

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.02.007

纳米材料对厌氧氨氧化工艺的影响研究进展

张云暮^{1,2}, 夏四清^{1,2}

(1. 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; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 厌氧氨氧化(Anammox)作为一种新型的自养脱氮工艺,由于其不需要外加碳源、污泥产量少、运行费用低等一系列优势,被认为是一种高效、经济的污水生物脱氮工艺。而纳米材料(nanomaterials, NMs)作为21世纪最有前途的材料,其广泛应用不可避免地会使纳米颗粒释放到水体中,从而对厌氧氨氧化污水脱氮处理产生影响。选取了污水中含有的若干典型纳米材料,结合现有文献,从长短期影响、毒性机理、微生物的抗毒机制等角度综述纳米材料对厌氧氨氧化过程的影响,旨在全面分析不同类型的纳米材料对厌氧氨氧化过程的作用机制,为提升厌氧氨氧化脱氮效率提供参考依据。

关键词: 纳米材料; 厌氧氨氧化工艺; 生物毒性; 胞外聚合物; 抗性基因

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)02-0041-08

Review on the Effect of Nanomaterials on Anammox Process

ZHANG Yun-mu^{1,2}, XIA Si-qing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: As a new autotrophic nitrogen removal process, anaerobic ammonium oxidation (Anammox) is considered to be an efficient and economical biological nitrogen removal process in wastewater treatment due to its advantages of no additional carbon source, low sludge production and low operation cost. As the most promising material in the 21st century, the widespread application of nanomaterials (NMs) will inevitably release nanoparticles into water, which will lead to impacts on the denitrification treatment of Anammox process. Combined with the existing related literature, several typical nanomaterials contained in wastewater are selected and the influence of nanomaterials on Anammox process is reviewed from the aspects of short-term and long-term effect, toxicity mechanism and anti-virus mechanism of microorganisms. The aim of this work is to achieve a better analysis of the interaction mechanism between nanomaterials and Anammox process, and provide reference for better denitrification efficiency.

Key words: nanomaterials; Anammox process; biotoxicity; extracellular polymeric substance; resistance gene

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0403400)

通信作者: 夏四清 E-mail: siqingxia@tongji.edu.cn

纳米材料由于其独特的性质已被广泛使用,其应用过程中的副产品之一就是纳米颗粒,纳米颗粒粒径通常在40~100 nm之间,其中40~60 nm的纳米颗粒占比达到了46.1%^[1]。在制造、运输和应用的过程中,纳米颗粒(Nanoparticles, NPs)不可避免地被释放到环境中,最终在污水中被无害化处理^[2-3]。

现阶段,在许多污水中都能检测到纳米颗粒的存在,例如在纺织废水中,纳米氧化锌累积浓度可达到150 $\mu\text{g/L}$ ^[4]。而市政污水中纳米银的浓度范围主要在0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$ 之间^[5],同时在市政污水中检测到纳米二氧化钛的浓度为181~1 233 $\mu\text{g/L}$ ^[6],这是由于纳米二氧化钛在医药、表面涂料和化妆品中被广泛使用。尽管目前污水中部分纳米颗粒的浓度还未达到较高水平,但是随着纳米科技的快速发展,含纳米材料的消费品将呈显著上升趋势,纳米颗粒在环境中的浓度将不断增加,其对污水处理的潜在影响不能被忽视。

厌氧氨氧化(Anaerobic Ammonium Oxidation, Anammox)作为一种新型的自养脱氮工艺,被认为是最高效、最具经济效益的污水脱氮技术之一。然而,厌氧氨氧化菌很容易受到进水水质波动的影响,污水中的纳米颗粒会对其产生正面或负面的影响。

到目前为止,许多试验研究结果表明纳米材料对细菌、藻类和哺乳动物都具有一定的毒性,但是不同类型的纳米材料之间的毒性效果并不一致。为此,笔者从厌氧氨氧化工艺的角度出发,结合现有研究文献,从长期和短期影响、毒性机理、微生物的抗毒机制等角度综述纳米颗粒对厌氧氨氧化过程的影响,同时还提出今后的发展趋势和研究方向。

1 纳米材料对厌氧氨氧化菌活性的影响

根据最近的纳米技术与材料消费品目录,金属和金属氧化物纳米材料是使用最广泛的两种纳米材料,占全球纳米产品总量的37%^[7]。不同纳米材料的理化性质随着尺寸、形状、化学成分和表面结构而变化,因此,上述这些材料对厌氧氨氧化菌所造成的影响也不尽相同。

纳米材料的一些常见特点(如表面、形态、材质、特性等)见图1。

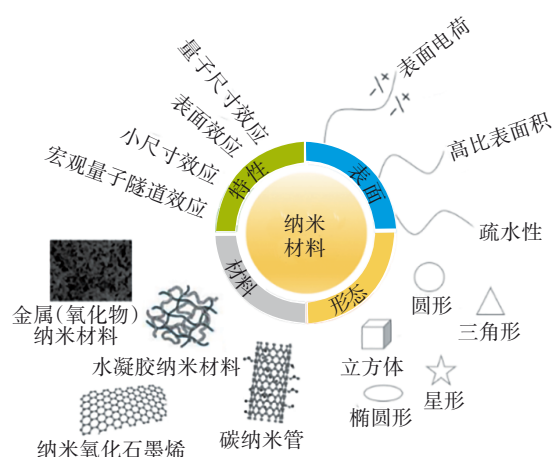


图1 纳米材料的特点

Fig.1 Characteristics of nanomaterials

1.1 金属纳米材料

在厌氧氨氧化系统中,Cu、Fe和Ag是研究最广泛的三种金属纳米材料,Gonzalez-Estrella等^[8]研究表明,0.50 mmol/L的纳米铜颗粒(CuNPs)使厌氧氨氧化菌的活性降低了82.9%。Zhang等^[9]的试验得到了类似结果,CuNPs在短期试验(4 h)中显著抑制了厌氧氨氧化活性,而长期暴露于5 mg/L的CuNPs使得反应器在30 d内几乎失去了所有的脱氮能力。零价纳米铁(nZVI)与CuNPs不同,nZVI对厌氧氨氧化菌的生长具有促进作用^[10],在暴露于低浓度nZVI(浓度<5 mg/L)条件下,厌氧氨氧化菌活性(SAA)显著提高^[11],因此nZVI可以加速厌氧氨氧化系统的启动。然而短期高浓度nZVI释放的可溶性亚铁离子可能对厌氧氨氧化菌产生危害,但是损害是可恢复的^[12]。纳米银颗粒(AgNPs)由于其具有抗菌能力对微生物具有较大的毒性。Li等^[13]在AgNPs对厌氧氨氧化的影响研究中得出,短期低浓度(1 mg/L)的AgNPs暴露对厌氧氨氧化系统没有明显的抑制作用,提高AgNPs浓度(10 mg/L)后厌氧氨氧化菌受到抑制,并且随着暴露时间的延长系统脱氮能力并没有得到恢复。

1.2 金属氧化物纳米材料

金属氧化物纳米材料的毒性不同于金属纳米材料。例如,Zhang等^[9]对比了纳米氧化铜(CuONPs)和CuNPs对厌氧氨氧化的短期和长期影响。结果表明,CuONPs对厌氧氨氧化菌长期和短期活性的抑制作用均大于CuNPs,长期暴露于CuONPs中总氮去除效率最低降至14%,脱氮能力

显著下降。

其他金属氧化物纳米颗粒对厌氧氨氧化系统的影响也不尽相同。研究发现,ZnONPs短期内对厌氧氨氧化过程具有抑制作用,然而ZnONPs的长期抑制作用是可逆的^[14-15],并且通过增加氨氮浓度,可以缓解ZnONPs对厌氧氨氧化系统的抑制作用^[16]。Xu等^[17]在NiONPs作为抑制剂的试验中发现,在添加的NiONPs浓度为2~10 mg/L时,总氮去除效率小幅提升。反应器性能的提升可能与NiONPs释放Ni²⁺有关,因为低水平的Ni²⁺是厌氧氨氧化菌的一种必需的微量营养元素,而高浓度的NiONPs显著抑制了厌氧氨氧化菌活性。此外,还有多种金属氧化物纳米颗粒会对厌氧氨氧化菌群落结构和污泥性质产生负面影响,如SiO₂、CeO₂、Al₂O₃、TiO₂等,它们对厌氧氨氧化菌的抑制顺序为:SiO₂>CeO₂>Al₂O₃>TiO₂^[18]。这可能是由于它们独特的物理和化学性质决定了它们释放金属离子的能力以及与微生物的相互作用。

2 纳米材料对厌氧氨氧化菌影响的作用机理

纳米材料的生物毒性一般与细胞结构和功能的破坏有关^[7]。纳米材料对厌氧氨氧化系统影响的作用机理主要分为金属离子的释放以及纳米效应两大类,在厌氧氨氧化菌接触到有毒纳米颗粒之前,其细胞外层的胞外聚合物(EPS)会先吸附纳米颗粒及其释放出的金属离子,在纳米颗粒与细胞膜接触后,通过细胞中的金属蛋白酶(一种转运酶)发生跨膜运输,在细胞体内累积并产生毒性,其影响在厌氧氨氧化菌中则表现为细胞膜结构的破坏、毒性中间产物的积累和代谢破坏^[19],如图2所示。事实上,某些纳米颗粒对微生物的毒性可能涉及上述一种或多种途径。

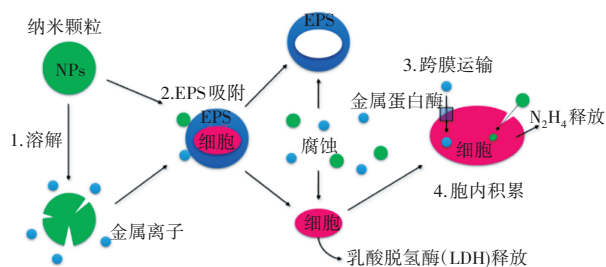


图2 金属/金属氧化物纳米颗粒在厌氧氨氧化菌中的代谢途径

Fig.2 Metabolic pathways of metal/metal oxide nanoparticles in Anammox bacteria

2.1 金属离子的释放

许多研究表明,纳米颗粒在缺氧或无氧条件下的抗菌机理归因于有毒金属离子的释放^[8]。从纳米颗粒中释放出来的金属离子比纳米颗粒更容易渗透到细胞内部,从而产生毒性。溶解的金属离子会大量附着在细胞表面,然后渗透到细胞中,导致金属离子在细菌细胞质中的积累。影响金属离子释放量的因素包括纳米材料类型、溶解氧、pH值等。

释放的金属离子对厌氧氨氧化菌的不利影响之一是导致关键酶失活。例如,90%以上溶解的Cu²⁺离子存在于污泥中,而不是液相或出水中^[20]。CuONPs释放的可溶性Cu²⁺离子可破坏细胞膜,导致细胞溶解,并由于铜与其他蛋白质功能组的亲和力而导致酶功能的破坏,从而扰乱厌氧氨氧化菌的代谢。类似情况如ZnONPs对厌氧氨氧化菌的抑制也是由于其在液相中的溶解释放了有毒的Zn²⁺离子。据测算,1.0、5.0和10 mg/L的ZnONPs溶解所产生的Zn²⁺离子浓度分别为0.5、2.7和4.1 mg/L^[21]。又例如,NiONPs对厌氧氨氧化系统的促进作用是由于其释放出的Ni²⁺为微生物生长所必需的营养元素^[22]。有研究表明,60 mg/L的NiONPs释放的Ni²⁺浓度为(13.53±4.29) mg/L^[17]。同样对厌氧氨氧化菌具有促进作用的还有nZVI溶解反应产生的溶解态Fe²⁺,这主要是因为铁是许多含血红素酶的关键成分,这些酶在厌氧氨氧化菌分解代谢中有着重要的作用^[23]。

值得注意的是,厌氧氨氧化反应会导致碱度增加,以及由于配体交换或静电吸引作用,大量的纳米颗粒在细胞表面聚集或沉淀,然后与EPS、SMP甚至细胞膜功能基团相互作用,这些过程均可以加速纳米颗粒中金属离子的释放^[24]。

2.2 活性氧簇及乳酸脱氢酶的抑制作用

活性氧簇(Reactive Oxygen Species, ROS)又称活性氧自由基。在关于纳米颗粒毒性的研究中,ROS被认为是产生微生物毒性和细胞损伤的主要原因之一。由于光照是ROS产生的前提条件^[25],因此在厌氧氨氧化的避光环境中,即使水体中存在纳米颗粒,也不会产生光催化活性氧。然而微生物的生命活动会产生胞内活性氧,同时有研究证实纳米颗粒的存在会诱导胞内活性氧的产生和累积,高水平的ROS含量会对脂质和细胞膜造成氧化损伤,诱导一系列细胞内反应,进而影响微生物的正常代

谢。Hou等^[26]在CuONPs对厌氧氨氧化的影响研究中发现,纳米颗粒会导致活性氧自由基的生成和乳酸脱氢酶(LDH)的释放,加入50 mg/L的CuONPs后,ROS浓度比对照组提高了35.01%,而LDH浓度提高了51.18%。LDH的浓度表征了细胞膜的完整性,LDH的释放意味着细胞膜被破坏,从而对细胞产生了不可逆的损害。同时通过DNA测序对微生物群落变化的研究表明氨氧化细菌(AOB)的增殖与厌氧氨氧化菌(AAOB)的抑制,推测是由于CuONPs促进了氧气从空气向反应器的转移导致的。Zhao等^[27]在ZnONPs的研究中也证实了ROS的毒性作用,相比于空白对照,50 mg/L的ZnONPs会使反应器中的ROS含量提高40%,ROS的存在代表着纳米颗粒对厌氧氨氧化菌的氧化应激作用,它不仅会破坏细胞膜的结构和功能,还会引起糖链断裂,从而对厌氧微生物产生毒害作用。然而ZnONPs的加入不会导致LDH的释放,这意味着细胞膜的完整性未被破坏,这说明其对厌氧氨氧化菌的抑制是可逆的。

3 厌氧氨氧化菌抗纳米材料毒性的机制

厌氧氨氧化菌在受到环境污染胁迫时,会产生一系列保护机制来免受毒害作用^[28]。例如在受到纳米颗粒的毒性影响时,厌氧氨氧化菌会通过分泌EPS、上调抗性基因的表达等方法来保护自己。

3.1 增加EPS分泌

相较于其他微生物,厌氧氨氧化菌周围会存在更多的EPS^[29-30]。例如,在活性污泥法的SBR反应器中污泥中的EPS浓度为53.38 mg/gVSS,MBR反应器中则为91.94 mg/gVSS,而在厌氧氨氧化体系中,污泥中的EPS浓度通常在200 mg/gVSS以上^[31],细胞周围的EPS可以通过吸附纳米颗粒来阻止其破坏细胞膜,从而减轻纳米颗粒的毒性^[32]。EPS通常被认为是保护厌氧氨氧化菌免受纳米颗粒毒性的第一道屏障。

Zhang等^[33]在AgNPs对厌氧氨氧化菌的影响研究中发现,EPS可以作为吸附载体和渗透屏障,减少AgNPs与厌氧氨氧化细胞的直接接触和相互作用,从而阻隔或缓解其对细胞的毒性。在投加50 mg/L的AgNPs后,液相中的Ag浓度低于检测限,而厌氧氨氧化颗粒中的银含量从(2.7±0.2) mg/gSS增加到(110.5±7.8) mg/gSS,说明大部分游离的AgNPs都被细胞外围的EPS吸附,这与Peng等^[25]的试验结果

一致。另外,通过X射线断层摄影技术观察到的厌氧氨氧化颗粒的微观结构表明,纳米颗粒的加入会使微生物的胞外聚合物密度降低,从而产生孔隙,而这些孔隙是底物和代谢物运输的通道。孔隙率的增加实际上提高了厌氧氨氧化颗粒中的基质转移效率,从而提高了微生物的活性^[25]。类似地,Xu等^[34]在投加MnO₂NPs后也观察到EPS浓度的增加。对污泥中EPS的定量分析表明,在投加纳米颗粒后,颗粒污泥中EPS的含量从360.2 mg/gVSS增加到481.5 mg/gVSS,厌氧氨氧化菌倾向于分泌更多的EPS,以应对纳米颗粒不断增加产生的毒性。这种行为被认为是微生物的一种防御机制,通过增加EPS分泌来减少与纳米颗粒的直接接触和相互作用,从而形成保护性的“茧”^[13]。

此外,Zhang等^[35]在磁铁矿纳米颗粒(MHNPs)对厌氧氨氧化的研究中发现,MHNPs的加入使得厌氧氨氧化污泥中的EPS含量从196.5 mg/gVSS增加至272.6 mg/gVSS,这表明MHNPs会导致细菌加速EPS的分泌,并且EPS含量的增加可以加速絮凝污泥的造粒过程,因此MHNPs可以改善厌氧氨氧化絮凝污泥的沉降性能,同时对微生物群落的功能特异性也有一定的增强。不同纳米材料对厌氧氨氧化菌EPS分泌的影响^[12,18,33,35-36]见表1。

表1 不同纳米材料对厌氧氨氧化菌EPS分泌的影响

Tab.1 Effects of different nanomaterials on EPS secretion of Anammox bacteria

纳米颗粒类型	浓度/(mg·L ⁻¹)	初始EPS含量	投加纳米颗粒后EPS含量	增加比例/%
AgNPs	50	(246.2 ± 15.4) mg/gVSS	(343.0 ± 21.5) mg/gVSS	39.3
nZVI	50	(201.49 ± 6.98) mg/gVSS	(237.08 ± 8.85) mg/gVSS	17.9
Al ₂ O ₃ NPs	200	(210.0 ± 18.6) mg/gVSS	(238.3 ± 20.5) mg/gVSS	13.3
SiO ₂ NPs	200	(210.0 ± 18.6) mg/gVSS	(243.0 ± 19.0) mg/gVSS	15.7
TiO ₂ NPs	200	(210.0 ± 18.6) mg/gVSS	(249.1 ± 18.8) mg/gVSS	18.6
CeO ₂ NPs	200	(210.0 ± 18.6) mg/gVSS	(259.5 ± 16.2) mg/gVSS	23.3
MHNPs	200	(186.5 ± 12.5) mg/gVSS	(272.6 ± 16.7) mg/gVSS	46.0
CuONPs	50	70.0 mg/gSS	106.5 mg/gSS	52.1
ZnONPs	50	68.0 mg/gSS	104.7 mg/gSS	54.0
TiO ₂ NPs	50	68.8 mg/gSS	115.1 mg/gSS	67.3

从表1可以看到,不同类型的纳米颗粒的影响不尽相同,通常来说纳米颗粒毒性越强,其对厌氧氨氧化菌分泌EPS的刺激效果越显著,EPS含量增加13.3%~67.3%。

值得注意的是,Zhou等^[20]的研究证实CuONPs对厌氧氨氧化的抑制很大程度上是由于纳米效应,粒径越小,影响越严重。试验表明,相同浓度下40 nm尺寸的CuONPs对厌氧氨氧化活性的影响(脱氮效率下降61%)远大于200 nm(脱氮效率下降33%),这一方面是由于粒径较大的纳米颗粒更易聚集为沉淀物,从而通过出水排出;另一方面是由于大粒径的纳米颗粒会被EPS吸附,无法进入细胞内,而小粒径有助于穿透EPS所组成的屏障,从而对细胞产生毒害作用。此研究也从侧面说明了EPS对厌氧氨氧化菌的保护作用。

3.2 调控基因的表达

在纳米颗粒对厌氧氨氧化系统产生抑制作用后,厌氧氨氧化菌可以通过上调相关功能基因或者抗性基因的丰度来抵抗这种抑制作用,从而保证细菌细胞的生存^[37]。例如,长期暴露于低于抑制浓度的纳米银颗粒中,可以促使厌氧氨氧化菌激活基于基因表达的离子转运调节,用于抵抗纳米银的毒性^[33]。

在厌氧氨氧化菌的代谢途径中,通过肼合酶(hydrazine synthase, *hzsA*)可以将一氧化碳和铵合成为肼(N_2H_4),肼合酶是一种独特的只存在于厌氧氨氧化菌中的酶,因此通过测定*hzsA*基因的丰度可以表征厌氧氨氧化菌中肼合酶的丰度,从而定量评估厌氧氨氧化菌的活性。例如,在Zhang等^[21]对ZnONPs的研究中,加入纳米颗粒前后,*hzsA*基因的拷贝数维持不变,均在 5.5×10^9 copies/gVSS左右,然而*hzsA*基因的相对丰度在受到冲击时从32%降至28%,并且在随后的恢复阶段上升至36%,可以看出恢复的厌氧氨氧化生物量具有比冲击前更高的*hzsA*基因丰度。

与此相似,在MHNP对厌氧氨氧化的影响中也观察到了类似的结果^[35],在进水MHNP浓度增加至200 mg/L后,*hzsA*基因的含量从 5.03×10^9 copies/gVSS增加到 7.12×10^9 copies/gVSS,相对丰度从17.7%增加至39.2%。这说明在受到诸如纳米颗粒的污染物冲击后,厌氧氨氧化菌倾向于产生更多肼合酶来加速繁殖,以获得更多的微生物量来抵抗纳

米颗粒的毒性^[18, 21, 35]。

Li等^[38]在研究 Fe_3O_4 NP对厌氧氨氧化工艺的影响中也观察到了类似的现象。在低浓度(1 mg/L) Fe_3O_4 NP的暴露下,厌氧氨氧化菌中的离子转运与脂质代谢的基因丰度相较于对照组分别从4.85%和3.1%增至5.25%和3.5%,这是由于亚铁离子作为一种厌氧氨氧化菌所需要的微量元素,其需要铁转运蛋白来进行摄取^[39]。然而在过高浓度(10 mg/L)的 Fe_3O_4 NP胁迫下,离子转运与脂质代谢的基因丰度均会下调,证明厌氧氨氧化细菌可以通过下调与铁转运相关的基因来防止细胞内过量铁的积累。

对于一部分具有毒害作用的纳米颗粒,厌氧氨氧化菌还会通过上调相关抗性基因的丰度来保护自己。已有研究表明,厌氧氨氧化菌对ZnONPs的间歇性扰动有着很强的适应能力。为了减轻过量 Zn^{2+} 离子造成的毒性损害,厌氧氨氧化菌可能通过上调*ZntA*基因(一种 Zn^{2+} 离子转运蛋白的表达基因)的丰度,从而增加 Zn^{2+} 离子的排出量^[21]。与ZnONPs类似,Zhang等^[9]在向厌氧氨氧化系统中加入1 mg/L的CuONPs后发现,*copA*基因的相对表达量从对照组的 3.56×10^{-4} 增加到 12.4×10^{-4} 。*copA*基因可以促使厌氧氨氧化菌细胞中产生更多外排酶将有毒的 Cu^{2+} 离子从细胞内排除到周质空间,从而达到减毒的作用^[40]。Peng等^[25]对加入AgNPs后厌氧氨氧化菌中的差异表达蛋白的分析结果表明,相较于没有加入AgNPs的对照组,KEGG数据库中的550个差异表达蛋白中有344个是上调蛋白,而下调蛋白有206个,说明AgNPs的加入导致某些功能蛋白的上调表达,加快了厌氧氨氧化菌的生长速度和丰度。

4 结语

随着纳米科技的快速发展,越来越多的纳米材料被大规模应用,厌氧氨氧化作为一种新型的污水脱氮工艺,污水中日益增加的纳米颗粒对其影响已经不可忽视。大多数金属纳米材料与金属氧化物纳米材料通过纳米效应、重金属离子的释放等作用均会对厌氧氨氧化过程产生抑制,在较高浓度下甚至会导致厌氧氨氧化菌的死亡。

在受到纳米颗粒的胁迫时,厌氧氨氧化菌会通过增加EPS的分泌来阻止其与细胞的接触,同时通过上调功能基因(如*hzsA*基因)与抗性基因(如*ZntA*、

copA 基因)的表达来达到减毒的作用。然而现有研究大多集中在纳米材料对厌氧氨氧化工艺的影响过程及机理方面,对于实际工程应用方面仍研究较少,针对现有研究成果,提出以下几点未来的研究方向:

① 大多数金属(氧化物)纳米材料由于其独特的物化性质(纳米效应、重金属毒性等)而会抑制厌氧氨氧化过程,但是有相当一部分纳米材料不仅不会抑制厌氧氨氧化反应,反而还会促进其活性,如纳米零价铁、纳米氧化石墨烯等。如何利用这些材料来缩短厌氧氨氧化反应器的启动周期或是提高厌氧氨氧化工艺的处理效率则是今后重要的研究方向。

② 现有研究内容大多局限于小试规模的小型反应器,可以进一步增加对中试或工业化应用的厌氧氨氧化系统中纳米颗粒的影响研究。

③ 各种环境条件,包括温度和污水成分(如重金属、有机物、抗生素等)都会对厌氧氨氧化菌的活性产生影响,纳米材料与这些因素对厌氧氨氧化过程的复合影响仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] 斜斐昀. 典型环境样品中纳米颗粒物的鉴别、分布及环境意义[D]. 上海:华东师范大学,2018.
DOU Feiyun. Identification, Distribution and Environmental Significance of Nanoparticles in Typical Environmental Samples [D]. Shanghai: East China Normal University, 2018(in Chinese).
- [2] LAI R W S, YEUNG K W Y, YUNG M M N, *et al.* Regulation of engineered nanomaterials: current challenges, insights and future directions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(4): 3060-3077.
- [3] BISWAS J K, SARKAR D. Nanopollution in the aquatic environment and ecotoxicity: no nano issue! [J]. Current Pollution Reports, 2019, 5(1): 4-7.
- [4] MAZARI S A, MUBARAK N M, JATOI A S, *et al.* Environmental impact of using nanomaterials in textiles [C]//ANDREA E, TUAN A N, PHUONG N T. Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles. US:Elsevier, 2021: 321-342.
- [5] 吴丽娟,郑雄,陈银广. 纳米银的来源及其影响污水和污泥处理的研究进展[J]. 化工进展,2015,34(2): 542-548,570.
- WU Lijuan, ZHENG Xiong, CHEN Yinguang. Source of silver nanoparticles and its influence on sewage and sludge treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(2): 542-548,570(in Chinese).
- [6] 杨晓南. 水中纳米TiO₂特性及对SBR活性污泥系统稳定性的影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
YANG Xiaonan. Study on the Characteristics of Aquatic Nano TiO₂ and Influence on the Stability of SBR Activated Sludge System [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013(in Chinese).
- [7] ZHANG J, GUO W L, LI Q Q, *et al.* The effects and the potential mechanism of environmental transformation of metal nanoparticles on their toxicity in organisms [J]. Environmental Science (Nano), 2018, 5(11): 2482-2499.
- [8] GONZALEZ-ESTRELLA J, LI G B, NEELY S E, *et al.* Elemental copper nanoparticle toxicity to anaerobic ammonium oxidation and the influence of ethylene diamine-tetra acetic acid (EDTA) on copper toxicity [J]. Chemosphere, 2017, 184: 730-737.
- [9] ZHANG X J, CHEN Z, ZHOU Y, *et al.* Comparisons of nitrogen removal and microbial communities in anammox systems upon addition of copper-based nanoparticles and copper ion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(19): 7808-7816.
- [10] 宋歌,张文静,毕贞,等. 多因素对ANAMMOX菌利用零价铁还原硝酸盐过程影响[J]. 中国环境科学, 2019,39(11):4666-4672.
SONG Ge, ZHANG Wenjing, BI Zhen, *et al.* Effects of multiple factors on the process of ANAMMOX bacteria strengthening nitrate reduction by zero-valent iron [J]. China Environmental Science, 2019, 39(11): 4666-4672(in Chinese).
- [11] ERDIM E, YUCESOI O Z, KURT H, *et al.* Overcoming challenges in mainstream Anammox applications: utilization of nanoscale zero valent iron (nZVI) [J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 3023-3033.
- [12] XU J J, ZHANG Z Z, JI Z Q, *et al.* Short-term effects of nanoscale zero-valent iron (nZVI) and hydraulic shock during high-rate anammox wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Management,2018, 215: 248-257.
- [13] LI H, CHI Z F, YAN B X. Long-term impacts of

- graphene oxide and Ag nanoparticles on anammox process: performance, microbial community and toxic mechanism [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79: 239–247.
- [14] 陈安伟,曾光明,陈桂秋,等. 金属纳米材料的生物毒性效应研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33 (4): 568–575.
- CHEN Anwei, ZENG Guangming, CHEN Guiqiu, *et al.* Advance in research on toxicity of metal nanomaterials [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33 (4): 568–575(in Chinese).
- [15] SARI T, CAN S, AKGUL D. Assessment of Anammox process against acute and long-term exposure of ZnO nanoparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138603.
- [16] SONG Y X, CHAI L Y, TANG C J, *et al.* Influence of ZnO nanoparticles on Anammox granules: the inhibition kinetics and mechanism analysis by batch assays [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 133: 122–129.
- [17] XU J J, CHENG Y F, XU L Z J, *et al.* The revolution of performance, sludge characteristics and microbial community of anammox biogranules under long-term NiONPs exposure [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 440–447.
- [18] ZHANG Z Z, CHENG Y F, XU L Z, *et al.* Evaluating the effects of metal oxide nanoparticles (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 and CeO_2) on Anammox process: performance, microflora and sludge properties [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 11–18.
- [19] TAN Z Q, YIN Y G, GUO X R, *et al.* Tracking the transformation of nanoparticulate and ionic silver at environmentally relevant concentration levels by hollow fiber flow field-flow fractionation coupled to ICPMS [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(21): 12369–12376.
- [20] ZHOU Y, ZHANG X J, CHEN Z, *et al.* Influence of CuO nanoparticle with different particle size on nitrogen removal and microbial community of Anammox process [J]. *Environmental Engineering Science*, 2019, 36 (6): 724–731.
- [21] ZHANG Z Z, CHENG Y F, XU L Z J, *et al.* Transient disturbance of engineered ZnO nanoparticles enhances the resistance and resilience of Anammox process in wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622/623: 402–409.
- [22] SONG Y X, CHAI L Y, TANG C J, *et al.* Influence of ZnO nanoparticles on Anammox granules: the inhibition kinetics and mechanism analysis by batch assays [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 133: 122–129.
- [23] KARTAL B, KELTJENS J T. Anammox biochemistry: a tale of heme c proteins [J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 2016, 41(12): 998–1011.
- [24] LI X, YUAN Y, HUANG Y, *et al.* A novel method of simultaneous NH_4^+ and NO_3^- removal using Fe cycling as a catalyst: Feammox coupled with NAFO [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 153–157.
- [25] PENG M W, YU X L, GUAN Y, *et al.* Underlying promotion mechanism of high concentration of silver nanoparticles on Anammox process [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 14500–14510.
- [26] HOU J, YOU G X, XU Y, *et al.* Impacts of CuO nanoparticles on nitrogen removal in sequencing batch biofilm reactors after short-term and long-term exposure and the functions of natural organic matter [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(21): 22116–22125.
- [27] ZHAO J, ZHANG B W, ZUO J E. Response of Anammox granules to ZnO nanoparticles at ambient temperature [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 13: 146–152.
- [28] Turan N B, Erkan H S, Engin G O, *et al.* Nanoparticles in the aquatic environment: usage, properties, transformation and toxicity—a review [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 130: 238–249.
- [29] 王朝朝,赵丹,闫立娜,等. MBR厌氧氨氧化的快速启动及膜污染行为特性[J]. *中国给水排水*, 2019, 35 (17): 7–13.
- WANG Zhaozhao, ZHAO Dan, YAN Lina, *et al.* Rapid start-up of Anammox in a membrane bioreactor and characteristics of membrane fouling behaviors [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35 (17): 7–13 (in Chinese).
- [30] 杨明明,党超军,张爱余,等. 厌氧氨氧化颗粒污泥胞外聚合物金属元素特性[J]. *中国环境科学*, 2020, 40 (11): 4728–4734.
- YANG Mingming, DANG Chaojun, ZHANG Aiyu, *et al.* Characteristics of metal elements in Anammox granular sludge extracellular polymeric substances [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40 (11): 4728–4734(in Chinese).

- [31] SHU D T, HE Y L, YUE H, *et al.* Effects of Fe(II) on microbial communities, nitrogen transformation pathways and iron cycling in the Anammox process: kinetics, quantitative molecular mechanism and metagenomic analysis [J]. RSC Advances, 2016, 6: 68005–68016.
- [32] LIU Y, GUO J, LIAN J, *et al.* Effects of extracellular polymeric substances (EPS) and N-acyl-L-homoserine lactones (AHLs) on the activity of anammox biomass [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 129: 141–147.
- [33] ZHANG Z Z, CHENG Y F, XU L Z, *et al.* Anammox granules show strong resistance to engineered silver nanoparticles during long-term exposure [J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 10–17.
- [34] XU J J, CHENG Y F, XU L Z J, *et al.* The performance and microbial community in response to MnO₂ nanoparticles in Anammox granular sludge [J]. Chemosphere, 2019, 233: 625–632.
- [35] ZHANG Z Z, CHENG Y F, BAI Y H, *et al.* Enhanced effects of maghemite nanoparticles on the flocculent sludge wasted from a high-rate Anammox reactor: performance, microbial community and sludge characteristics [J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 265–272.
- [36] ZHANG X J, ZHOU Y, MA Y P, *et al.* Short-term effects of CuO, ZnO, and TiO₂ nanoparticles on Anammox [J]. Environmental Engineering Science, 2018, 35(12): 1294–1301.
- [37] LI G F, HUANG B C, ZHANG Z Z, *et al.* Recent advances regarding the impacts of engineered nanomaterials on the anaerobic ammonium oxidation process: performances and mechanisms [J]. Environmental Science(Nano), 2019, 6: 3501–3512.
- [38] LI H, CHI Z F, YAN B X. Insight into the impact of Fe₃O₄ nanoparticles on Anammox process of subsurface-flow constructed wetlands under long-term exposure [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(29): 29584–29592.
- [39] ZHANG Z Z, XU J J, SHI Z J, *et al.* Unraveling the impact of nanoscale zero-valent iron on the nitrogen removal performance and microbial community of Anammox sludge [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 883–892.
- [40] BESAURY L, PAWLAK B, QUILLLET L. Expression of copper-resistance genes in microbial communities under copper stress and oxic/anoxic conditions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(5): 4013–4023.

作者简介:张云暮(1996–),男,上海人,硕士研究生,
主要研究方向为污水处理与资源化。

E-mail:yunmuzhang@tongji.edu.cn

收稿日期:2020-11-21

修回日期:2020-12-09

(编辑:丁彩娟)

全面推进水生态环境保护和修复
打造水清岸绿、河畅湖美的美丽家园