



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202102067

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

段颖, 孙秀玥, 盛涛, 等. 纳米银和银离子对活性污泥系统污染物去除效率的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2450-2459.

DUAN Ying, SUN Xiuyue, SHENG Tao, et al. Effects of silver nanoparticle and silver ions on pollutants removal efficiency of activated sludge system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2450-2459.

纳米银和银离子对活性污泥系统污染物去除效率的影响

段颖, 孙秀玥, 盛涛, 贾艺, 金秋池, 杨新萍*

南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095

第一作者: 段颖(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: 1041279266@qq.com

*通信作者: 杨新萍(1972—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: xpyang@njau.edu.cn

摘要 纳米银 (silver nanoparticle, AgNPs) 及所释放 Ag^+ 的毒性会对污水生物处理系统中的微生物造成影响, 降低系统对污染物的去除效率。基于此, 对表面包被聚乙烯吡咯烷酮的 AgNPs 在纯水和人工污水中的形貌、粒径分布、表面电位等进行了表征, 以序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 模拟活性污泥污水处理系统, 在进水中分别添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 后, SBR 连续运行 50 d, 考察了活性污泥系统污染物去除率的动态变化。结果表明: AgNPs 在人工污水中易团聚, AgNPs 浓度越高, 团聚现象越明显; 进水中添加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 可显著降低 SBR 对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 PO_4^{3-} 的去除率, 其抑制效应主要来自于 AgNPs 本身而不是其释放的 Ag^+ ; 添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对活性污泥系统去除 COD 有抑制效应, 但 COD 去除率仍高于 60%, 可以满足城镇污水处理厂污染物排放一级 A 标准 (GB 18918-2002); 添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 可显著抑制活性污泥系统对 PO_4^{3-} 的去除; 进水中分别添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对 SBR 出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率没有影响。鉴于目前进入城镇污水处理系统中 AgNPs 的浓度远低于 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 故 AgNPs 对活性污泥污水处理系统中污染物的去除没有显著抑制效应。

关键词 纳米银; 银离子; 活性污泥; 序批式反应器; 污染物去除

纳米银具有独特的抗菌性能, 广泛应用于家用电器^[1]、纺织品^[2]、食品容器、医疗用品、化妆品等领域^[3], AgNPs 已经成为全球应用最多的纳米材料之一。AgNPs 产品在生产、运输和使用过程中不可避免地直接或间接释放到环境中^[4], 最终进入污水处理厂^[5]。有研究结果^[6-7]表明, 纳米颗粒进入水体后, 粒子本身性质 (粒径、形状、溶解性、表面电位和包被材料等)、存在状态 (离子态和络合态) 和环境因素 (pH、溶液离子强度、有机物等) 均会显著影响其在水体中的行为。贾俊彩等^[8]发现, AgNPs 粒径越小, 对斑马鱼的毒性越强, 易导致斑马鱼胚胎发生多种畸形。BURCHARDT 等^[9]发现, AgNPs 及其溶解释放的 Ag^+ 对藻类具有毒性效应。AgNPs 的粒径、 Ag^+ 溶出强度、表面电位等理化性质均会直接影响其在水体中的反应活性及生物毒性^[10-12]。

活性污泥工艺具有流程简洁、操作简易、运行效果稳定等优点, 主要利用活性污泥 (微生物聚

收稿日期: 2021-02-09; 录用日期: 2021-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31870489)

集体)对水中各种污染物进行吸收、转化和降解^[13]。有研究表明,AgNPs可导致活性污泥中硝化细菌丰度显著减少,降低活性污泥系统的出水水质,从而影响受纳水体的氮循环^[14]。也有研究结果^[15]表明,进入活性污泥污水处理系统中的AgNPs溶解释放出的Ag⁺抑制了系统中微生物活性,从而降低活性污泥系统对污染物的去除效率。关于AgNPs影响活性污泥污水处理系统污染物去除效率的原因是其自身还是其释放Ag⁺所致,仍有争议。LIANG等^[16]分别测定了1 mg·L⁻¹ AgNPs和1 mg·L⁻¹ Ag⁺对SBR中活性污泥硝化性能的影响,认为AgNPs对活性污泥微生物硝化反应的抑制作用来自其本身。WIRTH等^[17]发现,AgNPs对*Pseudomonas fluorescens*细胞膜的毒性大于AgNPs释放出的Ag⁺毒性。而RADNIECKI等^[18]的研究结果表明,AgNPs释放出的Ag⁺是对活性污泥中*Nitrosomonas europaea*产生硝化抑制的主要原因。HOQUE等^[19]的研究结果表明,污水中AgNPs质量浓度为0.1~0.2 μg·L⁻¹,随着包含AgNPs的材料广泛应用,AgNPs在污水中的浓度有可能继续升高。

本研究采用序批式反应器(sequencing batch reactor, SBR)模拟活性污泥污水处理系统,在进水中分别添加1 mg·L⁻¹、10 mg·L⁻¹ AgNPs以及相同质量浓度的AgNPs可在水中分别溶解释放出的Ag⁺,在连续运行50 d后,测定SBR出水的各项水质指标,以期为全面评价AgNPs及其释放的Ag⁺对污水生物处理系统的生态风险提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验用水与接种污泥

实验用水为人工模拟中等强度的城市污水,主要组成成分为30 mg·L⁻¹ C₆H₁₂O₆、400 mg·L⁻¹ CH₃COONa、150 mg·L⁻¹ NH₄Cl、45 mg·L⁻¹ KH₂PO₄、20 mg·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、1 mL·L⁻¹ 微量元素溶液。微量元素溶液组成为150 mg·L⁻¹ H₃BO₃、150 mg·L⁻¹ CoCl₂·6H₂O、30 mg·L⁻¹ CuSO₄·5H₂O、150 mg·L⁻¹ FeCl₂·6H₂O、30 mg·L⁻¹ KI、120 mg·L⁻¹ MnCl₂·2H₂O、60 mg·L⁻¹ Na₂Mo₇O₄·2H₂O、120 mg·L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O。使用NaHCO₃调节人工污水的pH,使其保持在6.5~7.5。接种污泥取自南京某城市污水处理厂生化池的回流污泥。

1.2 实验装置的构建

SBR有效容积为1.6 L,采用空气压缩机曝气,空气流速为2.0 L·min⁻¹。实验期间SBR每日运行2个周期,每周期5 h,包括进水15 min、静置90 min、曝气90 min、静置90 min、排水15 min。接种污泥与人工污水体积比为1:2,运行14 d后,各反应器污泥混合液悬浮固体(mixed liquor suspended solids, MLSS)质量浓度为(4 430±148) mg·L⁻¹,污泥容积指数(settling velocity index, SVI)达到(83±4) mL·g⁻¹,SBR运行稳定,在进水中分别加入不同质量浓度AgNPs和Ag⁺,这个时间点记为实验开始,即第1天。将进水中AgNPs质量浓度分别设置为1 mg·L⁻¹和10 mg·L⁻¹。根据孙秀玥^[20]超滤法测得AgNPs在纯水中释放出的Ag⁺为AgNPs质量浓度的30%,人工污水配制时采用纯水(15 MΩ·cm)。当进水中添加的AgNPs质量浓度分别为1 mg·L⁻¹和10 mg·L⁻¹时,添加的Ag⁺质量浓度分别为0.3 mg·L⁻¹和3.0 mg·L⁻¹,Ag⁺质量浓度分别对应1 mg·L⁻¹和10 mg·L⁻¹ AgNPs在纯水中的Ag⁺释放量。SBR分为5组,每组SBR设置3个重复,以进水中不添加AgNPs、也不添加Ag⁺的SBR组作为对照组(CK),5组实验平行同步进行。Ag⁺以AgNO₃配制,运行期间水温为20~30 ℃,运行周期内换水率为50%。

1.3 AgNPs在污水中的物理性状表征

AgNPs购自北京德科岛金科技有限公司,平均粒径10~12 nm,表面包裹物为聚乙烯吡咯烷酮。将AgNPs分别分散于纯水和人工污水,表观质量浓度均为2 mg·L⁻¹,经超声仪(KQ-700DE,昆山市超声仪器有限公司)在100 W、40 kHz条件下超声5 min,采用紫外-可见光分光光度计(UV-1800, Shimadzu, Japan)光谱扫描模式对其进行扫描。将分别分散于纯水中的1 mg·L⁻¹和10 mg·L⁻¹ AgNPs,在100 W、40 kHz条件下超声30 min后,采用纳米粒度电位仪(Zs90, Malvern Zetasizer Nano,

UK)测定 AgNPs 在纯水和人工污水中的粒径分布及 Zeta 电位。采用透射电子显微镜 (H-7650, HITACHI, Japan) 观察分散于纯水和人工污水的 AgNPs 颗粒的形态。

1.4 指标及测定方法

溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 采用便携式溶解氧仪 (JPB-607A, 上海雷磁) 测定; pH 采用 pH 测定仪 (PB-10, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司) 测定; 化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 采用 HACH COD 快速测定仪 (DR1010, HACH, USA) 测定; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 PO_4^{3-} 采用离子色谱仪 (ICS-600, 赛默飞世尔 (上海) 仪器有限公司) 测定。

1.5 数据统计与分析

采用 Microsoft Excel 2016 对实验数据进行统计分析, 结果用平均值 \pm 标准误差 (Mean \pm SE) 表示, 用 SPSS Statistics 25 软件中单因素方差分析并检验显著性, $P < 0.05$ 代表数据之间有显著性差异; 采用 Origin8.1 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 AgNPs 物理性状的表征

1) AgNPs 的紫外-可见吸收光谱表征。由于量子尺寸效应, 纳米粒子具有独特的非线性光学效应, 粒子的尺寸和形状决定着这种非线性光学效应。有研究者发现, AgNPs 在 390~450 nm 处存在由表面等离子体共振引起的特征吸收峰^[21-22]。利用紫外-可见分光光度计对 AgNPs 溶液进行检测, 结果见图 1。采用纯水和人工污水稀释的 AgNPs 溶液吸收峰均出现在 410 nm 处, 这与文献报道中 AgNPs 特征吸收峰的位置相同^[21-22]。

2) AgNPs 在纯水和人工污水中的水动力学粒径和 Zeta 电位。采用动态光散射技术测定 AgNPs 在纯水和人工污水中的粒径分布及 Zeta 电位, 结果见表 1。当 AgNPs 质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 纯水中 AgNPs 平均粒径均为 $(48.88 \pm 13.34) \text{ nm}$, 人工污水中有 43.70% 的 AgNPs 平均粒径为 $(170.23 \pm 36.03) \text{ nm}$; 当 AgNPs 质量浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 纯水中 AgNPs 平均粒径为 $(52.25 \pm 6.67) \text{ nm}$, 人工污水中有 18.18% 的 AgNPs 平均粒径为 $(309.30 \pm 25.28) \text{ nm}$ 。由此可见, AgNPs 在人工污水中更易发生团聚, 团聚体粒径更大。吴其圣等^[23]发现, 水中离子强度的增加会促进纳米颗粒的聚集。MUKHERJEE 等^[24]的研究结果也表明, 二价阳离子如 Ca^{2+} 可显著诱导纳米 TiO_2 、AgNPs 等纳米颗粒的团聚。实验采用的人工污水中含有丰富的 Mg^{2+} 和 Na^+ , 这些离子可能是造成 AgNPs 团聚的主要原因。表 1 表明, 在同种分散介质中, AgNPs 质量浓度越高, AgNPs 颗粒的水动力学粒径越大。这与其他研究的结果类似, 即随着纳米材料浓度增加, 纳米颗粒团聚体尺寸也随之增加^[25-26]。如表 1 所示, 同一分散介质稀释的 AgNPs 的 Zeta

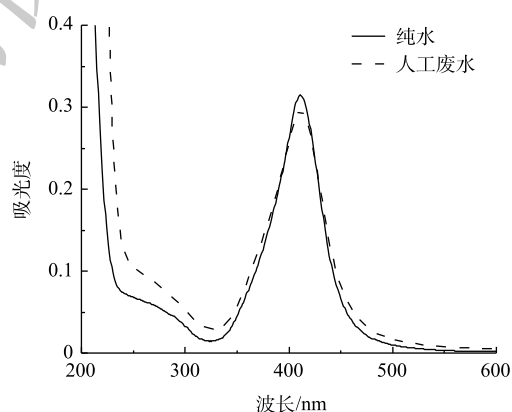


图 1 AgNPs 在纯水、人工废水中的紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 UV-Vis spectra of AgNPs in pure water and artificial wastewater

表 1 AgNPs 在纯水和人工污水中的平均粒径及 Zeta 电位

Table 1 Average size and Zeta potential of AgNPs in pure water and artificial wastewater

样品	质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	平均粒径/nm	Zeta 电位/mV
纯水	1	48.88 ± 13.34	-8.73 ± 0.70
纯水	10	52.25 ± 6.67	-8.24 ± 0.74
人工污水	1	96.26 ± 18.23	-11.16 ± 0.48
人工污水	10	96.52 ± 5.41	-10.26 ± 0.62

电位无统计学上的显著差异，但不同分散介质稀释的 AgNPs 间的 Zeta 电位差异显著。

3) AgNPs 的透射电镜表征。利用透射电子显微镜观察 AgNPs 在纯水和人工污水中的形态。如图 2(a) 和图 2(b) 所示， $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 在纯水中均以分散的颗粒形式存在，未出现较大团聚体。如图 2(c) 所示， $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 在人工污水中大部分仍以分散颗粒形式存在；由图 2(d) 可见， $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 在人工污水中以小块团聚体形式存在，且团聚体粒径部分大于 300 nm 。有研究结果^[27]表明，纳米颗粒尺寸小，比表面积大，其溶液为不稳定体系，加之颗粒间范德华力的作用，颗粒之间容易聚集出现团聚现象。

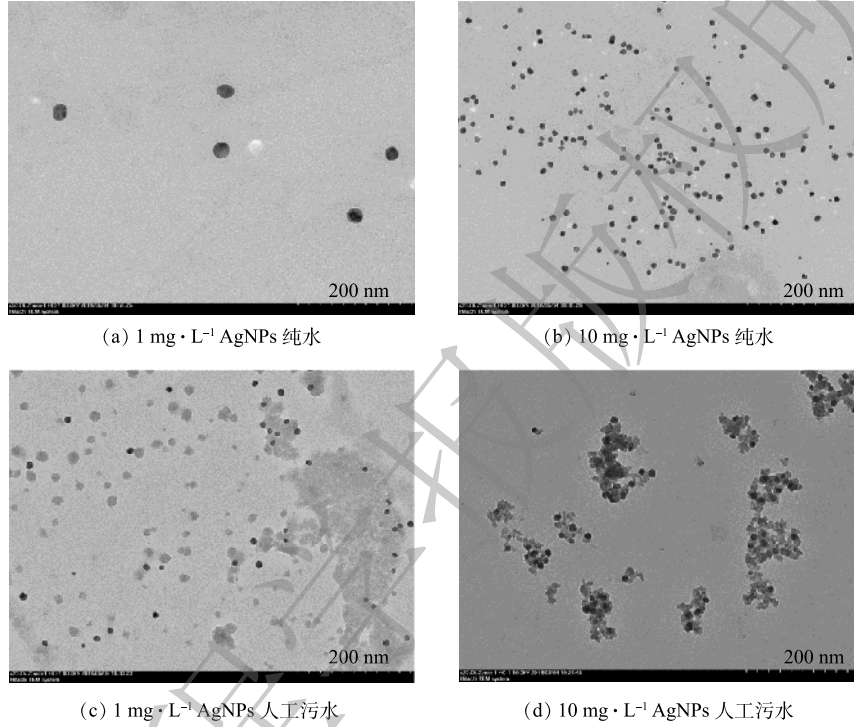


图 2 AgNPs 在纯水和人工污水中的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of AgNPs in pure water and artificial wastewater

2.2 SBR 出水 DO 和 pH 变化

SBR 在 50 d 的连续运行期间，进水中分别添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对 SBR 出水 DO 和 pH 的影响结果如图 3 所示。在 SBR 50 d 的运行期内， $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 处理

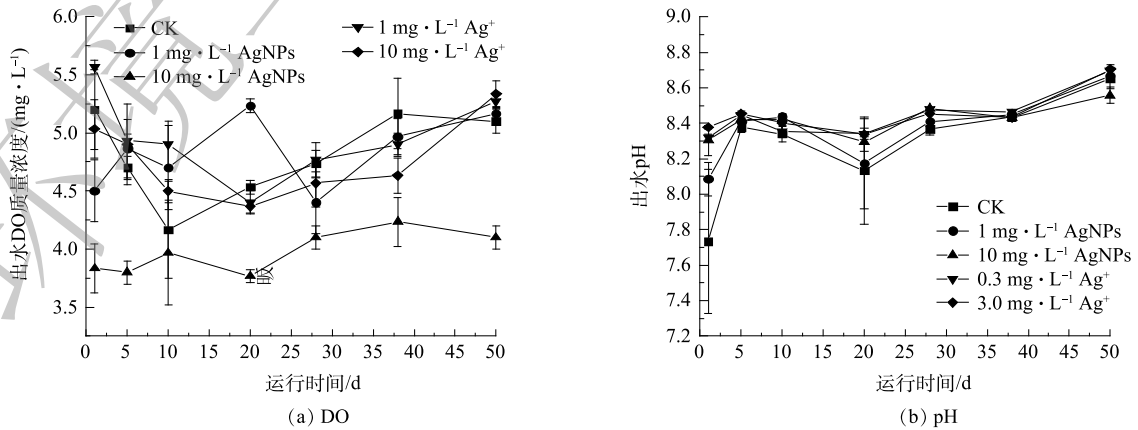


图 3 AgNPs 及 Ag^+ 对 SBR 出水 DO 和 pH 的持续影响 (0~50 d)

Fig. 3 DO and pH evolution of activated sludge mixed liquor as a function of AgNPs and Ag^+ concentration (0~50 d)

下的SBR出水DO均低于其他处理,但高于 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的处理。SBR出水pH在50d的运行期间均稳定在7.73~8.71,这表明 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs和 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对活性污泥系统出水pH没有显著影响($P>0.05$)。在整个运行期间,SBR出水DO、pH均符合城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918-2002)。

2.3 AgNPs及 Ag^+ 对活性污泥系统去除COD的影响

活性污泥系统的进水COD保持在 $(335.0\pm 1.0)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水中分别添加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs和 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 处理后,SBR出水COD变化如图4所示。在50d的运行期内,与CK相比,进水中分别添加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs和 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对活性污泥去除COD的性能均有显著抑制效应($P<0.05$)。进水中分别添加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs、 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 时,SBR出水COD无显著性差异,但进水中添加 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs时,出水COD显著高于进水中添加 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 的反应器。这说明进水中添加低质量浓度($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) AgNPs,对活性污泥去除COD的抑制可能在于其释放的 Ag^+ 。JEMEC等^[28]采用超滤法和超速离心法分别测量了分散在纯水中AgNPs贮备液(标准质量浓度为 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)释放 Ag^+ ,分别为AgNPs浓度的68%和46%,并进行斑马鱼、微藻、海洋甲壳类动物等毒性实验,发现AgNPs毒性来源于释放的 Ag^+ 而不是AgNPs自身。ALITO等^[29]发现在SBR中分别加入 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs和 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 后,COD去除率由99%分别下降至71%和90%,但3d后COD去除率均恢复至起初的92%。李墨青^[30]的研究结果表明,较高质量浓度AgNPs($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对SBR的COD去除率可稳定降低至70%。如图4所示,本实验进水中添加 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs时,SBR中出水COD显著高于进水中添加 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 的反应器出水,表明 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs对活性污泥去除COD的抑制不仅来自于其溶解释放的 Ag^+ ,更主要来自AgNPs自身。

2.4 AgNPs及 Ag^+ 对活性污泥去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响

SBR活性污泥系统的进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $(42.69\pm 1.85)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水中分别添加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs和 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ ,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度变化如图5所示。CK、 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 处理下,SBR出水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度在50d的运行期间内无显著变化,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为 $0.01\sim 0.09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs处理下的SBR出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度逐渐降低,运行20d后, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs处理的SBR出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度与CK相比无显著差别($P>0.05$)。上述结果表明,进水中添加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs和 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 的SBR对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率无显著影响($P>0.05$)。ALITO等^[29]发现,SBR进水中分别添加 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 和 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs,初始运行时对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率

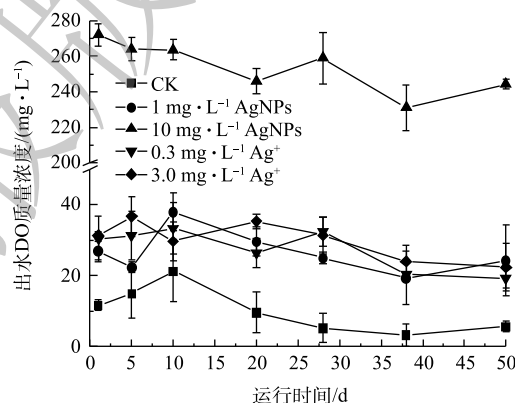


图4 AgNPs及 Ag^+ 对出水COD的持续影响(0~50d)
Fig. 4 COD evolution of effluent as a function of AgNPs and Ag^+ concentration(0~50 d)

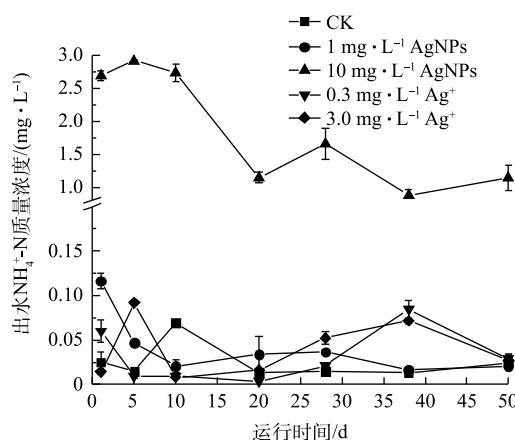


图5 AgNPs及 Ag^+ 对出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度的持续影响(0~50d)

Fig. 5 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ evolution of effluent as a function of AgNPs and Ag^+ concentration(0~50 d)

有抑制效应，但3 d后便得到恢复。与进水中分别添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 的 SBR 相比，进水中添加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 明显抑制了 SBR 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。在 50 d 的运行期，进水中添加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 的 SBR 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度显著高于 CK 及 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 处理的 SBR， $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 对活性污泥去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的抑制效应主要源于 AgNPs 自身毒性，这与 JEONG 等^[31] 的研究结果一致。

2.5 AgNPs 及 Ag^+ 对活性污泥去除 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 效果的影响

SBR 系统进水 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的质量浓度分别为 $(1.13\pm 0.03) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(10.57\pm 0.13) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在进水中分别添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 后，SBR 出水 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 质量浓度变化如图 6 所示。由图 6(a) 可知， $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对 SBR 出水 NO_2^- -N 质量浓度均无显著影响 ($P>0.05$)，出水 NO_2^- -N 质量浓度低于 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 6(b) 可知，在 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 处理下，运行 15 d 后，各 SBR 出水 NO_3^- -N 浓度无显著差异 ($P<0.05$)，第 50 天出水 NO_3^- -N 质量浓度为 $0.65\sim 0.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。上述结果表明， $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 对活性污泥微生物反硝化过程影响较小，这与 YANG 等^[14] 和张汝嘉^[32] 报道的研究结果类似。

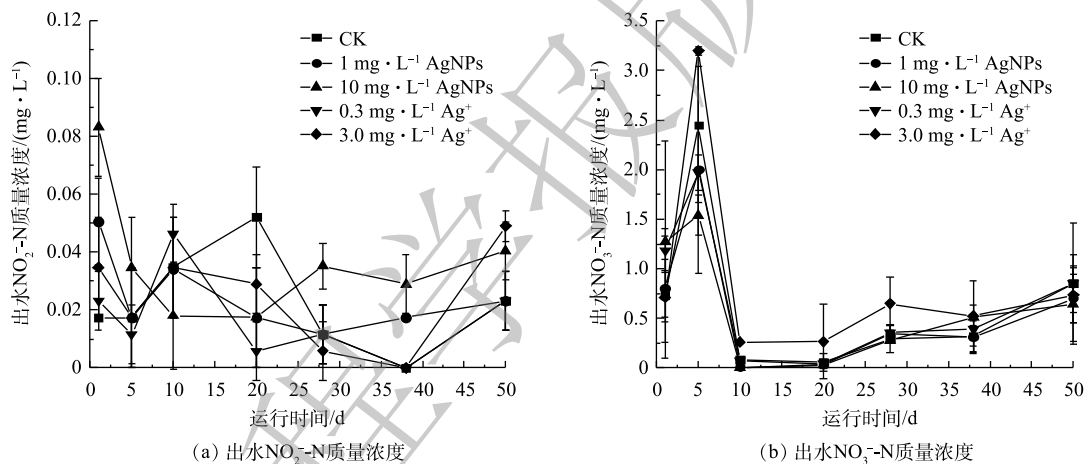


图 6 AgNPs 及 Ag^+ 对出水 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的持续影响 (0~50 d)

Fig. 6 NO_2^- -N and NO_3^- -N evolution of effluent as a function of AgNPs and Ag^+ concentration (0~50 d)

2.6 AgNPs 及 Ag^+ 对活性污泥去除 PO_4^{3-} 的影响

SBR 系统进水 PO_4^{3-} 为 $(10.64\pm 0.63) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，进水中分别添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 的 SBR 出水中 PO_4^{3-} 质量浓度变化如图 7 所示。运行至第 10 天后，进水中添加 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 的 SBR 出水中 PO_4^{3-} 质量浓度显著高于其他处理 ($P<0.05$)，运行至第 38 天后，进水中添加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 的 SBR 出水中 PO_4^{3-} 质量浓度显著高于对照 ($P<0.05$)，这可能是连续运行中，AgNPs 影响聚磷菌好氧吸磷能力，最终导致除磷效果减弱^[33]。进水中 AgNPs 质量浓度越高，出水 PO_4^{3-} 质量浓度越高，这与苑志华等^[33] 的研究结果一致。在 SBR 50 d 的运行期间，进水中分别添加 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 的 SBR 出水中 PO_4^{3-} 质量浓度与对照相比均无显著性差异 ($P<0.05$)。 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 对活性污泥去除 PO_4^{3-} 的抑制程度均高于其释放出的 Ag^+ 单独作用于活性污泥时的抑制程度，这表明 AgNPs 对活性污泥去除 PO_4^{3-} 的抑制作用来源于 AgNPs 自身。

综合上述结果可知， $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs 对 SBR 出水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 质量浓度无明显影响，对 COD 和 PO_4^{3-} 的去除有明显抑制效应，但出水 COD 低于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，符合城镇污水处理厂污染物排放一级 A 标准 (GB 18918-2002)，但系统出水中 PO_4^{3-} 质量浓度很难达到污染物排放的一级

A 标准 (GB 18918-2002)。AgNPs 通过影响活性污泥中微生物群落结构和抑制微生物活性, 从而降低活性污泥系统对碳、氮、磷的去除效率。李墨青^[30] 通过高通量测序发现, AgNPs 质量浓度越高, 具有脱氮除磷功效的菌群种类逐渐减少。LIANG 等^[16] 的研究结果表明, AgNPs 对污水处理系统中硝化细菌活性有抑制作用, 最大抑制率为 46.5%, 从而导致废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 质量浓度增加。AgNPs 通过诱导活性氧产生细胞凋亡机制^[34], 抑制了活性污泥微生物的脱氮除磷性能^[35]。

AgNPs 在污水或者水体中的存在形式多样, 除 AgNPs 和 Ag^+ 外, Ag^+ 经硫化、氯化后与 S^{2-} 和 Cl^- 结合可能生成 Ag_2S 、 AgCl 沉淀或胶体 $\text{AgCl}_x^{(x-1)-}$; Ag^+ 也可以与 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 结合生成 Ag_2SO_4 、 Ag_2CO_3 等物质, 这些物质会影响 AgNPs 及 Ag^+ 对微生物的毒性。CHOI 等^[36] 发现, AgNPs 可形成 Ag_2S 沉淀物, 导致 AgNPs 对硝化生物的毒性降低 80%; LEVARD 等^[37] 的研究也证明, 硫化物的存在会导致 AgNPs 释放 Ag^+ 的速率降低, 对 AgNPs 的毒性产生较大的影响。因此, 今后的研究需关注 AgNPs 在水中的不同赋存形态对活性污泥微生物去除污染物的影响。

JOHNSON 等^[38] 通过检测英国 9 座污水处理厂的污水中总 Ag 质量浓度 (实际测量中很难区分水中 AgNPs、 Ag^+ 及其他 Ag 形态, 均是以总 Ag 质量浓度表示), 得出污水中总 Ag 的平均质量浓度为 $8.4 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本课题组在南京农业大学学生宿舍区 16 处化粪池、污水检查井中取水样, 检测结果表明污水中总 Ag 质量浓度为 $2.1 \times 10^{-4} \sim 4.30 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[39]。从目前国内外报道的城镇污水中总 Ag 质量浓度, 结合本研究与其他研究者所得的结果可以看出, 城镇污水处理厂中的 AgNPs 并未对活性污泥去除污染物的性能产生显著的抑制效应。

3 结论

1) 表面被聚乙烯吡咯烷酮包被的 AgNPs 在污水中仍然易团聚, AgNPs 质量浓度越高, 其粒径越大, 团聚现象越明显。

2) 进水中添加 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNPs 可显著抑制活性污泥系统对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 PO_4^{3-} 的去除, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNPs 对活性污泥系统的显著抑制效应主要源于 AgNPs 自身而不是其释放的 Ag^+ ; 添加 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag^+ 对活性污泥系统去除 COD 有抑制效应, 但去除率仍高于 60%, 可以满足城镇污水处理厂污染物排放一级 A 标准 (GB 18918-2002); 添加 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNPs 可显著抑制活性污泥系统对 PO_4^{3-} 的去除; 添加 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNPs 和 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag^+ 对 SBR 出水中 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率没有影响。

3) 目前污水处理系统中 AgNPs 质量浓度通常在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级别, 远低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低质量浓度 AgNPs 对活性污泥系统污水处理性能的影响有待进一步研究。

参考文献

- [1] FARKAS J, PETER H, CHRISTIAN P, et al. Characterization of the effluent from a nanosilver producing washing machine[J]. *Environment International*, 2011, 37(6): 1057-1062.

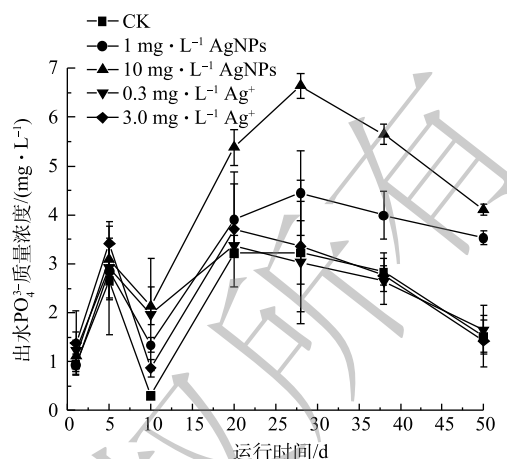


图7 AgNPs 及 Ag^+ 对出水 PO_4^{3-} 的持续影响 (0~50 d)
Fig. 7 PO_4^{3-} evolution of effluent as a function of AgNPs and Ag^+ concentration (0~50 d)

- [2] WALSER T, DEMOU E, LANG D J, et al. Prospective environmental life cycle assessment of nanosilver T-Shirts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(10): 4570-4578.
- [3] HENDREN C O, MESNARD X, DROEGE J, et al. Estimating production data for five engineered nanomaterials as a basis for exposure assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2562-2569.
- [4] MCGILLICUDDY E, MURRAY I, KAVANAGH S, et al. Silver nanoparticles in the environment: Sources, detection and ecotoxicology[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575(1): 231-246.
- [5] LI L, STOIBER M, WIMMER A, et al. To what extent can full-scale wastewater treatment plant effluent influence the occurrence of silver-based nanoparticles in surface waters?[J]. *Environment Science & Technology*, 2016, 50(12): 6327-6333.
- [6] MIRALLES P, CHURCH T L, HARRIS A T. Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9224-9239.
- [7] KLAINE S J, ALVAREZ P J J, BATLEY G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1825-1851.
- [8] 贾俊彩, 王锋, 余济美. 斑马鱼在纳米金属及金属氧化物毒性研究中的应用[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 153-157.
- [9] BURCHARDT A D, CARVALHO R N, VALENCE A, et al. Effects of silver nanoparticles in diatom *thalassiosira pseudonana* and cyanobacterium *synechococcus* sp[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11336-11344.
- [10] ZHENG Y, HOU L, MIN L, et al. Effects of silver nanoparticles on nitrification and associated nitrous oxide production in aquatic environments[J]. *Science Advances*, 2017, 3(8): e1603229.
- [11] 王瑶, 王瑜, 程昱, 等. 纳米银粒径与抗细菌性能的关系[J]. *中国皮革*, 2016, 45(5): 1-4.
- [12] 卢雪蓉, 冯晓丽, 刘朝莹, 等. 纳米银的迁移转化对环境微生物毒性的影响[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(5): 49-57.
- [13] HREIZ R, LATIFI M A, ROCHE N. Optimal design and operation of activated sludge processes: State-of-the-art[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281(1): 900-920.
- [14] YANG Y, WANG J, XIU Z, et al. Impacts of silver nanoparticles on cellular and transcriptional activity of nitrogen-cycling bacteria[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2013, 32(7): 1483-1494.
- [15] BENN T M, WESTERHOFF P. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 4133-4139.
- [16] LIANG Z, DAS A, HU Z. Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5432-5438.
- [17] WIRTH S M, LOWRY G V, TILTON R D. Natural organic matter alters biofilm tolerance to silver nanoparticles and dissolved silver[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12687-12696.
- [18] RADNIECKI T S, STANKUS D P, NEIGH A, et al. Influence of liberated silver from silver nanoparticles on nitrification inhibition of *Nitrosomonas europaea*[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(1): 43-49.
- [19] HOQUE M E, KHOSRAVI K, NEWMAN K, et al. Detection and characterization of silver nanoparticles in aqueous matrices using asymmetric-flow field flow fractionation with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1233(7): 109-115.
- [20] 孙秀玥. 纳米银和银离子对SBR污水处理系统污泥活性的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.

- [21] KVÍTEK L, PRUCEK R, PANÁČEK A, et al. The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(10): 1099-1105.
- [22] 庄爱娟. 纳米银溶胶的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [23] 吴其圣, 杨琛, 胡秀敏, 等. 环境因素对纳米二氧化钛颗粒在水体中沉降性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(7): 1596-1603.
- [24] MUKHERJEE B, WEAVER R W. Aggregation and charge behavior of metallic and nonmetallic nanoparticles in the presence of competing similarly-charged inorganic ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3332-3338.
- [25] BAALOUSHA M. Effect of nanomaterial and media physicochemical properties on nanomaterial aggregation kinetics[J]. *NanoImpact*, 2017, 6(1): 55-68.
- [26] ZHOU D, KELLER A A. Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles[J]. *Water Research*, 2010, 44(9): 2948-2956.
- [27] 魏攀. 纳米Al₂O₃水相悬浮液的分散性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.
- [28] JEMEC A, KAHRU A, POTTHOFF A, et al. An interlaboratory comparison of nanosilver characterisation and hazard identification: Harmonising techniques for high quality data[J]. *Environment International*, 2016, 87(1): 20-32.
- [29] ALITO C L, GUNSCH C K. Assessing the effects of silver nanoparticles on biological nutrient removal in bench-scale activated sludge sequencing batch reactors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 970-976.
- [30] 李墨青. 纳米银对SBR系统水处理效能及微生物菌群的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [31] JEONG E, CHAE S R, KANG S T, et al. Effects of silver nanoparticles on biological nitrogen removal processes[J]. *Water Science & Technology*, 2012, 65(7): 1298-1308.
- [32] 张汝嘉. 纳米银对硝化细菌以及SBR反应器中的活性污泥的抑制作用的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [33] 苑志华, 林晓锋, 周婷婷, 等. 纳米银对聚磷菌吸磷和释磷的影响及毒性效应[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(8): 192-198.
- [34] 周国凤, 汤京龙, 奚廷斐, 等. 纳米银诱导细胞凋亡的研究与进展[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2009, 13(42): 8314-8318.
- [35] YUAN Z, LI J, CUI L, et al. Interaction of silver nanoparticles with pure nitrifying bacteria[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(4): 1404-1411.
- [36] CHOI O, CLEVENGER T E, DENG B, et al. Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity[J]. *Water Research*, 2009, 43(7): 1879-1886.
- [37] LEVARD C, HOTZE E M, COLMAN B P, et al. Sulfidation of silver nanoparticles: Natural antidote to their toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13440-13448.
- [38] JOHNSON A C, JUERGENS M D, LAWLOR A J, et al. Particulate and colloidal silver in sewage effluent and sludge discharged from British wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2014, 112(1): 49-55.
- [39] 施丽婷, 张雯雯, 杨新萍. 纳米银对污水生物处理系统的影响[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(9): 300-308.

(责任编辑: 曲娜)

Effects of silver nanoparticle and silver ions on pollutants removal efficiency of activated sludge system

DUAN Ying, SUN Xiuyue, SHENG Tao, JIA Yi, JIN Qiuchi, YANG Xinping*

College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

*Corresponding author, E-mail: xpyang@njau.edu.cn

Abstract The toxicity of silver nanoparticle (AgNPs) and the silver ions released from AgNPs have inhibitory effects on the microorganisms in wastewater treatment plant (WWTP) and reduce the pollutants removal efficiency of activated sludge system. The morphology, particle size distribution and surface charge of polyvinyl pyrrolidone-coated AgNPs dispersed in pure water and artificial wastewater were characterized, respectively. AgNPs significantly agglomerated in artificial wastewater. The result showed that the higher concentration of AgNPs, the easier agglomeration. The sequencing batch reactor (SBR) was used as a simulated activated sludge system and run for 50 days. The effects of $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs, $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ added in influent on pollutants removal efficiencies of activated sludge system were investigated, respectively. $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs could significantly reduce the removal efficiencies of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and PO_4^{3-} in SBR. The inhibition effect was mainly induced by AgNPs, while was not induced by the released silver ions from AgNPs. $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs or $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ had inhibitory effect on the COD removal of activated sludge system. However, the COD removal rate was above 60% and meet the first level A class criteria specified in the discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant (GB 18918-2002). $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs had significant inhibitory effect on the PO_4^{3-} removal efficiencies of activated sludge system. $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNPs, $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ or $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ fed into SBR had no effects on $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ removal efficiencies. At present, AgNPs concentration in WWTP is far lower than $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This study demonstrated that AgNPs released into sewage had no significant effects on pollutants removal efficiency of activated sludge system.

Keywords silver nanoparticles; silver ions; activated sludge; sequencing batch reactor; pollutants removal