



移动扫码阅读

张孝宁,施延君,李琦,等.ZnO NPs对EBPR系统影响的研究进展[J].能源环境保护,2020,34(6):26-30.
ZHANG Xiaoning,SHI Yanjun, LI Qi, et al. Research progress on the influence of ZnO NPs on EBPR system[J].
Energy Environmental Protection, 2020, 34(6): 26-30.

ZnO NPs对EBPR系统影响的研究进展

张孝宁¹,施延君²,李琦³,唐芳³,胡亚琴³,黄晓宇³

(1.浙江省工业环保设计研究院有限公司,浙江杭州310012;2.杭州余杭经济技术开发区产业服务中心,浙江杭州311199;3.浙江裕腾百诺环保科技股份有限公司,浙江杭州311199)

摘要:针对纳米氧化锌(ZnO NPs)对污水强化生物除磷(EBPR)的抑制作用,阐述了ZnO NPs对EBPR系统除磷效率和污泥特性的影响,分析了ZnO NPs对微生物代谢过程的作用机制。现有研究表明:ZnO NPs可促进聚糖菌活动,使水生物释放大量抑制剂而降低聚磷菌的活性;不同浓度的ZnO NPs对菌种的影响具有选择性;ZnO NPs在水中释放出的Zn²⁺可增加活性氧产量,Zn²⁺和活性氧的共同作用抑制了聚磷菌的活性;在短期暴露条件下,ZnO NPs可导致系统除磷效率迅速降低。

关键词:纳米氧化锌;强化生物除磷;抑制

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)06-0026-05

Research progress on the influence of ZnO NPs on EBPR system

ZHANG Xiaoning¹, SHI Yanjun², LI Qi³, TANG Fang³, HU Yaqin³, HUANG Xiaoyu³

(1. Zhejiang Industrial EPD & R Institute Co., Ltd., Hangzhou 310012, China; 2. Hangzhou Yuhang Economic and Technological Development Zone Industrial Service Center, Hangzhou 311199, China; 3. Zhejiang Yuteng Bio Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311199, China)

Abstract: In order to study the inhibitory effect of zinc oxide nano-particles (ZnO NPs) on enhanced biological phosphorus removal (EBPR) in wastewater, the effect of ZnO NPs on phosphorus removal efficiency of the EBPR system and sludge characteristics was described. The mechanism of ZnO NPs on microbial metabolism was analyzed. The current studies show that: ZnO NPs can promote the activity of glycogen-accumulating organisms (GAOs), and promote aquatic microorganisms release a large amount of inhibitors to reduce the activity of phosphorus accumulating organisms (PAOs). Different concentrations of ZnO NPs have selective effects on bacterial species. Zn²⁺ released by ZnO NPs in water can increase the production of active oxygen, which reacts with Zn²⁺ to inhibits the activity of PAOs. With short-term exposure, ZnO NPs can cause a rapid decrease of the phosphorus removal efficiency of the system.

Key Words: Zinc oxide nano-particles (ZnO NPs); Enhanced biological phosphorus removal (EBPR); Inhibition

0 引言

纳米材料在工业生产和日常生活用品(如半导体和化妆品)中的广泛应用,使其无可避免地进

入到了市政污水中,进而进入污水处理厂。很多纳米颗粒具有抗菌性(比如ZnO NPs、Ag NPs、TiO₂ NPs),因此纳米颗粒可能会给污水处理厂的正常运行造成冲击。ZnO NPs是应用最广泛的纳

米材料之一,其大规模的使用也增加了其进入生态环境的可能性。随着纳米毒理学的开展,其生物毒性受到人们的广泛关注。

随着工农业发展和人民生活水平的提高,我国磷污染物的排放量急剧增加。由于磷的过量排放而引起的水体富营养化对农业、渔业、旅游业等诸多行业已产生严重危害,也对饮水卫生和食品安全构成了巨大的威胁。据 2018 年《中国生态环境状况公报》所述,湖泊(水库)富营养化的问题仍然突出,开展营养状态监测的 107 个湖泊(水库)中,贫营养的占 10 个,中营养的占 66 个,轻度富营养的占 25 个,中度富营养的占 6 个。如何快速有效地提高污水处理厂的除磷效率已成为目前水处理领域亟待解决的问题。

目前,对于污水中磷元素的去除主要有物理法、化学法以及生物法三大类。其中物理法由于其技术复杂性、高成本而较少使用;化学法处理效果稳定、除磷效率高且不宜造成二次污染,但其污泥产量较大;生物法作为最经济有效和环境友好的除磷方法,已被广泛应用。生物法对污水中磷元素的去除主要有两种途径:一部分是微生物同化作用除磷,即微生物吸收水体中磷元素来满足自身生长所需;另一部分则是利用活性污泥中的特定微生物-聚磷菌(Phosphate Accumulating Organisms, PAOs)过量吸磷的能力来去除污水中的磷元素。这种通过 PAOs 来除磷的工艺通常称为强化生物除磷(Enhanced Biological Phosphorus Removal, EBPR)工艺。EBPR 系统能够在厌氧阶段释磷,随后在好氧阶段过量吸磷,最后在好氧阶段未通过污泥排放达到除磷的目的。相较于其它除磷工艺,EBPR 技术因具有运行费用低、二次污染少、除磷效果好等特点,受到了国内外学者的广泛关注。

1 纳米氧化锌(ZnO NPs)介绍

ZnO NPs 是一种多功能性的新型无机材料,它是一种半导体催化剂的电子结构,其颗粒大小约在 1~100 nm。由于晶粒的细微化,其表面电子结构和晶体结构发生变化,产生了宏观物体所不具有的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应以及高透明度、高分散性等特点。近年来发现它在催化、光学、磁学、力学等方面展现出许多特殊功能,使其在陶瓷、化工、电子、光学、生物、医药等许多领域有重要的应用价值,具有普通

ZnO 所无法比较的特殊性和用途。ZnO NPs 在纺织、涂料等领域可用于紫外光遮蔽材料、抗菌剂、荧光材料、光催化材料等。由于 ZnO NPs 一系列的优异性和十分诱人的应用前景,因此研发 ZnO NPs 已成为许多科技人员关注的焦点。

随着科学进步,ZnO NPs 已经在许多商业领域广泛应用,如半导体、化妆品、纺织品和颜料等工业和消耗类产品。然而,研究人员发现纳米材料一旦释放到环境中,将会对人类健康和环境微生物产生潜在的危害。因此,国内外开始大量研究纳米材料在环境中的浓度变化及其行为。研究发现,广泛使用含有纳米材料的产品导致城镇污水处理厂中废水水体中纳米材料的浓度也逐渐升高。2009 年美国环保局报告称,美国范围内已有 84 所市政污水厂污泥中检测到的纳米 Zn 的含量达到 8.55 g/(kg SS)^[1]。选取 107 所(2009 年)和 139 所(2011 年)中国的城市污水处理厂中的污泥样本,结果显示污水厂活性污泥中纳米 ZnO 的含量高达 9.14 g/(kg SS)^[2-3]。因为 ZnO NPs 可以溶解在水中,并且可释放出金属 Zn²⁺,因此对于活性污泥中的微生物具有更强的毒性,这个结论已经得到很多研究成果的证实。

2 EBPR 机理

磷是引起水体富营养化最主要的营养元素,它能刺激一些藻类和其他光合微生物的生长,因而污水除磷对控制水体富营养化至关重要。在常规好氧活性污泥系统中,污泥含磷量约为 0.02 mgP/mgVSS(0.015 mgP/mgTSS)。通过排除剩余污泥即可达到有效除磷的目的。这种方法对多数城市污水中磷的去除率可达 15%~25%。在强化生物除磷工艺系统中,可以将污泥含磷量从 0.02 mgP/mgVSS 上升至 0.06~0.15 mgP/mgVSS(0.05~0.10 mgP/mgTSS)。EBPR 是目前采用最广泛的污水除磷工艺^[4-8],不需要通过外加化学试剂形成磷沉淀就能提高污水磷处理效率。它的原理是利用聚磷微生物的厌氧释磷及好氧(或缺氧)过量吸磷特性,在交替厌氧/好氧(缺氧)运行环境下实现水体中磷的去除。在 EBPR 的厌氧阶段,挥发性脂肪酸(VFAs)被消耗并以聚羟基烷酸(PHAs)形式储存,PHAs 合成所需要能量及还原物质通常由胞内聚磷和糖原降解提供,体系中磷的浓度因此会上升;好氧阶段,聚磷菌依靠氧化胞内 PHAs 为微生物生长、磷吸收和糖原合成提供

碳源和能源。由于好氧磷吸收超过厌氧磷释放,通过排泥达到磷去除。VFAs 作为 PHAs 生物合成的底物,在 EBPR 中起着关键作用。在厌氧/好氧顺序的反应器系统中 VFAs 随进水进入到厌氧反应器或者在厌氧反应器中通过发酵菌产生。从 VFAs 到 PHAs 的生成过程中,有三个过程需要能量:VFAs 通过细胞膜的转运过程、VFAs 与辅酶 A 的结合过程以及 PHA 生成过程中的还原能量。聚合磷分解过程中,伴随着 AMP 向 ADP 的转化,在磷酸激酶作用下 2 molADP 转化为 ATP 和 AMP。细胞利用 ATP 将聚磷以正磷酸盐的形式释放到细胞外,聚磷酸盐的反离子(钾、镁)在胞内聚集。

3 纳米氧化锌对强化生物除磷系统的影响

3.1 ZnO NPs 对 EBPR 系统污泥特性及除磷效率的影响

已有的研究成果发现 ZnO NPs 对活性污泥系统生物除磷作用能产生明显的消极影响。ZnO NPs 使 PAOs 厌氧释磷量降低,而好氧吸磷过程速率减慢。ZnO NPs 还会阻碍能源物质 PHAs 的合成与消耗,使其无法正常供应聚磷菌常规能量的摄取,抑制其正常代谢活动;同时 ZnO NPs 的存在还会使 EPS 中的蛋白质与多糖含量降低,使污泥出现颗粒解体现象^[9]。ZnO NPs 也使 PHA 在微生物中的含量增多,促进了糖原的分解和合成,而 PHA 增加是由于聚糖菌分解糖原产生的 PHV 增加,因此加入较高浓度 ZnO NPs 促进了聚糖菌的活动进而抑制了聚磷菌的活动。

Zheng 等^[10]研究了 ZnO NPs 对于活性污泥系统生物除磷的影响。研究表明 10 mg/L 和 50 mg/L 的 ZnO NPs 使系统除磷失效,出水中的磷浓度分别为 10.3 和 16.5 mg/L(进水磷浓度为 9.8 mg/L)。进一步的研究表明,ZnO NPs 溶解在水中释放出 Zn^{2+} 并且导致活性氧产量增加, Zn^{2+} 和活性氧共同作用抑制了聚磷菌的活性,降低了聚磷酸盐激酶及外切聚磷酸酶的数量。Hu 等进行 ZnO NPs 对 EBPR 长期影响的实验,发现随着的进行,即使在低浓度(2 mg/L)的情况下,ZnO NPs 也会明显抑制释磷和吸磷的过程^[11]。在一项研究中发现除磷系统对 ZnO NPs 的耐受能力较脱氮系统更弱^[12]。ZnO NPs 产生的氧化应激性也被报道会引起细胞膜损伤、胞液渗漏以及脂质过氧化^[13]。研究发现水体中的 ZnO NPs 能够促使微生物产生

大量胞内氧自由基,而其对细胞质脂质、蛋白质以及细胞中其他中间体有明显抑制作用。众所周知,生物除磷过程包含了一系列的生化过程,例如厌氧释磷作用与好氧或缺氧吸磷作用^[14-15]。故 ZnO NPs 能促使水体微生物产生大量 ROS(抑制剂)对除磷过程中的生化作用产生一定抑制效果。

3.2 ZnO NPs 对 EBPR 的生物毒性

随着纳米毒理学的开展,ZnO NPs 的生物毒性受到人们的广泛关注。已有研究证明金属氧化物纳米颗粒对微生物有较大的毒性^[9]。毒理学研究表明,ZnO NPs 对微生物具有较强的毒性,而且具有一定的菌种选择性^[16-17]。10 mg/L 的 ZnO NPs 会显著减少 *Bacillus subtilis* 的生长活性(最高 90%),但对于 *Escherichia coli* 只能减少 22% 的生长活性^[18]。相比其它纳米颗粒,ZnO NPs 对活性污泥中引起污泥膨胀的菌群、产酸产甲烷菌等表现出更强的毒性^[15-16]。ZnO NPs 毒性具有一定的菌种选择性。加入纳米颗粒后群落优势菌群蛋白质细菌(Proteobacteria),类杆菌(Bacteroidetes),放线菌门(Actinobacteria)在群落中的占比都产生了变化,聚磷菌(Rhodocyclales)丰度减少,聚糖菌从属细菌(Alphaproteobacteria 和 Gammaproteobacteria)的丰度增加。此外加入 ZnO NPs 增加了对重金属具有抗性的细菌 Zoogloea 的丰度,降低了与活性污泥膨胀有关的细菌嗜盐杆菌(*Haliscomenobacter*)的丰度使活性污泥沉降性能降低。一项研究表明,当 SBR 稳定运行 55 d 后,向系统中加入与环境浓度相近(1 mg/L)的 ZnO NPs,此后 SBR 系统生物除磷效率开始降低,系统运行到第 120 d 时,系统除磷效率降为 30% 左右,该研究还发现加入 ZnO NPs 后导致性污泥沉降性能降低,微生物菌群中的菌群减少^[19];对活性污泥菌群影响的报道中还指出 1 mg/L 和 5 mg/L 的 ZnO NPs 增加了与生物吸附、耐受重金属及污泥膨胀相关的菌的丰度,如普及甲基多样化(*Methyloversatilis Universalis*),动球分支(*Zoogloea Ramigera*)和羟基石斑杆菌(*Haliscomenobacter Hydrossis*)。研究指出,大量的 ZnO NPs 会经过污水处理厂的一级处理进入到二级的生物处理系统^[20]。随着 ZnO NPs 进入生物处理系统,ZnO NPs 可能会促使微生物产生大量胞内氧自由基,以及通过抑制酶活性等途径对活性污泥中的某些菌群产生抑制作用,从而降低生物处理效率^[19,21]。相比其它纳米颗粒,ZnO NPs 对活性污泥中引起污泥膨胀的菌群、产酸产

甲烷菌等表现出更强的毒性^[15,18]。在有关 ZnO NPs 对 EBPR 系统的影响研究领域,虽然 Zheng 等就 ZnO NPs 对短期的除磷效率进行了研究^[10],但针对 EBPR 系统尤其是颗粒化 EBPR 系统进行的 ZnO NPs 长期作用对除磷效率、微生物代谢过程、菌群结构的影响及机制研究鲜见报道,有待进一步探究。

3.3 ZnO NPs 对 EBPR 除磷的影响机理

Hu 等^[11]发现 ZnO NPs 会在 EBPR 系统中积累,并且 ZnO NPs 浓度越高,在门系统水平对微生物群落迁移的诱导能力越强,而 2~10 mg/L ZnO NPs 对 α 蛋白菌都有明显的抑制作用。嗜酸假丝酵母^[22]是一种典型的 PAOs,而竞争性磷酸盐假丝酵母^[23]则是代表聚糖菌(GAOs)的微生物群落。嗜酸菌和竞争菌都随着 ZnO NPs 浓度的增加而减少,但是 2 mg/L ZnO NPs 对聚糖菌的抑制作用大于 PAOs;高浓度的 ZnO NPs 则相反,随着浓度的增加,对 PAOs 的抑制作用大于聚糖菌。

纳米颗粒在活性污泥系统中的去向为约有 3% ZnO NPs 颗粒留在上清液中,吸附在 EPS 上的 ZnO 大约有 7%,进入微生物细胞内的纳米颗粒则高达 90%。在另一项研究中也发现,投加 25 mg/L ZnO NPs 能在短期暴露条件下使系统除磷效率降低到 9.3%,长期暴露条件下使系统内活性污泥 EPS 产量降低,MLVSS 与 MLSS 的比值显著下降,细菌形态发生不规则改变,且出现大量死亡^[12]。ZnO NPs 溶解在水中释放出 Zn^{2+} 并且导致活性氧产量增加, Zn^{2+} 和活性氧共同作用抑制了聚磷菌的活性,降低了聚磷酸盐激酶及外切聚磷酸酶的数量。 Zn^{2+} 被认为是 ZnO NPs 对耻垢分枝杆菌,月芽藻与海洋浮游植物产生抑制作用的真正原因。而且 ZnO NPs 能够促使生物系统产生过多的抑制剂,导致自由基过量而失衡并攻击机体^[19,21,24]。

4 结论

随着我国各大水系富营养化污染的集中爆发,如何整治河道、去除磷元素已成为政府及其他环保人士迫在眉睫的问题。目前,EBPR 系统已成为我国实际城镇污水厂主要去除磷元素的工艺,因此,如何提高其运行效率与稳定性能已成为国内外研究热点。要提高 EBPR 运行效率并保证其稳定运行,就必须明确各种运行条件对系统除磷过程的作用机制。

纳米材料应用已越来越广泛,半导体、化妆品、服装中都含有不同程度的纳米材料。已有研究报道,纳米材料直接或间接排入环境中,将会对人类健康、动植物生长产生有害影响。其中,以 ZnO NPs 毒性最强,因为 ZnO NPs 可以溶解在水中,并且可释放出金属 Zn^{2+} ,因此对于活性污泥中的微生物具有更强的毒性。

目前,虽然已经有 ZnO NPs 对短期的除磷效率的研究,但是针对 EBPR 系统尤其是颗粒化 EBPR 系统进行的 ZnO NPs 长期作用对除磷效率、微生物代谢过程、菌群结构的影响及机制研究也鲜见报道,有待进一步探究。因此,为促进 EBPR 系统工艺的实际工程应用,保证其高效稳定的运行,必须从我国城镇混合污水的实际特征出发,考察 ZnO NPs 对 EBPR 系统的影响机制及其可恢复性,开展 ZnO NPs 对 EBPR 系统生物除磷过程的长期影响及作用机制研究。这将有助于深入理解 EBPR 系统中抑制因此对微生物的作用机制,有望促进该系统生物除磷机理的完善,并对受到抑制因此干扰的城镇污水处理厂的工艺恢复具有一定的理论与现实意义。

参考文献

- [1] USEPA. Targeted national sewage sludge survey sampling and analysis technical report [R]. Washington, D. C.: US Environmental Protection Agency, 2009.
- [2] Ma H, Williams P L. Ecotoxicity of manufactured nanoparticles—a review [J]. Environmental Pollution, 2013 (172): 76–85.
- [3] 马学文, 翁焕新, 章金骏. 中国城市污泥重金属和养分的区域特性及变化 [J]. 中国环境科学, 2011, 8 (31): 1306–1313.
- [4] Zheng X, Sun P, Han J, et al. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – a mini-review [J]. Process Biochemistry, 2014, 49: 2207–2213.
- [5] Wu C, Peng Y, Wang S, et al. Enhanced biological phosphorus removal by granular sludge: From macro to micro scale [J]. Water Research, 2010, 44 (3): 807–814.
- [6] Ahn J, McLroy S, Schroeder S, et al. Biomass granulation in an aerobic: Anaerobic enhanced biological phosphorus removal process in a sequencing batch reactor with varying pH [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2009, 36 (7): 885–893.
- [7] 由阳, 彭轶, 袁志国, 等. 富含聚磷菌的好氧颗粒污泥的培养与特性 [J]. 环境科学, 2008, 29 (8): 2242–2248.
- [8] Zuthi M F R, Guo W S, Ngo H H, et al. Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge

- and membrane bioreactor processes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139: 363-374.
- [9] 鲁轩余, 胡哲太, 孙培德. 纳米氧化锌对 EBPR 系统的长期作用机制研究: 从宏观到微观 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36 (11): 4053-4061.
- [10] Zheng X, Wu R, Chen Y G. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (7): 2826-32.
- [11] Hu Z T, Lu X Y, Sun P D, et al. Understanding the performance of microbial community induced by ZnO nanoparticles in enhanced biological phosphorus removal system and its recoverability [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 225: 279-285.
- [12] 任志群. 纳米 ZnO 对污水生物脱氮除磷系统影响的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 27-41.
- [13] Brayner R, Ferrari-Iliou R, Brivois N, et al. Toxicological impact studies based on escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (4): 866-870.
- [14] Mino T, Van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. *Water Research*, 1998, 32 (11): 3193-3207.
- [15] Zeng R, Lemaire R, Yuan Z, et al. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 84: 170-178.
- [16] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂ NPs, SiO₂, and ZnO water suspensions [J]. *Water Research*, 2006, 40: 3527-3532.
- [17] Ge Y, Schimel J P, Holden P A. Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45 (4): 1659-1664.
- [18] Puay N, Qiu G, Ting Y. Effect of Zinc oxide nanoparticles on biological wastewater treatment in a sequencing batch reactor [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 88: 139-145.
- [19] Hou L, Xia J, Li K, et al. Removal of ZnO nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its effects on COD and NH₄⁺-N reduction [J]. *Water Science & Technology*, 2013, 67 (2): 254-260.
- [20] Xia T, Kovoichich M, Liang M, et al. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties [J]. *ACS Nano*, 2008, 2: 2121-2134.
- [21] Franklin N M, Rogers N J, Apte S C, et al. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility [J]. *Environmental Science Technology*, 2007, 41: 8484-8490.
- [22] Carvalheira M., Oehmen A., Carvalho G., et al. Survival strategies of polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms under conditions of low organic loading [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 172: 290-296.
- [23] Tayù C, Garlapati V. K., Guisasaola A, et al. The selective role of nitrite in the PAO/GAO competition [J]. *Chemosphere*, 2013, 93 (4): 612-618.
- [24] Miller R J, Lenihan H S, Muller E B, et al. Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton [J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44: 7329-7334.