

纳米材料对污水/污泥厌氧消化系统影响的研究进展*

王 涛 张 栋 戴翎翎 董 滨 刘志刚 戴晓虎

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室 ,上海 200092)

摘要: 随着纳米技术的广泛应用,越来越多的纳米材料进入污水/污泥中,对污水/污泥的厌氧消化过程产生一定的影响。综述了纳米材料特性利用在厌氧消化过程中产生的影响(吸附还原重金属,作为电子供体提高厌氧消化效能,降解难降解有机物,减少硫化氢等),以及纳米材料可能对厌氧消化系统微生物的影响(释放金属离子毒性,通过吸附作用包被微生物细胞,破坏细胞膜,引起遗传物质损伤等)。提出最大限度降低纳米材料对厌氧消化系统微生物危害以及利用纳米材料特性促进污水/污泥厌氧消化过程的可行性。

关键词: 污泥/污水; 厌氧消化; 纳米材料; 作用机理

DOI: 10.13205/j.hjgc.201506001

RESEARCH PROGRESS ON EFFECTS OF NANO-PARTICLES ON WASTEWATER/SLUDGE ANAEROBIC DIGESTION SYSTEM

Wang Tao Zhang Dong Dai Lingling Dong Bin Liu Zhigang Dai Xiaohu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China)

Abstract: With widely using of the nanotechnology, more and more nano-particles have entered into wastewater and sludge, which affect the anaerobic digestion process. Effects of nano-particles on anaerobic digestion process (adsorption and reduction of harmful heavy metals, enhancing methane production as electron donor, degrading refractory organics and reducing hydrogen sulfide) and the impacts of nano-particles on anaerobic microorganisms (releasing heavy metals toxicity, coating microbial cells by adsorption, damaging the cell membrane and DNA) were reviewed. In this paper, the strategies to reduce the harm of anaerobic microbes by nano-particles were discussed, in order to improve the anaerobic digestion of wastewater/sludge by taking advantage of nano-particles characteristics.

Keywords: wastewater/sludge; anaerobic digestion; nano-particles; mechanisms

0 引 言

由于纳米技术从实验室研究迅速扩展至规模化工业生产,纳米材料难以避免地进入到环境中^[1-2]。环境中的纳米材料主要来自于日化用品(化妆品、牙膏等)、工业新材料(医疗诊断器械、建材、电子产品等) 和水处理过程(催化剂、吸附剂等)。在这些纳米材料中,最主要的金属元素为 Ag、Ti 和 Zn,它们分别占到纳米产品的 50%、10% 和 10%^[3]。自然水体中总的纳米材料颗粒浓度为 1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$,而污水处理厂中纳米颗粒的浓度可能处于 ppm 级水平^[4]。据估

算,在污水处理厂的出水和污泥中纳米 Ag 的含量分别为 21 ng/L 和 1.55 mg/kg ^[5],纳米 TiO_2 在空气、水体和土壤中的含量分别为 $1.5 \times 10^{-3} \mu\text{g/m}^3$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 和 0.4 $\mu\text{g/kg}$ ^[6]。多种纳米材料已经通过各种途径进入到环境中,并停留在环境的气/液/固相中。我国城镇污水处理厂已建成 3 200 多座(截止 2012 年底),污水处理能力达 1.42 亿 m^3 ,以含水率 80% 计,我国城市污泥年产量为 3 000 多万吨,预计到 2020 年,污泥年产量将突破 6 000 万 t ^[7]。随着纳米材料的广泛应用,越来越多的纳米材料随污水进入污水处理厂,且污水中大量的纳米颗粒会被活性污泥吸附,进而凝聚、沉淀,最终截留在污泥中^[8]。厌氧消化技术处理污水/污泥是一种可持续发展的生物处理方

* 国家水专项课题(2013ZX07315-003); 国家高科技研究发展计划(863 计划)(2012AA063503); 国际合作项目(2012DFG91380); 国家自然科学基金(51408417)。

收稿日期: 2014-09-12

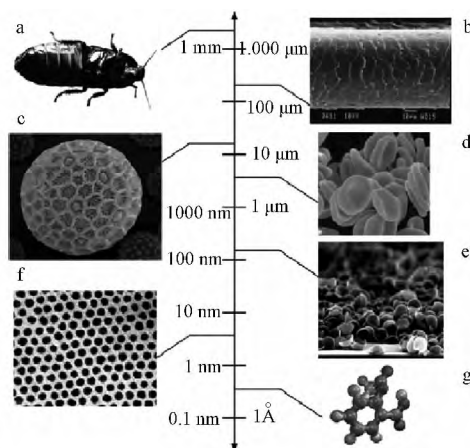
式^[9],能够同步实现污染控制和能量回收,而纳米材料随污水/污泥进入厌氧消化系统,会对厌氧消化过程产生一定影响。

1 纳米材料特性研究

纳米材料是指物质结构在三维空间中至少有一维的尺度处于纳米量级(1~100 nm)或由纳米结构单元构成的材料。纳米材料的纳米级晶粒、高浓度晶界及晶界原子邻近状况决定了它不同于一般材料(单晶、多晶、非晶)的优良性能^[10-11]。

1.1 小尺寸效应

纳米粒子的粒径极小,如图1^[12]所示,当其与许多物质特性长度(如光波波长、传导电子的德布罗意波长)相当,甚至更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,导致其磁性、热吸收、化学活性、催化性和熔点等性质发生变化,表现出奇异的小尺寸效应。此外,纳米尺寸材料的粒径远小于一般细胞或者红细胞的直径,这使得它们有机会进入细胞内,通过人体的血液循环,对人体的各个部位造成损伤^[13]。



a—蟑螂; b—人类头发; c—蓼属植物花粉粒; d—血细胞
e—钴纳米晶体超晶格; f—富钡半壳体; g—阿司匹林分子。

图1 小物体的尺寸比较

Fig. 1 Sizes comparisons of smaller objects

1.2 表面效应

纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大,粒子的表面能及表面张力也随之增加。即纳米粒子的粒径越小,其表面积越大,表面原子的比例就越高,表面能就越高。由于纳米粒子表面原子数增多,表面原子配位数不足,引起表面缺陷和悬挂键的出现,加之具有较高的表面能,使这些原子易与其他原子相结合并具有稳定性,因而具有很高的化学活性,有利于吸收、催

化、烧结等^[14]。

2 纳米材料对厌氧消化系统影响的研究

2.1 纳米材料吸附还原重金属

污泥/污水中含有较高浓度的重金属,且形态众多,这些重金属不易被生物降解,具有潜在毒性。重金属毒性是引起厌氧消化系统出现故障甚至崩溃的重要原因之一。在厌氧消化系统中,重金属可以抑制甲烷菌的生长,使中间产物挥发性有机酸积累,导致厌氧消化系统pH值下降,从而引起沼气产量和甲烷含量的降低。纳米材料比表面积大,比表面能较高,且具有良好的吸附性能。一些纳米材料进入厌氧系统后可能会产生一些氧化物或氢氧化物,例如纳米零价铁($nZVI$)进入厌氧消化系统后, Fe^{2+} 与水快速反应,并在纳米颗粒表面形成氢氧化物层,这种氢氧化物兼具类金属和类配合物性质,具有较好的吸附性能^[15]。在经典化学腐蚀理论中,铁之类的活性金属可以为重金属离子的还原和固定提供电子受体。由表1可以看出:Fe相对活性更高,可以还原Ni、Pb、Cu、Ag、Cd和Hg等重金属离子。由于纳米材料粒径极小,溶解速度会加快,有利于缩短平衡时间,加快还原进度,而被还原的重金属由于水溶性较低,可从溶液中沉淀出来。纳米零价铁颗粒能以独特的结构特征通过表面络合、晶格固定等反应吸附或固定重金属,所以在钝化重金属污染物方面具有较大的潜力和良好的应用前景。随着重金属在污泥/污水中的迁移能力降低,其生物可利用性和生物毒性也会降低,这不仅能够缓解重金属对厌氧消化系统的抑制或毒害作用,而且可以为厌氧消化后污泥的土地利用提供可能。

表1 25℃时的标准电极电位^[16]

Table 1 Standard electrode potentials at 25℃		
金属元素	电极反应	标准电极电位 E^0/V
锌(Zn)	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
铁(Fe)	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.41
镉(Cd)	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.40
钴(Co)	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0.28
镍(Ni)	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.24
锡(Sn)	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.13
铅(Pb)	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
铜(Cu)	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34
银(Ag)	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.80
汞(Hg)	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0.86
铬(Cr)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36

2.2 纳米材料作电子供体

在厌氧条件下,纳米金属单质可以作为理想的电子供体为产甲烷过程提供电子。在氢气利用型产甲

烷菌的作用下,纳米零价铁可作为电子供体将 CO_2 还原产生甲烷 ($8\text{H}^+ + 4\text{Fe}^0 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^\circ = -150.5 \text{ kJ/mol}$)。Su 等认为,纳米零价铁也可作为产甲烷过程中有效的电子供体促进产甲烷菌生长,这是厌氧消化系统中甲烷产量升高的重要原因^[17]。

2.3 纳米材料降解难降解有机物

污泥/污水中含有大量难降解有机物,一部分来自于微生物细胞;另一部分来自于随污水进入处理设施后厌氧消化系统的难降解物质,如持久性有机物(POPs)。纳米金属单质由于具有较高的化学活性,与其他物质接触时极易释放出电子,而难降解有机物接受这些释放出的电子后分解产生小分子的烃类物质而最终被降解。Li 等认为卤代烃类化合物能够接受纳米零价铁氧化时产生的电子,被还原为烃类化合物($\text{R-Cl} + \text{Fe}^0 + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^-$)^[15]。研究者们广泛利用纳米零价铁降解有机卤化物(氯烷烃、氯烯烃、氯化芳香烃和多氯化物等),降解产物一般为碳氢化合物,且纳米零价铁处理有机卤化物的效能显著优于其他技术^[18]。

2.4 纳米材料降低硫化氢含量

污水/污泥中含有较多的硫酸盐,在厌氧条件下硫酸盐可被硫酸盐还原菌(SRB)用作电子供体而被还原成硫化氢,且在厌氧消化系统中硫酸盐还原菌较产甲烷菌更具竞争优势。纳米材料加入厌氧消化系统可降低沼气中硫化氢的含量,缓解甚至去除硫化氢对厌氧消化系统的抑制。Impellitteri 等通过 X 射线吸收光谱和扫描电子显微镜/能量色散 X 射线能谱测定纳米 Ag 在污泥中的化学形态和元素分布,结果显示,纳米 Ag 单质能够与污泥中的硫化物、巯基配合物结合^[19]。污泥厌氧消化过程中,纳米材料释放出的金属离子和 S^{2-} 结合可以形成稳定的沉淀,这种金属硫化物具有相对较低的水溶性。Li 等报道了纳米零价铁在污泥中与硫的各种结合形态,发现硫化氢不但和铁直接形成 FeS ,而且还容易吸附到铁颗粒表面与 Fe 和 FeOOH 反应形成表面配合物,这些配合物可进一步与硫化氢反应生成二硫化物和聚硫化物,且 FeS 、 FeS_2 、 FeS_n 在水溶液中十分稳定。另外,纳米零价铁还能够与含硫有机物(如二甲基硫醚、二甲基二硫化物)反应,从而使硫化物可以被固定下来^[15]。有文献报道纳米零价铁的氧化产物 FeOOH 等会抑制 SRB 生长代谢,甚至使其失活^[20]。此外,纳米金属单

质的加入能够引起厌氧消化系统氧化还原电位(ORP)的降低,而较低的 ORP 有利于产甲烷菌(ORP $< -200 \text{ mV}$)的生长。通过纳米材料的化学去除与抑制硫酸盐还原菌等途径,可改变产甲烷菌和硫酸盐还原菌的竞争关系,使得厌氧系统向有利于产甲烷过程的方向发展,有效地抑制厌氧消化过程中硫化氢的产生,促进沼气产量及沼气中甲烷成分。

3 纳米材料对微生物影响的研究

研究人员对污水处理过程中纳米材料的影响做了大量试验,Zheng 等通过短期暴露(270 min)实验表明,高浓度纳米 ZnO 破坏了脱氮除磷作用^[21]。长期暴露(70 d)实验结果显示,50 mg/L 纳米 TiO_2 使脱氮效率显著降低,活性污泥中硝化细菌(尤其是氨氧化细菌)的丰度降低,氨单加氧酶和亚硝酸氧化还原酶的活性被抑制^[22]。研究人员还研究了纳米材料对厌氧消化系统微生物的作用,在 18 d 的厌氧消化实验中,低浓度纳米 ZnO 对产甲烷过程没有影响,而在高浓度时则产生了抑制作用,抑制程度随浓度增加而升高^[23]。好氧/厌氧消化系统中的微生物均会受到纳米材料的影响。不同种类及浓度的纳米材料对微生物的影响不同。纳米材料对厌氧系统中微生物的作用机理较为复杂^[24],主要包括以下方面:

3.1 纳米金属离子抑制微生物

近年,离子-纳米这一问题成为环境研究的焦点,研究者对此展开大量的研究工作,纳米金属氧化物的毒性被认为与它所释放的金属离子有关,Gonzalez-Estrella 等的研究结果表明,纳米 Cu^0 、 CuO 和 ZnO 对厌氧颗粒污泥中产甲烷菌产生严重的抑制作用,其抑制主要是来自于纳米材料的腐蚀和解离所产生的有毒 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ^[25]。Klaine 等研究表明纳米 Ag 释放出的 Ag^+ 与细胞物质的硫醇基作用,从而使一些关键酶失活,且同时限制 DNA 的复制^[26]。Mu 等发现,纳米 ZnO 对污泥厌氧消化产甲烷的抑制效应主要来自 Zn^{2+} 的释放。高浓度纳米 ZnO 可降低产甲烷古菌的丰度,抑制蛋白酶和辅酶 F_{420} 活性^[27]。Mu 等通过纳米 ZnO 对高浓度废水处理系统中厌氧颗粒污泥影响的研究发现,低浓度纳米 ZnO 对厌氧消化过程抑制不明显,主要原因是 EPS(胞外聚合物)中带负电的残基有结合 Zn^{2+} 的能力,且 EPS 具有螯合特性可使 Zn^{2+} 对颗粒污泥表面微生物的毒性降低;而高浓度的纳米 ZnO 会释放出较多 Zn^{2+} ,超出 EPS 结合能力,而对颗粒污泥微生物造成伤害、抑制

EPS 产生^[28]。Xia 等认为,ZnO 解离破坏胞内 Zn 的稳态平衡,引起溶酶体和线粒体损伤,最终导致细胞死亡^[29]。纳米材料溶解释放的金属离子可能改变与产甲烷过程相关的物质含量,对厌氧消化产甲烷过程产生抑制作用。纳米材料对微生物的毒性不单是由释放的离子引起,还可能与纳米材料本身的作用有关。Jiang 等研究表明等量的纳米 ZnO 和大尺寸 ZnO 可释放出等量的 Zn^{2+} ,但纳米 ZnO 对微生物表现出较高的抑制^[30]。Yang 等通过污泥厌氧消化实验研究表明,40 mg/L 纳米 Ag 对甲烷产量无明显影响,溶解氧是纳米 Ag 氧化溶解的必要条件,厌氧条件下纳米 Ag 不会释放 Ag^+ ,因此不会抑制厌氧消化过程产甲烷菌活性^[31]。适量金属离子的存在对微生物的生长代谢是有利的(可作为酶活性中心的重要组成部分),但当其含量超过阈值时,就可能会对微生物产生不利影响。纳米材料释放的金属离子通过直接侵入微生物细胞,损坏细胞结构功能、破坏胞内平衡,或改变微生物生长代谢环境、打破微生物之间的竞争关系等多种途径对微生物生长代谢产生影响。

3.2 纳米材料吸附破坏微生物细胞膜

由于纳米材料的粒径非常小,因此与大粒径的普通材料相比更容易扩散到细胞表面^[32]。Rottman 等结合弗里德里希和朗格缪尔等温吸附模型研究了纳米材料 Al_2O_3 、 CeO_2 和 SiO_2 与污泥之间的结合情况,结果显示污水中的纳米材料通过吸附作用结合在微生物体细胞表面从而被截留在污泥中。纳米材料与污泥的结合主要是由于它们之间的静电力^[33],一旦电荷屏障被打破,纳米 Ag 就会和细胞膜发生反应,或者吸附在细胞表面引起物理伤害(如阻塞细胞孔道),最终导致细胞死亡,或者穿过细胞膜引起一系列的化学反应(如破坏 Na^+ 、 K^+ 、ATPase 通道)^[34]。纳米材料吸附于细胞膜之后引起细胞膜损伤,从而在细胞质中积累,对细胞生命活动产生影响。Zhang 等通过扫描电镜观察到 ZnO 颗粒能够破坏细菌的细胞膜,电化学分析显示细胞膜的损伤是由纳米 ZnO 和细胞膜之间的直接相互作用引起的^[35]。Ma 等研究认为纳米 CeO_2 在厌氧条件下可以吸附在污泥表面,随后通过对微生物外膜的物理穿透作用和 Ce^{4+} 的氧化作用,最终导致细胞损伤甚至死亡^[36]。Yang 等研究发现加入 30 mmol/L nZVI 会导致污泥厌氧消化系统混合悬浮液中的溶解性化学需氧量显著增加,这说明细胞的破碎程度较高^[34]。另外一些研究却发现纳

米材料虽然吸附在微生物的表面,但是乳酸脱氢酶释放试验显示细胞膜并没有受到明显破坏。因此,今后的研究需要对纳米材料影响微生物细胞膜损伤的机理进行深入研究。

3.3 纳米材料对微生物 DNA 损伤

研究者认为氧的存在是活性氧簇(ROS)产生的先决条件,纳米金属氧化物引起 ROS 自发产生的过程为:受激电子扩散到纳米材料的表面,与 O_2 反应形成超氧自由基($O_2^- \cdot$)或者电子空穴扩散到纳米材料表面和水反应产生羟基自由基($OH \cdot$)。理论上,在没有氧气存在的情况下,经紫外照射的 TiO_2 仍然可以通过电子空穴和水的反应激发 $OH \cdot$ 的产生。在厌氧条件下 ROS 的产生是有限的,由于没有氧气和光照的存在时 ROS 在黑暗厌氧条件下较难产生^[37]。然而,Mu 等的研究中发现污泥厌氧消化过程中纳米 ZnO 诱导产生的 ROS 也会对厌氧微生物产生毒性作用,随着纳米 ZnO 浓度增加污泥微生物细胞内产生的 ROS 也会增多,且加深了对污泥厌氧消化系统产生的不利影响^[28]。也有研究者认为,虽然 ROS(包括 $O_2^- \cdot$ 、 H_2O_2 和 $OH \cdot$)是在有氧的条件下产生的,然而在厌氧条件下纳米材料仍能诱导产生 H_2O_2 ^[27]。纳米材料在厌氧消化系统中产生 DNA 损伤的可能性较小,但尚并不能排除厌氧消化系统诱导产生 ROS 的影响,且纳米材料粒径小,活性表面区域大,同时还具有电子特性以及干扰细胞(如线粒体内膜)电子传递过程的能力,这些因素共同作用会诱导产生氧化胁迫而引起微生物毒性损伤^[29]。

4 展 望

研究表明污水/污泥中存在的纳米材料可能会对厌氧消化系统及微生物产生影响,但是纳米材料对厌氧消化系统及微生物影响的研究还不够系统、全面。已有的研究多集中于污水/污泥中纳米材料对厌氧消化系统及微生物的毒理作用,而较少研究如何将存在于环境气/液/固相的纳米材料应用于污水/污泥厌氧消化系统及微生物并促进其厌氧消化过程。今后,研究者们可以借鉴纳米材料成功应用于水体修复和污水处理的经验,深入研究纳米材料与厌氧消化系统微生物的相互作用关系,避免纳米材料应用过程可能产生的危害,将环境纳米材料应用于污水/污泥厌氧消化系统改善厌氧消化系统微生物生长,并促进污水/污泥的厌氧消化过程。

参考文献

- [1] Colvin V L. The potential environmental impact of engineered nanomaterials [J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(10): 1166-1170.
- [2] Maynard A, Aitken R J, Butz T, et al. Safe handling of nanotechnology [J]. *Nature*, 2006, 444: 267.
- [3] Meyer D E, Curran M A, Gonzalez M A. An examination of existing data for the industrial manufacture and use of nanocomponents and their role in the life cycle impact of nanoproductions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1256-1263.
- [4] 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.
- [5] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145(1): 83-96.
- [6] Mueller N C, Nowack B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4447-4453.
- [7] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考 [J]. *给水排水*, 2012, 38(2): 1-5.
- [8] Ganesh R, Smeraldi J, Hosseini T, et al. Evaluation of nanocopper removal and toxicity in municipal wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7808-7813.
- [9] 周玲玲, 戴晓虎, 陈功, 等. 城市有机质废弃物的生物质能源回收技术与工程案例 [J]. *中国给水排水*, 2012, 28(2): 21-24.
- [10] Foss Hansen S, Larsen B H, Olsen S I, et al. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials [J]. *Nanotoxicology*, 2007, 1(3): 243-250.
- [11] Brumfiel G. Nanotechnology: A little knowledge [J]. *Nature*, 2003, 424: 246-248.
- [12] Amin R, Hwang S, Park S H. Nanobiotechnology: An interface between nanotechnology and biotechnology [J]. *Nano*, 2011, 6(2): 101-111.
- [13] 张艳芳, 金婵, 马春旺, 等. 几种纳米材料细胞毒性效应的研究现状 [J]. *第二军医大学学报*, 2010, 31(11): 1234-1238.
- [14] Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005: 823-839.
- [15] Li X, Brown D G, Zhang W. Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI) [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, 9(2): 233-243.
- [16] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* [M]. 2nd. Hoboken: John Wiley and Sons, 2001.
- [17] Su L, Shi X, Guo G, et al. Stabilization of sewage sludge in the presence of nanoscale zero-valent iron (nZVI): Abatement of odor and improvement of biogas production [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2013, 15(4): 461-468.
- [18] Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5(3/4): 323-332.
- [19] Impellitteri C A, Harmon S, Silva R G, et al. Transformation of silver nanoparticles in fresh, aged, and incinerated biosolids [J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3878-3886.
- [20] 郭广寨, 苏良湖, 孙旭, 等. 不同粒径零价铁 (nZVI) 对污水污泥 H_2S 和 CH_4 释放速率的影响 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1693-1698.
- [21] Zheng X, Wu R, Chen Y. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2826-2832.
- [22] Zheng X, Chen Y, Wu R. Long-term effects of titanium dioxide nanoparticles on nitrogen and phosphorus removal from wastewater and bacterial community shift in activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7284-7290.
- [23] Mu H, Chen Y, Xiao N. Effects of metal oxide nanoparticles (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10305-10311.
- [24] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2 , SiO_2 , and ZnO water suspensions [J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3527-3532.
- [25] Gonzalez-Estrella J, Sierra-Alvarez R, Field J A. Toxicity assessment of inorganic nanoparticles to acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity in anaerobic granular sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 278-285.
- [26] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1825-1851.
- [27] Mu H, Chen Y. Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2011, 45(17): 5612-5620.
- [28] Mu H, Zheng X, Chen Y, et al. Response of anaerobic granular sludge to a shock load of zinc oxide nanoparticles during biological wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 5997-6003.
- [29] Xia T, Kovochich M, Liong M, et al. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties [J]. *Nano*, 2008, 2(10): 2121-2134.
- [30] Jiang W, Mashayekhi H, Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(5): 1619-1625.

(下转第 23 页)

- 38(17): 9158-9160.
- [15] 康玲玲, 朱小勇, 王云璋, 等. 不同雨强条件下黄土性土壤养分流失规律研究[J]. 土壤学报, 1999, 36(4): 536-543.
- [16] 陈玲, 刘德富, 宋林旭, 等. 不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2151-2158.
- [17] Claudia H, Volker P, Christian S, et al. Phosphorus losses in runoff from manured grassland of different soil P status at two rainfall intensities[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2012, 153(15): 65-74.
- [18] Aschmann S G, Anderson D P, Croft R J, et al. Using a watershed nutrient dynamics model, WEND, to address watershed-scale nutrient management challenges[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 1999, 54(4): 630-635.
- [19] 林超文, 庞良玉, 罗春燕, 等. 平衡施肥及雨强对紫色土养分流失的影响[J]. 生态学报, 2009, 29(1): 5553-5560.
- [20] 王吉苹, 朱木兰. 厦门城市降雨径流氮磷非点源污染负荷分布探讨[J]. 厦门理工学院学报, 2009, 17(2): 57-61.
- [21] Franciross S, Andrew S, Luis I P. Rainfall intensity and phosphorus source effects on phosphorus transport in surface runoff from soil trays[J]. Science of the Total Environment, 2007, 373(1): 334-343.
- [22] Chen Y H, Wang M, Wang G, et al. Nitrogen runoff under simulated rainfall from a sewage-amended lateritic red soil in Fujian, China[J]. Soil & Tillage Research, 2012, 123: 35-42.
- [23] 吴希媛, 张丽萍, 张妙仙, 等. 不同雨强下坡地氮流失特征[J]. 生态学报, 2007, 11(27): 4577-4582.
- [24] 黄绍霖, 曾悦, 洪武杨, 等. 福州市中心城区降雨径流污染特征研究[J]. 亚热带资源与环境学报, 2012, 3(7): 26-31.
- [25] 杨占彪, 朱波, 林立金, 等. 川中丘陵区紫色土坡耕地土壤侵蚀特征[J]. 四川农业大学学报, 2010, 28(4): 480-485.
- [26] Liu Q Q, Singh V P. Effect of microtopography, slope length and gradient and vegetative cover on overland flow through simulation[J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2004, 9(5): 375-382.
- [27] Zhang T. Distance-decay patterns of nutrient loading at watershed scale: Regression modeling with a special spatial aggregation strategy[J]. Journal of Hydrology, 2011, 402(3/4): 239-249.
- [28] 蒋荣. 地形因子对贵州喀斯特地区坡面土壤侵蚀的影响[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [29] 代数, 蒋光毅, 夏清, 等. 坡度和雨强对重庆市黄壤旱坡地产流产沙特征的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(4): 1-5.
- [30] Laws J O, Parsons D A. The relation of raindrop size to intensity[J]. Transactions, American Geophysical Union, 1943, 24(2): 452-460.
- [31] 王瑄, 郭月峰, 高云彪, 等. 坡度、坡长变化与水土流失量之相关性分析[J]. 中国农学通报, 2007, 23(9): 611-614.
- [32] Zingg A W. Degree and length of land slope as it affects soil loss in runoff[J]. Agricultural Engineering, 1940, 21(2): 59-64.
- [33] 付兴涛, 张丽萍, 王文燕. 不同土地利用方式坡面径流侵蚀强度模拟试验[J]. 水土保持学报, 2013, 27(2): 42-46.
- [34] Langbein W B, Suchum S A. Yield of sediment in relation to mean annual precipitation[J]. Transactions, American Geophysical Union, 1958, 39: 230-236.
- [35] Liu J Q, Shi Z H, Yu X X. Influence of microtopography, ridge geometry and rainfall intensity on soil erosion induced by contouring failure[J]. Soil and Tillage Research, 2014, 136: 1-8.
- [36] 陈法扬. 不同坡度对土壤冲刷量影响试验[J]. 中国水土保持, 1985(2): 24-30.
- [37] Renner F G. Conditions influencing erosion of the boise river watershed[J]. US Dept of Agric Tech Bull, 1936(5): 528.
- [38] 刘青泉, 陈力, 李家春. 坡度对坡面土壤侵蚀的影响分析[J]. 应用数学和力学, 2001, 22(5): 449-457.
- [39] Horton R E. Erosional development of streams and their drainage basins, hydrophysical approach to quantitative morphology[J]. Geol Soc Amer Bull, 1945, 56(3): 275-370.
- 第一作者: 林明(1990-), 男, 硕士, 主要研究方向为非点源污染模拟与控制. linming000000@163.com
- 通信作者: 丁晓雯(1981-), 女, 副教授. binger2000dxw@163.com

(上接第5页)

- [31] Yang Y, Chen Q, Wall J D, et al. Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations[J]. Water Research, 2012, 46(4): 1176-1184.
- [32] 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.
- [33] Rottman J, Shadman F, Sierra-Alvarez R. Interactions of inorganic oxide nanoparticles with sewage biosolids[J]. Water Science & Technology, 2012, 66(9): 1821-1827.
- [34] Yang Y, Guo J, Hu Z. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion[J]. Water Research, 2013, 47(17): 6790-6800.
- [35] Zhang L, Jiang Y, Ding Y, et al. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9(3): 479-489.
- [36] Ma J, Quan X, Si X, et al. Responses of anaerobic granule and flocculent sludge to ceria nanoparticles and toxic mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 346-352.
- [37] Yang Y, Zhang C, Hu Z. Impact of metallic and metal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2013, 15(1): 39-48.
- 第一作者: 王涛, 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染控制污泥处理资源化技术及环境纳米新材料应用. wangtao_tju@163.com
- 通信作者: 戴晓虎, 男, 教授, 主要研究方向为固体废弃物处理处置与城镇污水厂污泥资源化. daixiaohu@tongji.edu.cn