[35]在对比人工湿地和带有 UV 深度处理的污水处理厂对 17 种典型 PPCPs 去除效果后, 发现前者与后者对大多数药品的去除率相似, 且人工湿地在 7 种 PPCPs 的去除上有明显优势。Ying 等^[36]实验比较了 7 种典型 PPCPs 经接收二级出水的人工湿地与城市污水厂 UV 深度处理后的去除效果后也得出类似结论, 有 3 种药品在二者中的去除率基本相似, 分别是抗生素三氯生 (85% : 89%)、止痛消炎药酪洛芬 (90% : 98%) 和兴奋剂咖啡因 (98% : 96%), 同时他们也发现了人工湿地对止痛消炎药双氯酚酸的平均去除率要远高于污水厂的 UV 深度处理, 二者分别为 91% 和 61%。但 Hijosa-Valsero^[37]和 Verlicchi^[38]先后发现人工

湿地对消炎止痛药布洛芬和萘普生的去除效果要明显低于污水厂(后带 UV 处理)。

通过对比人工湿地与污水厂(后带 UV 处理)在处理抗生素、止痛消炎药、兴奋剂、调血脂药、抗癫痫药和香料等类 PPCPs 的效果(表 2), 得出人工湿地对 PPCPs 的整体去除效果与污水厂(后带 UV 处理)相近或比其更好, 仅有少数 PPCPs 的去除效果是人工湿地明显低于传统污水厂, 例如磺胺甲恶唑、布洛芬和萘普生等。

2 影响人工湿地去除 PPCPs 的主要因素

2.1 光照

光照是人工湿地去除 PPCPs 的重要条件, 特别是在阳光充足的湿地表层更容易发生光降解作用^[43]。虽然有研究发现光降解几乎对咖啡因、卡马西平和阿替洛尔等没有去除作用^[44-45], 但是大部分研究表明光解在湿地 PPCPs 的去除中扮演着重要的角色。例如 Hijosa-Valsero 等^[24]的研究显示, 允许光直接照射到表面的湿地对酪洛芬的去除效果要明显优于表面有植物覆盖的湿地, 二者去除率比值为 47% : 11%。Lin 等^[46]在对水中酪洛芬的降解研究中也发现光解占据了主导地位。同样地, Anderson 等^[47]、Hussain^[48]和牛瑞华等^[15]的研究结果也表明了光解在湿地去除 PPCPs 过程中的关键作用。

表2 人工湿地与污水厂(后带UV处理)对PPCPs处理效果对比

Table 2 Treatment efficiency of constructed wetland comparison with WWTPs followed by UV on PPCPs

类型	PPCPs	UV 深度处理去除率/%	人工湿地去除率/%
抗生素	阿奇霉素	—	86 ^[20] ; -350~2 ^[39]
	环丙沙星	4~7 ^[40]	67 ^[20] ; 75 ^[32]
	甲氧苄氨嘧啶	0~7 ^[39]	38 ^[38] ; 25~86 ^[39]
	三氯生	89 ^[36]	85 ^[36] ; 65~100 ^[13]
	磺胺甲恶唑*	100 ^[33] ; 9~50 ^[41]	16 ^[20] ; -104~12 ^[39]
止痛消炎药	双氯芬酸	65 ^[37] ; 61 ^[36]	78~87 ^[37] ; 91 ^[36]
	水杨酸	93 ^[37]	94~97 ^[37]
	酪洛芬	100 ^[37] ; 98 ^[36]	77~81 ^[37] ; 90 ^[36]
	布洛芬*	99 ^[37] ; 100 ^[31]	42~89 ^[37] ; 12 ^[38]
	萘普生*	85 ^[37] ; 100 ^[42]	73~82 ^[37] ; 36 ^[38]
兴奋剂	咖啡因	83 ^[37] ; 96 ^[36]	95~96 ^[37] ; 98 ^[36]
调血脂药	二甲苯氧庚酸*	72 ^[36] ; 68 ^[32]	15 ^[36]
抗癫痫药	卡马西平*	17 ^[36] ; n.d. ^[37]	6 ^[36] ; n.d. ^[37] ; -19~21 ^[39]
香料	二氢茉莉酮酸甲酯	81 ^[37]	90~97 ^[37]
	佳乐麝香	<20 ^[32]	87 ^[34]
	吐纳麝香	—	76 ^[34]

注:*表示人工湿地处理效果明显低于污水厂(后带UV处理)的PPCPs。

化合物本身是否具有吸收光或光生成的瞬态物质的特定官能团(芳香环,杂环原子等)可能直接影响到光解或间接光降解过程,但特定的官能团并非总能影响到PPCPs的光降解。Kim等^[49]尝试对该机理进行了探究,他们观测发现含有相同(—CONH—, —SO₂—, C—S等)基团的化合物并没有全部表现出相似的光降解率,例如含—CONH—基团的8种PPCPs中有2种(克拉霉素和双氯芬酸)的光解能力很强,而其他6种却不容易光解。除此之外,人工湿地的光解作用还会受到植物覆盖、水体浊度、其他去除机理的竞争等的抑制^[51,47,50],这些因素的综合作用限制了光解的效能,可用来解释在人工湿地去除PPCPs的研究中未发现中产物的现象。

2.2 植物

人工湿地中植物的存在能否提高药品去除率的结论并不是很确定,例如Hijosa-Valsero等^[24]研究发现无植被种植的表面流人工湿地对克拉霉素和甲氧苄氨嘧啶的去除效果要优于有植物种植的湿地;而水平潜流人工湿地种植香蒲后对甲氧苄氨嘧啶和红霉素的去除效果要优于种植前,二者比值为92%:62%。但大多数研究确实发现,有植物种植的湿地对PPCPs的去除效果更好,例如Matamoros等^[19-20]也发现种植芦苇的湿地对萘普生和布洛芬的去除比无植物种植湿地的效果更好。

水生植物能够利用茎叶蒸腾、根系吸附等作用去除污染物。研究表明无论是夏季还是冬季,药品化合物的蒸腾作用与去除率的斯皮尔曼系数都很高(冬季为0.964,夏季为0.893)^[51],这就表明植物的蒸腾作用与去除率有直接的关系。此外,PPCPs的去除还受到植物种类影响,例如Zarate

等^[52]调查了植物组织内三氯生的累积效果,发现梭鱼草和禾叶慈姑在根系和嫩枝处累积量的不同,阿丹^[53]在调查花叶芦竹和再力花湿地对大环内酯类抗生素时也有类似发现。一般认为具有发达的地上或地下组织的植物对去除PPCPs的效果更好,现阶段以对香蒲和芦苇的研究为主,例如Dordio等^[54]在2个相同的水平潜流型湿地分别种植了芦苇和香蒲,用以研究对阿替洛尔的去效果,结果表明种植香蒲的湿地对阿替洛尔的去效果要优于芦苇,这可能与香蒲发达的地上部分具有较高的蒸腾速率有关。但Ranieri等^[5]却发现种植芦苇的水平潜流湿地对对乙酰氨基酚的去效果优于种植香蒲的,这可能是因为芦苇的根系体积大,其较大的比表面积更有利于生物膜的形成和生物降解的发生。

2.3 基质

基质本身可以吸附PPCPs,同时为植物吸附和微生物降解PPCPs提供了良好的附着场合,一般由砾石、陶粒、土壤、细砂、粗砂、沸石等介质的一种或几种构成。Dordio等^[55]研究了不同基质种类对降固醇酸的去除作用,结果显示陶粒对降固醇酸的吸附率能达到80%,而多孔珍珠岩的吸附率不到5%,沙子甚至没有任何作用,可见基质的种类可直接影响到基质的吸附能力。现阶段人工湿地去除PPCPs的基质研究以砾石为主^[56],Matamoros等^[20]发现砾石对布洛芬、萘普生、双氯芬酸和水杨酸等都有较好的去除效果,且对疏水性化合物卡马西平的去除率能达到26%,而之前污水处理厂报道出的最高去除率仅为8%^[12]。同样Ranieri等^[5]、Avila等^[57]和Zhang等^[21],都对以砾石为填料的人工湿地进行了探究,结果显示砾石对大多数种类的PPCPs有着良好的去除效果。

基质的 pH 值可能直接影响到吸附效果, Hussain 等^[58]研究发现土壤对 3 种抗生素(莫能菌素、盐霉素、甲基盐霉素)的吸附能力与 pH 值呈负相关的对应关系, 印证了先前 Sassman 等^[59]的调查结果。PPCPs 本身的物化性质也可能直接影响到基质的吸附作用, Dordio 等^[60]发现降固醇酸, 布洛芬等酸类 PPCPs 在碱性基质(陶粒、一些类型的黏土)中得到了有效的去除, 这可能是静电与酸类化合物相互作用导致的。但 Dordio 等^[61]也发现碱性陶粒同样对碱性的阿替洛尔有很好的吸附效果, 并推测可能是由于离子交换导致的结果。此外基质的渗透系数也有可能影响到 PPCPs 的去除效果, Lertpaitoonpan 等^[62]在对湿地中不同类型的土壤(沙土、沙壤土等)对磺胺甲噁唑去除效果研究中发现, 渗透系数较高的沙土表现出较沙壤土对抗生素较高的去除率。

2.4 微生物

微生物降解是除光降解以外, 自然环境消除 PPCPs 的另一种主要途径。人工湿地中的生物降解容易受到多种因素的影响, 例如温度和氧含量等。Matamoros 等^[19]研究显示, 温度在 45℃ 以上时微生物对咖啡因、萘普生、水杨酸甲酯、二氢茉莉酮酸、吐纳麝香和加乐麝香的降解有非常明显的促进作用; 何起利等^[63]通过对垂直流人工湿地中试系统不同功能层面(好氧和厌氧环境)的研究发现, 氧含量越高微生物的代谢活性也越强, 其生物降解效果也越明显。此外人工湿地中的生物降解还容易受到基质和植物种类等因素的影响^[28,31,57]。

人工湿地中生物降解通常发生在生物膜、基质和植物根部的接触界面上, PPCPs 的种类不同, 其生物降解作用程度也不同。Hijosa-Valsero 等^[24]对湿地所接受的市政污水中 9 种抗生素的研究显示, 甲氧苄氨嘧啶和磺胺类药物的去除途径主要为微生物降解, 其余 6 种主要去除途径为基质吸附, 这可能与化合物本身的化学结构有一定的关系^[64]。一般认为 PPCPs 属于异生化合物, 在环境中难以生物降解可能是由于环境中的微生物体内缺少降解此类化合物的基因^[65]。但是在对同种化学结构的酸类化合物——双氯芬酸的研究中却存在着相对立的研究结果, 一种认为高的氧化还原电位能提高双氯芬酸的降解效果^[28,51], 另一方面 Ávila^[43]等通过研究发现低的氧化还原电位有助于促进酸类化合物双氯芬酸的生物降解。

3 人工湿地处理 PPCPs 展望

现阶段, 人工湿地处理 PPCPs 的研究还在探索中, 特别是中国的研究还处于起步阶段。本文分析得出的相关结论是建立在现有文献的基础上, 具体表现还有待验证, 更为详细的内容也有待进一步研究。如何优化人工湿地的设计参数以提高其去除 PPCPs 的能力是今后研究的重点之一。这主要包括 2 个方面的内容: 1) 在满足水力负荷的前提下, 选择最大化去除 PPCPs 的人工湿地植物类型和填料的配比等; 2) 人工湿地去除 PPCPs 的机制研究, 主要包括光解、植物吸收、基质吸附以及微生物的降解机理等。还有就是更好地对 PPCPs 残留和副产物对水生环境的风险进行评估。

4 结论

为弥补自然环境中光解和微生物降解等去除 PPCPs 能力的不足, 在传统污水处理的基础上使用额外的处理手段是非常有必要的。本文通过人工湿地与传统污水厂二级处理效果、深度处理(后带 UV 处理)效果的对比, 得出人工湿地对污水中 PPCPs 的处理效果与污水厂的处理效果相似或比其更好, 仅有少数 PPCPs 的处理效果前者明显低于后者, 例如布洛芬和二甲苯氧庚酸。

人工湿地能广泛去除药品化合物的原因在于直接或间接光解、植物吸收、基质吸附和微生物降解等的作用。其中光解会受到植物茎叶的遮蔽、水体浊度以及 PPCPs 本身的一些能吸收光或光产生的瞬态物质的官能团等的影响, 但特定的官能团并非总能影响到 PPCPs 的光降解; 植物的吸收会受到温度、植物的种类等影响, 一般认为具有发达的地上或地下组织的植物具有较强的吸收能力; 基质吸附会受到基质的 pH 值、PPCPs 的物化性质等的影响, 包括静电与离子交换作用等; 微生物降解会受到温度、氧化还原电位、基质和植物种类以及 PPCPs 的化学结构等的影响, 其中温度和氧化还原电位占据主导地位。

参考文献 (References)

- [1] Pedersen J A, Yeager M A, Suffet I H. Xenobiotic organic compounds in runoff from fields irrigated with treated wastewater[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(50): 1360-1372.
- [2] Brain R A, Wilson C J, Johnson D J, et al. Effects of a mixture of tetracyclines to *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* evaluated in aquatic microcosms[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(3): 425-442.
- [3] Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3855-3863.
- [4] Matamoros V, Sala L, Salvadó V. Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants: a pilot plant study[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 104: 243-249.
- [5] Ranieri E, Verlicchi P, Young T M. Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Journal of Hydrology*, 2011, 404(3/4): 130-135.
- [6] 程锦泉, 刘少础. 超级细菌的警示和滥用抗生素潜在在公共卫生问题[J]. *中国公共卫生*, 2010, 26(12): 1521-1522.
- [7] Cheng Jinquan, Liu Shaochu. Superbugs warning of potential misuse of antibiotics and public health problems[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2010, 26(12): 1521-1522.
- [7] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agent of subtle change?[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(6): 907-938.
- [8] Garballa 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.
- [9] Bendz D, Paxeus N A, Ginn T R, et al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment: A case study: Hoje River in Sweden[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 195-204.
- [10] Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 266(3): 175-189.

- [11] Ternes A T, Joss A, Siegrist H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20): 393A–398A.
- [12] Heberer T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(1/2): 5–17.
- [13] Park N, Vanderford B J, Snyder S A. Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(3): 418–423.
- [14] Simonich S, Federle T W, Eckhoff W S, et al. Removal of fragrance materials during U.S. and European wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2839–2847.
- [15] 牛瑞华, 宋新山, 王宇晖, 等. 人工湿地对磺胺类抗生素的去除效果及影响因素研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
Niu Ruihua, Song Xinshan, Wang Yuhui, et al. The removal efficiency and impact factors of sulfonamides in constructed wetland[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [16] 王京敏, 谢慧君. 三氯生在两种典型污水处理系统中去除的研究[D]. 山东: 山东大学, 2015.
Wang Jingmin, Xie Huijun. The removal of triclosan in two typical sewage treatment system[D]. Shandong: Shandong University, 2015.
- [17] Holbrook R D, Novak J T, Grizzard T J, et al. Estrogen receptor agonist fate during wastewater and biosolids treatment processes: A mass balance analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(21): 4533–4539.
- [18] Verlicchi P, Zambello E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2014(470/471): 1281–1306.
- [19] Matamoros V, Bayona J M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5811–5816.
- [20] Matamoros V, Arias C, Brix H, et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(23): 8171–8177.
- [21] Zhang D Q, Tan S K, Gersberg R M, et al. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(3): 460–464.
- [22] Le-Minh N, Khan S J, Drewes J E, et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes[J]. *Water Research*, 2010, 44(15): 4295–4323.
- [23] Liu L, Liu C, Zheng J, et al. Elimination of veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes from swine wastewater in the vertical flow constructed wetlands[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(8): 1088–1093.
- [24] Hijosa-Valsero M, Fink G, Schlüsener M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5): 713–719.
- [25] Ternes T A, Bonerz M, Herrmann N, et al. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(2): 894–904.
- [26] Camacho-Munoz D, Martín J, Santos J L, et al. Effectiveness of conventional and low-cost wastewater treatments in the removal of pharmaceutically active compounds[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2012, 223(26): 11–21.
- [27] Conkle J L, White J R, Metcalfe C D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(11): 1741–1748.
- [28] Hijosa-Valsero M, Matamoros V, Pedescoll A, et al. Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011, 91(7/8): 632–653.
- [29] Lin A Y C, Yu T H, Lateef S K. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 1163–1169.
- [30] Zhang D Q, Gersberg R M, Hua T, et al. Pharmaceutical removal in tropical subsurface flow constructed wetlands at varying hydraulic loading rates[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(3): 273–277.
- [31] Matamoros V, Bayona J M, Salvadó V. A comparative study of removal of emerging pollutants in a conventional tertiary treatment and a pond-constructed wetland system[M]. *Proc Venezia*, 2010: 626–629.
- [32] 刘小为, 陈忠林. UV/O₃降解水中新兴微污染物的特性与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
Liu Xiaowei, Chen Zhonglin. Characteristics and mechanism for degradation of emerging micropollutants in water by UV/Ozone process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [33] Peng X, Wang Z, Kuang W, et al. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 371(1/3): 314–322.
- [34] Roberts P H, Thomas K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356(1): 143–153.
- [35] MacLeod S L, Wong C S. Loadings, trends, comparisons, and fate of achiral and chiral pharmaceuticals in wastewaters from urban tertiary and rural aerated lagoon treatments[J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 533–544.
- [36] Ying G, Kookana R S, Kolpin D W. Occurrence and removal of pharmaceutically active compounds in sewage treatment plants with different technologies[J]. *Environ Monitor*, 2009, 11(8): 1498–1505.
- [37] Hijosa-Valsero M, Matamoros V, Martín-Villacorta J, et al. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities[J]. *Water Research*, 2010, 44(5): 1429–1439.
- [38] Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M, et al. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed—analysis of their respective contributions[J]. *Science of the Total Environment*, 2013(454/455): 411–425.
- [39] Breitholtz M, Näslund M, Stråe D, et al. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micropollutants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012(78): 63–71.
- [40] Ge L, Chen J, Wei X, et al. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7): 2400–2405.
- [41] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(14): 3933–3940.
- [42] 周慧慧, 朱志伟. 紫外光降解水中典型羧酸类 PPCPs 的效能与机理[D]. 浙江: 浙江大学, 2014.
Zhou Huihui, Zhu zhiwei. Photodegradation performance and mechanism of typical carboxylic PPCPs in water by UV irradiation[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2014.
- [43] Ávila C, Pedescoll A, Matamoros V, et al. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: An injection experiment[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(9): 1137–1142.
- [44] Zhang D Q, Hua T, Gersberg R M, et al. Carbamazepine and naproxen: Fate in wetland mesocosms planted with *Scirpus validus*[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(1): 14–21.

- [45] Yamamoto H, Nakamura Y, Moriguchi S, et al. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments[J]. *Water Research*, 2009, 43(2): 351–362.
- [46] Lin A, Reinhard M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(6): 1303–1309.
- [47] Anderson J C, Carlson J C, Low J E, et al. Performance of a constructed wetland in Grand Marais, Manitoba, Canada: Removal of nutrients, pharmaceuticals, and antibiotic resistance genes from municipal wastewater[J]. *Chemistry Central Journal*, 2013, 7(1): 1–15.
- [48] Hussain S A, Prasher S O, Patel R M. Removal of ionophoric antibiotics in free water surface constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2012(41): 13–21.
- [49] Kim I, Tanaka H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment[J]. *Environment International*, 2009, 35(5): 793–802.
- [50] Bonvin F, Omlin J, Ruttler R, et al. Direct photolysis of human metabolites of the antibiotic sulfamethoxazole: Evidence for abiotic back-transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 6746–6755.
- [51] Hijosa-Valsero M, Matamoros V, Sidrach-Cardona R. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters[J]. *Water Research*, 2010, 44(21): 3669–3678.
- [52] Zarate F M Jr, Schulwitz S E, Stevens K J, et al. Bioconcentration of triclosan, methyl-triclosan, and triclocarban in the plants and sediments of a constructed wetland[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(3): 323–329.
- [53] 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.
Adan. The removal efficiency and impact factors of 14 antibiotics in constructed wetlands[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [54] Dordio A V, Pinto J, Dias C B, et al. Atenolol removal in microcosm constructed wetlands[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2009, 89(8/12): 835–848.
- [55] Dordio A V, Teimão J, Ramalho I, et al. Selection of a support matrix for the removal of some phenoxyacetic compounds in constructed wetlands systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 380(1/3): 237–246.
- [56] Li Yifei, Zhu Guibing, Wun Jern Ng, et al. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2014(468/469): 908–932.
- [57] Avila C, Reyes C, Bayona J M, et al. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: influence of redox[J]. *Water Research*, 2013, 47(1): 315–325.
- [58] Hussain S A, Prasher S O. Understanding the sorption of ionophoric pharmaceuticals in a treatment wetland[J]. *Wetlands*, 2011, 31(3): 563–571.
- [59] Sassman S A, Lee L S. Sorption and degradation in soils of veterinary ionophore antibiotics: Monensin and lasalocid[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(8): 1614–1621.
- [60] Dordio A V, Carvalho A J P. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013(252/253): 272–292.
- [61] Dordio A V, Duarte C, Barreiros M, et al. Toxicity and removal efficiency of pharmaceutical metabolite clofibrac acid by *Typha* spp—potential use for phytoremediation?[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1156–1161.
- [62] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 558–564.
- [63] 何起利, 梁威, 贺锋, 等. 人工湿地氧化还原特征及其与微生物活性相关性[J]. *华中农业大学学报*, 2007, 26(6): 844–849.
He Qili, Liang Wei, He Feng, et al. The redox characteristics and microbial activity relationships of constructed wetland[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2007, 26(6): 844–849.
- [64] Dua M, Singh A, Sethunathan N, et al. Biotechnology and bioremediation: Successes and limitations[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 59(2/3): 143–152.
- [65] Seffernick J L, Wackett L P. Rapid evolution of bacterial catabolic enzymes: A case study with atrazine chlorohydrolase[J]. *Biochemistry*, 2001, 40(43): 12747–12753.

Progress in pharmaceutical and personal care products removal by constructal wetland

YANG Haiyan, YANG Bo, SUN Guangdong

Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment, Ministry of Education; Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China

Abstract Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) can be characterized by being persistent and non-degradable, and their bioaccumulation can be potentially harmful to the ecological environment. Proper and effective control of PPCPs in the sewage has become a major challenge for us. Known as an ecological wastewater treatment technology, constructed wetland is greatly concerned nowadays in the research of PPCPs removal. This paper starts with an overview which compares constructed wetland with its counterparts including wastewater treatment plant (WWTP) and the advanced treatment (WWTP followed by UV treatment). Then it arrives at the conclusion that most of PPCPs removal efficiencies of the constructed wetland are as good as or even better than those of the conventional wastewater treatment plants. The factors affecting the removal efficiency are analysed, and it is found that light, plants, matrix and microorganisms all contribute to the removal efficiency of PPCPs in a varying degrees. Finally, promising research directions of constructed wetland for removing PPCPs are predicted.

Keywords pharmaceutical and personal care products; wastewater treatment plants; constructed wetland

(责任编辑 王媛媛)