

纳米颗粒在污水处理和剩余污泥处置中的迁移

吕 娟

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘 要: 纳米材料使用的日益增多, 导致纳米颗粒不可避免地随污水一同进入污水处理设施。本文介绍了污水中纳米颗粒的来源, 探讨了纳米颗粒在污水处理设施及剩余污泥处置过程中的迁移以及产生的影响, 并在此基础上对今后的研究方向进行了展望, 提出确定实际污水中纳米颗粒的环境风险及其归趋将是今后的研究重点。

关键词: 纳米颗粒; 污水; 剩余污泥; 污水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)06-0163-05

Transfer of nanoparticles in treatment of wastewater and surplus sludge

LÜ Juan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The increasing use of nanomaterials introduces the nanoparticles inevitably into the waste streams and wastewater treatment facilities. The paper presented the behavior and impact of nanoparticles in wastewater treatment facilities and sludge, and introduced the sources of nanoparticles. Furthermore, the prospective of research was discussed. Environment risk and fate of nanoparticles in practical wastewater need to study in the future.

Key words: nanoparticles; wastewater; surplus sludge; wastewater treatment

1 概 述

随着 20 世纪 80 年代原子力显微镜的出现, 诞生了一门以 0.1 到 100 纳米为尺度研究分子世界的技术(纳米技术), 它的最终目标是直接以原子或分子来构造具有特定功能的产品。为了满足不断增长的社会需求, 纳米技术已经触及许多领域的实用服务工具, 包括消费品, 医疗保健, 交通, 能源和农业等。纳米材料使用的日益增多导致纳米颗粒无意或有意地进入污水处理设施中。

据报道^[1], 自然水体中总的纳米颗粒浓度在 1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 之间, 而污水厂中纳米颗粒的浓度可能处于 mg/L 的水平。由于纳米颗粒种类多, 测定方法复杂, 目前在我国尚未开展此方面的研究。

污水处理对纳米颗粒的影响以及纳米颗粒对污水处理过程的影响, 在很大程度上都是未知的。

如何有效地去除工业污水和生活污水处理设施中的纳米颗粒也是尚未解决的问题。此外, 一些纳米颗粒从污水处理厂中排出, 进入天然水体, 长期停留在水体中, 可能对水体生物甚至人类存在潜在的毒性^[2]。人类接触纳米颗粒, 一般通过呼吸、皮肤

接触以及食用等其他方式。与普通污染物相比, 纳米颗粒粒径较小, 更易侵入人体, 几乎可以不受阻碍地进入细胞, 从而有可能进入人的神经系统, 影响人的大脑, 导致一些更严重的疾病和后果。Bregoli 等^[3]发现当三氧化二锑在血液中浓度达到 5 $\mu\text{g/mL}$ 时会影响人类造血干细胞的功能。因此, 纳米颗粒在污水处理以及剩余污泥处置中的迁移是值得探讨的。

2 纳米颗粒在污水处理过程中的迁移

2.1 污水中的纳米颗粒的来源

与传统的污水处理技术相比, 纳米材料可以迅速、经济地去除污染物, 因此被大量应用于有机物的去除中。纳米铁颗粒可有效转化、去除含氯有机溶剂、有机氯杀虫剂、多氯联苯等常见污染物^[4-5]。基于纳米材料的二氧化钛也被作为催化剂广泛应用于光催化降解含氯有机物中^[6]。采用聚(乙烯)乙二醇改性聚氨酯丙烯酸酯合成的纳米材料可提高菲的生物利用度^[7]。而采用化学共沉淀法制备的纳米颗粒则可利用其优良的吸附能力去除合成电镀污水中的 Cr(VI) ^[8]。尽管很多纳米技术还处于实验

收稿日期: 2012-08-09; 修回日期: 2012-08-27

作者简介: 吕娟(1983-), 女, 河南人, 硕士研究生, 讲师, 研究方向: 城市污水处理。

室研究阶段,但是不难看出,今后纳米技术在一定程度上可直接间接地解决环境问题。与此同时,这些纳米颗粒不可避免地进入污水中,随之流入污水处理设施,最后排入水体或沉积于剩余污泥、土壤中,最终甚至会通过植物和动物进入食物链。此外,一些日常用品,如化妆品、香水、药品等的原材料中也含有一定的纳米颗粒^[1],随生活污水一同进入的污水处理厂中。

2.2 污水一级处理过程中纳米颗粒的迁移

格栅和沉砂池是污水处理厂中的预处理设施,一部分纳米颗粒由于被吸附到其他大的碎屑和颗粒杂质上而被去除,然而多数的纳米颗粒则继续随污水进入一级处理单元。

一级处理中的初沉池主要通过固液分离来去除污水中的悬浮颗粒、微米级甚至更大的无机颗粒。在层流流动条件下,颗粒在沉淀池中的沉降符合斯托克斯定律。

$$V_s = \frac{g}{18\mu}(\rho_s - \rho)d^2 \quad (1)$$

式中: V_s 为沉降速度; g 为重力加速度; ρ_s 为颗粒密度; μ 为水的粘度系数; ρ 为水密度; d 为颗粒直径。

如斯托克斯定律所示,颗粒的沉降速度主要取决于颗粒的大小,颗粒直径越小,沉降速度越慢。因此,纳米颗粒在初沉池中的沉降速度将比微米或亚微米级颗粒的沉降速度低几个数量级,沉降时间也相应高几个数量级。如果没有投加混凝剂和絮凝剂来提高颗粒的平均粒径,或是缺乏纳米颗粒吸附到大无机粒子上,纳米颗粒则很难在初沉池中通过沉淀去除。然而,很多一级处理中都广泛使用混凝剂,导致纳米颗粒的吸附进而沉降随沉淀污泥一同去除。与可溶性物质相比,颗粒随其大小、密度、表面理化性质产生不同程度的沉淀、扩散、聚集。尽管小颗粒的沉降速度很小,但是也会因其粒径、密度的不同而有明显差异。对于纳米颗粒而言,只有当纳米颗粒附着于污水中其他胶体颗粒时,其重力作用才得以体现。Limbach 等^[9]研究污水处理厂模型中的二氧化铈纳米颗粒,发现大多数的纳米粒子通过粘附在清洗污泥上而被捕获,而多达 6% (以质量计)的二氧化铈则进入污水厂的出水中。纳米颗粒在很多条件下都可发生团聚,团聚形成的聚集体是流动性的,导致团聚的纳米颗粒在污水中具有较强的稳定性,更易累积在污泥中随之进入下一处理单元。今后在设计基于纳米颗粒的环境修复系统时,应当分析产品中纳米颗粒的生命周期,明确纳米颗粒所

带来的潜在风险。

此外,颗粒的其他性质如 Zeta 电位、平均水力直径、官能团等也会直接或间接地影响颗粒的沉降速度。Jarvie 等^[10]将表面涂层非离子表面活性剂的纳米 SiO_2 颗粒与未经处理的纳米 SiO_2 颗粒进行对比,研究一级处理过程中表面官能团的影响。试验结果表明,表面官能团对纳米 SiO_2 颗粒在污水处理过程中的絮凝和沉淀起着至关重要的作用,可以使其在初级污水处理过程中得到有效去除。可见,纳米颗粒在污水一级处理过程中的迁移在一定程度上与颗粒本身的性质有关。

2.3 污水二级处理过程中纳米颗粒的迁移

2.3.1 物理作用 污水的二级处理工艺包括固定膜系统和悬浮生长系统,两者都是依靠微生物完成污染物生物降解的好氧系统。二级处理设施中充满了微生物(生物膜或活性污泥),纳米颗粒则可能粘附在微生物细胞表面或微生物胞外聚合物,阻碍微生物与周围环境的物质和能量交换,进而导致微生物活性降低。此外,固定膜生物系统的生物膜则有可能由于被纳米颗粒占据活性中心而堵塞。Oh 等^[11]以粘土纳米复合材料为研究对象,发现由于生物膜被堵塞,流体的剪切力增强,团聚的纳米颗粒可能被冲刷破裂,随即再次形成比固体颗粒更大的聚集体。然而,使团聚的纳米颗粒破碎所需的剪切力大小是未知的。

2.3.2 与微生物的直接作用 微生物系统中的颗粒不一定处于平衡的状态,纳米颗粒还会与二级处理中的微生物直接发生相互作用。纳米颗粒粘附在微生物表面或被微生物吸收,在未受搅动的微生物细胞上形成了浓度梯度。浓度梯度的存在促使颗粒的扩散,而扩散的速度与颗粒的粒径以及介质(污水)的粘度有关。扩散运输可根据扩散系数(D , cm^2/s)公式估算:

$$D = \frac{RT}{N6\pi\mu d} \quad (2)$$

式中: R 为气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$); T 为温度, K ; N 为阿伏伽德罗数; μ 为溶液粘度, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$; d 为颗粒直径, m 。

由公式(2)可知,粒径越小,扩散系数越大,因此纳米颗粒比大颗粒扩散速度更快。事实上,大颗粒往往由于重力沉降作用影响在一级处理中去除,小颗粒的扩散则是二级处理过程中颗粒的主要传输现象。Chio 等^[12]考察了不同浓度的纳米 Ag ($14 \pm 6 \text{ nm}$)、 Ag^+ (AgNO_3) 和 AgCl 胶体 ($0.25 \mu\text{m}$) 对硝化

细菌和大肠杆菌生长过程的影响。研究结果表明硝化细菌易受到纳米 Ag 的抑制作用,抑制的原因可能是纳米 Ag 附着在细菌细胞上,导致细胞壁形成孔蚀。因此纳米 Ag 的积累可能会对污水处理中的微生物产生不利影响。文献[13]报道了通过微生物呼吸抑制试验,考察多壁碳纳米管对经过机械剪切(去除胞外聚合物 EPS)和未剪切的活性污泥的毒性作用的研究。研究结果表明多壁碳纳米管对活性污泥中的微生物群落有毒性作用,且毒性强弱与剂量有关。机械剪切后所表现出的抑制作用更强,这可能与 EPS 被去除有关。Kiser 等^[13]将含有 TiO_2 的模拟污水通入 SBR 反应器中($\text{TSS} = 3\ 300\ \text{mg/L}$, $\text{Ti} = 2.9 \pm 0.3\ \text{mg/L}$),在连续运行的状态下考察 TiO_2 对生物处理过程及活性污泥生长的影响。试验结果表明,仅有 12% 的 TiO_2 随出水流出反应器,88% 被吸附到活性污泥上。与实验室结果相比,污水厂对 Ti 的去除率较低(平均去除率为 69%),其原因可能是污水厂进水的成分比较复杂,污水中含有的表面活性剂和天然有机物等物质会影响活性污泥对纳米颗粒的吸附。可见,目前的研究多是以特定的纳米颗粒为研究对象,分析其对一种或几种微生物的作用。而在实际污水厂的运行过程中,往往是多种纳米颗粒并存,活性污泥中也是多种群微生物并存,因此针对实际污水厂二级处理对于纳米颗粒的去除以及纳米颗粒对微生物影响的进行系统性研究是今后的研究方向之一。

2.3.3 微生物降解作用 微生物降解有机污染物的过程中可能同时会降解纳米颗粒进而导致颗粒的破碎,或改变纳米颗粒的表面性质和物理结构。纳米颗粒的可生物降解性以及潜在的降解机制也是近年来的研究热点。与其他物质的生物降解过程类似,颗粒的可生物降解性主要与其物理化学性质相关。纳米颗粒通常有不可生物降解的无机化学物质,如陶瓷、金属和金属氧化物等构成,理论上说,纳米颗粒是难以生物降解的。然而,最近的研究发现^[14],经过 12 周的反应时间,C60 和 C70 富勒烯可被腐朽菌吸收,表明富勒烯碳是可被生物降解的。可见,纳米颗粒的可生物降解性也会受到生物处理过程中环境条件等因素的影响。此外,有些纳米材料在制备时就已将可生物降解性设计在其中,比如一些用于药物转运的高分子聚合物。此类物质的可生物降解性只与其化学结构有关,与颗粒大小无关,因此当此类纳米颗粒出现在生物处理系统中也是可被微生物降解的。

2.3.4 与其他污染物的相互作用 纳米颗粒,如 C60 与大的颗粒相比具有独特的性质,可对其他污染物的毒性和可利用性产生影响。Baun 等^[15]研究了不同情况下四种常见污染物(阿特拉津、甲基对硫磷、五氯苯酚、菲)对绿藻和淡水甲壳动物的作用。实验结果表明,低浓度的 C60 增加了菲对藻类的毒性同时降低了对甲壳动物的毒性,还可使五氯苯酚对藻类和甲壳类动物的毒性减小,对其他两种污染物的生物毒性没有明显影响。C60 本身也被卡在甲壳动物体内,停留在其消化系统中,从而影响了微生物降解污染物的速率和效能。因此在污水处理过程中不仅要考虑纳米颗粒本身的毒性,还要关注纳米颗粒与其他污染物之间的相互作用。纳米颗粒与有机物、金属和其他污染物结合还会引起剩余污泥中纳米颗粒的浓缩。纳米颗粒随后与剩余污泥一同排出污水处理厂进入垃圾填埋厂或作为生物质回用于农业,可浸出的纳米颗粒又会在土壤中继续迁移。不难看出,纳米颗粒在水体、土壤中的迁移与归趋机制,以及与植物的相互作用会成为今后研究的重点。

3 纳米颗粒在剩余污泥处置中的迁移

3.1 纳米颗粒在土壤中的迁移

进入土壤中的纳米颗粒的迁移可能取决于其自身的物理、化学特性。一方面,土壤中的纳米颗粒被强烈的约束从而固定。另一方面,纳米颗粒因其尺寸极小能进入土壤颗粒间的细小缝隙,因而在被土壤基质捕集之前,相比于大颗粒能更深层进入土壤中。土壤对纳米颗粒的吸附强度取决于纳米颗粒的尺寸、化学性质、颗粒表面处理及其使用情况。许多研究发现有机碳含量与吸附潜力是正相关的,故认为土壤中的有机质能显著影响环境中有机物的归宿。有机物的吸附亲和力和解吸潜力,除土壤中有机质的数量外,还取决于土壤中有机质的物化性质和吸附动力学,即取决于纳米颗粒的物化性质和吸附动力学。此外,土壤有机质与污泥中的有机质非常类似。将 C60 富勒烯悬浮液以不同浓度应用于土壤时,微生物和呼吸速率不受纳米颗粒的影响^[16]。土壤原生动物,如变形虫,对纳米颗粒不太敏感;而生长迅速的细菌在数量上却衰减了 4 倍。因此,土壤生态系统中微生物之间的关系非常复杂,富勒烯对快速生长微生物的作用可能影响相互之间关系的平衡,从而反过来影响土壤的整体健康及功能。

一般来说,纳米颗粒与土壤和地下水中微生物之间,通过被动和主动机制相互作用改变其化学形态及其在地下水中迁移或土壤中截留的特性。这将最终影响其对人类的接触途径和毒性。Fitts 等^[17]研究了具有柠檬酸官能团的金纳米颗粒与土壤微生物(荧光假单胞菌和梭状芽孢杆菌)相互作用的机理,并对暴露于活性和休眠细菌细胞后的纳米颗粒表面化学功能及在水中的聚集行为的变化进行了研究。通过研究发现金纳米颗粒表面等离子体共振,表明柠檬酸盐功能和聚集性已发生变化。当环境中存在具有相近结构和尺寸的天然纳米颗粒时,纳米颗粒在一定条件下的转化则更为复杂。

3.2 纳米颗粒在水中的迁移

水环境中纳米颗粒的迁移受以下因素控制:溶解性或分散性、纳米材料和系统中天然或人工化学物质的相互作用、以及生物和非生物过程。相比大尺寸颗粒,水中的纳米颗粒普遍沉降速度较慢。然而,由于比表面积大,纳米颗粒具有吸附到土壤和沉淀颗粒上的潜能,被吸附的纳米颗粒能更容易地从水体中去除。一些纳米颗粒可以在水体中通过生物和非生物降解被去除。与天然有机物络合,如腐殖胶体,能促进厌氧沉淀物中金属离子形态的改变。

莱斯大学的研究者们曾报道,虽然 C60 富勒烯本身不溶于水,但会自发形成含有纳米聚合物的水胶体。目前,正在研究如何控制水和污水中纳米颗粒迁移和去除,以明确纳米颗粒在水中的归趋^[18-19]。此外,当含有纳米颗粒的污水厂污泥被应用于农业土壤,纳米颗粒同样可能从土壤中浸出,从而进入地下水层并影响植物生长。

3.3 与植物的相互影响

关于纳米颗粒对更高植物的影响研究较少,已报道的研究中主要是纳米颗粒对植物生长积极的影响,少数提到负面影响。研究表明^[20-21],TiO₂ 纳米颗粒会促进光合作用和氮代谢,低至 20 mg/L TiO₂ 纳米颗粒即能促进提高菠菜的生长。通过对有菲涂层和没有菲涂层的纳米氧化铝的植物毒性研究^[22],发现没有菲涂层的氧化铝颗粒会抑制玉米、黄瓜、大豆、卷心菜及胡萝卜的根生长。该研究引出了纳米颗粒对植物具有消极影响的断言。但是,作者并没有考虑到纳米氧化铝在水溶液中的不溶性,因此很难断定植物毒性是来源于纳米氧化铝还是溶液中的铝离子。Lin 和 Xing 研究^[23-24]了纳米颗粒(多壁碳纳米管、铝、氧化铝、锌、氧化锌)对 6 种植物(萝卜、油菜、黑麦草、生菜、玉米、黄瓜)种子发芽、根系生

长的植物毒性。纳米锌和纳米氧化锌浓度为 2000mg/L 时分别对玉米和黑麦草的种子发芽存在毒性,其余植物的种子发芽则不受影响。纳米颗粒和植物的类别不同,对根系生长的抑制差别很大。Canas 等^[25]也进行了类似的研究,调查了官能化和未官能化的单壁碳纳米管对卷心菜、胡萝卜、黄瓜、生菜、洋葱、番茄等 6 种庄稼根系生长的影响。未官能化的碳纳米管相比官能化的纳米管对植物根系长度的抑制更明显。显微镜照片显示纳米管包裹在在植物根的表面,但未观察到明显的吸收。

目前,关于纳米颗粒对植物影响的观点分为正面和负面影响两类。关于含有纳米颗粒的剩余污泥对土地应用的可能性尚不能下确切的结论。另外,迄今为止的研究均是针对原始的纳米颗粒,而生物污泥中则是未发生变化和已转变的纳米颗粒的混合物。因而,关于污水厂剩余污泥中纳米颗粒的研究尚存在很大的空白。

4 结 语

随着商用和民用中纳米材料使用的增多,纳米颗粒不可避免地被排放,随污水一同进入污水处理厂。从目前的研究结果看来,纳米颗粒一部分随污水或剩余污泥排出污水处理系统进入水体或污泥处置过程,另一部分则停留污水处理设施中。近来的研究多以特定的纳米颗粒进行实验室研究,然而系统地针对实际污水厂中纳米颗粒归趋的研究较少。因此,如何明确实际污水中纳米颗粒的环境风险及其归趋将是今后研究的重点。

参考文献:

- [1] Brar S K, Verma M, Tyagi R D, et al. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge: evidence and impacts[J]. Waste Management, 2010, 30(3): 504 - 520.
- [2] Velzeboer I, Hendriks J, Ragas M J, et al. Aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1942 - 1947.
- [3] Bregoli L, Chiarini F, Gambarelli A, et al. Toxicity of antimony trioxide nanoparticles on human hematopoietic progenitor cells and comparison to cell lines[J]. Toxicology, 2009, 262(2): 121 - 129.
- [4] Elliott D, Zhang W. Field assessment of nanoparticles for groundwater treatment[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(24): 4922 - 4926.
- [5] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental re-

- mediation: an overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5 (3-4):323-332.
- [6] Chen Y, Crittenden J C, Hackney S, et al. Preparation of a novel TiO_2 based p-n junction nano tube photocatalyst [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (5):1201-1208.
- [7] Tungtittiplakorn W, Cohen C, Lion L W. Engineered polymeric nanoparticles for the bioremediation of hydrophobic contaminants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(5):1354-1358.
- [8] Hu J, Lo I M C, Chen G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007,56 (3):249-256.
- [9] 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 and Technology*, 2008, 42 (15):5828-5833.
- [10] Jarvie H P, Obaidi H A, King S M, et al. Fate of silica nanoparticles in simulated primary wastewater treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009,43 (22):8622-8628.
- [11] Oh J, Feldman M D, Kim J, et al. Detection of magnetic nanoparticles in tissue using magneto-motive ultrasound [J]. *Nanotechnology*, 2006,17(16):4183-4190.
- [12] Choi O, Deng K K, Kim N J, et al. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth[J]. *Water Research*, 2008, 42(12):3066-3074.
- [13] Kiser M A, Westerhoff P, Benn T, et al. Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009,43(17):6757-6763.
- [14] Filley T R, Ahn M, Held B W, et al. Investigations of fungal mediated C60-C70 fullerene decomposition[J]. *Division of Environmental Chemistry*,2005,45(1):446-450.
- [15] Baun A, Sørensen S N, Rasmussen R F, et al. Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C60 [J]. *Aquatic Toxicology*, 2007,86 (3):379-387.
- [16] Johansen A, Pedersen A L, Jensen K A. Effects of C60 fullerene nanoparticles on soil bacteria and protozoans [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008,27 (9):1895-1903.
- [17] Fitts J P, TGillow J BT, Crosson G, et al. Biotransformation of engineered nanoparticles in the environment[C]//. *Philadelphia Annual Meeting*, Philadelphia, 2006.
- [18] Moore M N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment[J]. *Environment International*, 2006,32(8):967-976.
- [19] Wiesner M R, Lowry G V, Alvarez P, et al. Assessing the role of manufactured nanomaterials[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006,40(14):4336-4345.
- [20] Hong F S, Yang F, Liu C, et al. Influences of nano- TiO_2 on the chloroplast aging of spinach under light [J]. *Biological Trace Element Research*, 2005,104(3):249-260.
- [21] Lei Z, Fashui H, Shipeng L, et al. Effect of nano- TiO_2 on strength of naturally aged seeds and growth of spinach [J]. *Biological Trace Element Research*, 2005,104(1):83-92.
- [22] Murashov V, Watts D J, Yang L. Comments on particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles [J]. *Toxicology Letters*, 2006,164(2):185-188.
- [23] Lin D, Xing B. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth[J]. *Environment Pollution*, 2007,150(2):243-250.
- [24] Lin D, Xing B. Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008,42(15):5580-5585.
- [25] Canas J E, Long M, Nations S, et al. Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008,27(9):1922-1931.