

工程纳米材料对污水生物处理影响的研究进展

魏媛媛 郑雄 陈银广*

(同济大学 环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)

摘要: 工程纳米材料因其独特的物理化学性质被广泛应用于生产和生活中,但其潜在的风险正逐渐引起越来越多研究者的关注。目前国内外的研究主要探讨了工程纳米材料对模式微生物的毒性效应,但是对污水处理微生物的潜在影响尚缺乏系统和完整的报道。因此,本文综述了常见纳米材料对污水生物处理的影响,如碳、氮、磷的去除、甲烷化以及功能微生物种群结构演变等;同时还探讨了两种削减纳米银颗粒毒性的途径。综述内容为深入研究纳米材料对污水生物处理的潜在影响奠定了重要的理论基础。

关键词: 纳米材料, 污水生物处理, 污水处理微生物, 毒性

Effect of engineered nanomaterials on biological wastewater treatment — a review

WEI Yuan-Yuan ZHENG Xiong CHEN Yin-Guang*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Engineered nanomaterials are widely used in industries and daily life due to their unique physical and chemical properties. However, comprehensive and systematic reports concerning the possible impacts of nanomaterials on wastewater treatment microorganisms are limited. Therefore, this review summarizes the potential influences of widely used nanomaterials on wastewater biological treatment, such as biological removal of carbon, nitrogen, and phosphorus, methanation, and functional microbial communities. Also, two approaches to reduce the toxicity of silver nanoparticles are discussed. The results of this review provide an important theoretical basis on further investigation of the potential effects of nanomaterials on biological sewage treatment.

Keywords: Nanomaterials, Sewage biological treatment, Sewage treatment microorganisms, Toxicity

工程纳米材料是指三维空间中至少有一维处在100 nm以下的人造材料。与常规尺寸材料相比,纳米材料有其独特的物理化学性质,如小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等,因而被广泛应用于生产和生活的各个领域。例如,纳米Ag颗

粒因具有较好的抗菌性被广泛应用于医用绷带、服装纺织和食物集装箱等领域;纳米Al₂O₃颗粒因具有极好的绝缘性和耐磨性被应用于涂料和研磨行业^[1-2];纳米TiO₂和SiO₂颗粒因具有良好的光学特性被广泛应用于催化剂、化妆品、涂料及电池生产

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41301558)

*通讯作者: Tel: 86-21-65981263; 信箱: yinguangchen@yahoo.com

收稿日期: 2013-07-01; 接受日期: 2013-09-04; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2013-10-12

领域；纳米ZnO颗粒具有特殊的磁性和光学性质常被用于半导体制造及生物医学领域^[3]。但是，近年来的研究指出，纳米材料在使用和废弃过程中将不可避免的流入环境^[4]，如污水处理系统^[5]，并对系统中的微生物产生不利影响^[6]。

本文系统综述了污水处理过程中纳米材料的毒理效应，并讨论了常见纳米材料对污水生物处理过程的不利影响，最后分析了如何有效削减纳米材料的生物毒性。

1 纳米材料的生物毒性

目前，大多数研究者都以人体细胞或大肠杆菌等模式生物为对象来研究纳米材料的潜在毒性。例如，Wang等^[7]的研究表明，纳米CuO颗粒(10–100 mg/L)可以通过内吞作用进入细胞及细胞器，在细胞内诱导产生氧化胁迫。其研究还发现，细胞培养基中的纳米CuO颗粒会溶解释放Cu²⁺从而导致细胞损伤。Li等^[8]研究者指出，纳米CuO颗粒不仅会对大肠杆菌产生氧化胁迫，还会造成蛋白质、DNA及细胞膜的破损，最终抑制细胞生长。机理研究表明，纳米CuO颗粒具有较大的表面积和较高的溶解速率，其产生的Cu⁺和Cu²⁺可通过氧化还原反应加剧纳米CuO颗粒的毒性。而部分较小的纳米CuO颗粒则会吸附到细胞表面，通过细胞摄取进入细胞内，其释放的Cu²⁺可与生物大分子相互作用产生活性氧(ROS)。两个过程产生的ROS分别作用于细胞壁和细胞器，从而对细胞造成严重损伤。此外，不同纳米材料对革兰氏阳性和阴性细菌的抑制作用均被广泛报道。然而，纳米材料对硝化菌等污水处理系统中微生物的潜在影响尚缺乏全面而系统的研究。

研究表明，纳米材料可通过溶解释放离子、吸附到细胞表面或直接被摄取到细胞内，改变线粒体结构、扰乱电子传递链、增加细胞内ROS的产生，进而通过氧化胁迫等方式对污水处理微生物产生毒性，甚至导致细胞凋亡。例如，Choi等^[9]研究了纳米Ag颗粒对废水处理微生物的影响，发现该颗粒对硝化菌产生了显著的抑制作用。研究表明，

1 mg/L的纳米Ag颗粒(平均粒径为14±6 nm)对硝化菌的呼吸抑制率为86%±3%。环境扫描电镜(ESEM)的结果表明，纳米Ag颗粒吸附到硝化菌细胞表面并造成了细胞壁的凹陷。Choi等^[10]还研究了纳米Ag颗粒的尺寸对硝化菌的影响以及细菌生长抑制和ROS之间的关系，发现小于5 nm的纳米Ag颗粒的尺寸与抑制率呈现良好的线性关系。该研究者推测，小尺寸的纳米颗粒更容易穿透细胞膜，可直接作用到氢氧化酶所在的硝化菌细胞膜上，从而导致了细菌生长抑制。Zheng等^[11]报道纳米ZnO颗粒溶解释放的Zn²⁺能抑制活性污泥的正常功能，高浓度的纳米ZnO颗粒还会导致ROS增加，这将对聚磷菌产生抑制作用，并且会降低脱氮除磷过程中硝酸盐还原酶和磷酸激酶等关键酶的活性。Kang等^[12]报道了碳基纳米材料对水生生态系统微生物的潜在影响，指出碳基纳米材料会对微生物的群落分布和功能产生显著影响。与碳基纳米材料接触时间过长还会导致细胞存活率和细胞完整性的下降。纳米颗粒对细菌的毒性主要表现为抑制其生长；而对污水生物处理则表现为对污水碳、氮和磷去除的影响。

2 纳米材料对污水中碳去除的影响

在污水处理厂的运行管理中，化学需氧量(COD)是检测水体有机污染的一项重要指标。但是，有关纳米材料对污水处理中碳如COD去除影响的研究较少。Hou等^[13]关于纳米ZnO颗粒对COD去除的研究发现，持续向污水添加ZnO颗粒后(浓度为5 mg/L)，COD的去除率没有显著变化。Yin等^[14]向活性污泥反应器中添加270 mg/L纯度为90%的单壁碳纳米管后，COD的去除也未受影响。Yin等^[15]使用纯净单壁碳纳米管进行研究则发现，单壁碳纳米管能够促进溶解性COD的去除，其原因主要是由于自身的吸附作用。Hou等^[16]报道向废水中持续添加柠檬酸盐修饰的纳米Ag颗粒对COD的去除没有显著影响。这可能是由于纳米Ag颗粒表面引入的柠檬酸根增强了颗粒的稳定性并降低了其溶解；同时，溶液中少量释放的Ag⁺

被过量的柠檬酸盐所还原。Wang 等^[17]研究发现, 羧基修饰的纳米 Ag 颗粒、纳米 TiO₂ 颗粒、富勒烯以及羧基修饰的富勒烯 4 种纳米材料对序批式反应器中 COD 的去除均没有显著影响。但是, 林玲玲等^[18]在模拟废水中添加纳米 MgO 颗粒, 发现 COD 的去除率随纳米 MgO 颗粒投加量的增加而增大。使用紫外光照射时, COD 去除率会进一步增加, 这可能与纳米 MgO 颗粒的光催化特性有关。

3 纳米材料对污水中氮和磷去除的影响

随着社会的发展和人们生活水平的提高, 污水中氮和磷的浓度越来越高, 污水处理也不再局限于有机物的去除。生物脱氮除磷是国内外普遍采用的污水处理工艺^[19], 其对于有效解决水体富营养化问题具有重要意义^[20]。污水生物脱氮需要经过氨化、硝化和反硝化过程(图 1)。生物除磷主要由厌氧阶段磷的释放和好氧(或低氧)阶段磷的吸收组成(图 2)。这些过程的顺利完成与其催化酶的活性密切相关。通常情况下, 污水中的有机氮由氨化细菌转化为氨氮; 氨氮则由氨氧化细菌在氨单加氧酶(AMO)的作用下转化为亚硝酸盐; 亚硝酸盐氧化成硝酸盐则主要依赖于亚硝酸盐氧化还原酶(NOR)的催化作用; 而反硝化菌在硝酸还原酶(NAR)和亚硝酸还原酶(NIR)的作用下将硝酸盐和亚硝酸盐还原为氮气。生物除磷过程主要依赖于聚磷酸盐水解酶(PPX)和聚磷酸盐激酶(PPK)的催化作用。因此, 研究纳米材料对污水处理微生物中关键酶的影响对理解纳米材料如何影响污水生物处理过程具有

十分重要的意义。

近年来研究者开始深入探讨纳米材料对污水生物脱氮除磷的影响机制。其中, 大部分是通过添加不同浓度的纳米材料或改变不同的暴露时间来研究纳米材料对污水总氮和总磷去除率的影响。例如, Zheng 等^[21]研究了纳米 SiO₂ 颗粒对活性污泥活性和氮磷去除的影响, 发现 1 mg/L 的纳米 SiO₂ 颗粒对总氮的去除率没有产生抑制, 而活性污泥暴露于 50 mg/L 的纳米 SiO₂ 颗粒 70 d 后, 总氮去除率从 79.6% 下降到 51.6%。进一步研究表明, 这是由于纳米 SiO₂ 颗粒抑制了活性污泥微生物中 NAR 和 NIR 的活性所引起的。但是, 1 mg/L 和 50 mg/L 纳米 SiO₂ 颗粒在短期和长期暴露条件下对污水总磷去除率均没有产生显著影响, 这与 PPX 和 PPK 的活性没有发生显著变化是一致的。在厌氧-低氧序批式反应器中, Zheng 等^[22]研究了纳米 TiO₂ 颗粒对污水氮和磷去除的影响, 发现 1 mg/L 和 50 mg/L 纳米 TiO₂ 颗粒在短期暴露(1 d)条件下对氮的去除没有影响; 而长期暴露(70 d)时 50 mg/L 纳米 TiO₂ 颗粒造成了总氮去除率的明显下降(80.3%到 24.4%); 但是, 经过 1 mg/L 和 50 mg/L 纳米 TiO₂ 颗粒的短期和长期暴露后, 总磷的去除率均没有发生显著变化。酶活性测试进一步表明, 长期暴露在 50 mg/L 纳米 TiO₂ 颗粒下会对活性污泥微生物中 AMO 和 NOR 的活性产生抑制, 但是对 PPX 和 PPK 的活性并没有显著影响。上述研究结果表明, 纳米材料对氮和磷去除率的影响程度与材料浓度有关; 与磷的去除相比, 氮的去除更容易受到纳米材料的影响。

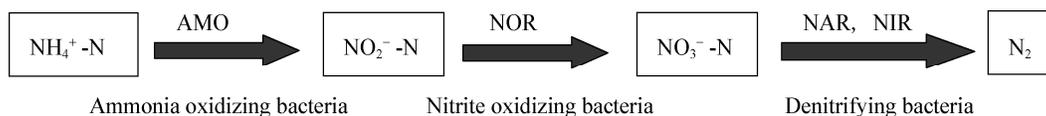


图 1 污水生物脱氮过程及其关键酶

Figure 1 Biological nitrogen removal process and the related key enzymes



图 2 污水生物除磷过程及其关键酶

Figure 2 Biological phosphorus removal process and the related key enzymes

Chen 等^[23]指出, 长期暴露于 50 mg/L 纳米 Al_2O_3 颗粒后, 活性污泥微生物中 NAR 和 NIR 的活性均显著下降, 总氮的去除率也从 80.4% 下降到 62.5%。Zheng 等^[11]发现纳米 ZnO 颗粒的存在对磷的去除造成了显著的影响。短期暴露实验指出, 10 mg/L 和 50 mg/L 纳米 ZnO 颗粒使得总氮去除率从 81.5% 分别下降到 75.6% 和 70.8%, 而出水总磷浓度从检测不到分别增加到 10.3 mg/L 和 16.5 mg/L。酶活性测试发现 PPX、PPK 以及 NAR 的活性均受到一定程度的影响, 这与较高的出水磷浓度和降低的总氮去除率相吻合。Liang 等^[24]发现, 经过纳米 Ag 颗粒的冲击后, 出水亚硝酸盐的浓度会出现显著升高。Arnaout 等^[25]研究了不同基团修饰的纳米 Ag 颗粒对硝化过程的影响, 发现柠檬酸盐和阿拉伯糖修饰的纳米 Ag 颗粒对硝化作用具有

很强的抑制作用, 而聚乙烯吡咯烷酮修饰的纳米 Ag 颗粒对硝化作用抑制较小。纳米 Ag 颗粒为 2 mg/L 时, 脱氮抑制率分别为 $67.9\% \pm 3.6\%$ 、 $91.4\% \pm 0.2\%$ 和 $29.5\% \pm 9.4\%$ 。进一步研究表明, 纳米 Ag 颗粒溶解释放的 Ag^+ 是其产生显著毒性的主要因素。由此可见, 不同种类的纳米材料对氮和磷去除的抑制程度也是各不相同的, 如表 1 所示。

4 纳米材料对产甲烷的影响

除了污水生物脱氮除磷过程, 污水厌氧处理也是十分重要的生物处理过程。厌氧消化的最后阶段是产甲烷阶段, 而产甲烷菌通常通过两种方式形成甲烷(图 3)。食乙酸产甲烷菌, 如甲烷八叠球菌和甲烷丝菌, 通常将酸化阶段产生的乙酸分解为甲烷; 而食氢产甲烷菌, 如甲烷杆菌、甲烷球菌等,

表 1 不同种类的纳米材料对污水生物脱氮除磷影响的比较

Table 1 Comparison of the impacts of different types of nanomaterials on wastewater biological nitrogen and phosphorous removal

纳米材料 Nanomaterials	浓度 Concentration (mg/L)	暴露时间 Exposure time	脱氮抑制 Reduction of N removal (%)	除磷抑制 Reduction of P removal (%)	参考文献 References
SiO_2	50	70 d	35.2	/	[21]
TiO_2	50	70 d	69.6	/	[22]
Al_2O_3	50	70 d	22.3	/	[23]
ZnO	10	4.5 h	7.2	5.1	[11]
	50	4.5 h	13.1	68.4	
Ag	1	30 d	46.5	/	[24]
Citrate-Ag	2	4.0 h	67.9 ± 3.6	/	[25]
GA-Ag	2	4.0 h	91.4 ± 0.2	/	
PVP-Ag	2	4.0 h	29.5 ± 9.4	/	

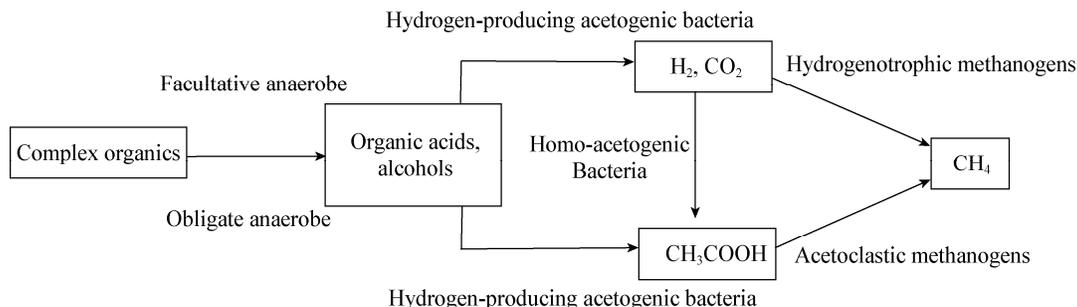


图 3 生物厌氧产甲烷过程及相关功能微生物

Figure 3 Biological anaerobic methane production process and the related functional microorganisms

则利用酸化阶段产生的氢气和二氧化碳合成甲烷。其产甲烷机制如下。污水中存在的纳米颗粒可通过对厌氧微生物产生毒性从而抑制产甲烷过程。

食乙酸产甲烷菌： $\text{CH}_2+4\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}$

食氢产甲烷菌： $\text{CH}_3\text{COOH}\rightarrow\text{CH}_4+\text{CO}_2$

目前已有不少研究者探讨了不同条件下纳米材料对产甲烷过程的毒性效应。Garcia 等^[26]研究了厌氧条件下纳米 CeO_2 颗粒、纳米 TiO_2 颗粒、纳米 Au 颗粒和纳米 Ag 颗粒对嗜热微生物和嗜温微生物产沼气的影 响，发现纳米 CeO_2 颗粒能显著抑制沼气的产生，纳米 Ag 颗粒的产甲烷抑制率约 33%–50%，而纳米 Au 颗粒以及纳米 TiO_2 颗粒对产甲烷基本没有影响。Mu 等^[27]利用剩余活性污泥进行厌氧发酵，研究了不同金属氧化物纳米材料对产甲烷过程的影响。研究发现，暴露在 150 mg/g-TSS 的纳米 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 颗粒后，甲烷产生量没有显著变化；但是纳米 ZnO 颗粒会显著抑制甲烷的产生。与空白相比，添加 30 mg/g-TSS 和 150 mg/g-TSS 的纳米 ZnO 颗粒使甲烷产生量分别下降到空白的 77.2%和 18.9%。Mu 等^[28]进一步指出，与甲烷化阶段相比，酸化阶段的微生物对纳米 ZnO 颗粒更加敏感；纳米 ZnO 颗粒对产甲烷的抑制作用与其溶解释放的 Zn^{2+} 具有显著的相关性。

在长期暴露条件下，Mu 等^[29]研究了纳米 ZnO 颗粒对产甲烷过程的影响，发现 1 mg/g-TSS 的纳米 ZnO 颗粒对产甲烷过程没有不利影响。但是，当纳米 ZnO 颗粒的浓度上升到 30 mg/g-TSS 和 150 mg/g-TSS 时，其产甲烷抑制率分别为 18.3%和 75.1%。同时，研究者还对纳米 ZnO 颗粒抑制甲烷产生的机制进行了深入研究，发现纳米 ZnO 颗粒溶解释放的 Zn^{2+} 影响了与产甲烷过程相关的微生物和酶的活性。Yang 等^[30]研究表明，长期暴露在一定浓度(40 mg/L 及以下)的纳米 Ag 颗粒对厌氧消化及产甲烷过程没有产生不利影响，这可能是由于厌氧条件不利于纳米 Ag 颗粒的溶解。尽管上述已有不少关于纳米材料对产甲烷过程影响的研究，但其具体的影响机制还有待进一步的研究。

5 纳米材料对细菌种群结构的影响

微生物在污水生物处理系统中发挥着至关重要的作用，污水处理厂的处理效率很大程度上取决于微生物群落的组成和活性。随着越来越多的纳米材料流入污水处理系统，其对污水处理微生物群落结构的潜在影响也逐渐被研究者们关注。污水处理微生物主要包括脱氮微生物和除磷微生物等。其中，氨化细菌主要是好氧菌(蕈状芽孢杆菌、枯草杆菌等)和兼性菌(腐败芽孢杆菌等)。硝化反应主要由氨氧化细菌和硝化细菌共同完成，常见的亚硝化菌有亚硝化单胞菌属、亚硝化螺杆菌属和硝化球菌属等；硝酸菌有硝化杆菌属、螺菌属和球菌属^[31]。而常见的反硝化细菌有变形杆菌、斯氏杆菌、萤光极毛杆菌、微球菌属、假单胞菌属和芽孢杆菌属等。除磷过程则主要由聚磷菌和聚糖菌共同完成。这些微生物共同组成了活性污泥中的微生物群落。

大量研究表明，纳米材料会对活性污泥种群结构产生不同程度的影响。长期暴露于 50 mg/L 纳米 SiO_2 颗粒后，Zheng 等^[21]使用变性梯度凝胶电泳分析发现，细菌群落结构发生了显著变化，定量 PCR 分析表明反硝化菌的数量显著降低。Zheng 等^[22]研究了纳米 TiO_2 颗粒对活性污泥的长期影响，通过 SEM 发现活性污泥的表面结构没有破损，这可能是活性污泥分泌的胞外聚合物(EPS)起到了保护作用^[32]。但是，污水中 50 mg/L 纳米 TiO_2 颗粒显著改变了活性污泥微生物的多样性并且显著降低了硝化菌的数量，其中 AOB 和 NOB 的丰度分别从 8%和 6%下降到 1%和 3%。Chen 等^[23]发现，暴露于 50 mg/L 纳米 Al_2O_3 颗粒后，大量吸附于活性污泥表面的纳米 Al_2O_3 颗粒降低了反硝化菌的数量。Liang 等^[24]发现，经过纳米 Ag 颗粒的冲击负荷后，氨氧化菌和亚硝化菌的数量均出现降低，而硝化菌则完全消失。上述研究表明，相比于除磷微生物，脱氮相关微生物更容易受到纳米材料的影响。尽管不少研究者报道了纳米材料对活性污泥种群结构的影响，但是其具体的作用机制尚处于初步研究阶段。Zheng 等^[11]在研究纳米 ZnO 颗粒对活

性污泥的影响时发现,反硝化菌及聚磷菌对纳米 ZnO 颗粒较为敏感;纳米 ZnO 颗粒形成的 ROS 和溶解释放的 Zn^{2+} 是其影响的重要原因。Goyal 等^[33]发现,短期暴露于单壁碳纳米管后,单壁碳纳米管通过降低有机碳的生物利用率和改变絮凝特性对活性污泥微生物的群落结构产生了显著影响。Luongo 等^[34]研究了多壁碳纳米管对活性污泥微生物的影响,发现多壁碳纳米管与活性污泥絮体之间存在直接的物理接触,这将增大多壁碳纳米管对微生物的毒性,最终导致细胞膜损伤和细胞死亡。

6 人工纳米材料毒性的削减

随着纳米材料对污水生物处理的不利影响的广泛报道,有关纳米材料毒性削减的研究也逐渐引起研究者的关注。纳米 Ag 颗粒是目前广泛应用的纳米材料之一。随着越来越多的纳米 Ag 颗粒进入污水处理系统,研究者开始关注纳米 Ag 颗粒对污水处理的不利影响^[9-10]。大量研究表明,纳米 Ag 颗粒的毒性主要是其释放的 Ag^+ ^[35]和穿透细胞膜的纳米颗粒所造成的^[6]。因此,研究者们开始利用纳米 Ag 颗粒的毒性作用机制来寻找有效降低其不利影响的方法。

Choi 等^[36]通过添加不同配体(SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 $EDTA^-$)来控制纳米 Ag 颗粒对硝化菌的毒性,发现硫化物是有效降低纳米 Ag 颗粒毒性的唯一配体。过量添加硫化物可导致 Ag_xS_y 复合物的形成,该复合物在厌氧条件下可以稳定存在,从而使纳米 Ag 颗粒对硝化细菌的毒性降低 80%。上述

情况很容易发生在还原性和富含硫的环境中,比如污水处理过程中的沉积过程会有小而松散的 Ag_2S 形成^[37]。Kaggi 等^[38]的研究表明,在不曝气的处理池中,纳米 Ag 颗粒在 2 h 内即可转化为 Ag_2S ,这使得污泥和出水中的 Ag 大部分是以 Ag_2S 的形式存在。还有研究者^[30]发现,在厌氧条件下,几乎检测不到纳米 Ag 颗粒溶解释放的 Ag^+ ,因而纳米 Ag 颗粒没有产生显著的毒性效应,这与 Liu 等^[39-40]的结论一致。根据目前的研究成果,可通过以下两种方式削减污水处理过程中纳米 Ag 颗粒的毒性(图 4)。第一,形成一个厌氧环境,阻止纳米 Ag 颗粒溶解释放 Ag^+ ;第二,通过添加硫化物,促进纳米 Ag 颗粒转化为 Ag_2S 。

7 结论

纳米技术正处于高速发展阶段,而且在未来一段时间内仍会得到广泛应用,污水处理系统中纳米材料的含量将与日俱增。纳米材料对污水处理系统的潜在影响也将引起人们越来越多的关注。因此,污水处理中纳米材料的潜在毒性效应及其有效减缓措施的研究将在污水生物处理领域占据重要地位。

实践表明,纳米材料进入污水处理系统会对污水生物处理过程产生不利影响。但是,其具体的作用机制研究仍处于起步阶段,很多不确定因素有待研究者继续进行深入探索,以便能够更好地预测纳米材料对污水生物处理过程可能导致的抑制作用,以及寻找更加有效的减缓这种不利影响的途径。

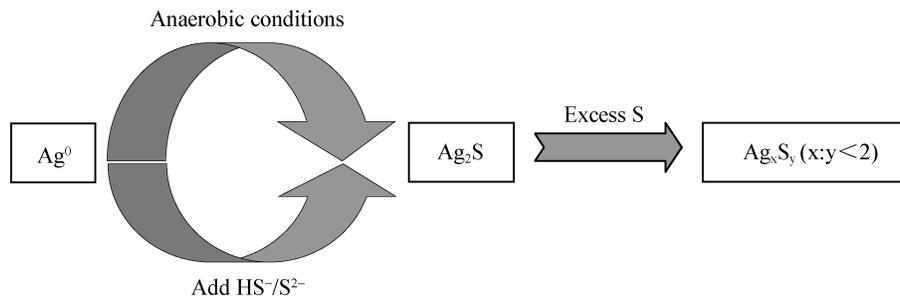


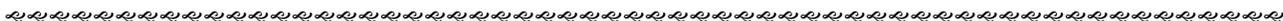
图 4 污水处理过程中有效削减纳米 Ag 颗粒毒性的两种途径

Figure 4 Two approaches to effectively reduce the toxicity of AgNPs in wastewater treatment processes

参考文献

- [1] Jiang W, Mashayekhi H, Xing BS. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro- scaled oxide particles[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(5): 1619-1625.
- [2] Pakrashi S, Dalai S, Sabat D, et al. Cytotoxicity of Al₂O₃ nanoparticles at low exposure levels to a freshwater bacterial isolate[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2011, 24(11): 1899-1904.
- [3] Maynard AD, Aitken RJ, Butz T, et al. Safe handling of nanotechnology[J]. *Nature*, 2006, 444(7117): 267-269.
- [4] Nowack B, Bucheli TD. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1): 5-22.
- [5] Geranio L, Heuberger M, Nowack B. The behavior of silver nanotextiles during washing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8113-8118.
- [6] Morones JR, Elechiguerra JL, Camacho A, et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(10): 2346-2353.
- [7] Wang ZY, Li N, Zhao J, et al. CuO nanoparticle interaction with human epithelial cells: cellular uptake, location, export, and genotoxicity[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2012, 25(7): 1512-1521.
- [8] Li FF, Lei CY, Shen QP, et al. Analysis of copper nanoparticles toxicity based on a stress-responsive bacterial biosensor array[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 653-662.
- [9] Choi O, Deng KK, Kim NJ, et al. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth[J]. *Water Research*, 2008, 42(12): 3066-3074.
- [10] Choi O, Hu ZQ. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4583-4588.
- [11] Zheng X, Wu R, Chen YG. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2826-2832.
- [12] Kang S, Mauter MS, Elimelech M. Microbial cytotoxicity of carbon-based nanomaterials: implications for river water and wastewater effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2648-2653.
- [13] Hou LL, Xia J, Li KY, et al. Removal of ZnO nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its effects on COD and NH₄⁺-N reduction[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(2): 254-260.
- [14] Yin Y, Zhang X. Evaluation of the impact of single-walled carbon nanotubes in an activated sludge wastewater reactor[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(3): 623-628.
- [15] Yin YX, Zhang XQ, Graham J, et al. Examination of purified single-walled carbon nanotubes on activated sludge process using batch reactors[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2009, 44(7): 661-665.
- [16] Hou LL, Li KY, Ding YZ, et al. Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH₄ reduction[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(3): 248-252.
- [17] Wang YF, Westerhoff P, Hristovski KD. Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C₆₀ (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201: 16-22.
- [18] 林玲玲, 王风, 张克强, 等. 纳米 MgO 对废水 COD 去除效果的研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31: 28-31.
- [19] 郭春艳, 王淑莹, 李夕耀, 等. 聚磷菌和聚糖菌的竞争影响因素研究进展[J]. *微生物学通报*, 2009, 36(2): 267-275.
- [20] 于大禹, 郭威, 张金榜, 等. 好氧反硝化菌的筛选及其脱氮除磷性质的研究[J]. *微生物学通报*, 2009, 36(4): 598-603.
- [21] Zheng X, Su YL, Chen YG. Acute and chronic responses of activated sludge viability and performance to silica nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7182-7188.
- [22] Zheng X, Chen YG, Wu R. Long-term effects of titanium dioxide nanoparticles on nitrogen and phosphorus removal from wastewater and bacterial community shift in activated sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7284-7290.
- [23] Chen YG, Su YL, Zheng X, et al. Alumina nanoparticles-induced effects on wastewater nitrogen and phosphorus removal after short-term and long-term exposure[J]. *Water Research*, 2012, 46(14): 4379-4386.
- [24] Liang ZH, Das A, Hu ZQ. Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5432-5438.
- [25] Arnaout CL, Gunsch CK. Impacts of silver nanoparticle coating on the nitrification potential of nitrosomonas europaea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5387-5395.
- [26] Garcia A, Delgado L, Tora JA, et al. Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199: 64-72.
- [27] Mu H, Chen YG, Xiao ND. Effects of metal oxide nanoparticles (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10305-10311.
- [28] Mu H, Zheng X, Chen YG, et al. Response of anaerobic granular sludge to a shock load of zinc oxide nanoparticles during biological wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5997-6003.
- [29] Mu H, Chen YG. Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion[J]. *Water*

- Research, 2011, 45(17): 5612-5620.
- [30] Yang Y, Chen Q, Wall JD, et al. Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations[J]. Water Research, 2012, 46(4): 1176-1184.
- [31] 郭劲松, 黄天寅, 龙腾锐. 生物脱氮除磷工艺中的微生物及其相互关系[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 8-15.
- [32] Comte S, Gulbaud G, Baudu M. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: Soluble or bound[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(4): 815-823.
- [33] Goyal D, Zhang XJ, Rooney-Varga JN. Impacts of single-walled carbon nanotubes on microbial community structure in activated sludge[J]. Letters in Applied Microbiology, 2010, 51(4): 428-435.
- [34] Luongo LA, Zhang XQ. Toxicity of carbon nanotubes to the activated sludge process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/3): 356-362.
- [35] Sintubin L, De Gussemme B, Van der Meeren P, et al. The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, 91(1): 153-162.
- [36] Choi O, Cleuenger TE, Deng BL, et al. Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity[J]. Water Research, 2009, 43(7): 1879-1886.
- [37] Kim B, Park CS, Murayama M, et al. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7509-7514.
- [38] Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, et al. Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9): 3902-3908.
- [39] Liu JY, Hurt RH. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(6): 2169-2175.
- [40] Liu JY, Pennell KG, Hurt RH. Kinetics and mechanisms of nanosilver oxysulfidation[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(17): 7345-7353.



征订启事

欢迎订阅《微生物学通报》

《微生物学通报》创刊于1974年，是中国科学院微生物研究所和中国微生物学会主办，国内外公开发行，以微生物学应用基础研究及技术创新与应用为主的综合性学术期刊。刊登内容包括：基础微生物学研究，农业微生物学研究，工业微生物学研究，医学微生物学研究，食品微生物学研究，环境微生物学研究，微生物功能基因组研究，微生物蛋白组学研究，微生物模式菌株研究，微生物工程与药物研究，微生物技术成果产业化及微生物教学研究改革等。

本刊为中国自然科学核心期刊。曾获国家优秀科技期刊三等奖，中国科学院优秀科技期刊三等奖，北京优秀科技期刊奖，被选入新闻出版总署设立的“中国期刊方阵”并被列为“双效”期刊。

自2008年本刊已经全新改版，由双月刊改为月刊，发表周期缩短，内容更加丰富详实。欢迎广大读者到邮局订阅或直接与本刊编辑部联系购买，2014年每册定价58元，全年696元，我们将免邮费寄刊。

邮购地址：(100101)北京朝阳区北辰西路1号院3号中国科学院微生物研究所《微生物学通报》编辑部

Tel: 010-64807511; E-mail: bjb@im.ac.cn, tongbao@im.ac.cn

网址: <http://journals.im.ac.cn/wswxtbcn>

国内邮发代号: 2-817; 国外发行代号: M413