

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.03.004

# 纳米氧化铈对好氧污泥颗粒化进程的影响

郑晓英, 徐智, 张远, 杨萌萌, 邵晓瑶, 朱灵华

(河海大学环境学院 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏  
南京 210098)

**摘要:** 采用序批式反应器(SBR),研究不同浓度的纳米氧化铈( $\text{CeO}_2$  NPs)对好氧污泥颗粒化的影响机制。结果表明,3个反应器(R0、R1、R2,  $\text{CeO}_2$  NPs浓度分别为0、1、5 mg/L)中好氧颗粒污泥出现的时间分别为28、24、21 d,  $\text{CeO}_2$  NPs的投加虽然能在短时间内刺激胞外聚合物(EPS)的分泌进而促进颗粒污泥的形成,但纳米材料的毒性会抑制微生物的生长,使得污泥结构松散且含水量大,最终颗粒污泥稳定时间分别为40、46和56 d。当成熟好氧颗粒污泥暴露于1、5 mg/L的  $\text{CeO}_2$  NPs环境时,其脱氮除磷能力会受到较大影响,总氮去除率分别比空白组低5.96%和11.49%,总磷去除率分别比空白组低16.79%和23.59%。通过高通量测序发现,当  $\text{CeO}_2$  NPs浓度为5 mg/L时,反硝化功能菌 *Thermomonas* 和 *Flavobacterium* 的相对丰度分别从空白组的2.16%和1.88%降至1.55%和1.27%,聚磷菌 *Burkholderia* 和 *Acinetobacter* 的相对丰度分别从空白组的15.86%和9.33%降至10.63%和5.97%,说明颗粒污泥的反硝化和聚磷过程受到了抑制。

**关键词:** 纳米氧化铈; 序批式反应器; 好氧颗粒污泥; 颗粒化进程; 脱氮除磷

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)03-0021-08

## Effect of Cerium Oxide Nanoparticles on Aerobic Granulation Process

ZHENG Xiao-ying, XU Zhi, ZHANG Yuan, YANG Meng-meng, SHAO Xiao-yao,  
ZHU Ling-hua

(Key Laboratory of Integrated Regulation & Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** Effects of different concentrations of cerium oxide nanoparticles ( $\text{CeO}_2$  NPs) on aerobic granulation were investigated in a sequencing batch reactor (SBR). Aerobic granular sludge appeared in the three reactors (R0, R1 and R2 with  $\text{CeO}_2$  NPs concentrations of 0 mg/L, 1 mg/L and 5 mg/L) after 28 d, 24 d and 21 d, respectively. Although  $\text{CeO}_2$  NPs stimulated the secretion of extracellular polymer substrate (EPS) in a short time and promoted the formation of granules, the toxicity of nano-material inhibited the growth of microorganisms, resulting in loose granular structure and high water content of sludge. As a result, the granular sludge eventually stabilized after 40 d, 46 d and 56 d, respectively. When the mature aerobic granular sludge was exposed to  $\text{CeO}_2$  NPs with concentrations of 1 mg/L and 5 mg/L, the nitrogen and phosphorus removal efficiency were greatly affected. The total nitrogen removal

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678214); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400804); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20161505); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

通信作者: 徐智 E-mail: xuz\_hhu@163.com

efficiency of R1 and R2 was 5.96% and 11.49% lower than that of R0, and the total phosphorus removal efficiency of R1 and R2 was 16.79% and 23.59% lower than that of R0, respectively. When the dosage of  $\text{CeO}_2$  NPs was 5 mg/L, the relative abundance of the denitrifying bacteria *Thermomonas* and *Flavobacterium* decreased from 2.16% and 1.88% in the blank group to 1.55% and 1.27% respectively, and the relative abundance of *Burkholderia* and *Acinetobacter* decreased from 15.86% and 9.33% in R0 to 10.63% and 5.97%, respectively, indicating that the denitrification and phosphorus accumulation processes of granular sludge were inhibited.

**Key words:** cerium oxide nanoparticles ( $\text{CeO}_2$  NPs); sequencing batch reactor; aerobic granular sludge; granulation; nitrogen and phosphorus removal

纳米氧化铈( $\text{CeO}_2$  NPs)由于自身的稀土特性和纳米特性而被广泛应用于精加工和日用品等行业<sup>[1]</sup>。 $\text{CeO}_2$  NPs在使用过程中不可避免地会进入污水收集系统,且 $\text{CeO}_2$  NPs难以通过环境生物代谢降解,100  $\mu\text{g/L}$ 的 $\text{CeO}_2$  NPs即可造成水生生物的DNA损伤从而导致其死亡<sup>[2]</sup>。目前检测到水环境中的 $\text{CeO}_2$  NPs浓度可达到0.1 mg/L<sup>[3]</sup>,随着其在工业生产等领域的大范围使用,其在相关工业园区污水处理厂中的浓度也将进一步升高。相关研究表明,高浓度 $\text{CeO}_2$  NPs(20 mg/L)可以通过抑制对污染物去除至关重要的变形杆菌的生长,使活性污泥对TP和COD的去除率显著下降27.8%和12.14%<sup>[4]</sup>。但是,目前关于 $\text{CeO}_2$  NPs对好氧污泥颗粒化过程中污泥的基本特性、胞外聚合物(EPS)组成、微生物群落结构等方面的影响研究较少。因此,笔者研究了不同浓度 $\text{CeO}_2$  NPs胁迫下好氧污泥颗粒化进程及其脱氮除磷机制,以期推动好氧颗粒污泥技术在含人工纳米材料废水处理领域的应用,以及进一步阐明颗粒污泥的形成机理,丰富好氧颗粒污泥抗有毒污染物的应用体系。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置与运行方式

本实验中采用的是3套有效容积均为8 L的序批式反应器(SBR),分别记作R0、R1、R2, $\text{CeO}_2$  NPs投加浓度分别为0、1、5 mg/L。选择1 mg/L作为低浓度组主要是由于 $\text{CeO}_2$  NPs可大量吸附在污泥表面,1 mg/L是污水处理厂中的典型环境浓度,而更高浓度的5 mg/L主要是为了应对未来 $\text{CeO}_2$  NPs更广泛的生产与应用。全程运行方式皆为厌氧/好氧/缺氧(A/O/A)。反应器的运行周期和每阶段的运行参数如表1所示。实验过程中反应器内水温控制在20~

23  $^{\circ}\text{C}$ ,pH值为6.5~7.5。

表1 好氧颗粒污泥培养期间反应器的运行参数

Tab.1 Operating parameters of the reactor during aerobic granular sludge cultivation

阶段	时间/d	A/O/A 运行时间/min	周期时间/min
I	1~30	70/200/70	360
II	31~60	80/170/90	360
III	61~140	90/140/110	360

### 1.2 接种污泥及实验用水

接种污泥取自南京市某城镇污水处理厂,取适量污泥投加到反应器中,使初始MLSS为3 500 mg/L左右。实验过程中采用模拟城镇污水进行好氧颗粒污泥的培养,以葡萄糖和乙酸钠为混合碳源、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 为氮源、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 为磷源,进水中主要污染物浓度如下:阶段I的COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和TP浓度分别为460、50、10 mg/L,阶段II分别为370、40、10 mg/L,阶段III分别为175、40、5 mg/L;其余成分的浓度如下: $\text{CaCl}_2$ 为70 mg/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为28 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为28 mg/L。

### 1.3 分析项目及方法

COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、TN、TP、MLSS、MLVSS、 $\text{SVI}_{15}$ 、 $\text{SVI}_{30}$ 、SV等常规指标均采用国家标准方法进行测定。污泥粒径采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 3000)测定。胞外聚合物(EPS)的主要成分蛋白质(PN)和多糖(PS)含量分别采用考马斯亮蓝法和蒽酮法测定。

高通量测序工作委托上海生工生物有限公司完成,该公司采用MiSeq(Illumina)平台测序,PCR扩增基于16S rDNA V3-V4区域的341F和805R。高通量测序样品为纳米材料长期胁迫后获得的好氧颗粒污泥,从3个装置的采样口采集足量的基质

样品,于-40℃条件下冰冻保存24 h,然后在干冰密封保存下送至上海生工公司,并在7 d内完成测序工作。使用UCHIME软件将原始数据经过鉴定并去除嵌合体,得到有效序列,利用UPARSE(7.1版)划分操作分类单元(OTUs),相似度设置为97%。此外,对比Silva数据库,得到每个OTU对应的物种分类信息,之后对所得细菌分类信息进行多样性与群落组成分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CeO}_2$ NPs对颗粒化进程中污泥特性的影响

在好氧颗粒污泥培养过程中,定期用光学显微镜对3个反应器中的污泥形态进行观察。实验接种污泥如图1(a)所示,为典型的絮状污泥。颗粒化完成后,3个反应器中的颗粒污泥如图1(b)~(d)所示。R0中颗粒污泥的边界始终保持比较清晰的状态,R1和R2中的颗粒污泥轮廓则相对比较模糊。

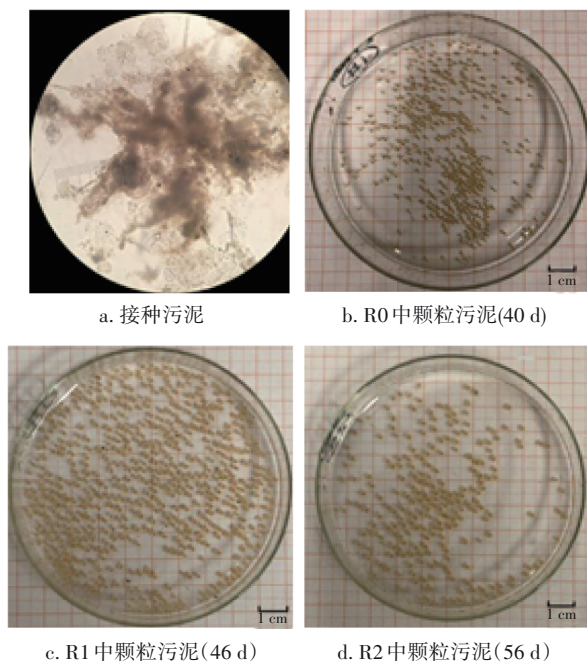


图1 不同阶段的污泥形态

Fig.1 Microscopy images of sludge

不同浓度 $\text{CeO}_2$  NPs胁迫下颗粒污泥的出现时间与稳定时间如表2所示。可知,相比R0反应器,R1和R2反应器中污泥颗粒出现的时间要早,但最终R0、R1、R2中颗粒污泥达到稳定状态的时间分别为第40、46、56天,平均粒径分别为745、895和1 120  $\mu\text{m}$ 。分析认为,纳米氧化物的投加可能会导致污泥中的微生物短时间内增殖,并且给丝状菌一

个相互缠绕的支撑点,这也是R1和R2中较早出现颗粒污泥的原因;然而投加纳米材料所导致的微生物分泌物增加会使得颗粒污泥的边界轮廓变得模糊,在一定程度上会对污泥颗粒的成熟产生不利影响。

表2 好氧颗粒污泥形成时间

Tab.2 Formation time of aerobic granular sludge

项 目	R0	R1	R2
污泥颗粒出现时间	28	24	21
颗粒和絮状参半时间	35	30	31
颗粒成熟时间	40	46	56

不同浓度 $\text{CeO}_2$  NPs胁迫下,好氧颗粒污泥培养过程中MLSS浓度和MLVSS/MLSS的变化见图2。

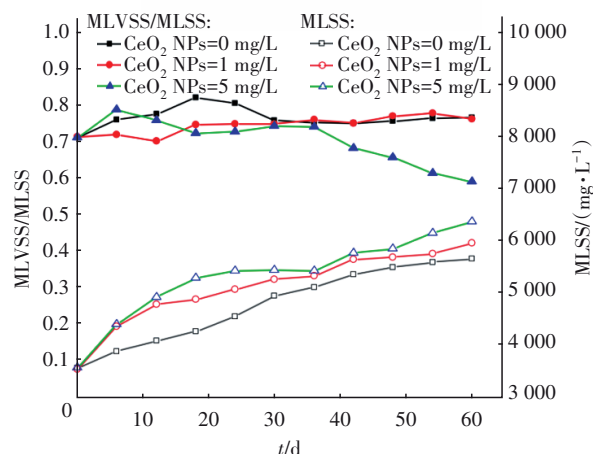


图2 污泥颗粒化过程中MLSS和MLVSS/MLSS的变化

Fig.2 Changes of MLSS and MLVSS/MLSS during aerobic sludge granulation process

由于在颗粒化进程中活性污泥生物量的增加,3个反应器的MLSS都呈现上升的趋势,其中R1和R2两个反应器中的MLSS始终高于R0,这是由于 $\text{CeO}_2$  NPs是一种纳米级别的无机材料,投加到反应器中会与颗粒污泥中的微生物及胞外聚合物等生物基质粘合在一起,增加MLSS中的无机质成分,导致MLSS浓度上升。MLVSS/MLSS能更加精确地表征污泥中活性部分的数量,颗粒化初期R1和R2中的MLVSS/MLSS均低于R0中的,这是因为 $\text{CeO}_2$  NPs的毒性对微生物产生了一定的冲击,抑制了其生长繁殖。颗粒化完成后,R1中的MLVSS/MLSS与R0中的差别不大,这表明颗粒污泥对低浓度 $\text{CeO}_2$  NPs(1 mg/L)有一定的耐受能力,微生物为了抵抗毒性



胁迫,提高增殖速率,使得生物量有小幅度的增加。而R2中的MLVSS/MLSS在经历了短期增加后持续下降,原因是短时间内投加高浓度的 $\text{CeO}_2$  NPs,微生物产生自我保护的机制,增加了生物量,但随着高浓度 $\text{CeO}_2$  NPs的持续胁迫,微生物的生长还是受到了抑制,生物量产生了一定幅度的下降。

在不同浓度 $\text{CeO}_2$  NPs影响下,颗粒污泥培养过程中的沉降性能变化如图3所示。好氧颗粒污泥相比于普通活性污泥拥有更加规则的形状和更加优越的沉降性能, $\text{SVI}_{30}/\text{SVI}_5$ 逐渐上升至90%以上也说明了颗粒化进程的逐步完成。图3显示,在第I阶段R1和R2中污泥的 $\text{SVI}_5$ 均低于R0中的,这是由于刚投加的 $\text{CeO}_2$  NPs为絮状污泥提供了一个相互缠绕聚集的基点,加速了好氧污泥颗粒化的进程。但是随着纳米材料投加时间的延长, $\text{CeO}_2$  NPs产生的毒性胁迫使得污泥颗粒表面产生了更多的胞外聚合物,胞外聚合物是一种蜂窝状的疏水性物质,从而使得颗粒表面边界不是十分清晰,对污泥的沉降性能产生了一些不利的影响。

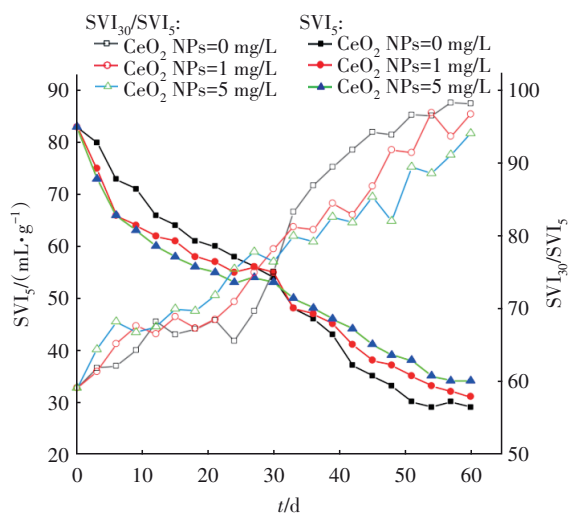


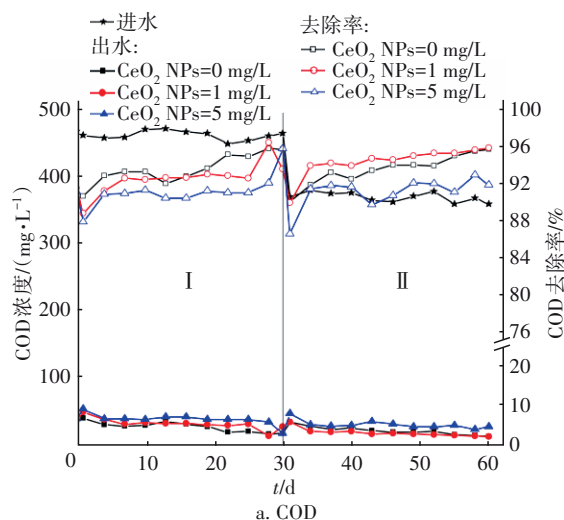
图3 污泥颗粒化过程中 $\text{SVI}_5$ 的变化

Fig.3 Change of  $\text{SVI}_5$  during aerobic sludge granulation process

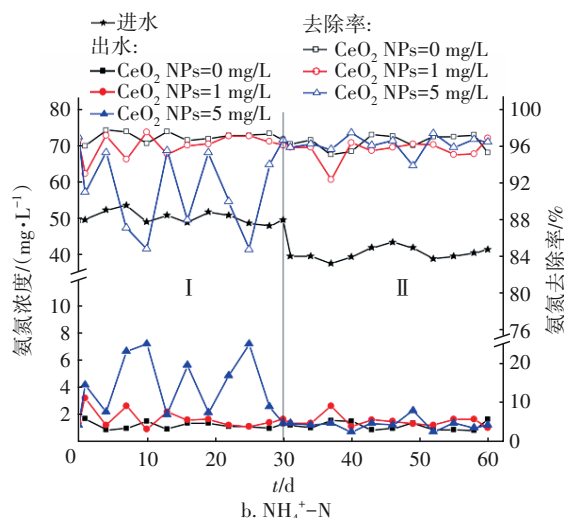
## 2.2 投加 $\text{CeO}_2$ NPs对污染物去除性能的影响

在不同 $\text{CeO}_2$  NPs暴露浓度条件下,污泥颗粒化进程中污染物去除效果的变化见图4。 $\text{CeO}_2$  NPs在投加初期对COD和氨氮的去除有一定的影响,且R2产生的波动大于R1,但是随着暴露时间的延长,去除效果逐渐稳定,尤其是对氨氮的去除效果,污泥颗粒化完成后,3个反应器中的氨氮去除率基本

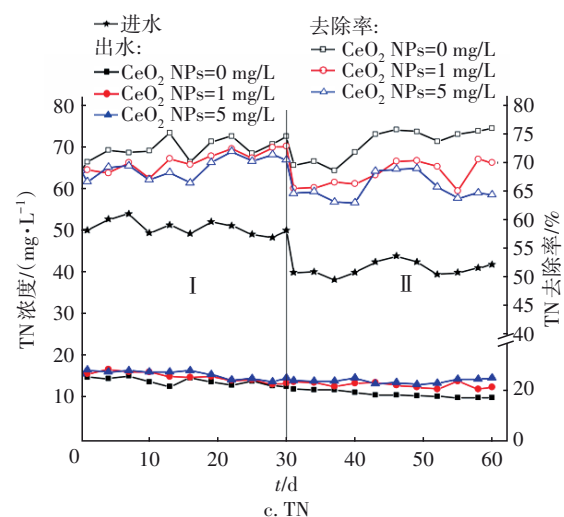
相当。R1中投加1 mg/L的 $\text{CeO}_2$  NPs对COD去除效果的影响较小,R2中投加5 mg/L的 $\text{CeO}_2$  NPs虽然对COD的去除效果有一定的影响,稳定后的COD去除率比空白组R0低4%左右,但仍大于92%。



a. COD



b.  $\text{NH}_4^+-\text{N}$



c. TN

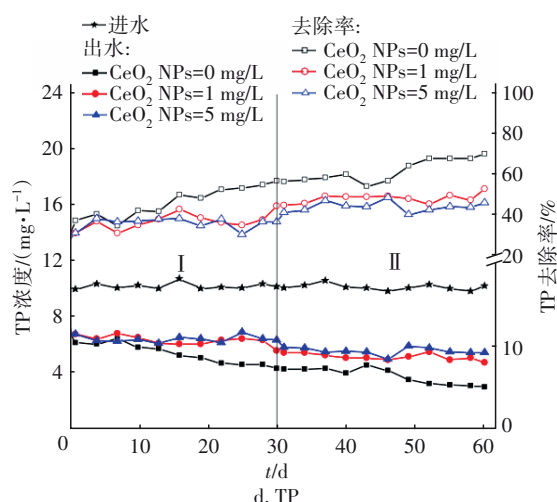


图4 污泥颗粒化进程中污染物去除效果的变化

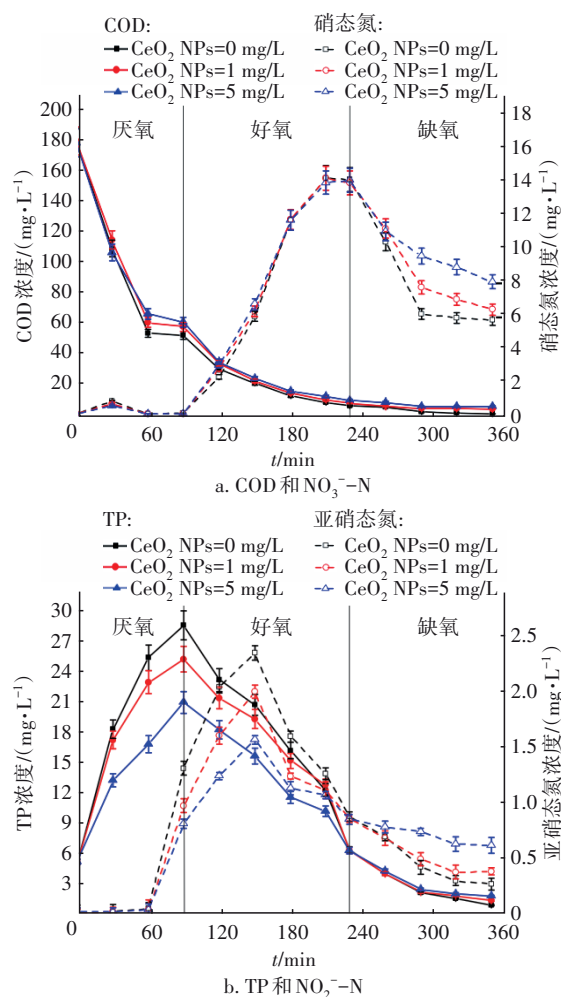
Fig.4 Change of pollutants removal efficiency during aerobic sludge granulation process

与COD和氨氮相比,TN和TP的去除效果对CeO<sub>2</sub> NPs的毒性胁迫更加敏感,所受到的影响持续时间也更长,而且随着CeO<sub>2</sub> NPs浓度的增加,对污染物去除效果的抑制作用也更加严重。污泥颗粒化完成后,R0、R1和R2的TN去除率分别为75.96%、70.00%和64.47%,TP去除率分别为70.45%、53.66%和46.86%。由此可以推测,与好氧微生物相比,厌氧微生物和缺氧微生物的生长代谢活动受到CeO<sub>2</sub> NPs的影响更大一些,所以对TN和TP去除效果的影响要大于对COD和氨氮去除效果的影响<sup>[5]</sup>。

为进一步探明各反应器脱氮除磷性能存在明显差异的原因,在污泥颗粒化完成后,阶段Ⅲ采用更加贴近城镇污水的低碳氮比模拟污水,对单周期内各反应阶段进行取样,分析典型周期内氮磷污染物的变化。由图4可知,COD和氨氮的去除效果受CeO<sub>2</sub> NPs毒性的影响不明显,因此单周期内只针对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N和TP的变化进行详细分析,由于碳源在N和P的代谢过程中十分重要,因此将COD的代谢也作为参照,结果如图5所示。

从图5可以看出,在好氧硝化阶段,3个反应器中的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度呈先升高后降低的变化趋势,随着CeO<sub>2</sub> NPs投加量从0 mg/L增加至5 mg/L,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N的最高浓度从2.35 mg/L降至1.56 mg/L,可见颗粒污泥的亚硝化过程受到了CeO<sub>2</sub> NPs的抑制。在好氧硝化阶段末期,3个反应器中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度分别为14.24、14.22和13.96 mg/L,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度分别为

0.88、0.86和0.85 mg/L;在缺氧反硝化阶段末期,随着CeO<sub>2</sub> NPs投加量从0 mg/L增至5 mg/L,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度分别从5.84、0.27 mg/L(R0)增加至8.11、0.61 mg/L(R2)。由此可知,CeO<sub>2</sub> NPs长期胁迫主要抑制了反硝化过程以及硝化过程中的亚硝化阶段,而好氧阶段结束后,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度几乎不受影响,表明硝化过程和氨化过程受CeO<sub>2</sub> NPs的影响很小,所以总氮去除率下降的主要原因可以归结为反硝化过程受到抑制,这是因为与氨氧化菌和硝化菌等好氧功能菌相比,反硝化菌等缺氧功能菌对有毒物质的敏感性更高。

图5 阶段Ⅲ典型周期内COD、TP、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度的变化Fig.5 Change of COD, TP, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N concentrations in a typical cycle of the third stage

随着CeO<sub>2</sub> NPs浓度的升高,在典型周期末R0、R1和R2的出水TP浓度分别为0.92、1.36和1.79 mg/L,这与污泥颗粒化进程中TP变化趋势一致。此

外, R0、R1 和 R2 厌氧阶段的最大释磷量分别为 23.32、20.02 和 15.75 mg/L, 好氧阶段的吸磷量分别为 22.16、18.90 和 14.63 mg/L, 缺氧阶段的吸磷量分别为 5.44、4.92 和 4.49 mg/L。由此可见, 在本系统中, 磷是在传统厌氧-好氧除磷菌(主要)和厌氧-缺氧反硝化除磷菌(辅助)的协同作用下被去除的, 并且这两种除磷过程均在不同程度上受到高浓度  $\text{CeO}_2$  NPs 的抑制。

在厌氧阶段, R2 中的释磷量比空白组 R0 降低了 32.5%, 而在好氧和缺氧阶段, R2 中的吸磷量较空白组 R0 分别降低了 34.0% 和 17.5%, 这表明与厌氧-缺氧反硝化除磷菌相比, 传统厌氧-好氧除磷菌对  $\text{CeO}_2$  NPs 的毒性更敏感。

### 2.3 $\text{CeO}_2$ NPs 对胞外聚合物的影响

在污泥颗粒化进程中, 不同浓度  $\text{CeO}_2$  NPs 胁迫下好氧颗粒污泥的 EPS 分泌量, 以及多糖和蛋白质含量的变化趋势如图 6 所示。R0 中的 EPS 含量从 82.1 mg/gVSS 逐渐增加至 124.1 mg/gVSS; R1 中的 EPS 含量增长速率随污泥颗粒化进程逐渐放缓, 待污泥颗粒化完成时, EPS 含量增至 132.8 mg/gVSS; 而 R2 中的 EPS 分泌量在污泥颗粒化进程中始终保持较高的增速, 并且 EPS 含量远高于 R0 和 R1, 污泥颗粒化完成时 EPS 含量增加到了 164.2 mg/gVSS。这是因为当  $\text{CeO}_2$  NPs 的暴露浓度和时间增加时, 颗粒污泥中的微生物会分泌更多的 EPS 来抵抗有毒物质的胁迫以保护自身细胞<sup>[6-7]</sup>。

通过对 EPS 各组分进一步定量分析发现, 3 组反应器的 EPS 中蛋白质含量均高于多糖含量, 可见蛋白质是本实验中好氧颗粒污泥 EPS 的主要成分。根据已有研究, 多糖可以增大纳米颗粒的流体动力学直径并促进其聚集, 而蛋白质具有抵御毒性的热类蛋白结构<sup>[8]</sup>, 所以投加  $\text{CeO}_2$  NPs 会使两者含量迅速增加, 协同抵抗  $\text{CeO}_2$  NPs 的毒性。污泥颗粒成熟时, 3 个反应器内好氧颗粒污泥 EPS 中的 PS 含量分别为 49.7、50.2 和 53.8 mg/gVSS; 与 PS 含量的小幅度提高形成对比, PN 含量的增长趋势更加明显, R2 中的 PN 含量为 110.4 mg/gVSS, 明显高于 R0(74.5 mg/gVSS) 和 R1(82.6 mg/gVSS)。据此可以看出, 污泥 EPS 含量的增加是由 PS 和 PN 共同增加产生的结果, 其中以 PN 增加为主, 蛋白质在抵抗  $\text{CeO}_2$  NPs 毒性胁迫方面比多糖持续的时间更长, 作用更加明显。

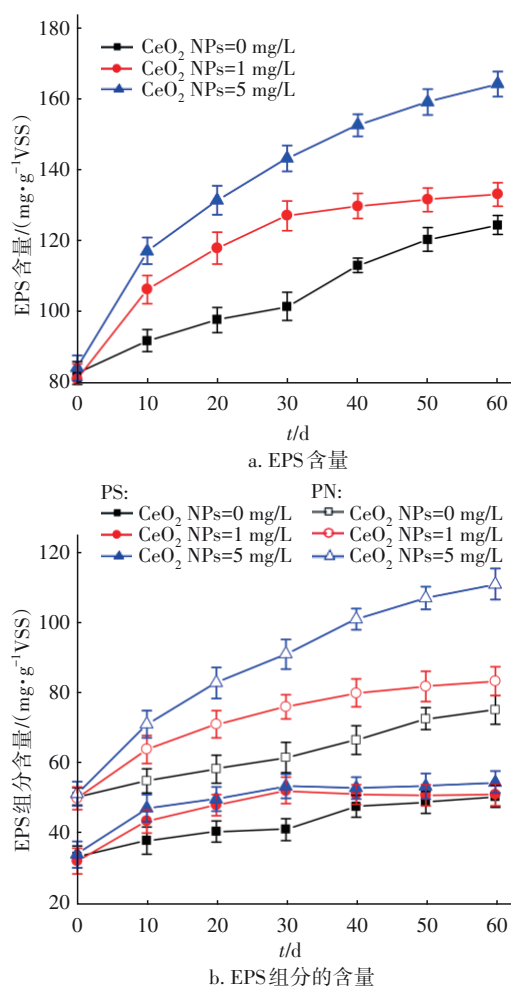


图6 污泥颗粒化进程中胞外聚合物含量的变化  
Fig.6 Change of EPS content during aerobic sludge granulation process

### 2.4 $\text{CeO}_2$ NPs 对微生物菌群结构的影响

为明确污泥颗粒化过程中  $\text{CeO}_2$  NPs 对微生物的影响, 运用高通量测序技术分析长期暴露于不同浓度  $\text{CeO}_2$  NPs 的污泥系统内脱氮除磷功能菌(在 3 个系统中的相对丰度均在 1% 以上)群落结构的变化, 结果如图 7 所示。可知, 作为传统厌氧-好氧除磷菌的 *Comamonadaceae* 和 *Rhodocyclaceae*<sup>[9]</sup>, 在 R0 中的相对丰度分别为 8.16% 和 4.95%, 在 R2 中的相对丰度分别降为 7.46% 和 4.53%。此外, 聚磷菌 *Burkholderia* 和 *Acinetobacter*<sup>[10]</sup> 的相对丰度也分别从 R0 中的 15.86% 和 9.33% 下降到 R2 中的 10.63% 和 5.97%, 聚磷菌数量的大幅减少与 R1 和 R2 两个反应器中污泥吸磷量大幅下降的结果相符。好氧颗粒污泥具有三维的致密结构, 由于内部有限的氧传递, 其从内到外存在厌氧区、缺氧区和好氧区<sup>[11]</sup>。



以上结果表明, *Burkholderia* 和 *Acinetobacter* 有可能存在于好氧颗粒污泥外部的好氧区, 所以当暴露于  $\text{CeO}_2$  NPs 时, 它们受到的影响更大, 而处于污泥层较深处的 *Comamonadaceae* 和 *Rhodocyclaceae* 等兼性厌氧菌受到  $\text{CeO}_2$  NPs 的影响就会小很多。此外, 从生物活性角度来看, 受投加物的影响, 颗粒污泥周围和内部的微生物表面存在大量的 EPS, 因此内在的聚磷菌很难获得交替的厌氧和好氧条件<sup>[12]</sup>, 这样也会对除磷性能产生一定的影响。

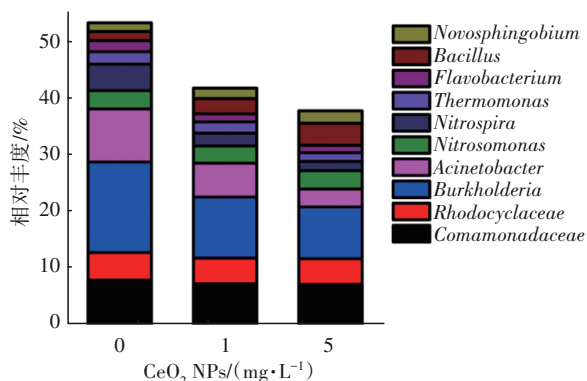


图7 主要脱氮除磷功能菌在属水平上的分布

Fig.7 Distribution of the main denitrifying and dephosphorizing functional bacteria at genus level

*Nitrosomonas* 和 *Nitrospira* 是主要的脱氮功能菌, 分别为氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌。如图7所示, *Nitrosomonas* 和 *Nitrospira* 的相对丰度分别从 R0 的 3.18% 和 4.69% 下降到 R1 中的 3.01% 和 2.24%, 以及 R2 中的 3.15% 和 1.65%, 相比 *Nitrosomonas*, *Nitrospira* 受到  $\text{CeO}_2$  NPs 的不利影响更加严重。此外, 随着  $\text{CeO}_2$  NPs 暴露浓度的不断增加, 反硝化菌 *Thermomonas* 和 *Flavobacterium*<sup>[13]</sup> 的相对丰度分别从 R0 中的 2.16% 和 1.88% 下降到 R1 中的 2.02% 和 1.39%, 以及 R2 中的 1.55% 和 1.27%。上述结果也从微生物菌群的角度证明了  $\text{CeO}_2$  NPs 主要是通过抑制相关菌群的生长来影响颗粒污泥的脱氮效能, 与 R1 和 R2 两个反应器脱氮效能下降的结果相符。从图7还可以看出, *Bacillus* 和 *Novosphingobium* 两个菌属的相对丰度有一定提升, 它们能够降解更多的有机物和分泌更多的 EPS 来提高对  $\text{CeO}_2$  NPs 毒性的抵抗能力, 该结果符合前文 EPS 与  $\text{CeO}_2$  NPs 的浓度变化关系。

### 3 结论

① 在  $\text{CeO}_2$  NPs 浓度分别为 0、1 和 5 mg/L 的情

况下, 3 个反应器中好氧污泥颗粒普遍出现的时间分别为 28、24、21 d, 而好氧颗粒污泥达到稳定状态的时间分别为 40、46、56 d, 纳米材料的投加, 短时间内促进了污泥颗粒化, 长期胁迫则会抑制颗粒污泥的稳定性。随着污泥颗粒化的进行, 污泥浓度都呈上升趋势, 但 R2 ( $\text{CeO}_2$  NPs=5 mg/L) 中的 MLVSS 却先上升后下降, 这同样表明高浓度的  $\text{CeO}_2$  NPs 短期可以促进微生物的增殖, 但是长时间胁迫会使得生物量下降。

② 投加  $\text{CeO}_2$  NPs 会导致污泥系统中 EPS 的分泌量增加, R0、R1 和 R2 中的 EPS 含量分别为 124.1、132.8 和 164.2 mg/gVSS, PN 含量分别为 74.5、82.6 和 110.4 mg/gVSS, 相比于 PN 的显著差别, 3 个反应器中的 PS 含量虽然也随污泥颗粒化进程而增加, 但稳定后相互差异不大。这表明活性污泥系统通过增加 PN 和 PS 含量来抵御  $\text{CeO}_2$  NPs 的毒性, 而且 PN 在长期抵抗毒性胁迫中起着更加重要的作用。

③ COD 和氨氮的去除效果受  $\text{CeO}_2$  NPs 的影响较小, 而 TN 和 TP 的去除效果受到的影响较大, 污泥颗粒化完成后, R1 和 R2 的总氮去除率比 R0 分别低 5.96% 和 11.49%, 总磷的去除率比 R0 分别低 16.79% 和 23.59%。通过研究典型周期内污染物的去除规律发现,  $\text{CeO}_2$  NPs 主要影响了脱氮过程中的反硝化, 以及除磷过程中的厌氧释磷、好氧吸磷和反硝化吸磷。在厌氧阶段, R2 中的释磷量较 R0 降低了 32.5%; 而在好氧和缺氧阶段, R2 中的吸磷量较 R0 分别降低了 34.0% 和 17.5%。

④ 高通量测序分析结果表明, 好氧聚磷菌 *Burkholderia* 和 *Acinetobacter* 的相对丰度分别从 R0 的 15.86% 和 9.33% 降至 R2 的 10.63% 和 5.97%; 反硝化菌 *Thermomonas* 和 *Flavobacterium* 的相对丰度也随  $\text{CeO}_2$  NPs 暴露浓度的增加而下降, *Bacillus* 和 *Novosphingobium* 的相对丰度有一定的提升, 能够分泌更多的 EPS 来提高对  $\text{CeO}_2$  NPs 毒性的抵抗能力。这说明  $\text{CeO}_2$  NPs 主要通过抑制好氧聚磷菌和反硝化菌的生长繁殖来降低系统的脱氮除磷效能。

### 参考文献:

- [1] BI X, ZENG C, WESTERHOFF P, et al. Adsorption of arsenic ions transforms surface reactivity of engineered cerium oxide nanoparticles [J]. Environmental Science

- & Technology, 2020, 54(15): 9437-9444.
- [2] KOEHLÉ-DIVO V, COSSU-LEGUILLE C, PAIN-DEVIN S, *et al.* Genotoxicity and physiological effects of CeO<sub>2</sub>NPs on a freshwater bivalve (*Corbicula fluminea*) [J]. Aquatic toxicology, 2018, 198: 141-148.
- [3] LIMBACH L K, BEREITER R, MÜLLER E, *et al.* Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(15): 5828-5833.
- [4] XU Y, WANG C, HOU J, *et al.* Influence of CeO<sub>2</sub>NPs on biological phosphorus removal and bacterial community shifts in a sequencing batch biofilm reactor with the differential effects of molecular oxygen [J]. Environmental Research, 2016, 151: 21-29.
- [5] ZHENG X, LU D, ZHANG Y, *et al.* Long-term effects of CeO<sub>2</sub> NPs on the biological phosphorus removal mechanism of DPR-AGS in A/O/A SBRs [J]. Environmental Science: Nano, 2018, 5(12): 2936-2944.
- [6] 张凯, 夏星星, 孙欣, 等. ZnO纳米颗粒暴露下EPS对污泥细胞的保护作用[J]. 中国给水排水, 2019, 35(11): 40-44.
- ZHANG Kai, XIA Xingxing, SUN Xin, *et al.* Protective mechanism of EPS for activated sludge in MBR under exposure of ZnO nanoparticles [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(11): 40-44 (in Chinese).
- [7] 周橄, 郑晓英, 周翔, 等. CuO NPs对好氧颗粒污泥形成的影响研究[J]. 应用化工, 2018, 47(8): 1581-1586, 1599.
- ZHOU Gan, ZHENG Xiaoying, ZHOU Xiang, *et al.* Effect of CuO NPs on the cultivation of aerobic granular sludge in SBRs [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(8): 1581-1586, 1599 (in Chinese).
- [8] 贾学斌, 魏金亮, 张军, 等. 厌氧微生物降解苯酚过程中胞外蛋白及多糖变化分析[J]. 中国给水排水, 2018, 34(13): 20-25.
- JIA Xuebin, WEI Jinliang, ZHANG Jun, *et al.* Changes of extracellular proteins and polysaccharides in phenol degradation by anaerobic microorganism [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(13): 20-25 (in Chinese).
- [9] GE H, BATSTONE D J, KELLER J. Biological phosphorus removal from abattoir wastewater at very short sludge ages mediated by novel PAO clade *Comamonadaceae* [J]. Water Research, 2015, 69: 173-182.
- [10] ARAVIND J, SARANYA T, KANMANI P. Optimizing the production of polyphosphate from *Acinetobacter towneri* [J]. Global Journal of Environmental Science & Management, 2015, 1(1): 63-70.
- [11] WANG X, SHEN J, KANG J, *et al.* Mechanism of oxytetracycline removal by aerobic granular sludge in SBR [J]. Water Research, 2019, 161: 308-318.
- [12] LI H, ZHONG Y, HUANG H, *et al.* Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by interactions between phosphate accumulating organisms (PAOs) and denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAOs) in a sequencing batch reactor [J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 522-530.
- [13] ADRADOS B, SÁNCHEZ O, ARIAS C A, *et al.* Microbial communities from different types of natural wastewater treatment systems: vertical and horizontal flow constructed wetlands and biofilters [J]. Water Research, 2014, 55(10): 304-312.
- 
- 作者简介: 郑晓英(1976- ), 女, 重庆人, 博士, 教授, 研究方向为污水处理理论与技术。
- E-mail: zhxyqq@hhu.edu.cn
- 收稿日期: 2021-03-26
- 修回日期: 2021-04-16

(编辑: 刘贵春)