

可溶性微生物产物与纳米银反应的研究进展

宋楚琼 周宁

华北水利水电大学环境与市政工程学院 河南郑州 450000

摘要: 纳米银 (Silver nanoparticles, AgNPs) 若不能在污水处理厂中得到有效去除, 将对人类健康造成威胁。污泥中的可溶性微生物产物 (Soluble microbial products, SMP) 可与 AgNPs 形成有机-金属化合物, 可降低 AgNPs 对环境的毒性。然而, SMP 和 AgNPs 的相互作用机制仍不明确。因此, 本论文对污水处理厂中 SMP 与 AgNPs 的作用机制进行系统性论述, 为进一步为后续 AgNPs 的原位处理提供参考。

关键词: 纳米银; 可溶性微生物产物; 污水处理厂; 原位处理

Research progress in the reaction of soluble microbial products with silver nanoparticles

Chuqiong Song, Ning Zhou

North China University of Water Resources and Electric Power, School of Environmental and Municipal Engineering, Zhengzhou, Henan, 450000

Abstract: Silver nanoparticles (AgNPs) with nanoparticles cannot be removed effectively in sewage treatment plants pose a threat to human health. Soluble microbial products (SMP) in the sludge can be formed as organo-metallic compounds with AgNPs, as possible to reduce the toxicity of AgNPs to the environment. However, the mechanism of interaction between SMP and AgNPs remains unclear. Therefore, this paper systematically discusses the mechanism of action between SMP and AgNPs in sewage treatment plants, to provide further reference for the subsequent in-situ treatment of AgNPs.

Key words: silver nanoparticles; Soluble microbial products; sewage treatment plant; In situ processing

1 可溶性微生物产物概述

1.1 可溶性微生物产物的定义及成分

可溶性微生物产物 (Soluble microbial products, SMP) 是指给水或污水处理厂生物处理工艺中的微生物在降解有机质的同时, 通过细胞裂解、细胞膜扩散、合成代谢损失等方式向周围环境释放的代谢产物¹。近年来, 越来越多富含 SMP 的废水从污水处理厂排放到地表水中, 而不同类型的生物反应器处理废水后在出水中检测到了 SMP 的存在, 引起了越来越多学者的关注。SMP 已被确定为活性污泥过程中出水化学需氧量 (COD) 的主要成分 (占高达 60%)²。Yu³ 等发现 SMP 占污水处理厂出水有机物的 45%, 对于易生物降解的废水 (如生活废水, 食品加工废水等), SMP 占生物处理工艺出水 COD 的 82%~98%⁴。

SMP 中含有各种复杂的有机物质, 如蛋白质、腐殖酸、多糖、核酸、氨基酸等, 虽然不同生物处理工艺出水中 SMP 的组成成分会有一定的差别, 但大量研究表明, 腐殖酸、蛋白质和多糖仍然是 SMP 的主要组成物质⁵。

1.2 可溶性微生物产物的螯合特性

研究发现, SMP 中的腐殖酸、蛋白质这些大分子有机物

是良好的阴离子配体, 这些有机物中含有具有络合能力的官能团, 如羧基、羟基、酚羟基和氨基等, 可通过氢键或螯合作用与金属离子结合形成有机-金属化合物⁶, 以降低水中重金属的含量, 达到提高水质的目的。SMP 与金属螯合后虽然降低了金属的毒性, 但是另一方面也会影响厌氧微生物对微量营养元素 (如微量金属铁、钴、镍等) 的需求量⁷。

2 纳米银概述

2.1 环境中纳米银的来源

近年来, 随着纳米技术的不断发展, 纳米材料越来越多的应用于生产实践中, 纳米材料主要是由粒径小于 100 nm 的纳米级颗粒组成, 而纳米银 (Silver Nanoparticles, AgNPs) 是目前最常用于纳米功能化消费品的工程纳米材料之一。AgNPs 以其优良的光电性质、高效的抗菌特性和宏观的量子隧道效应⁸, 被广泛应用于医学设备、纺织用品、化妆品、抗菌、催化剂、电器等各个领域⁹。根据威尔逊中心纳米技术消费者库存统计, 在 2013 年 1800 多种含纳米材料的消费品中, 总消费品的 20% 中均含有 AgNPs 材料, AgNPs 年总产量达到了 320~420 t。研究表明, 环境中的 AgNPs 浓度已经达到 0.13~0.16 mg/L, 污水处理厂中更是高达 0.13~20.02

mg/L¹⁰。

AgNPs 的大量生产和使用导致其以不同的形式进入污水处理厂, 最终在生物体或环境中累积。污水处理厂中 AgNPs 的来源主要分三大途径: 一是来自实验室中 AgNPs 的制备以及工厂中含有 AgNPs 产品的制备, 使用后的 AgNPs 会随着废水直接进入污水管网, 然后转移至污水处理系统中。二是在 AgNPs 的使用时, 例如: Gajbhiye¹¹ 等人研究发现, AgNPs 在化妆品中的使用量是其中所有纳米颗粒的 12%, 在化妆品的使用清洗过程中不可避免地造成 AgNPs 的流失。上述结果表明, 消费产品中使用的大部分 AgNPs 跟随废水通过排水管道被释放到城市污水系统, 包括污水管网和污水处理厂。三是在含有 AgNPs 的废弃物处理中会有 AgNPs 随着水的社会循环流失至污水处理厂中。Mitrano¹² 等人在瑞士垃圾填埋场渗滤液中检测到了 AgNPs 的存在, 含有 AgNPs 的垃圾渗滤液经过收集汇集至污水处理厂中, 造成 AgNPs 在污水中的累积。因此, AgNPs 在生产、使用、运输和处置过程中会以不同方式释放或流入到污水处理厂中, 从而造成污水中 AgNPs 的含量不断升高。

2.2 纳米银的危害

当 AgNPs 跟随水的社会循环不断累积进入到污水处理厂后, 如果 AgNPs 未经完全去除会流失至环境中发生物理、化学转化(如: 团聚、氧化溶解、硫化、氯化等), 导致 AgNPs 可以与环境中的其他污染物相互作用, 通过自身的迁移转化特性改变其他污染物的环境行为, 进一步增加生态毒性的可能性, 造成对人体的潜在危害¹³。研究发现, 不同方法合成的 AgNPs 对动植物的毒性作用也各不相同。硼氢化钠作还原剂制备得到的 AgNPs 的存在, 改变了小球藻的生长和细胞代谢, 进而影响植物内部的光合色素和生物化学成分, 表现出对普通小球藻强烈毒性作用¹⁴。因此, AgNPs 合成方法的不同会导致植物和动物活性受到不同方面的抑制, 有的甚至死亡, 而生物法合成的 AgNPs 相较于化学合成的 AgNPs 显现出较低的毒性¹⁵。

先前的研究发现, AgNPs 不仅抑制水生生物的活性, 还会对生物群造成危害, 且 AgNPs 的形状、尺寸、浓度以及表面涂层与 AgNPs 的毒性大小密切相关。通过研究不同浓度和粒径的 AgNPs 对地中海海胆胚胎发育的影响, 结果显示, 当胚胎暴露在在 1~10 $\mu\text{g/L}$ 的 AgNPs 中, AgNPs 对海胆基本上不会产生负面影响, 升高 AgNPs 浓度 (>50 $\mu\text{g/L}$), 粒径为 10 nm 和 20 nm 的 AgNPs 加入导致正常幼虫的百分比降低;

增大 AgNPs 粒径至 60 nm 和 100 nm, 此时正常幼虫在低浓度下几乎没有影响; 但当 AgNPs 浓度增加至 500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 时, 超过 50% 的幼虫发育被延迟¹⁶。因此, AgNPs 的浓度和粒径对生物体发育有较程度的影响, 粒径越小、在污水处理中越难以被去除, 在环境中的浓度就越高, AgNPs 的毒性越强。

AgNPs 的潜在危害非常令人担忧, 因为它们粒径很小, 很容易进入水生生物或植物的组织或细胞, 通过食物链转移给消费者, 而人类是最终的宿主。当污水处理厂中的 AgNPs 未经妥善处理跟随出厂水排放至受纳水体后, 会在饮用水源中出现, 此时不同的人对 AgNPs 的接触表现出不同的反应, 如: 皮疹、炎症和轻微的过敏反应等症状¹⁷。同时, 由于 AgNPs 较小的颗粒尺寸导致其极易渗入皮肤, 因此其可以进入人体循环, 并可能与血细胞、心脏和血管等循环成分相互作用, 诱导溶血和红斑等疾病的滋生¹⁸。因此, AgNPs 对人体的毒性以及安全问题还有待进一步研究。

尽管 AgNPs 已经广泛应用于生活和科研的各个领域, 但如果 AgNPs 在污水处理中不能得到有效去除和转化, 将会环境中累积并对生物体产生较大的毒性。综上所述, 研究污水处理系统中 AgNPs 的迁移转化规律, 寻找在污水处理过程中高效、绿色、便捷的 AgNPs 去除方法已然刻不容缓。

3 可溶性微生物产物与纳米银的作用机制研究现状

污水处理厂中对纳米颗粒的处理主要过程是吸附到碎片和其他大颗粒上, 从而被去除。在污水处理中, 活性污泥絮凝体上的菌胶团对污染物质具有较强的吸附效果, 当重金属与活性污泥相接触时, 污染物即被吸附。先前的实验结果表明部分纳米颗粒可以吸附在活性污泥中从而得到去除。Park¹⁹ 等人研究了在相同浓度下的工程纳米颗粒(纳米银、纳米二氧化钛以及纳米二氧化硅) 在 3000 mg/L MLSS 活性污泥中的去除作用, 结果显示, 1 小时内活性污泥可以轻易去除 95% 的纳米二氧化钛和纳米二氧化硅, 相比之下, 10 mg/L 的 AgNPs 去除率仅为 50%, 而在 24h 后 AgNPs 的去除率也达到了 90%; 造成这种差异的原因是纳米颗粒间稳定性及粒径, 这些是影响活性污泥对其去除的关键性因素。综上所述, 活性污泥可作为去除水溶液中 AgNPs 的有效生物吸附剂²⁰。

在生物处理系统中除了 SMP 外还有另一种微生物产物

与 SMP 有着十分密切的关系,即胞外聚合物。活性污泥胞外聚合物 (Extracellular polymeric substances, EPS) 存在于活性污泥、颗粒污泥等微生物聚集体的细胞外,主要由微生物代谢或死亡的细胞以及吸附的有机物构成,是活性污泥的组成物质²¹。研究表明 EPS 占活性污泥质量的 80%、占活性污泥中总有机物的 50%~90%、占污泥干重的 15%,因此可以看出 EPS 也是活性污泥中必不可少的一部分。

EPS 的存在被认为是活性污泥最重要的特征之一。先前的研究报道了 EPS 对活性污泥去除 AgNPs 和纳米二氧化钛的贡献很小,这是因为实验中所使用的活性污泥浓度较低,与实际污水处理厂中活性污泥的含量间有较大差异。You²²通过研究 nano-CeO₂ 与 EPS 相互作用发现,二者的相互作用有利于 EPS 对纳米颗粒的吸附。

SMP 和 EPS 的共同点是它们都是由微生物所产生的有机化合物,且都不是活性细胞,但都具有作为电子供体和碳源的潜质²³。SMP 和 EPS 的主要组成成分中都存在多糖、蛋白质、核酸、腐殖酸等有机物质,都呈现出表面负电性、具有较强的螯合特性和可生物降解性²⁴。因此,在关于先前 EPS 对水中重金属的去除以及 EPS 对环境纳米颗粒吸附机制的研究也都可以尝试应用于 SMP 对重金属等方面,具有一定的相通性。

但目前对于 SMP 和 AgNPs 之间的研究还相对有限,主要是针对于 SMP 对重金属之间螯合作用的研究。1970 年, Bender 等人²⁵研究发现从好氧二级出水中分离的组分(尤其是高分子量部分)对金属铜有一定的结合能力,配体浓度可达 8×10^{-5} M 到 1×10^{-6} M。Kuo 和 Parkin²⁶发现,与乙酸盐、柠檬酸盐等简单有机化合物相比,厌氧微生物产生的 SMP 与镍 (Ni) 的螯合强度相对较低且螯合能力适中,总 SMP 对 Ni 的配体浓度随着污泥停留时间的增加而增加,范围为 0.07~1.33 mM;每毫克 SMP 的络合能力为 0.65~5.97 $\mu\text{mol Ni}$,但与污泥停留时间无关。

4 结论

SMP 作为一种绿色、环保、高效的重金属生物吸附剂, SMP 对重金属的螯合作用使得它拥有优异的缓解环境中重金属毒性的能力。但目前关于 SMP 螯合特性的研究侧重于 SMP 随环境中重金属的螯合能力及配体-金属的条件稳定常数和络合容量,而对于 SMP 利用螯合特性对 AgNPs 的作用机制研究较少,仍需进一步深入研究,为生物处理工艺中

AgNPs 的原位生物修复和去除提供理论参考。

References:

1. 康佳. 饮用水曝气生物滤池中溶解性微生物产物的基本特性及产生机制研究, 地质出版社, 2021).
2. Maqbool, T., Cho, J. & Hur, J. Dynamic Changes of Dissolved Organic Matter in Membrane Bioreactors at Different Organic Loading Rates: Evidence From Spectroscopic and Chromatographic Methods. *Bioresour. Technol.* **234**, 131-139 (2017).
3. Yu, H. et al. Relationship Between Soluble Microbial Products (Smp) and Effluent Organic Matter (Efom): Characterized by Fluorescence Excitation Emission Matrix Coupled with Parallel Factor Analysis. *Chemosphere.* **121**, 101-109 (2015).
4. Aquino, S. F. & Stuckey, D. C. Soluble Microbial Products Formation in Anaerobic Chemostats in the Presence of Toxic Compounds. *Water Res.* **38**, 255-266 (2004).
5. Cui, X., Chen, C., Liu, Y., Zhou, D. & Liu, M. Exogenous Refractory Protein Enhances Biofilm Formation by Altering the Quorum Sensing System: A Potential Hazard of Soluble Microbial Proteins From Wwtp Effluent. *Sci. Total Environ.* **667**, 384-389 (2019).
6. Li, J. et al. Characterization of Soluble Microbial Products in a Partial Nitrification Sequencing Batch Biofilm Reactor Treating High Ammonia Nitrogen Wastewater. *Bioresour. Technol.* **249**, 241-246 (2018).
7. 李燕. 废水生物处理中溶解性微生物产物的产生及性质研究: 南京大学, 2013.
8. 方蕾 et al. 具有不同粒径和相同表面结构纳米银颗粒的制备及表征. *环境科学研究.* **32**, 866-874 (2019).
9. Crisan, C. M. et al. Review On Silver Nanoparticles as a Novel Class of Antibacterial Solutions. *Applied Sciences.* **11**, 1120 (2021).
10. Syafiuddin, A. et al. Silver Nanoparticles in the Water Environment in Malaysia: Inspection, Characterization, Removal, Modeling, and Future Perspective. *Sci Rep.* **8**, (2018).
11. Gajbhiye, S. & Sakharwade, S. Silver Nanoparticles in Cosmetics. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications.* **06**, 48-53 (2016).
12. Mitrano, D. M., Mehrabi, K., Dasilva, Y. A. R. & Nowack, B. Mobility of Metallic (Nano)Particles in Leachates From Landfills Containing Waste Incineration Residues.

- Environmental Science: Nano.* **4**, 480-492 (2017).
13. Durán, N., Durán, M. & de Souza, C. Silver and Silver Chloride Nanoparticles and their Anti-Tick Activity: A Mini Review. *J. Braz. Chem. Soc.* **6**, 927-932 (2017).
14. Romero, N. et al. Physiological and Morphological Responses of Green Microalgae *Chlorella Vulgaris* to Silver Nanoparticles. *Environ. Res.* **189**, 109857 (2020).
15. Ottoni, C. A. et al. Environmental Impact of Biogenic Silver Nanoparticles in Soil and Aquatic Organisms. *Chemosphere.* **239**, 124698 (2020).
16. Burić, P. et al. Particle Size Modulates Silver Nanoparticle Toxicity During Embryogenesis of Urchins *Arbacia Lixula* and *Paracentrotus Lividus*. *International Journal of Molecular Sciences.* **24**, 745 (2023).
17. Lazim, Z. M., Salmiati, S., Samaluddin, A. & Salim, M. R. Toxicity of Silver Nanoparticles and their Removal Applying Phytoremediation System to Water Environment: An Overview. *J. Environ. Treat. Tech.* **3**, 978-984 (2020).
18. Gupta, R. & Xie, H. Nanoparticles in Daily Life: Applications, Toxicity and Regulations. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* **3**, 209-230 (2018).
19. Park, H. et al. Removal Characteristics of Engineered Nanoparticles by Activated Sludge. *Chemosphere.* **92**, 524-528 (2013).
20. 牛耀岚, 吴曼菲 & 胡湛波. 吸附法处理水体重金属污染的研究进展. *华北水利水电大学学报(自然科学版).* **02**, 46-51 (2019).
21. 郑蕾. 活性污泥胞外聚合物吸附重金属效能与机制研究: 哈尔滨工业大学, 2006.
22. You, G. et al. Effects of Ceo 2 Nanoparticles On Sludge Aggregation and the Role of Extracellular Polymeric Substances - Explanation Based On Extended Dlvo. *Environ. Res.* **151**, 698-705 (2016).
23. 张雪宁. 可溶性微生物产物作为电子供体强化 *Sbr* 脱氮的效能与机制: 哈尔滨工业大学, 2020.
24. 张鹏. 废水处理微生物胞外聚合物成分及表面特性: 重庆大学, 2016.
25. Bender, M. E., Matson, W. R. & Jordan, R. A. Significance of Metal Complexing Agents in Secondary Sewage Effluents. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 520-521 (1970).
26. Kuo, W. & Parkin, G. F. Characterization of Soluble Microbial Products From Anaerobic Treatment by Molecular Weight Distribution and Nickel-Chelating Properties. *Water Res.* **30**, 915-922 (1996).