

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022041103

李珊珊, 鲁金凤. 藻类有机物光敏化效应及其降解水中新污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 2885-2892.

LI Shanshan, LU Jinfeng. Photosensitization of Algal organic matters(AOM) to degrade emerging contaminants:A review[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (9): 2885-2892.

藻类有机物光敏化效应及其降解水中新污染物的研究进展*

李珊珊¹ 鲁金凤^{1,2,3} **

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300350; 2. 南开大学, 天津市跨介质复合污染环境治理技术重点实验室, 天津, 300350; 3. 南开大学, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300350)

摘要 新污染物(又称新兴污染物)在水环境中频繁检出,引起全世界的广泛关注,如何去除水域中广泛分布的痕量水平新污染物,成为当前亟需解决的问题.藻类分泌的有机物被光照激发后能产生活性物质降解水中的污染物,同时藻类具有固碳减排作用,因此微藻光敏化被认为是一种前景广阔的技术.本文针对藻类有机物光敏化效应着重综述了藻类有机物的光敏结构特征、光敏化效能及藻类有机物光降解污染物的机制,并总结了影响藻类光敏化的因素,对后续发展藻光敏化技术提供借鉴参考.

关键词 藻类有机物, 光敏化, 光降解, 新污染物.

Photosensitization of Algal organic matters(AOM) to degrade emerging contaminants:A review

LI Shanshan¹ LU Jinfeng^{1,2,3} **

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300350, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Environmental Technology for Complex Trans-Media Pollution, Nankai University, Tianjin, 300350, China; 3. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Nankai University), Ministry of Education, Tianjin, 300350, China)

Abstract New contaminants (also known as emerging contaminants) are frequently detected in water, which has aroused the concern of researchers worldwide. How to remove the trace levels of new pollutants widely distributed in water has become an urgent problem to be solved. The organic matter secreted by algae can be stimulated by light to produce the reactive species which can degrade pollutants in water. Meanwhile, algae have the role of carbon fixation and emission reduction. Therefore, microalgal photosensitization is considered to be a promising technology. In this paper, the photosensitive structural characteristics, the photosensitization efficiency of algal organic matter, and the photodegradation mechanism of pollutants were reviewed in view of the photosensitization effects of algal organic matter. In addition, the factors affecting algal photosensitization were also summarized, in order to provide references for the subsequent development of algal photosensitization technology.

Keywords algal organic matter, photosensitization, photodegradation, emerging contaminants.

药品与个人护理用品(PPCPs)、内分泌干扰物质、除草剂等这些新污染物在水环境中的频繁检出,已经引起了世界范围的广泛关注^[1-4].我国在《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规

2022年4月11日收稿(Received: April 11, 2022).

* 国家自然科学基金(52170002, 51878357)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (52170002, 51878357).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: lujinfeng@nankai.edu.cn

划和二〇三五年远景目标的建议》、生态环境部编制的《新污染物治理行动方案(征求意见稿)》以及2022年政府工作报告中均强调提出,要重视和加强新污染物治理,这也成为“十四五”生态环境保护工作重点。

传统的污水处理工艺、自来水处理工艺对这些难降解、高毒性、持久性新污染物的去除效能有限,自来水、饮用水中也时有检出抗生素等新污染物的报道,检出浓度甚至可达一百多 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5]。这就亟需发展新的水处理技术,降解水中新污染物,保障饮用水及水环境安全。

藻类作为天然水体中光合作用主体,其藻类有机物中的生色基团被发现是水中重要的天然光敏物质,能够在紫外光、太阳光的辐射下,吸收光子光敏化生成一系列活性物质,包括三重激发态、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)、超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)等。通过藻类有机物的这种光敏化效应,可以促进对水中残留抗生素、内分泌干扰物等新污染物的降解^[6-12],因此微藻光敏化是一种清洁、低碳、有前景的新污染物降解技术。但当前人们对藻类有机物光敏化效应及其应用方面尚未建立起较为全面的认识,也尚缺乏全面系统的相关综述报道。本文在总结藻类有机物光敏结构特征的基础上,系统综述了藻类有机物光敏化效能及其光降解污染物的机理,总结了影响藻类有机物间接光降解效率的因素,对研究藻类光敏化高级氧化具有一定的参考价值。

1 藻类有机物光敏结构特征(Characteristics of photosensitive structure of algal organic matter)

1.1 胞外有机物的光敏结构特征

胞外有机物(extracellular organic matter, EOM)是藻类生长代谢过程中向环境自主释放的有机质,聚集在细胞外。根据EOM在藻溶液中的状态,可以分为溶解性EOM和结合性EOM^[13];结合性EOM可以进一步细分为游离结合EOM和紧密结合EOM^[14]。

EOM是以多糖为主的碳水化合物,多糖可以占到胞外有机物的80%—90%^[15]。Henderson等^[16]发现,在对数生长期和稳定生长期,藻类有机物主要由亲水性多糖和疏水性蛋白组成,但是其组分和特征会随藻种和生长期而变化,与蓝藻和硅藻相比,在对数生长期的绿藻EOM中检出类酪氨酸、类腐殖酸/富里酸物质较多。

这些具有发色基团的类腐殖酸、富里酸为AOM的主要光敏化结构,Qu等^[13]通过荧光激发-发射矩阵光谱(FEEM)和超滤分馏法分析铜绿微囊藻EOM性质,发现在溶解性EOM中,多糖和类腐殖酸等物质占主要成分,而且溶解性EOM的比紫外吸光度(SUVA)明显高于结合性EOM,进一步说明溶解性EOM含有较多的类腐殖质等紫外吸收物质,可以更好地发挥光敏特性。Li等^[17]也运用FEEM测定铜绿微囊藻AOM构成,发现EOM中包含色氨酸、酪氨酸、类蛋白质和类腐殖酸/富里酸组分。Wu等^[18]发现EOM中的类腐殖酸/富里酸可以吸收光子产生 $\cdot\text{OH}$,光敏化后诱导雌激素间接光解。进一步分析,Zuo等^[19]提出6-L-生物嘌呤($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$)及其糖苷可能是藻类释放的腐殖质荧光物质的化学组分。

除上述常用的FEEM分析外,Hua等^[20]利用X射线光电子能谱和固态核磁共振光谱分析小球藻AOM的化学结构得出,EOM主要包含4种化学官能团,分别是芳烃/脂肪族碳($\text{C}-\text{C}-\text{H}$)、醇碳($\text{C}-\text{O}$)、酮碳($\text{C}=\text{O}$)、羧基碳($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)。Tian等^[21]利用同样的方法发现绿藻和蓝藻EOM中的羰基化合物(即酮碳, $\text{C}=\text{O}$)是EOM中能够产生光敏化效应的核心光敏物质结构。

1.2 胞内有机物的光敏结构特征

胞内有机物(intracellular organic matter, IOM)是藻细胞衰老自溶或藻细胞膜因外界氧化压力受损,由胞内释放到水体中的有机物,包括酶、光合色素等参与藻类生命循环的物质。

通过测定溶解有机碳/溶解有机氮(DOC/DON),可以发现IOM的DOC/DON比EOM小,且远小于溶解有机物,表明IOM中有更丰富的有机氮,如蛋白质、氨基酸等^[22]。从高效体积排阻色谱结果也可以看出,与EOM相比IOM含有更多的高分子量肽/蛋白质^[23]。Lee等^[24]运用FEEM光谱数据分析,同样得出IOM主要由类蛋白质组成,包括类色氨酸、类酪氨酸,而且不同藻种荧光发色团的含量不一,相较于绿藻而言,蓝藻IOM中类腐殖酸物质更多。

酶、蛋白质等高分子量物质参与藻细胞生命循环,是IOM中不可或缺的一部分。但研究表明这些高分子量组分光敏特性较差,吸收光子后主要通过内部转换等无辐射跃迁消耗能量,降低了光化学过

程中活性物质的量子产率^[25]. 且已有研究证明微藻中的酶主要参与污染物的生物转化, 如细胞色素 P450 酶在苯扎贝特、雷尼替丁等药物的脱烷基化作用中表现出生物转化活性^[26].

具有发色团的光合色素也是 IOM 中重要的有机组分, 不仅参与藻类光合作用, 同时作为光敏剂参与藻类光敏化效应. 广泛分布于藻类中的叶绿素已被证实是一种光敏物质, 吸收光能后被激发, 产生活性物质参与污染物光降解^[27]. Luo 等^[8, 28] 发现, 藻细胞内的叶绿素可以催化水中多环芳烃光转化, 而且人工合成叶绿素-a 和脱镁叶绿素表现出相同的光催化效果, 说明叶绿素是 IOM 中重要的光敏剂之一. 蓝藻中的藻胆体作为捕光复合体, 由藻红蛋白、藻蓝蛋白和别藻蓝蛋白组成, 可以吸收 570—650 nm 的光子参与光合作用^[29]. 通过 EEM 荧光光谱可以看出, 藻蓝蛋白(又称藻青素)的特征峰位于激发波长/发射波长为 600/650 nm 的区域^[17], 且藻蓝蛋白作为 IOM 中的典型光敏剂受光照激发生成活性物质, 可以加速污染物光解^[30-31].

2 藻类有机物光敏化效能(Photosensitivation efficiency of algal organic matter)

藻类有机物中的光敏物质在太阳光辐射下会激发生成活性物种, 进而增强水中有机物的光解效能. 不同藻种其藻类有机物的光敏化效能各不相同, 藻类有机物中的 EOM 和 IOM 又由于其组成和含有的光敏物质不同, 光敏化效能也各有不同. 本节分别综述了 EOM 和 IOM 相关的光敏化降解水中新污染物的研究报道. 与 EOM 相比, 由于 IOM 存在于藻细胞中, 只有藻细胞破裂、死亡才有可能释放于水中, 当前直接研究 IOM 光敏化的相对较少, 但有一些与 IOM 相关的光敏化研究报道.

2.1 胞外有机物光敏化降解效能

藻类胞外有机物中的类腐殖酸/富里酸组分是其主要的光敏化成分, 能在光照下产生活性氧物质降解水中污染物.

已有研究表明藻类分泌的有机物可以加速非离子型有机化合物的光降解效能, 在藻类胞外物质的参与下, 甲基对硫磷的光降解反应速率比纯水体系中要快 390 倍, 胺和甲苯胺则加快了 1200 倍^[12]. Wang 等^[27] 也发现苯胺在藻悬浮液中的光降解速率可以提高至 80%, 其中藻液中的胞外物质光敏产生的活性氧起主要作用. 且随着藻密度增加, 藻类分泌的光敏有机物增多, 进而生成更多·OH 加速诺氟沙星光降解^[7].

进一步探究藻液中光敏物质的降解效能, Tian 等^[6] 发现加入小球藻 EOM 后金霉素(chlorotetracycline, CTC)的光解速率提高了 1.5—2.3 倍, 且绿藻 EOM 的光敏活性强于蓝藻. Wu 等^[18] 也发现不同藻类 EOM 的光敏效能存在一定差异, 3 种绿藻 EOM 中的类腐殖酸/富里酸均能诱导雌激素间接光解, 而小球藻和羊角月牙藻的 EOM 在可见光辐照下具有更好的光敏化效果, 可分别在 1 d 和 5 d 内完全降解 E2、EE2, 而四尾栅藻 EOM 在 7 d 内仅能降解 50% 的雌激素.

2.2 胞内有机物光敏化降解效能

藻细胞死亡后释放出色素、有机酸等胞内物质, 可以吸收特定波长的太阳光生成活性氧提高污染物光解效率.

众多研究者发现死藻可以促进污染物降解, 其增强效果优于活藻. 藻细胞灭活后产生脂质、叶绿素等, 在光照下生成脂质过氧化物和单线态氧, 可将双酚 A 降解效率提升至 37%^[32]. 藻类在高温和高强度光照下还会分解产生腐殖酸和富里酸, 光敏生成·OH 促进雌激素降解, 其降解效率可以达到 40% 左右^[9, 33]. Luo 等^[28] 也发现, 死藻悬浮液中的 IOM 可以作为光敏剂与多环芳烃发生催化反应. 上述研究表明, 在死亡或特殊条件下藻细胞破裂后释放出的 IOM 具有光敏化降解新污染物的效能.

除了上述藻细胞破裂相关的 IOM 间接光敏化效能的研究, 研究者也发现藻类 IOM 的一些发色组分, 如叶绿素、藻蓝蛋白也具有光敏化效应. 叶绿素 a 在模拟太阳光下可以催化光致电子/能量转移, 并产生活性氧物质, 24 h 内可降解超过 99% 的 CTC^[34]. Luo 等^[8] 也发现可见光照射 4 d 后, 叶绿素可以光氧化降解 98.2% 的苯并芘. 除了叶绿素, 藻蓝蛋白也是细胞内重要的光敏物质, 可以吸收光子变为三重激发态, 与 O₂ 反应生成活性物质以攻击藻毒素的不饱和键, 在紫外灯下照射 2 h 可以分解 75% 的藻毒素^[31]. Song 等^[30] 也发现, 藻蓝蛋白在 350 nm 的紫外光照射下, 4 h 内可以去除 80% 的藻毒素. Li 等^[17] 的研究同样发现藻蓝蛋白作为 IOM 中的主要光敏剂, 可见光照射 6 h 后可以降解 34% 的敌草隆, 而在

紫外光下污染物去除率接近 100%。

综上所述, EOM 中的低分子量片段、类腐殖酸/富里酸等具有光活性发色团的物质对污染物光敏化降解效能较好; IOM 中的光合色素作为主要的光敏物质, 吸收光能后变为激发态或产生活性物质参与污染物光降解。不同藻种、不同目标污染物、不同光敏物质及浓度, 均会影响污染物的光敏化降解效能, 各光敏物质的降解效能差异如表 1 所示。

表 1 藻类有机物光敏物质降解效能差异

Table 1 The different degradation efficiency of emerging contaminants by photosensitizer in algal organic matter

藻种 Algae	目标污染物 Contaminants	光源 Light sources	光敏物质 Photosensitizer	光敏物质浓度 Concentration	去除效率 Removal efficiency	速率常数 Rate constant	活性物种 Reactive species	贡献 Contribution	参考文献 Reference
铜绿微囊藻	敌草隆	紫外光	EOM	6 mg·L ⁻¹	98.7%	(1.48±0.08)×10 ⁻¹ s ⁻¹	—	—	[17]
			IOM		99.13%	(1.58±0.05)×10 ⁻¹ s ⁻¹	—		
		可见光	EOM		39.75%	(1.40±0.15)×10 ⁻³ s ⁻¹	³ EOM* ·OH	63.57% 50%	
			IOM		34.06%	(1.10±0.10)×10 ⁻³ s ⁻¹	³ IOM* ·OH	81.82% 27.27%	
小球藻	金霉素	可见光 (310—780 nm)	EOM	4 mg·L ⁻¹	95%	0.0317 min ⁻¹	³ EOM* ¹ O ₂	93% <7%	[6, 21]
铜绿微囊藻					73.8%	0.0246 min ⁻¹	—	—	
栅藻					87%	0.0290 min ⁻¹	—	—	
小球藻	雌激素 (E2, EE2)	可见光 (蓝色和红色 LEDs)	EOM	—	100%	7.8 d ⁻¹	—	—	[18]
羊角月牙藻					100%	0.5 d ⁻¹	—	—	
四尾栅藻					50%	0.09 d ⁻¹	—	—	
小球藻	对乙酰氨基酚	模拟太阳光 (290—800 nm)	EOM	5 mg·L ⁻¹ 20 mg·L ⁻¹	—	0.019 h ⁻¹ 0.059 h ⁻¹	³ EOM* ·OH	85% 10.19%	[35]
							¹ O ₂	4.81%	
			IOM		³ IOM* ·OH	93.52% 5.60%			
					¹ O ₂	0.88%			
铜绿微囊藻	藻毒素 (MC-LR)	紫外光 (350 nm)	藻蓝蛋白	340 mg·L ⁻¹	>80%	(22.4±0.2)×10 ⁻³ min ⁻¹	三重态藻蓝蛋白	—	[30]
羊角月牙藻	苯并芘	白光 (310—750 nm)	叶绿素	1.1 μg·mL ⁻¹	98.2%	9.63×10 ⁻⁶ s ⁻¹	¹ O ₂	—	[8]

3 藻类有机物光敏化降解新污染物的机理 (The degradation mechanism of pollutants by AOM photosensitization)

藻类有机物通过光照激发产生活性物种促进污染物降解, 进而影响新污染物在地表水中的光化学转化。其光敏化效应的主要机制在于, 藻类有机物的有色片段可以吸收太阳光, 产生一系列活性物质 (如·OH、¹O₂、O₂^{·-}、³AOM*) 加速污染物间接光降解。

3.1 活性氧物质

活性氧物质 (reactive oxygen species, ROS) 是高级氧化中产生的一些具有强氧化性的中间态活性物种, 包括·OH、¹O₂、O₂^{·-}等, 这些 ROS 也被认为是高级氧化高效降解污染物的主要原因和机理。

藻类有机物在吸收特定波长的光后也能产生·OH、¹O₂、O₂^{·-}等 ROS^[36]。Niu 和 Croue^[37] 发现从铜绿微囊藻和托伦斯湖蓝藻中提取出的藻类有机物可在模拟太阳光下产生·OH, 且产率高于陆源溶解有机物, 说明藻类有机物是水生系统中重要的光敏自由基来源。Luo 等^[8] 发现叶绿素在可见光下催化产生¹O₂, 促进具有潜在致突变和致癌性的苯并芘光氧化为醌。当藻类暴露于环境压力下, 易导致细胞内稳

态失衡,进而加速产生 ROS. 衣藻细胞被发现在氧化压力下,其叶绿素 a 通过氧化代谢和光敏化作用从基态转化成三重激发态,光诱导电子转移并产生 ROS,增强了对水中四环素的降解效能^[34].

3.2 三重激发态物质

三重激发态是光敏化过程中的特种活性物种. 水中有色溶解有机物(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)吸收光子后变为单线激发态,在一定条件下通过系间窜跃作用转化为三重激发态(³CDOM*),³CDOM*可以被 O₂ 淬灭产生¹O₂ 参与光化学反应^[38]. 藻类有机物具有同样的性质,吸收光子产生³AOM*(包括³EOM*和³IOM*),³AOM*不仅产生¹O₂ 降解污染物,而且本身可以通过电子和能量转移加速污染物光解. 铜绿微囊藻被发现在可见光照射下产生³AOM*和·OH 促进敌草隆光降解,其中³AOM*是主要活性物种^[17]. 藻类分泌的 EOM 可以显著促进 CTC 光解,其中³EOM*对污染物间接光解的贡献达 93%,而·OH 和¹O₂ 仅有 7% 的贡献率^[6]. 且在光降解对乙酰氨基酚过程中,³IOM*也被证明是主要活性物质,其贡献率达 93.52%^[35]. 通过 DFT 计算,进一步发现 AOM 中的核心光敏物质羰基基团为 n-π* 电子跃迁,是所有跃迁类型(如 n-π*, n-σ*, π-π*, π-σ*, σ-σ*, σ-π*)中所需能量最低的,因此能在可见光下被激发产生³AOM*和活性物种,并通过电子转移和能量转移加速新污染物光降解^[6,21].

此外,有研究发现蓝藻 IOM 中含有的藻蓝蛋白作为一种结构类似于卟啉的水溶性共轭胆蛋白,可以吸收光子后变为三重激发态,通过能量转移生成¹O₂ 降解藻毒素^[31]. 但 SONG 等^[30] 发现三重态藻蓝蛋白通过能量转移使藻毒素发生光敏异构化是藻毒素光转化的主要途径,而¹O₂ 漂白光敏剂会抑制藻毒素的降解. 这也进一步证明,三重态藻蓝蛋白是促进新污染物降解的有效成分.

综上所述,三重激发态物质是藻类有机物发挥光敏化效应的主要活性物种,包括³EOM*、³IOM*、三重态藻蓝蛋白等,其光降解新污染物的贡献率远大于·OH、¹O₂ 等活性氧物质.

4 影响藻类有机物降解新污染物的因素(Factors affecting photodegradation of emerging pollutants by AOM)

影响藻类有机物光敏化降解新污染物的因素较多,本节主要从藻类自身和反应条件角度出发,综述了包括藻类生长阶段、水中共存物质、降解目标物种类、光照、温度等在内的一些因素.

4.1 藻生长阶段

藻类的生长分为四个阶段,适应期、对数生长期、稳定期、衰亡期^[39]. 在大规模藻类培养系统中,藻种常处于对数生长期及稳定期,衰亡期藻类活性降低影响工程应用,所以大多数研究关注藻类中间两个生长期. Pivokonsky 等^[23] 发现随着培养时间的增加,EOM 的数量、亲水组分和高分子质量化合物均有所增加. 而且光照下产生的活性物种也不断增加, Tenorio 等^[36] 发现对数期和初期稳定期 EOM 溶液中³DOM*的量子产率和·OH 的表现量子产率均比典型的陆源溶解有机物高.

4.2 水中共存物质

天然水体中存在多种组分,包括无机碳、胶体物质、腐殖酸、金属离子等,这些水中共存物质与藻类有机物相互作用,强化或抑制光敏效能.

二氧化碳和碳酸氢盐作为两种常见的无机碳源,可以供给微藻自养生长,同时提高微藻对抗生素的去除效率. Du 等^[40] 提出微藻可发挥降解抗生素、固碳的双重作用,在藻类综合处理中,头孢拉定去除率提高 30.16%,同时 CO₂ 吸收率提高 10.94%. Zhang 等^[41] 的研究说明 NaHCO₃ 会促进藻类生长,可显著增加叶绿素 a 含量,同时提高两种碳代谢酶(RuBisCO 和 CA)的活性,且头孢吡辛钠去除率从 10.21% 提高至 92.89%.

天然胶体颗粒广泛分布于地表水中,可以显著提高氟喹诺酮类抗生素的光降解速率^[42],同时有研究指出天然有机物对藻类有机物的光降解没有显著影响^[43]. 众所周知,腐殖酸是溶解性有机物中常见的光敏物质,对水中微藻光敏化降解效能会产生一定影响. Tong 等^[44] 的研究指出腐殖酸与抗生素络合,可以降低抗生素对 *Coelastrella* sp. 的生态毒性,提高微藻在污染水体中的稳定性. Tian 等^[45] 发现腐殖质(humic substances, HS)对³EOM*的产生没有影响,但是 HS 中的抗氧化成分可以还原 CTC 的氧化中间产物,根据吉布斯自由能可知此反应自发进行,进而抑制 EOM 光降解 CTC 的效率.

金属离子对藻类有机物光敏化也有较大影响. 可获得性 Mg²⁺ 含量增多会促进藻类生长,进而分泌

更多有机物参与污染物光降解^[46]。相比于 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ， Cu^{2+} 更易于与藻类有机物的类腐殖酸物质结合，影响生物活性^[47]。天然水体中常见的 Fe^{3+} ，可以与羧酸形成络合物，在光照下更易于形成自由基^[48]。有研究表明 Fe^{3+} 与藻类结合可以达到 80.3% 的诺氟沙星去除效率^[7]，另一项研究也证实 Fe^{3+} 和藻共存体系中， $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性氧物质产率提高，明显提高了诺氟沙星和盐酸环丙沙星的去除效率^[49]。所以藻培养系统在光照、Fe、高浓度 EOM 共存条件下，可以创造一个独特的光反应基质，产生各种活性氧物质^[36]。

4.3 其他因素

除了水中共存物质的影响，藻类有机物光敏化效能还受污染物浓度、种类的影响。CTC 和氧四环素 (oxytetracycline, OTC) 会对螺旋藻 (*S. platensis*) 造成损伤，但是低浓度 ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的抗生素不会影响藻生长，反而产生更多的叶绿素 a 和类胡萝卜素以减轻对细胞的毒性，最终使 CTC 去除率达 99% 以上，剩余 OTC 低于检测限^[50]。此外，有研究指出小球藻存在下，对乙酰氨基酚、可待因和头孢拉定的光降解效率分别提高了 78%、37% 和 20%，可见藻致光降解污染物具有物质特异性^[35]。

光照影响藻类生长及其去除新污染物的机制，黑暗条件下藻类对头孢拉定表现为生物吸附作用^[51]。不同光源下，含藻溶液中的光敏有机物对头孢拉定的去除效率有较大差异，经历 8 h 的照射后，紫外线光源可达到 100% 的去除率，而模拟自然光仅有 14.72%^[52]。温度会影响藻类生长，进而影响其分泌的光敏物质活性，15—25℃ 时藻类对污染物的去除效率随温度升高而升高，超过 45℃ 污染物的光降解效率开始下降^[7]。

5 结论与展望 (Conclusion and prospect)

水环境中广泛分布的痕量新污染物，由于其难生物降解、结构稳定，给生态系统及人类健康带来潜在风险。基于微藻的光敏化降解污染物技术，利用藻类有机物的光敏特性，可以显著促进污染物分解转化。

(1) 藻类有机物分为 EOM 和 IOM，两者光敏结构特征不同，EOM 中的低分子量片段、类腐殖酸/富里酸等具有发色基团的物质是主要光敏组分；而 IOM 中的叶绿素、藻蓝蛋白等光合色素是主要的光敏物质。

(2) 这些光敏物质受光照激发，可以敏化生成一系列活性物种，包括三重激发态、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、单线态氧 ($^1\text{O}_2$)、超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 等，促进污染物间接光降解，其中三重激发态对新污染物高级氧化的贡献率高达 90% 以上。

(3) 藻类有机物光敏化主要发生在天然水体中，其光敏化效能受各种因素影响，在实际应用中应尽量选取对数期或稳定期的藻驯化培养，同时综合考量与共存物质的相互作用。

目前国内外关于藻类有机物光敏化的研究较少，也存在一些问题亟待解决，今后可从以下几方面深入研究：

(1) 针对不同藻种 EOM 和 IOM 光敏特性进行深入的对比研究，从不同藻种 AOM 激发态效应、降解效能的异同，总结 AOM 光敏效应的一般规律。

(2) 从分子水平探究 AOM 发挥光敏作用的具体结构，选取模型敏化剂，研究对 AOM 光敏化贡献较大的分子结构、官能团性质，提出微观光敏机理。

(3) AOM 光敏性质对环境因子变化的响应仍需探索，例如不同光源、不同辐射时长下的光敏效能变化。

(4) 藻类有机物光敏化技术有望用于水厂原水的预处理，以减少水中痕量药物对后续处理流程的影响，但是 AOM 光敏化对消毒副产物生成势的影响值得深入探讨，这对该技术的实际应用具有指导意义。

参考文献 (References)

- [1] CHAVES M, BARBOSA S C, MALINOWSKI M M, et al. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139374.

- [2] FISCH K, ZHANG R F, ZHOU M, et al. PPCPs - A human and veterinary fingerprint in the Pearl River Delta and northern South China Sea [J]. *Emerging Contaminants*, 2021, 7: 10-21.
- [3] PAPAGEORGIOU M, ZIORIS I, DANIS T, et al. Comprehensive investigation of a wide range of pharmaceuticals and personal care products in urban and hospital wastewaters in Greece [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133565.
- [4] LIU S, WANG C, WANG P F, et al. Anthropogenic disturbances on distribution and sources of pharmaceuticals and personal care products throughout the Jinsha River Basin, China [J]. *Environmental Research*, 2021, 198: 110449.
- [5] LIU M, YIN H W, WU Q. Occurrence and health risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in tap water of Shanghai [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109497.
- [6] TIAN Y J, ZOU J R, FENG L, et al. *Chlorella vulgaris* enhance the photodegradation of chlortetracycline in aqueous solution via extracellular organic matters (EOMs): Role of triplet state EOMs [J]. *Water Research*, 2019, 149: 35-41.
- [7] 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.
- [8] LUO L J, LAI X Y, CHEN B W, et al. Chlorophyll catalyse the photo-transformation of carcinogenic benzo[a]Pyrene in water [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12776.
- [9] GE L Y, DENG H H, WU F, et al. Microalgae-promoted photodegradation of two endocrine disrupters in aqueous solutions [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(3): 331-336.
- [10] DU Y X, WANG J, ZHU F Y, et al. Comprehensive assessment of three typical antibiotics on cyanobacteria (*Microcystis aeruginosa*): The impact and recovery capability [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 160: 84-93.
- [11] 彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 等. 含藻水中壬基酚的光降解转化研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(10): 3466-3472.
PENG Z G, FENG J M, HE S Y, et al. Study on the degradation and transformation of nonylphenol in water containing algae [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10): 3466-3472(in Chinese).
- [12] ZEPP R G, SCHLOTZHAUER P F. Influence of algae on photolysis rates of chemicals in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, 17(8): 462-468.
- [13] QU F S, LIANG H, HE J G, et al. Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling [J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 2881-2890.
- [14] HUANG Y R, LI H Z, WEI X M, et al. The effect of low frequency ultrasonic treatment on the release of extracellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123141.
- [15] MYKLESTAD S M. Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides [J]. *Science of the Total Environment*, 1995, 165(1/2/3): 155-164.
- [16] HENDERSON R K, BAKER A, PARSONS S A, et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms [J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3435-3445.
- [17] LI L, GUO H C, SHAO C, et al. Effect of algal organic matter (AOM) extracted from *Microcystis aeruginosa* on photo-degradation of Diuron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 265-271.
- [18] WU P H, YEH H Y, CHOU P H, et al. Algal extracellular organic matter mediated photocatalytic degradation of estrogens [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 209: 111818.
- [19] ZUO Y T, WU J, CHENG S, et al. Identification of pterins as characteristic humic-like fluorophores released from cyanobacteria and their behavior and fate in natural and engineered water systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131154.
- [20] HUA L C, LIN J L, CHEN P C, et al. Chemical structures of extra- and intra-cellular algogenic organic matters as precursors to the formation of carbonaceous disinfection byproducts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1022-1030.
- [21] TIAN Y J, WEI L X, YIN Z, et al. Photosensitization mechanism of algogenic extracellular organic matters (EOMs) in the photo-transformation of chlortetracycline: Role of chemical constituents and structure [J]. *Water Research*, 2019, 164: 114940.
- [22] FANG J Y, YANG X, MA J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination [J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 5897-5906.
- [23] PIVOKONSKY M, SAFARIKOVA J, BARESOVA M, et al. A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga [J]. *Water Research*, 2014, 51: 37-46.
- [24] LEE D, KWON M, AHN Y, et al. Characteristics of intracellular algogenic organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals [J]. *Water Research*, 2018, 144: 13-25.
- [25] LEE E, GLOVER C M, ROSARIO-ORTIZ F L. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter: Role of composition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21): 12073-12080.
- [26] STRAVS M A, POMATI F, HOLLENDER J. Exploring micropollutant biotransformation in three freshwater phytoplankton species [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2017, 19(6): 822-832.
- [27] WANG L, ZHANG C B, WU F, et al. Photodegradation of aniline in aqueous suspensions of microalgae [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2007, 87(1): 49-57.

- [28] LUO L J, WANG P, LIN L, et al. Removal and transformation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water by live and dead microalgae [J]. *Process Biochemistry*, 2014, 49(10): 1723-1732.
- [29] Govindjee, SHEVELA D. Adventures with cyanobacteria: A personal perspective [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2011, 2: 28.
- [30] SONG W H, BARDOWELL S, O'SHEA K E. Mechanistic study and the influence of oxygen on the photosensitized transformations of microcystins (cyanotoxins) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5336-5341.
- [31] ROBERTSON P J, LAWTON L A, CORNISH B J P A. The involvement of phycocyanin pigment in the photodecomposition of the cyanobacterial toxin, microcystin-LR [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1999, 3(67): 544-551.
- [32] PENG Z E, WU F, DENG N S. Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric ions [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 840-846.
- [33] LIU X L, WU F, DENG N S. Photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solution exposed to a high-pressure mercury lamp (250 W) [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(3): 393-398.
- [34] ZHAO F, ZHANG D, XU C Y, et al. The enhanced degradation and detoxification of chlortetracycline by *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 196: 110552.
- [35] HSIAO H Y, LIN H H H, YANG J S, et al. Intracellular organic matter from *Chlorella vulgaris* enhances the photodegradation of acetaminophen [J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129507.
- [36] TENORIO R, FEDDERS A C, STRATHMANN T J, et al. Impact of growth phases on photochemically produced reactive species in the extracellular matrix of algal cultivation systems [J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2017, 3(6): 1095-1108.
- [37] NIU X Z, CROUÉ J P. Photochemical production of hydroxyl radical from algal organic matter [J]. *Water Research*, 2019, 161: 11-16.
- [38] MCNEILL K, CANONICA S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: Reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2016, 18(11): 1381-1399.
- [39] YAO J J, ZHAO M, SONG L L, et al. Characteristics of extracellular organic matters and the formation potential of disinfection by-products during the growth phases of *M. aeruginosa* and *Synedra* sp [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(10): 14509-14521.
- [40] DU Y X, WANG J, LI H T, et al. The dual function of the algal treatment: Antibiotic elimination combined with CO₂ fixation [J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 192-201.
- [41] ZHANG L, GUO R X, LI H T, et al. Mechanism analysis for the process-dependent driven mode of NaHCO₃ in algal antibiotic removal: Efficiency, degradation pathway and metabolic response [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122531.
- [42] CHENG D M, LIU H F, E Y, et al. Effects of natural colloidal particles derived from a shallow lake on the photodegradation of ofloxacin and ciprofloxacin [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145102.
- [43] YANG X F, ZHENG X, WU L J, et al. Interactions between algal (AOM) and natural organic matter (NOM): Impacts on their photodegradation in surface waters [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1185-1197.
- [44] TONG M Y, LI X, LUO Q, et al. Effects of humic acids on biotoxicity of tetracycline to microalgae *Coelastrrella* sp [J]. *Algal Research*, 2020, 50: 101962.
- [45] TIAN Y J, FENG L, LI R N, et al. Inhibitory effects of antioxidant moieties in humic substances on phototransformation of chlortetracycline mediated by the algae extracellular organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 798: 149001.
- [46] QIAN J, SHIMOTORI K, LIU X, et al. Enhancement of algal growth by Mg²⁺ released from anaerobic digestion effluent of aquatic macrophytes through photolysis [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, 172: 108065.
- [47] MCINTYRE A M, GUÉGUEN C. Binding interactions of algal-derived dissolved organic matter with metal ions [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 620-626.
- [48] WEI L X, LI H X, LU J F. Algae-induced photodegradation of antibiotics: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 115589.
- [49] GE L Y, DENG H H. Degradation of two fluoroquinolone antibiotics photoinduced by Fe(III)-microalgae suspension in an aqueous solution [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2015, 14(4): 693-699.
- [50] ZHOU T, CAO L P, ZHANG Q, et al. Effect of chlortetracycline on the growth and intracellular components of *Spirulina platensis* and its biodegradation pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125310.
- [51] CAO J S, JIANG R X, WANG J Q, et al. Study on the interaction mechanism between cefradine and *Chlamydomonas reinhardtii* in water solutions under dark condition [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 56-62.
- [52] JIANG R X, WEI Y R, SUN J Y, et al. Degradation of cefradine in alga-containing water environment: A mechanism and kinetic study [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(9): 9184-9192.