

Обзорная статья  
УДК 628.355+628.3+620.3  
EDN: UTLVZQ  
DOI: 10.21285/achb.936



## Наноструктурные материалы как опасные микрореполлютанты сточных вод: источники поступления, судьба и воздействие на функциональное бактериальное сообщество активного ила

Е.И. Стрекаловская<sup>\*,\*\*✉</sup>, Е.И. Сипкина<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

<sup>\*\*</sup>Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация

<sup>\*\*\*</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
Иркутск, Российская Федерация

**Аннотация.** Благодаря особенностям наносоостояния наноматериалы представляют интерес для промышленного, медицинского, сельскохозяйственного и экологического применения. Тем не менее выброс наночастиц в окружающую среду вызывает серьезную обеспокоенность из-за недостаточности знаний об их поведении в окружающей среде и потенциальных широкомасштабных экологических воздействиях. С одной стороны, наноматериалы воспринимаются как загрязнители, которые могут оказывать влияние на микроорганизмы активного ила и, как следствие, на эффективность процессов очистки сточных вод. С другой – некоторые из них намеренно добавляются в системы активного ила, чтобы улучшить работу системы, например осаждаемость ила, удаление тяжелых металлов или органических загрязнителей. Следовательно, наночастицы часто обнаруживаются и накапливаются в сточных водах, которые считаются основным источником выброса наночастиц в окружающую среду. Процессы с участием активного ила являются наиболее широко используемыми биологическими процессами на очистных сооружениях во всем мире благодаря высокой способности удалять питательные вещества, разлагать токсины и удерживать биомассу. Высокая концентрация наночастиц, попадающих в системы активного ила, может влиять на их рост и метаболизм. Представленные в обзоре работы показывают, что наночастицы значительно снижают относительную численность микробного сообщества активного ила, связанного с нитрификацией, денитрификацией и удалением фосфора. Таким образом, знание структуры микробного сообщества активного ила с оценкой токсичности наноматериалов будет способствовать оптимизации популяции ила и улучшению работы очистных сооружений.

**Ключевые слова:** наноматериалы, микроорганизмы, активный ил, токсичность, очистные сооружения

**Для цитирования:** Стрекаловская Е.И., Сипкина Е.И. Наноструктурные материалы как опасные микрореполлютанты сточных вод: источники поступления, судьба и воздействие на функциональное бактериальное сообщество активного ила // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 3. С. 339–351. DOI: 10.21285/achb.936. EDN: UTLVZQ.

## Nanostructured materials as hazardous wastewater micropollutants: Sources, behavior, and impact on functional bacterial community of activated sludge

Elena I. Strekalovskaya<sup>\*,\*\*✉</sup>, Evgeniya I. Sipkina<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

<sup>\*\*</sup>Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

<sup>\*\*\*</sup>Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

**Abstract.** Unique properties of nanoscale materials make them attractive for industrial, medical, agricultural, and environmental applications. Nevertheless, the release of nanoparticles into the environment is a major concern due to the lack of knowledge about their behavior in the environment and potential widespread environmental impacts. On the one hand, nanomaterials are perceived as pollutants that may affect activated sludge microorganisms and, consequently, the efficiency of wastewater treatment processes. On the other hand, some nanomaterials can be intentionally added to activated sludge systems to improve their performance in terms of, e.g., sludge settling and removing heavy metals or organic pollutants. As a result, nanoparticles are frequently accumulated in wastewater, which is considered to be a major source of nanoparticle release to the surrounding environment. Processes that involve the action of activated sludge are used worldwide in wastewater treatment plants due to their excellent capacity of removing nutrients, degrading toxins, and retaining biomass. High concentrations of nanoparticles entering activated sludge systems can affect their growth and metabolism. The research studies, which are reviewed in the present article, show that nanoparticles significantly reduce the relative abundance of the activated sludge microbial community associated with nitrification, denitrification, and phosphorus removal. The knowledge about the structure of the activated sludge microbial community with an assessment of nanomaterial toxicity can contribute to optimizing the sludge population and improving the performance of wastewater treatment plants.

**Keywords:** nanomaterials, microorganisms, activated sludge, toxicity, wastewater treatment plants

**For citation:** Strekalovskaya E.I., Sipkina E.I. Nanostructured materials as hazardous wastewater micropollutants: Sources, behavior, and impact on functional bacterial community of activated sludge. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(3):339-351. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.936. EDN: UTLVZQ.

### ВВЕДЕНИЕ

Чистая вода является одним из важнейших элементов для поддержания жизни всех живых организмов. В то же время из-за быстрых темпов индустриализации и стремительного роста населения произошло загрязнение водных ресурсов во всем мире [1, 2]. Наноматериалы становятся новой группой загрязняющих веществ в окружающей среде. В мире активно увеличивается разнообразие искусственных наночастиц, а роль их использования в промышленных процессах и производстве потребительских товаров быстро растет. Между тем постепенно возникают опасения по поводу их потенциального неблагоприятного воздействия на микроорганизмы и окружающую среду, которое пока недостаточно изучено [3]. Перед учеными стоит задача более подробно рассмотреть воздействие наночастиц на различные живые организмы, первоочередными из которых являются микроорганизмы, являющиеся отличными индикаторами: благодаря своим малым размерам они имеют большую относительную поверхность контакта с водной средой и способны быстрее реагировать на ее загрязнение, чем более высокоорганизованные организмы.

Использование наноматериалов и наночастиц в товарах повседневного спроса становится все более распространенным, за счет чего их количество в потоках сточных вод увеличивается [4]. В то же время они все чаще используются для очистки сточных вод, что в конечном итоге приведет к их поступлению в окружающую среду [5, 6]. Очистные сооружения являются одним из важных путей миграции наночастиц в окружающую среду и их трансформации [7, 8]. Активный ил очистных сооружений – взвешенный микробный агрегат, играющий основную роль в удалении загрязняющих веществ, содержит множество микроорганизмов и их внеклеточные продукты. Микроорганизмы являются наиболее важными участниками систем очистки сточных вод, так как они способны разлагать различные органические вещества и обеспечивать круговорот таких элементов, как азот, фосфор и углерод [9, 10]. Поскольку доказано, что наночастицы могут проявлять токсичность, их влияние на функциональные микроорганизмы активного ила заслуживает изучения.

Сточные воды после очистки попадают в реки и озера, и наночастицы в составе очищенных сточных вод могут представлять экологическую опасность для

водных объектов. Наночастицы могут оставаться в окружающей среде в течение длительного времени, являясь потенциально или фактически токсичными для водной флоры и фауны [11]. Отработанный ил очистных сооружений попадает на иловые полигоны, накапливается на иловых картах, а также вносится в почвы в качестве удобрения. Площадь таких полигонов непрерывно растет, что ведет к отчуждению большого количества ценных земель, также наличие иловых площадок негативно сказывается на состоянии окружающей среды. Использованию ила в сельском хозяйстве препятствует большое содержание в них вредных веществ, постепенное накопление которых при постоянном внесении приводит к загрязнению почвы [12].

Наночастицы относятся к опасным микрополлютантам, которые даже в низких концентрациях обладают высокой токсичностью. В связи с этим изучение наночастиц в потоках сточных вод имеет решающее значение для оценки рисков и контроля загрязнения окружающей природной среды. Целью данного обзора явилось выявление источников наночастиц, попадающих в сточные воды, определение их судьбы в сточных водах очистных сооружений, а также обсуждение их влияния на микроорганизмы активного ила – главного компонента биологической очистки сточных вод.

### **НАНОЧАСТИЦЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Нанотехнологии являются динамично развивающейся областью научного интереса во всем мире, который связан с их уникальными физико-химическими свойствами (магнитными, оптическими и электрохимическими) [13]. Продукты, полученные в результате применения нанотехнологий, можно отнести к категории наноматериалов (таких как наночастицы, нанокомпозиты, нанотрубки и т.д.), наноинструменты и наноустройства [14].

В последние годы использование сконструированных наночастиц увеличилось экспоненциально [15]. Наноматериалы – как органические, так и неорганические – могут быть потенциальными загрязнителями и остаются по большей части неидентифицированными из-за ограничений аналитических методов их определения. Наночастицы относятся к опасным микрополлютантам – загрязнителям, проявляющим токсичность в низких концентрациях (порядка нг/л). Они могут не только напрямую влиять на живые организмы, но и служить переносчиками органических и неорганических загрязнителей, а также усиливать токсическое действие других микрополлютантов [16].

Наночастицы все шире применяются в промышленных и бытовых целях, что влечет за собой рост объемов их производства, выбросов наночастиц в окружающую среду и связанные с этим риски для экосистем. На рисунке представлены основные источники, транспорт, судьба и экологические эффекты наноматериалов в потоках сточных вод. Нанотехнологии имеют потенциальное применение в сельском хозяйстве, машиностроении, производстве и медицине. Использование наноматериалов широко распространено и охватывает энергетический сектор, сектор телекоммуникаций, компьютерную технику, агрохимию и продукцию личной гигиены. Масштаб использования наноматериалов постоянно

растет, и все большее их количество попадает в различные водоисточники [17]. Использование наноматериалов в медицинских целях имеет весомое преимущество благодаря их уникальным свойствам, таким как сверхмалый размер, большое соотношение площади поверхности к массе и высокая реакционная способность [18]. Они успешно используются в доставке лекарств, терапии онкологии, нейропротекции, тканевой инженерии и визуализации тканей. Данный факт указывает на то, что использование наноматериалов в медицине обязательно приведет к их попаданию в сточные воды на различных этапах производства и применения, особенно при производстве, применении и утилизации фармсредств, а также в быту [4, 19]. Кроме того, наноматериалы становятся все более распространенными в наших повседневных продуктах [4]. Среди продуктов, получаемых на основе наночастиц, около 80% состоит из оксидов металлов, в которых 95% составляют ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> [20].

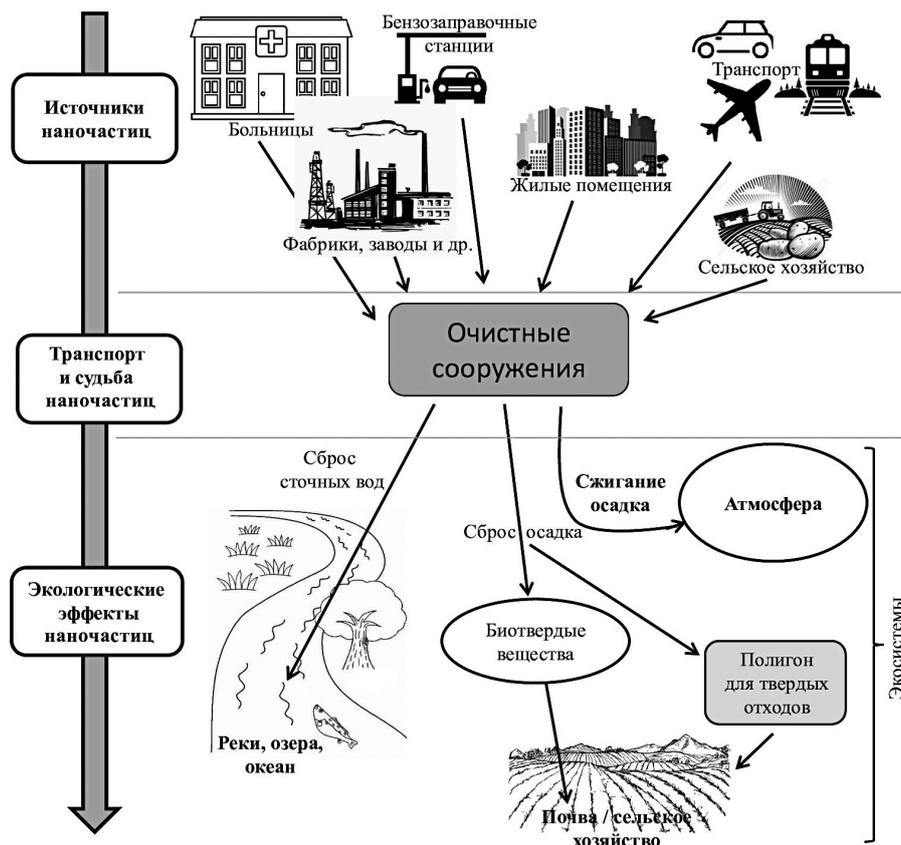
Данные исследований разнятся, но часть ученых указывает на то, что очистные сооружения сточных вод потенциально могут удалять более 90% поступающих наночастиц, таких как Ag, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> или CeO<sub>2</sub> [21]. При этом не исключено, что остаточные концентрации некоторых наночастиц и продукты их трансформации в сточных водах могут влиять на некоторые организмы водных экосистем на стадиях их размножения и роста [22]. Напротив, В.С. Соуза с соавторами утверждают, что наночастицы TiO<sub>2</sub>, Ag и ZnO были обнаружены в опасных количествах после финишного процесса очистки сточных вод мембранной фильтрацией [23].

Около 90% стоков очистных сооружений составляют бытовые сточные воды [24]. Сточные воды считаются одним из основных источников распространения наночастиц в природной среде [25].

Наночастицы попадают в сточные воды следующим образом:

- в результате производственных процессов, в которых используются наноматериалы;
  - после утилизации потребительских товаров, содержащих компоненты наноматериалов;
  - из-за применения наноматериалов на очистных сооружениях;
  - вследствие косвенных сбросов в результате разложения потребительских товаров на полигонах твердых бытовых отходов, а также из природных объектов [26].
- Концентрация наноматериалов в сточных водах зависит прежде всего, от:
- типа сточных вод (промышленные или бытовые);
  - количества производимого или используемого наноматериала;
  - концентрации «фиксированного» и «свободного» наноматериала в коммерческом продукте;
  - фракции, которая попадает в поток сточных вод, и степени разбавления;
  - степени агломерации или адсорбции, происходящей в потоках сточных вод, которая изменяет форму наночастиц или удаляет их из раствора [4].

Хорошо известен факт того, что реагенты на основе наночастиц используются в качестве адсорбентов тяжелых металлов и радионуклидов. Это играет важную роль в процессе очистки сточных вод. Помимо меньшего размера частиц, еще одним фактором, который может



Схематичное изображение, иллюстрирующее происхождение, судьбу наноматериалов и экологические последствия их влияния в потоках сточных вод

Schematic representation illustrating the origin, fate and environmental impacts of nanomaterials in wastewater streams

усложнить судьбу наночастиц при рекультивации сточных вод, является их функционализация [27]. Функционализация – это процесс, посредством которого молекулы органических и поверхностно-активных веществ прикрепляются к наночастицам, удерживая их в дисперсном состоянии. В результате наночастицы могут вести себя совсем иначе, нежели обычные растворенные загрязнители, а также взвешенные частицы микронного размера во время очистки сточных вод [28].

Многие наночастицы не растворяются в воде, а образуют термодинамически нестабильные коллоидные дисперсии, агрегатное состояние которых зависит от pH, ионной прочности и наличия органических компонентов в составе наноматериалов [29]. Агрегация частиц определяется межчастичным взаимодействием, зависящим от вязкости и поляризуемости жидкости. Заряд наночастиц в жидкостях можно стабилизировать с помощью электрохимических процессов на поверхности. Силы взаимодействия разных наночастиц между собой и взаимодействия их с жидкостью играют ключевую роль в описании физических и химических процессов, а также временной эволюции свободных наночастиц в случае их взаимодействия с компонентами сточных вод [28].

Скорость осаждения частиц является экспоненциальной функцией размера частиц. Соответственно,

скорость осаждения наночастиц значительно ниже и, следовательно, время осаждения – намного больше, чем у частиц микронного или субмикронного размера того же материала. В случае наночастиц гравитационный эффект может стать значительным только тогда, когда они взаимодействуют с другими коллоидными частицами, присутствующими в сточных водах. Связывание с коллоидными или другими микрочастицами также изменяет гидродинамический диаметр наночастиц с соответствующим изменением их плотности и плавучести. Следовательно, без добавления коагулянтов и флокулянтов для увеличения среднего размера частиц или без адсорбции наночастиц крупными неорганическими частицами маловероятно, что наночастицы будут удалены в первичных отстойниках очистных сооружений. При этом большинство процессов первичной очистки включает широкое использование коагулянтов, что может привести к адсорбции наночастиц и их дальнейшему осаждению [30]. Это подтверждается данными, согласно которым М.А. Кайзер с соавторами сообщили об эффективности удаления  $\text{nano-TiO}_2$  от 70 до 85% на восьми очистных сооружениях США; при этом большая часть массы  $\text{TiO}_2$  обнаружена в отстоявшемся иле [31]. Аналогичная эффективность удаления и связь с осадком были зарегистрированы для наночастиц  $\text{CeO}_2$  [32]. В то

же время Л. Хоу с соавторами продемонстрировали, что значительная часть (более 90%) стабилизированных цитратом наночастиц Ag оставалась в сточных водах после первичного осветления и попадала на следующие стадии очистки. Впоследствии наночастицы Ag эффективно удалялись в каждом цикле обработки на протяжении 15-дневного эксперимента в реакторе периодического действия (РПД) [33].

После первичной очистки подключаются этапы вторичной очистки с использованием биологических процессов, которые включают системы увеличения количества суспендированной биомассы и/или фиксированной биопленки за счет роста и размножения микроорганизмов. Наночастицы в процессе вторичной обработки неизбежно будут взаимодействовать с микробными клетками. Адгезия к клеточной стенке микроорганизмов и внеклеточным полимерным веществам (ВПВ) наночастиц, ассоциированных с микроорганизмами, а также поглощение их микроорганизмами создаст градиент концентрации в перемешиваемом слое в непосредственной близости к микробным клеткам, что приведет к образованию фиксированных пленок или устойчивых агрегатов, представляющих собой комбинацию обоих компонентов – наночастиц и микроорганизмов. Такие образования могут иметь жизненно важные последствия для метаболической активности микроорганизмов, например ограничение связи между клеткой и окружающей ее средой («чувство кворума» [28, 34, 35].

Таким образом, проходя через городскую трубопроводную сеть, масса наночастиц в конечном итоге накапливается на очистных сооружениях, которые обычно работают с использованием технологии активного ила [36]. Из-за абсорбции, агрегации и осаждения в активном иле наночастицы легко остаются в его избыточном количестве, что создает долгосрочные проблемы в процессах утилизации активного ила.

### **ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ НА МИКРООРГАНИЗМЫ АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Прослеживание судьбы наночастиц в системах очистки сточных вод показало, что большинство их накапливается в системах биологической очистки сточных вод. Взвешенный микробный агрегат активный ил часто применяется в сточных водах для удаления органических соединений и питательных веществ (азота и фосфора) в результате метаболических процессов. Активный ил представляет собой совокупность биологических хлопьев средних размеров (от 0,1 до 3 мм) или гранул (от 1,5 до 4 мм), состоящих из клеток микроорганизмов, внеклеточных биополимеров, а также органических и неорганических соединений [37].

Малые размеры прокариот обеспечивают непосредственное взаимодействие клетки с наночастицами. В ходе эволюции живые организмы не сталкивались с такими наночастицами и поэтому не имеют хорошо адаптированных защитных механизмов для борьбы с их неблагоприятными свойствами и токсичностью [38]. Поэтому ожидается, что наночастицы, накапливающиеся в хлопьях активного ила, изменят соотношения в популяции бактерий активного ила и взаимодействии между ними,

что снизит эффективность удаления загрязнений [39].

**Наночастицы металлов.** Показано, что наночастицы серебра (Ag, наночастицы Ag) оказывали неблагоприятное воздействие на микроорганизмы микробного сообщества активного ила [40]. В концентрации всего 0,4 мг/л наночастицы Ag ингибировали рост нитрифицирующих бактерий, а в концентрации 19 мг/л ингибировали в целом анаэробную микробную активность в биомассе осадка сточных вод. О. Чои с соавторами наблюдали, что наночастицы Ag (средний размер  $14 \pm 6$  нм) в концентрации 1 мг/л на 86% ингибировали рост и дыхание нитрифицирующих бактерий. При этом наночастицы размером менее 5 нм оказались наиболее токсичными для бактерий [41]. При концентрации 1 мг/л наночастицы Ag (21 нм) не оказывали влияния на гетеротрофы, но ингибировали нитрифицирующие бактерии, что указывает на большую уязвимость нитрификации, чем денитрификации при той же концентрации наночастиц [42].

После воздействия более крупных наночастиц Ag со средним размером 35 нм наблюдалось значительное (более чем на 50%) снижение численности рода *Nitrosomonas* и типа *Chloroflexi*, а также исчезновение представителей рода *Nitrosococcus* [43], которые могут участвовать в окислении углерода и нитрификации [44], что говорит о подавлении процессов удаления азота. В другом исследовании токсическое действие наночастиц Ag показано на бактериях, окисляющих аммиак при концентрации 0,25–10 мг/л [45].

Напротив, Ч. Шэн с соавторами обнаружили, что микробные ассоциации активного ила и биопленки были устойчивы к обработке наночастиц Ag (менее 15 нм), однако после удаления растворимых ВПВ ассоциации становились более чувствительными к токсическому действию наночастиц [46]. ВПВ являются основными компонентами микробных агрегатов, удерживая их вместе в трехмерной матрице [47]. Показано, что ВПВ могут защищать микробные сообщества от токсичности наночастиц [48]. Общий отрицательный заряд бактериальных ВПВ отталкивает наночастицы Ag, которые также заряжены отрицательно, и таким образом защищает бактерии от токсичности наночастиц. ВПВ также способны подавлять активные формы кислорода, образующиеся в результате обработки наночастиц Ag. Кроме того, ВПВ способны связывать высвобождающиеся ионы  $Ag^+$  из наночастиц, тем самым уменьшая степень контакта с бактериальными клетками. При этом очевидным является то, что чем меньше частица, тем больше отношение ее удельной площади поверхности к объему и выше химическая реактивность и биологическое действие. Исследования показали, что ВПВ как основные компоненты слизистой матрицы хлопьев активного ила способны улавливать наночастицы и предотвращать их диффузию в гранулы или хлопья активного ила. Таким образом, бактериальные клетки, распространенные на поверхности хлопьев или гранул активного ила, подвергаются большему токсическому воздействию наночастиц, чем бактерии, находящиеся внутри хлопьев. Однако при высоких концентрациях наночастиц Ag защитный барьер ВПВ снижается [49].

При более полном изучении микробного разнообразия активного ила с помощью пиросеквенирования показано, что в микробных сообществах доминировали протеобактерии, на долю которых приходилось от 32,9 до 45,7%

от общего числа бактериальных последовательностей, как в образцах, обработанных наночастицами, так и в контрольных образцах. Более распространенными после воздействия наночастиц являлись протеобактерии классов  $\alpha$  и  $\gamma$  по сравнению с  $\beta$  и  $\delta$  в контроле [50].

При воздействии комплекса наночастиц Ag-Fe (35 нм) отмечалось полное уничтожение типов *Actinobacteria*, *Chloroflexi* и снижение численности *Proteobacteria*, при этом относительная численность подклассов  $\alpha$ - и  $\delta$ -протеобактерий увеличивалась наряду с представителями типов *Planctomycetes*, *Acidobacteria* и *Firmicutes* [51]. Поскольку протеобактерии играют важную роль в процессе удаления органических отходов, фосфора и азота из сточных вод, негативное влияние наночастиц на численность данных представителей отрицательно скажется на производительности очистных сооружений. Также отмечается толерантность сфингобактерий (*Sphingobacteria*) к наночастицам Ag, которые связаны с быстрой деградацией лабильных органических веществ. Вместе с этим происходило увеличение численности представителей типа *Bacteroidetes*, способствующих вспениванию и набуханию осадка [52], что приводит к ухудшению работы активного ила и увеличивает эксплуатационные расходы на борьбу с пенообразованием на очистных сооружениях. Кроме того, наночастицы Ag повреждают структуру хлопьев и гранул активного ила, тем самым затрудняя осаждение и переработку осадка сточных вод [43].

Напротив, воздействие наночастиц хрома (Cr, средний размер около 50 нм) в концентрации 1 мг/л значительно способствовало процессу денитрификации и удалению фосфора в системе активного ила. Относительное обилие денитрифицирующих и удаляющих фосфор микроорганизмов (роды *Denitratisoma*, *Tauera*, *Dechromonas* и *Deffluviococcus*) значительно увеличилось, как и представителей *Candidatus Accumulibacter*, известных как организмы, накапливающие полифосфаты. И только относительное обилие *Candidatus Competibacter* (гликоген-аккумулирующие организмы) значительно снизилось [53].

При изучении влияния на образцы флокулированного активного ила (хлопьевидный ил) наноразмерным нуль-валентным железом (ННВЖ) (35 нм) в концентрации 100 мг/л увеличивалась относительная численность филов *Firmicutes*, *Verrucomicrobia* и *Planctomycetes*. В образцах аэробного гранулированного ила по сравнению с хлопьевидным после воздействия ННВЖ регистрировались бактерии, относящиеся к типам (родам) *Acidobacteria*, *Thermi*, *Eubacteria*. Кроме того, было отмечено увеличение количества *Planctomycetes* на уровне филума и элиминация *Fimbriimonadia*, *Deinococci*, *Methanobacteria*, *Acidobacteria* на уровне класса. Важную роль в флокуляции играют протеобактерии, большее содержание которых отмечалось в аэробном гранулированном иле, при этом  $\beta$ -*Proteobacteria* и  $\gamma$ -*Proteobacteria* были преобладающими классами. Результаты продемонстрировали, что структура бактериального сообщества в гранулах была более стабильной к воздействию ННВЖ, чем в хлопьях активного ила, благодаря плотности и наличию нитчатых бактерий [54].

Таким образом, исследования показали, что 95–97,5% наночастиц попадают в активный ил после вторичной биологической очистки и около 5% попадают в различные

водоисточники после финишного процесса очистки сточных вод. Избыточный активный ил с осажденными наночастицами, в свою очередь, активно используется в качестве мелиоранта почв, что увеличивает потенциальный риск для почвенных экосистем. Следовательно, необходимо выбрать подходящую утилизацию избыточного ила на городских очистных сооружениях для предотвращения миграции и трансформации наночастиц из ила в другие экологические экосистемы.

**Наночастицы оксидов металлов и неметаллов.** При исследовании анаэробных РПД с низким содержанием растворенного кислорода было обнаружено, что 50 мг/л нано-TiO<sub>2</sub> и нано-SiO<sub>2</sub> после длительного воздействия уменьшали микробное разнообразие и вызывали сдвиг в бактериальном сообществе активного ила. Следует отметить, что в присутствии наночастиц TiO<sub>2</sub> (50 мг/л) представители *Nitrosomonas* spp. элюировали из активного ила, а количество представителей *Stenotropomonas* spp., способных переносить высокие уровни металлических примесей и осуществлять денитрификацию нитратов, увеличивалось. Кроме того, было обнаружено, что в присутствии 50 мг/л наночастиц TiO<sub>2</sub> наблюдалось доминирование фосфат-аккумулирующих микроорганизмов (*Candidatus Accumulibacter phosphatis*) и представителей семейства Rhodocyclaceae [55]. Фосфат-аккумулирующие микроорганизмы, как известно, представляют собой неклассифицированный тип бетапротеобактерий, которые являются распространенными участниками бактериального сообщества на очистных сооружениях, осуществляющих усиленное биологическое удаление фосфора и накапливающих полифосфаты [56]. Увеличение численности фосфат-аккумулирующих микроорганизмов и значительное снижение нитрифицирующих бактерий после воздействия наночастиц подтверждается результатами других работ [57, 58].

Реакции нитрификации, денитрификации, а также высвобождения и поглощения фосфора катализируются ферментами. Обычно автотрофные бактерии (АОБ), окисляющие аммиак, используют аммиакмонооксидазу, а последующее окисление нитрита в нитрат осуществляют нитритоксилирующими бактериями (НОБ) с помощью нитритоксидоредуктазы. Согласно приведенным выше исследованиям, несмотря на отсутствие резкого влияния на удаление азота и фосфора из сточных вод, наночастицы TiO<sub>2</sub> в концентрации 50 мг/л после длительного воздействия вызывали значительное замедление биологического удаления азота. Основными причинами такого ингибирующего эффекта является снижение содержания АОБ и ингибирование активности аммиакмонооксигеназы и нитритоксидоредуктазы. При этом не отмечалось изменений в активности экзополифосфатазы и полифосфаткиназы, связанных с удалением фосфора и трансформацией внутриклеточных полигидроксиалканоатов и гликогена, что согласуется с отсутствием измеримого влияния наночастиц TiO<sub>2</sub> на биологическое удаление фосфора. В этом исследовании ВПВ, выделяемые активным илом, вероятно, также защищают целостность поверхности активного ила после длительного воздействия наночастиц TiO<sub>2</sub> [57].

Нано-TiO<sub>2</sub> (14,1–29,8 нм, 50 мг/л) заметно и синергически ингибировали бактериальное дыхание, что указывает на тяжелый окислительный стресс в клетках. С понижением концентрации наночастиц до 1 мг/л

данный токсический эффект сохранялся [59]. При этом отмечалось значительное снижение численности представителей родов *Acinetobacter*, *Delftia*, а также микроорганизмов в группе *Allorhizobium-Neorhizobium-Pararhizobium-Rhizobium*, входящих в состав семейства Rhizobiaceae, которые относятся к числу наиболее важных азотфиксирующих бактерий [60]. Однако по другим исследованиям иные наночастицы, такие как наночастицы ZnO (89 нм, 10 и 50 мг/л) и Cu (30–50 нм, 5 мг/л), снижали эффективность удаления азота и фосфора за счет подавления соответствующих микроорганизмов и активности ферментов [61, 62]. При концентрации 1 мг/л наночастиц ZnO отмечалось незначительное изменение численности бактерий активного ила. При увеличении концентрации наночастиц ZnO до 50 мг/л наблюдалось снижение относительной численности филумов *Proteobacteria*, *Bacteroidetes* и *Nitrospirae*, при этом представители фила *Firmicutes* становились доминирующими микроорганизмами активного ила. В целом результаты показали, что наночастицы ZnO снижали относительную численность грамотрицательных бактерий (таких как протеобактерии) по сравнению с грамположительными бактериями (*Firmicutes*) [63]. Вероятно, это связано с различием в структуре клеточной стенки. Грамположительные бактерии и их внутриклеточное содержимое защищено толстым слоем пептидогликана, содержащимся в составе клеточной стенки и составляющим до 90% от ее массы. Напротив, грамотрицательные бактерии имеют клеточную стенку, в состав которой входит тонкий слой пептидогликана (до 10%) и внешняя мембрана, что позволяет наночастицам легко проникать в клетку, тем самым нарушая клеточный метаболизм и приводя к гибели бактериальной клетки [64].

Воздействие наночастиц CeO<sub>2</sub> (70–150 нм) уменьшало богатство представителей филума *Acidobacteria*, *Chloroflexi*, *Planctomycetes* и *Actinobacteria* в активном иле очистных сооружений. С увеличением концентрации наночастиц токсическое воздействие усиливалось. После прекращения воздействия наночастиц CeO<sub>2</sub> в течение двухнедельного периода восстановления микробное сообщество существенно не восстанавливалось [65]. Отмечается, что токсичность наночастиц ZnO выше, чем наночастиц CeO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, благодаря хорошей растворимости [66]. Токсичность NPs ZnO при растворении объясняется активным высвобождением ионов Zn<sup>2+</sup> из наночастиц.

При воздействии наночастиц CuO (40 нм) на активный ил регистрировалось снижение относительной численности  $\gamma$ -*Proteobacteria*,  $\alpha$ -*Proteobacteria*, *Planctomycetia* и *Ignavibacteria* с увеличением концентрации от 5 до 60 мг/л. Отмечалось уменьшение относительной численности бактерий родов *Dokdonella*, *Azospirillum* и *Hyphomicrobium*, способных восстанавливать нитрат до азота в анаэробной среде. С увеличением концентрации наночастиц CuO представители родов, обладающих денитрифицирующей способностью (*Comamonas*, *Flavobacterium*, *Rhodanobacter* и *Azoarcus*), имели тенденцию к увеличению относительной численности. Относительная численность представителей родов *Pseudomonas* снижалась с 3,6 до 0,1% при увеличении концентрации наночастиц CuO в среде от 5 до 60 мг/л. Представители рода *Pseudomonas* связаны

как с денитрификацией, так и с удалением фосфора в системах биологической очистки сточных вод [67]. По сравнению с представителями рода *Pseudomonas* относительная численность *Candidatus Accumulibacter* несколько увеличивалась при концентрации наночастиц 5, 30 и 60 мг/л, что было связано с поглощением фосфора в кислородной среде и высвобождением фосфора в анаэробной среде активного ила в процессе очистки сточных вод [68, 69]. Полученные результаты на уровне рода исследуемых микроорганизмов позволяют предположить, что присутствие наночастиц CuO в притоке сточных вод, очевидно, влияет на относительную численность микробного сообщества, связанного с нитрификацией, денитрификацией и удалением фосфора.

Исследования воздействия наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20 нм) на процессы активного ила продемонстрировали, что в концентрации 5–60 мг/л наночастицы приводили к угнетению активности микробных ферментов и снижению скорости удаления азота и фосфора [67]. В других исследованиях показано, что наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20 нм) не оказывали негативного влияния на удаление азота, тогда как специфическая активность анаммокса при концентрации, равной 200 мг/л, значительно возрастала, причем наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> также влияли на доминантные представители бактериальной флоры [70, 71]. Также в исследовании продемонстрировано ингибирование микробной активности АОБ и усиление микробной активности НОБ после воздействия высокой концентрации наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в РПД. При концентрации 60 мг/л наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отмечалось снижение относительной численности на уровне классов *Alphaproteobacteria* (с 6,70% при 0 мг/л до 3,67% при 60 мг/л наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), *Gammaproteobacteria* (с 43,41 до 8,19%, соответственно), *Anaerolineae* (с 6,14 до 2,74%), *Ignavibacteria* (с 2,30 до 0,70%), *Planctomycetia* (с 0,90 до 0,40%) и *Actinobacteria* (с 0,90 до 0,20%). Однако относительная численность  $\beta$ -*Proteobacteria*,  $\delta$ -*Proteobacteria*, *Sphingobacteriia* и *Flavobacteriia* увеличивалась с 9,34, 1,67, 14,52 и 1,27% при 0 мг/л наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 27,40, 6,04, 26,15 и 5,23% при 60 мг/л наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> соответственно. На уровне рода относительная численность *Nitrosomonas* и *Nitrosospira* в присутствии наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> снижалась. Относительная численность рода *Nitrosospira* увеличивалась до 2,1% при концентрации наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5 мг/л, а с увеличением концентрации наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 30 и 60 мг/л наблюдалось снижение численности и ее возвращение к значениям до воздействия [67]. *Nitrosomonas* и *Nitrosospira* связаны с процессом окисления аммиака до нитрита, а *Nitrosospira* тесно связаны с процессом окисления нитрита в нитрат [72, 73]. Полученные результаты показали, что наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, очевидно, вызывают изменение микробного богатства *Nitrosomonas*, *Nitrosospira* и *Nitrosospira* в активном иле очистных сооружений, что может влиять на процессы окисления аммиака и окисления нитритов в РПД. Также отмечалось снижение относительной численности представителей родов *Devosia*, *Paracoccus* и *Rhodanobacter* с 1,1, 0,9 и 37,5% при 0 мг/л наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 0,2, 0,3 и 2,0% при 60 мг/л наночастиц соответственно. Ранее сообщалось, что роды *Devosia*, *Paracoccus* и *Rhodanobacter* обладают способностью восстанавливать нитраты или нитриты [74, 75]. В то же время численность родов *Thauera*, *Comamonas* ( $\beta$ -протеобактерии)

и *Hyphomicrobium* ( $\alpha$ -протеобактерии), проявляющих денитрифицирующую способность, имела тенденцию к увеличению их относительного обилия с увеличением концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Известно, что бактерии рода *Thauera* способны разлагать широкий спектр органических кислот и ароматических соединений [76]. Относительная численность *Candidatus Accumulibacter* также увеличивалась с 0,9% при 0 мг/л наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до 9,8% при 60 мг/л наночастиц. Фосфат-аккумулирующие организмы осуществляют биологическое удаление фосфора путем его поглощения и запасаения в виде внутриклеточных полифосфатов, которые выводятся из системы в конце аэробного периода вместе с активным илом (так называемым избыточным активным илом) [77]. Отмечалось заметное увеличение относительной численности в активном иле представителей рода *Haliscomenobacter* при воздействии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в разных концентрациях (5, 30 и 60 мг/л). Род *Haliscomenobacter* по сравнению с другими микроорганизмами способен секретировать большее количество ВПВ [78], которые могли предохранять его от токсичности наночастиц. Представители рода *Haliscomenobacter* – обычные обитатели азотенков, присутствующие в незначительных количествах, однако в подходящих для них условиях массово размножаются и вызывают вспухание активного ила, который выносится из вторичных отстойников, ухудшая качество очищенной воды [67]. В исследовании Ц. Цзэн с соавторами от 2021 г. показано, что при концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (300 и 600 мг/л) в РПД отмечается увеличение относительной численности протеобактерий (37,4 и 39,1% соответственно), а при дальнейшем увеличении концентрации (800 мг/л) наночастиц отмечается их снижение до 29,1%. Численность представителей микроорганизмов, относящихся к *Bacteroidetes*, *Actinobacteria* и *Thermus*, при концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (300 и 600 мг/л) была заметно выше (30,5–32,8, 20,6–21,8 и 3,7–4,0% соответственно), чем в контроле, то есть при отсутствии наночастиц (28,0, 17,7 и 3,1% соответственно), а численности этих типов бактерий при концентрации наночастиц, равной 800 мг/л, снижалась и составляла 28,0, 17,6 и 2,5% соответственно. Данные результаты показали, что увеличение концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  способствовало росту этих типов, в то время как относительно высокая концентрация наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (более 800 мг/л) ингибировала рост исследуемых типов бактерий. При концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , равной 300 и 600 мг/л, отмечалось также увеличение численности основных родов бактерий в активном иле, таких как *Pseudomonas*, *Rhodanobacter* и *Bacillus*. Однако при концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  выше 600 мг/л численность указанных родов снижалась. Как известно, *Pseudomonas*, *Rhodanobacter* и *Bacillus* способны разлагать фенольные соединения и полициклические ароматические углеводороды. Таким образом, относительно низкая концентрация наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  повышала эффективность деградации фенола, тогда как относительно высокая концентрация наночастиц приводила к ее снижению в РПД [79]. Наличие ВПВ в системе активного ила также могло в некоторой степени защитить микроорганизмы от токсического воздействия наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что позволило сохранить эффективность деградации фенола. Поскольку наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

являются разновидностью магнитных наночастиц, они могут вызывать внутренний магнитный биоэффект и ускорять рост и активность микроорганизмов [80].

Наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также считаются одними из наиболее распространенных наночастиц, поступающих на очистные сооружения [7]. И. Чэнь с соавторами [81] обнаружили, что кратковременное воздействие наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (70–100 нм) в концентрации от 1 до 50 мг/л оказывало незначительное влияние на эффективность нитрификации, денитрификации и удаление фосфора из сточных вод. Тем не менее при длительном воздействии наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в концентрации более 50 мг/л наблюдалось снижение эффективности удаления общего азота с 80,4 до 62,5% за счет подавления процесса денитрификации, хотя биологическое удаление фосфора и трансформация внутриклеточных полигидроксиалканоев и гликогена не пострадали. В другом исследовании гетеротрофные микроорганизмы, составлявшие большую часть бактериального сообщества в биомассе активного ила, незначительно угнетались даже при высоких концентрациях наночастиц до 1000 мг/л при размере частиц менее 50 нм. Степень их ингибирования варьировала от 9,3 до 11,1%. В свою очередь, биохимическая активность автотрофных бактерий, ответственных за удаление азота из сточных вод, пострадала значительно сильнее, чем это наблюдалось у гетеротрофных микроорганизмов. Степень ингибирования биохимической активности нитрифицирующих микроорганизмов составила более 50%, что свидетельствует о значительном влиянии наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на нитрификаторы. Наиболее вероятной причиной ингибирования нитрифицирующих бактерий наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является инактивация ферментов, катализирующих превращение аммонийного азота в нитрит, а затем в нитрат [82].

Таким образом, вариации относительной численности микробного сообщества на уровне типов, классов и родов показали, что присутствие наночастиц, очевидно, влияет на микробное богатство и разнообразие активного ила.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Длительное воздействие высоких доз наночастиц приводит к уменьшению или исчезновению некоторых бактерий, оказывает ингибирующее действие на деятельность бактериальных ферментов, что влияет на работоспособность активного ила очистных сооружений. Из-за различной структуры активный ил очистных сооружений по-разному реагирует на присутствие наночастиц. Так, гранулированный активный ил представляет собой агрегаты с компактной внутренней частью, напоминающие по характеристикам биопленки, что отличает его от обычных хлопьев активного ила и обуславливает его первоначальную устойчивость к воздействию наночастиц и к защите бактерий, присутствующих во внутренних слоях гранулированного активного ила. Однако наружный слой гранул (до 100 мкм от поверхности гранул) заселен аэробными бактериями, в том числе нитрификаторами, которые по результатам экспериментальных данных угнетались воздействием наноматериалов в большей степени, чем другие представители бактериального сообщества активного ила.

В целом представленные в обзоре работы показывают, что наночастицы значительно снижают относительную

численность микробного сообщества активного ила, отвечающего за удаление соединений углерода, азота и фосфора. Различное влияние наночастиц на микрофлору активного ила зависило как от их химического состава, так и от используемых концентраций.

Избыточная нагрузка сточных вод, поступающих в системы очистки, нарушает нормальные биологические процессы в активном иле. Существенное влияние на производительность микроорганизмов активного ила, вероятно, возможно и за счет токсического воздействия поступающих наноматериалов в потоки сточных вод.

Отсутствие «эффективных» микроорганизмов в конечном итоге приведет к тому, что сточные воды низкого качества будут поступать в окружающую среду, нанося ущерб как окружающей среде, так и человеку.

Таким образом, накопление наночастиц в активном иле очистных сооружений влияет на функции микробных сообществ и процессы круговорота элементов, так как микроорганизмы являются важными компонентами, участвующими в биогеохимических циклах, включая циклы углерода, азота, серы и фосфора.

## REFERENCES

1. Ali I., Aboul-Enein H.Y. *Chiral pollutants: distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis*. John Wiley & Sons; 2004, 352 p. DOI: 10.1002/0470867825.
2. Dao M.U., Ha T.D., Sirotkin A., Le V.T., Nguyen L.A., Do T.H., et al. Combination of magnetic activated carbon and activated sludge for methylene blue and nickel (II) ions removal in aerobic biological treatment. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2023;61(S3):90-96. DOI: 10.1002/vjch.202300089.
3. Zhu Y., Liu X., Hu Y., Wang R., Chen M., Wu J., et al. Behavior, remediation effect and toxicity of nanomaterials in water environments. *Environmental Research*. 2019;174:54-60. DOI: 10.1016/j.envres.2019.04.014.
4. Kunhikrishnan A., Shon H.K., Bolan N.S., El Saliby I., Vigneswaran S. Sources, distribution, environmental fate, and ecological effects of nanomaterials in wastewater streams. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015;45(4):277-318. DOI: 10.1080/10643389.2013.852407.
5. Aragaw T.A., Bogale F.M., Aragaw B.A. Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: a review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2021;25(8):101280. DOI: 10.1016/j.jscs.2021.101280.
6. Shukla S., Khan R., Daverey A. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: a review. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;24:101924. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101924.
7. Lazareva A., Keller A.A. Estimating potential life cycle releases of engineered nanomaterials from wastewater treatment plants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014;2(7):1656-1665. DOI: 10.1021/sc500121w.
8. Wang S., Liu Z., Wang W., You H. Fate and transformation of nanoparticles (NPs) in municipal wastewater treatment systems and effects of NPs on the biological treatment of wastewater: a review. *RSC Advances*. 2017;7:37065-37075. DOI: 10.1039/C7RA05690G.
9. Zaborowska E., Lu X., Makinia J. Strategies for mitigating nitrous oxide production and decreasing the carbon footprint of a full-scale combined nitrogen and phosphorus removal activated sludge system. *Water Research*. 2019;162:53-63. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.057.
10. Kulikova Y., Klementev S., Sirotkin A., Mokrushin I., Bassyouni M., Elhenawy Y., et al. Aqueous phase from hydrothermal liquefaction: composition and toxicity assessment. *Water*. 2023;15(9):1681. DOI: 10.3390/w15091681.
11. Velzeboer I., Hendriks A.J., Ragas A.M.J., van de Meent D. Aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2008;27(9):1942-1947. DOI: 10.1897/07-509.1.
12. Zhang Q., Zou D., Zeng X., Li L., Wang A., Liu F., et al. Effect of the direct use of biomass in agricultural soil on heavy metals – activation or immobilization? *Environmental Pollution*. 2021;272:115989. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115989.
13. Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*. 2009;29(9):2587-2595. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.04.001.
14. Rambaran T., Schirhagl R. Nanotechnology from lab to industry – a look at current trends. *Nanoscale Advances*. 2022;4:3664-3675. DOI: 10.1039/D2NA00439A.
15. Dibyanshu K., Chhaya T., Raychoudhury T. A review on the fate and transport behavior of engineered nanoparticles: possibility of becoming an emerging contaminant in the groundwater. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2023;20:4649-4672. DOI: 10.1007/s13762-021-03835-9.
16. Gusev A.A., Zakharova O.V., Vasyukova I.A., Evtushenko N.A., Vasilieva S.G., Lukyanov A.A., et al. Nanoparticles in the aquatic environment: the risks associated with them and the possibilities of their mitigation with microalgae. *Moscow University Biological Sciences Bulletin*. 2021;76:165-174. DOI: 10.3103/S0096392521040039.
17. Malakar A., Snow D.D. Nanoparticles as sources of inorganic water pollutants. In: Devi P., Singh P., Kansal S.K. (eds). *Inorganic Pollutants in Water*. Oxford: Elsevier; 2020, p. 337-370. DOI: 10.1016/B978-0-12-818965-8.00017-2.
18. Radad K., Al-Shraim M., Moldzio R., Rausch W.-D. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2012;34(3):661-672. DOI: 10.1016/j.etap.2012.07.011.
19. Wang J., Nabi M.M., Mohanty S.K., Afrooz A.N., Cantando E., Aich N., et al. Detection and quantification of engineered particles in urban runoff. *Chemosphere*. 2020;248:126070. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126070.
20. Forest V., Hochebid J.-F., Pourchez J. Importance of choosing relevant biological end points to predict nanoparticle toxicity with computational approaches for human health risk assessment. *Chemical Research in Toxicology*. 2019;32(7):1320-1326. DOI: 10.1021/acs.chemrestox.9b00022.
21. Westerhoff P., Atkinson A., Fortner J., Wong M.S., Zimmerman J., Gardea-Torresdey J., et al. Low risk posed by engineered and incidental nanoparticles in drinking water. *Nature Nanotechnology*. 2018;13:661-669. DOI: 10.1038/s41565-018-0217-9.

- 22.** Georgantzopoulou A., Almeida Carvalho P., Vogelsang C., Tilahun M., Ndungu K., Booth A.M., et al. Ecotoxicological effects of transformed silver and titanium dioxide nanoparticles in the effluent from a lab-scale wastewater treatment system. *Environmental Science & Technology*. 2018;52(16):9431-9441. DOI: 10.1021/acs.est.8b01663.
- 23.** Sousa V.S., Teixeira M.R. Metal-based engineered nanoparticles in the drinking water treatment systems: a critical review. *Science of the Total Environment*. 2020;707:136077. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136077.
- 24.** Shi X., Li Z., Chen W., Qiang L., Xia J., Chen M., et al. Fate of TiO<sub>2</sub> nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams. *NanoImpact*. 2016;3-4:96-103. DOI: 10.1016/j.impact.2016.09.002.
- 25.** Malakar A., Kanel S.R., Ray C., Snow D.D., Nadagouda M.N. Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: a review. *Science of the Total Environment*. 2021;759:143470. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143470.
- 26.** Kang S., Mauter M.S., Elimelech M. Microbial cytotoxicity of carbon-based nanomaterials: implications for river water and wastewater effluent. *Environmental Science & Technology*. 2009;43(7):2648-2653. DOI: 10.1021/es8031506.
- 27.** Savage N., Diallo M.S. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*. 2005;7:331-342. DOI: 10.1007/s11051-005-7523-5.
- 28.** Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – evidence and impacts. *Waste Management*. 2010;30(3):504-520. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.10.012.
- 29.** Hotze E.M., Phenrat T., Lowry G.V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 2010;39(6):1909-1924. DOI: 10.2134/jeq2009.0462.
- 30.** Tirado-Miranda M., Schmitt A., Callejas-Fernández J., Fernández-Barbero A. The aggregation behaviour of protein-coated particles: a light scattering study. *European Biophysics Journal*. 2003;32:128-136. DOI: 10.1007/s00249-002-0275-6.
- 31.** Kiser M.A., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Pérez-Rivera J., Hristovski K. Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology*. 2009;43(17):6757-6763. DOI: 10.1021/es901102n.
- 32.** Gómez-Rivera F., Field J.A., Brown D., Sierra-Alvarez R. Fate of cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles in municipal wastewater during activated sludge treatment. *Bioresource Technology*. 2012;108:300-304. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.12.113.
- 33.** Hou L., Li K., Ding Y., Li Y., Chen J., Wu X., et al. Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH<sub>4</sub> reduction. *Chemosphere*. 2012;87(3):248-252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.042.
- 34.** Jeong J.H., Kim S.W., Park T.G. Novel intracellular delivery system of antisense oligonucleotide by self-assembled hybrid micelles composed of DNA/PEG conjugate and cationic fusogenic peptide. *Bioconjugate Chemistry*. 2003;14(2):473-479. DOI: 10.1021/bc025632k.
- 35.** Van der Burgh S., de Keizer A., Cohen Stuart M.A. Complex coacervation core micelles. Colloidal stability and aggregation mechanism. *Langmuir*. 2004;20(4):1073-1084. DOI: 10.1021/la035012n.
- 36.** Kirkegaard P., Hansen S.F., Rygaard M. Potential exposure and treatment efficiency of nanoparticles in water supplies based on wastewater reclamation. *Environmental Science: Nano*. 2015;2:191-202. DOI: 10.1039/C4EN00192C.
- 37.** De Clercq B., Lant P.A., Vanrolleghem P.A. Focused beam reflectance technique for *in situ* particle sizing in wastewater treatment settling tanks. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2004;79(6):610-618. DOI: 10.1002/jctb.1028.
- 38.** Bhatt I., Tripathi B.N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere*. 2011;82(3):308-317. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.011.
- 39.** Xing Y., Harper Jr. W.F. The effects of engineered nanoparticles on nitrification during biological wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*. 2021;118(7):2401-2410. DOI: 10.1002/bit.27746.
- 40.** Parthasarathi V., Thilagavathi G. Synthesis and characterization of titanium dioxide nano-particle and their applications to textiles for microbe resistance. *Journal of Textile, Apparel Technology and Management*. 2009;6(2):1-8.
- 41.** Choi O., Deng K.K., Kim N.-J., Ross Jr. L., Surampalli R.Y., Hu Z.Q. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research*. 2008;42(12):3066-3074. DOI: 10.1016/j.watres.2008.02.021.
- 42.** Liang Z., Das A., Hu Z. Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system. *Water Research*. 2010;44(18):5432-5438. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.060.
- 43.** Yang Y., Quensen J., Mathieu J., Wang Q., Wang J., Li M., et al. Pyrosequencing reveals higher impact of silver nanoparticles than Ag<sup>+</sup> on the microbial community structure of activated sludge. *Water Research*. 2014;48:317-325. DOI: 10.1016/j.watres.2013.09.046.
- 44.** Kragelund C., Levantesi C., Borger A., Thelen K., Eikelboom D., Tandoi V., et al. Identity, abundance and ecophysiology of filamentous *Chloroflexi* species present in activated sludge treatment plants. *FEMS Microbiology Ecology*. 2007;59(3):671-682. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2006.00251.x
- 45.** Giao N.T., Limpiyakorn T., Siripattanakul-Ratpukdi S. Inhibition kinetics of ammonia oxidation influenced by silver nanoparticles. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012;223:5197-5203. DOI: 10.1007/s11270-012-1271-9.
- 46.** Sheng Z., Liu Y. Effects of silver nanoparticles on wastewater biofilms. *Water Research*. 2011;45(18):6039-6050. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.065.
- 47.** Siddharth T., Sridhar P., Vinila V., Tyagi R.D. Environmental applications of microbial extracellular polymeric substance (EPS): a review. *Journal of Environmental Management*. 2021;287:112307. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112307.
- 48.** Luongo L.A., Zhang X. Toxicity of carbon nanotubes to the activated sludge process. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;178(1-3):356-362. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.087.
- 49.** Dimkpa C.O., Calder A., Gajjar P., Merugu S., Huang W., Britt D.W., et al. Interaction of silver nanoparticles with an environmentally beneficial bacterium, *Pseudomonas*

*chlororaphis*. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;188(1-3): 428-435. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.118.

**50.** Acosta-Martínez V., Dowd S., Sun Y., Allen V. Tag-encoded pyrosequencing analysis of bacterial diversity in a single soil type as affected by management and land use. *Soil Biology and Biochemistry*. 2008;40(11):2762-2770. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.07.022.

**51.** Yazdanbakhsh A.R., Rafiee M., Daraei H., Amoozegar M.A. Responses of flocculated activated sludge to bimetallic Ag-Fe nanoparticles toxicity: Performance, activity enzymatic, and bacterial community shift. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;366:114-123. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.098.

**52.** Kragelund C., Levantesi C., Borger A., Thelen K., Eikelboom D., Tandoi V., et al. Identity, abundance and ecophysiology of filamentous bacteria belonging to the *Bacteroidetes* present in activated sludge plants. *Microbiology*. 2008;154(3):886-894. DOI: 10.1099/mic.0.2007/011684-0.

**53.** Zheng Q., Zhang M., Zhang T., Li X., Zhu M., Wang X. Insights from metagenomic, metatranscriptomic, and molecular ecological network analyses into the effects of chromium nanoparticles on activated sludge system. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2020;14:60. DOI: 10.1007/s11783-020-1239-8.

**54.** Daraei H., Rafiee M., Yazdanbakhsh A.R., Amoozegar M.A., Guanglei Q. A comparative study on the toxicity of nano zero valent iron (nZVI) on aerobic granular sludge and flocculent activated sludge: reactor performance, microbial behavior, and mechanism of toxicity. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019;129:238-248. DOI: 10.1016/j.psep.2019.07.011.

**55.** Heylen K., Vanparys B., Peirsegaale F., Lebbe L., De Vos P. *Stenotrophomonas terrae* sp. nov. and *Stenotrophomonas humi* sp. nov., two nitrate-reducing bacteria isolated from soil. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2007;57(9):2056-2061. DOI: 10.1099/ij.s.0.65044-0.

**56.** Cervantes-Avilés P., Augusto Caretta C., Souza Brito E.M., Bertin P., Cuevas-Rodríguez G., Duran R. Changes in bacterial diversity of activated sludge exposed to titanium dioxide nanoparticles. *Biodegradation*. 2021;32:313-326. DOI: 10.1007/s10532-021-09939-w.

**57.** 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. *Environmental Science & Technology*. 2011;45(17):7284-7290. DOI: 10.1021/es2008598.

**58.** Seviour R.J., Mino T., Onuki M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *FEMS Microbiology Reviews*. 2003;27(1):99-127. DOI: 10.1016/S0168-6445(03)00021-4.

**59.** Li K., Qian J., Wang P., Wang C., Fan X., Lu B., et al. Toxicity of three crystalline TiO<sub>2</sub> nanoparticles in activated sludge: bacterial cell death modes differentially weaken sludge dewaterability. *Environmental Science & Technology*. 2019;53(8):4542-4555. DOI: 10.1021/acs.est.8b04991.

**60.** You Y., Aho K., Lohse K.A., Schwabedissen S.G., Ledbetter R.N., Magnuson T.S. Biological soil crust bacterial communities vary along climatic and shrub cover gradients within a sagebrush steppe ecosystem. *Frontiers in Microbiology*. 2021;12:569791. DOI: 10.3389/

fmicb.2021.569791.

**61.** Cheng Y.-F., Zhang Q., Li G.-F., Xue Y., Zheng X.-P., Cai S., et al. Long-term effects of copper nanoparticles on granule-based denitrification systems: Performance, microbial communities, functional genes and sludge properties. *Bioresource Technology*. 2019;289:121707. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121707.

**62.** Zheng X., Wu R., Chen Y.G. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal. *Environmental Science and Technology*. 2011;45(7):2826-2832. DOI: 10.1021/es2000744.

**63.** Daraei H., Toolabian K., Thompson I., Qiu G. Bio-toxicity evaluation of zinc oxide nanoparticles on bacterial performance of activated sludge at COD, nitrogen, and phosphorus reduction. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2022;16:19. DOI: 10.1007/s11783-021-1453-z.

**64.** Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kaus N.H.M., Ann L.C., Bakhori S.K.M., et al. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*. 2015;7:219-242. DOI: 10.1007/s40820-015-0040-x.

**65.** Feng Q., Sun Y., Wu Y., Xue Z., Luo J., Fang F., et al. Physicochemical and biological effects on activated sludge performance and activity recovery of damaged sludge by exposure to CeO<sub>2</sub> nanoparticles in sequencing batch reactors. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019;16(20):4029. DOI: 10.3390/ijerph16204029.

**66.** Yu R., Fang X., Somasundaran P., Chandran K. Short-term effects of TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZnO nanoparticles on metabolic activities and gene expression of *Nitrosomonas europaea*. *Chemosphere*. 2015;128:207-215. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.002.

**67.** Ma B., Wang S., Li Z., Gao M., Li S., Guo L., et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles induced effects on performance and microbial community of activated sludge from a sequencing batch reactor under long-term exposure. *Bioresource Technology*. 2017;225:377-385. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.11.130.

**68.** Wang S., Li Z., Gao M., She Z., Ma B., Guo L., et al. Long-term effects of cupric oxide nanoparticles (CuO NPs) on the performance, microbial community and enzymatic activity of activated sludge in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*. 2017;187:330-339. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.071.

**69.** Lu H., Oehmen A., Virdis B., Keller J., Yuan Z. Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter phosphatus* through alternating carbon sources. *Water Research*. 2006;40(20):3838-3848. DOI: 10.1016/j.watres.2006.09.004.

**70.** Xu J.-J., Cheng Y.-F., Jin R.-C. Long-term effects of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs on the granule-based anaerobic ammonium oxidation process: performance, sludge characteristics and microbial community. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;398:122965. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122965.

**71.** Xu W., Zhao H., Cao H., Zhang Y., Sheng Y., Li T., et al. New insights of enhanced anaerobic degradation of refractory pollutants in coking wastewater: role of zero-valent iron in metagenomic functions. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;300:122667. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122667.

**72.** Wrage N., Velthof G.L., Oenema O., Laanbroek H.J. Acetylene and oxygen as inhibitors of nitrous oxide pro-

duction in *Nitrosomonas europaea* and *Nitrosospira briensis*: a cautionary tale. *FEMS Microbiology Ecology*. 2004;47(1):13-18. DOI: 10.1016/S0168-6496(03)00220-4.

**73.** Itoi S., Ebihara N., Washio S., Sugita H. Nitrite-oxidizing bacteria, *Nitrosospira*, distribution in the outer layer of the biofilm from filter materials of a recirculating water system for the goldfish *Carassius auratus*. *Aquaculture*. 2007;264(1-4):297-308. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2007.01.007.

**74.** Rivas R., Willems A., Subba-Rao N.S., Mateos P.F., Dazzo F.B., Kroppenstedt R.M., et al. Description of *Devosia neptuniae* sp. nov. that nodulates and fixes nitrogen in symbiosis with *Neptunia natans*, an aquatic legume from India. *Systematic and Applied Microbiology*. 2003;26(1):47-53. DOI: 10.1078/072320203322337308.

**75.** Prakash O., Green S.J., Jasrotia P., Overholt W.A., Canion A., Watson D.B., et al. *Rhodanobacter denitrificans* sp. nov., isolated from nitrate-rich zones of a contaminated aquifer. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2012;62:2457-2462. DOI: 10.1099/ijs.0.035840-0.

**76.** Pelevina A.V., Berestovskaya Yu.Yu., Grachev V.A., Dorofeeva I.K., Sorokin V.V., Dorofeev A.G., et al. A microbial consortium removing phosphates under conditions of cyclic aerobic-anaerobic cultivation. *Microbiology*. 2021;90(1):66-77. DOI: 10.1134/S0026261721010082.

**77.** Dorofeev A.G., Nikolaev Yu.A., Mardanov A.V., Pimenov N.V. Role of phosphate-accumulating bacteria in biological phosphorus removal from wastewater.

*Applied Biochemistry and Microbiology*. 2020;56:1-14. DOI: 10.1134/S0003683820010056.

**78.** Zhu Y., Zhang Y., Ren H., Geng J., Xu K., Huang H., et al. Physicochemical characteristics and microbial community evolution of biofilms during the start-up period in a moving bed biofilm reactor. *Bioresource Technology*. 2015;180:345-351. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.006.

**79.** Zeng Q., Xu J., Hou Y., Li H., Du C., Jiang B., et al. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles exposure on the treatment efficiency of phenol wastewater and community shifts in SBR system. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;407:124828. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124828.

**80.** Yao C., Lei H.-Y., Yu Q., Li S.-P., Li H., Chen K., et al. Application of magnetic enhanced bio-effect on nitrification: a comparative study of magnetic and non-magnetic carriers. *Water Science & Technology*. 2013;67(6):1280-1287. DOI: 10.2166/wst.2013.697.

**81.** Chen Y., Su Y., Zheng X., Chen H., Yang H. Alumina nanoparticles-induced effects on wastewater nitrogen and phosphorus removal after short-term and long-term exposure. *Water Research*. 2012;46(14):4379-4386. DOI: 10.1016/j.watres.2012.05.042.

**82.** Liwarska-Bizukojć E., Olejnik D. Effect of aluminium oxide nano- and microparticles on the functional groups of microorganisms of activated sludge. *Desalination and Water Treatment*. 2020;193:344-351. DOI: 10.5004/dwt.2020.25770.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

##### **Стрекаловская Елена Иннокентьевна,**

к.б.н.,  
ведущий научный сотрудник,  
Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,  
Российская Федерация,  
доцент,  
Иркутский государственный университет,  
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,  
Российская Федерация,  
✉ ivanova.iem@gmail.com  
<https://orcid.org/0000-0003-4216-8859>

##### **Сипкина Евгения Иннокентьевна,**

к.х.н., доцент,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
evgiv84@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

##### **Elena I. Strekalovskaya,**

Cand. Sci. (Biology),  
Leading Researcher,  
A.E. Favorsky Irkutsk Institute  
of Chemistry SB RAS,  
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,  
Russian Federation,  
Associate Professor,  
Irkutsk State University  
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,  
Russian Federation,  
✉ ivanova.iem@gmail.com  
<https://orcid.org/0000-0003-4216-8859>

##### **Evgeniya I. Sipkina,**

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,  
Russian Federation,  
evgiv84@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-9220-9765>

**Вклад авторов**

Е.И. Стрекаловская – концептуализация, подбор и обработка имеющихся литературных источников, подготовка иллюстративного материала, написание и редактирование текста статьи.

Е.И. Сипкина – подбор и обработка имеющихся литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

**Contribution of the authors**

Elena I. Strekalovskaya – conceptualization, selection and processing of available literary sources, preparation of illustrative material, writing and editing the text of manuscript.

Evgeniya I. Sipkina – selection and processing of available literary sources, writing and editing the text of the manuscript.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

**Conflict interests**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

**Информация о статье**

Поступила в редакцию 25.12.2023.  
Одобрена после рецензирования 28.08.2024.  
Принята к публикации 30.08.2024.

**Information about the article**

The article was submitted 25.12.2023.  
Approved after reviewing 28.08.2024.  
Accepted for publication 30.08.2024.