

纳米材料对水中病原微生物的控制研究进展

薛星艳, 程荣, 石磊, 康枚, 朱燕

中国人民大学环境学院, 北京 100872

摘要 近年来, 水资源的微生物安全性逐渐引起关注, 传统的消毒技术(如氯消毒、紫外消毒)已不能满足社会发展的需求, 纳米材料的迅速发展为水中病原微生物控制技术的革新提供了良机。本文综述了近年来利用零价金属纳米材料(如银、铁)、金属氧化物纳米材料(如二氧化钛)和碳基纳米材料(如碳纳米管)等纳米材料控制水中病原微生物的研究现状, 分析了纳米材料去除水中病原微生物的机理, 从纳米材料自身特性(如尺寸、化学组成、化学结构和表面修饰等)、微生物(如微生物种类、微生物初始浓度等)和环境条件(如pH值、溶解氧等)3个方面阐述了影响纳米材料去除水中病原微生物的主要因素, 指出了纳米材料在去除病原微生物的应用中存在的问题, 展望了纳米材料在水中病原微生物去除方面的发展方向。

关键词 纳米材料; 病原微生物; 水体; 细菌; 病毒

水的微生物安全性对人类健康至关重要。目前, 地表水和地下水中常常含有大量微生物, 大部分微生物对人体是无害的, 但有部分微生物具有极强的致病性, 通常称它们为病原微生物。病原微生物主要包括细菌、病毒和寄生虫。水体中能引起腹泻、发烧和肝炎等疾病的病毒多达700种。仅在美国, 每年在儿童中检查出由肠道病毒引起的肠胃炎导致100人死亡^[1]。

传统的消毒技术处理效果显著, 但也存在一些问题, 如氯消毒技术会产生三卤甲烷、溴酸盐等有毒副产物; 紫外消毒会产生光复活现象等^[2]。与常规材料相比, 纳米材料因具有尺寸小、比表面积大等特殊的物理化学性质, 具有较高的化学活性。这些特殊的性质使纳米材料具有良好的光催化、吸附、还原、杀菌等性能, 对水中病原微生物的去除有优良的效果。

本文综述零价金属纳米材料、金属氧化物纳米材料、碳基纳米材料在水中病原微生物控制中的应用, 并讨论了影响纳米材料去除病原微生物的主要因素。

1 零价金属纳米材料

1.1 纳米铁

自从在地下水污染的原位修复中取得良好效果之后, 零

价铁在水处理领域迅速成为研究热点。与普通铁粉相比, 纳米铁(nZVI)具有粒径小、比表面积大和反应活性强等特点, 不仅对氯代有机物、重金属、无机阴离子等展现出良好的降解效果^[3], 而且对细菌和病毒也呈现出良好的去除效果(表1)。

不过, 关于nZVI对细菌和病毒的去除机理还没有统一的认识。目前认为, nZVI对细菌的去除机理主要包括: (1) nZVI与细菌直接接触, 引起细胞膜破坏。(2) nZVI直接进入细菌细胞内部, 与细胞的内容物相互作用, 破坏细胞的结构与功能。如Auffan等^[12]发现nZVI可直接接触大肠杆菌, 对细胞膜和电子/离子转移链产生破坏等。(3) nZVI可以与氧气、水发生反应产生活性氧物质, 或者是nZVI氧化生成的Fe(II)通过Fenton反应产生活性氧物质(式(1)~(5)), 这些活性氧物质可以引起蛋白质变性及DNA损伤, 最终造成细胞死亡^[13]。(4) nZVI释放的铁离子可能会抑制细菌的生长。(5) nZVI氧化形成的氧化物与细菌发生物理接触, 可能造成穿刺伤害; 另外, 细菌被nZVI氧化产生包被, 使细胞膜的通透性变差, 抑制了细胞生命活动^[14];(6) 与降解卤代烃等有机物一样, nZVI的强还原作用可能导致细菌细胞膜上的氧化还原状态发生变化, 影响细胞的信号转导、基因转录等过程中的调控作用, 影响细胞生命活动, 最终导致死亡^[10]。但关于nZVI对病毒的

收稿日期: 2016-07-12; 修回日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108454); 中国人民大学教师教学发展改革项目

作者简介: 薛星艳, 女, 硕士研究生, 研究方向为环境纳米材料及其生物毒理学, 电子信箱: xuexingyan666@163.com; 程荣(通信作者), 副教授, 研究方向为环境纳米技术, 电子信箱: chengrong@ruc.edu.cn; 朱燕(通信作者), 高级工程师, 研究方向为环境分析化学, 电子信箱: zhuyan@ruc.edu.cn

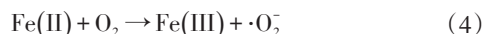
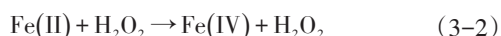
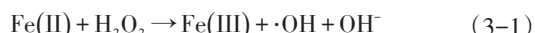
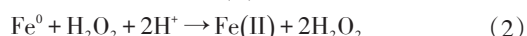
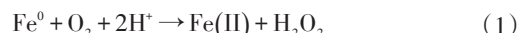
引用格式: 薛星艳, 程荣, 石磊, 等. 纳米材料对水中病原微生物的控制研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(22): 19-25; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.22.001

表1 nZVI对微生物的去除效果
Table 1 Removal of microorganisms with nZVI

微生物	剂量/(mg·L ⁻¹)	时间/min	去除效果 ^a	文献
大肠杆菌	9	10	3.4 log(缺氧)	[4]
大肠杆菌	90	60	2.6 log(有氧)	[4]
大肠杆菌	7~700	60	25%~90%	[5]
大肠杆菌	1000	60	64.1%	[6]
大肠杆菌	100	60	5.2 log	[7]
大肠杆菌	112~1120	1440	20%~66%	[8]
枯草芽孢杆菌	100~10000	5	灭活率:80~100%	[9]
曲霉菌	100~10000	5	无灭活	[9]
荧光假单胞菌	100~10000	5	灭活率: 100%	[9]
硫酸盐还原菌	1000~5000	10080	75.6%~99.9%	[10]
MS2噬菌体	50.4	30	5.3 log(有氧); 2.6 log(缺氧)	[11]
φ2噬菌体	49.07	120	5.51 log	[2]

*由于微生物的特殊性,水中微生物的去除率常以log进行表达:去除率 $Q = \log(N_0/N_t)$, N_0 与 N_t 分别为初始时刻和t时刻微生物的浓度。目前水中微生物的去除率有log和%两种表达方式,基于原文研究结果,本文未进行统一。

去除机理还有很多争议。有研究认为是nZVI本身有较强的吸附作用,提供多的反应位点。也有研究认为, nZVI与水、氧气反应生成的活性氧化物可以使病毒失活。nZVI释放的铁离子可能也是导致病毒失活的一个原因^[11]。另外, nZVI的氧化产物对病毒也有吸附作用^[15]。



1.2 纳米银

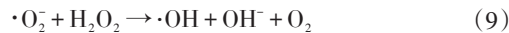
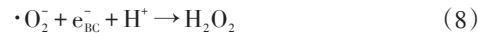
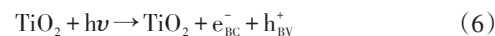
纳米银作为抗菌材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞杆菌、MS2噬菌体等微生物有较强的灭活作用,极少量的纳米银可产生很强的杀菌作用^[16-17],且不会产生消毒副产物。目前,关于纳米银对微生物的去除主要集中在实验室自然光和黑暗条件下。但由于纳米银具有特殊的光化学活性,可以产生光致毒性。Zhang等^[18]研究发现纳米银(500 μg/L)在紫外光(365 nm)照射2 h后对大肠杆菌的去除率大于90%,而在黑暗条件下纳米银对大肠杆菌几乎没有影响。关于纳米银对微生物的去除机理主要是银离子的释放和氧化应激^[19-21]。目前,纳米银对微生物的去除是由于纳米银的独特作用还是纳米银释放的银离子的作用或是两者的共同作用还没有明确定论。

2 金属氧化物纳米材料

金属氧化物纳米材料主要包括纳米二氧化钛(nTiO₂)、纳

米氧化锌(nZnO)、纳米氧化锆(nZrO₂)、纳米氧化铜(nCuO)和纳米氧化铝(nAl₂O₃)等。与其他金属氧化物纳米材料相比, nTiO₂具有较高的紫外光吸收率、良好的化学稳定性、较高的光催化活性和价格低廉等优点,是最常用的一种纳米光催化抗菌材料。

作为半导体材料, nTiO₂包含导带、价带和禁带,可以在光激发下产生空穴和电子。空穴和电子可以进一步与水、氧气反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物质(式(6)~(14))^[22]。由于活性氧物质具有较强的氧化能力,可以氧化分解构成微生物的主要成分的各种有机物,干扰微生物蛋白质的合成,从而有效地抑制微生物的繁殖生长^[23]。另外,这些活性氧物质可以穿透细胞膜,影响细胞的正常生理功能,也可以导致DNA链中的碱基之间的磷酸二酯键断裂,破坏DNA的双螺旋结构,进而破坏了微生物细胞DNA的复制,使细胞的内部平衡紊乱而死亡^[24]。



nTiO₂在紫外光下对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、白色念珠菌、金色葡萄球菌、绿脓杆菌等多种细菌具有优良的杀灭作用^[25-29](表2)。Kühn等^[26]研究了nTiO₂对细菌(大肠杆菌、铜绿

表2 nTiO₂对细菌的去除效果
Table 2 Removal of bacteria with nTiO₂

微生物	剂量/(mg·L ⁻¹)	时间/min	去除率	文献
大肠杆菌	9	60	>6 log	[26]
大肠杆菌	500~2500	60	99.9%	[27]
大肠杆菌	100	40	99.999%	[28]
嗜肺军团菌	1000	90	4.57 log	[29]
鼠伤寒沙门氏菌	100	40	99.996%	[28]
铜绿假单胞菌	100	40	99.943%	[28]
铜绿假单胞菌	90	60	>6 log	[26]
阴沟肠杆菌	100	40	99.974%	[28]
金黄色葡萄球菌	7~700	60	>6 log	[26]
尿肠球菌	1000	60	>6 log	[26]
白色念珠菌	100	60	2 log	[26]

假单胞菌、金黄色葡萄球菌和尿肠球菌)的去除效果,结果表明 60 min 后 nTiO₂对四种细菌的去除率均大于 6 log。nTiO₂除了对细菌具有杀灭作用,对病毒也具有杀灭作用,如 MS2 噬菌体、PRD1 噬菌体、phi-X174 噬菌体、f2 噬菌体等^[30-31]。

另外,可见光光催化对微生物的去除效果也越来越受到人们的关注。但是由于 nTiO₂主要对紫外光产生响应,光利用率低,人们往往通过改性来提高其光催化效率。金属掺杂和非金属掺杂是常用的两种方法。在金属掺杂方法中,贵金属掺杂尤其是银掺杂的 nTiO₂去除微生物的能力较强。通过掺杂银可以防止电子-空穴对的复合,有助于电子-空穴的分离和增加光吸收面积^[32]。在非金属掺杂方法中,常采用氮掺杂^[33]。此外,多种元素的共掺杂如 B/N、S/N、I/N、P/N 也可以提高 nTiO₂在可见光下的催化活性,是当前的研究热点^[34]。

3 碳基纳米材料

碳基纳米材料主要包括富勒烯、碳纳米管和石墨烯等。

碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)是一种由碳原子形成的石墨烯片层卷成的管体材料,其结构与石墨相似。CNTs分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。大量研究表明 CNTs 对大肠杆菌、溶壁微球菌、枯草芽孢杆菌、葡萄球菌、假单胞菌属、沙门氏菌属和 MS2 噬菌体等均具有去除作用^[35-44](表 3)。在 CNTs 中,单个 CNTs 的管内腔、管内 CNTs 间的空隙、管束的外表面积和 CNTs 的最外层表面积等 4 个区域可以发生自然吸附^[45],因此, CNTs 对细菌、病毒等微生物有较强的吸附和固定能力。Upadhyayula 等^[46]研究发现 CNTs 对枯草芽孢杆菌的吸附效率是活性炭和纳米陶瓷纤维的 27~37 倍。黄书杭等^[38]研究发现 CNTs (1.0 g/L)对大肠杆菌具有强的吸附能力(99.99%)。另外, CNTs 对微生物具有选择吸附的能力。Deng 等^[47]研究表明 CNTs 对金黄色葡萄球菌的吸附能力是对大肠杆菌吸附能力的 100 倍,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌对 CNTs 的活性吸附位点不存在竞争吸附, CNTs 对不同细菌的浓缩具有选择性。

表3 CNTs对微生物的去除效果
Table 3 Removal of microorganisms with CNTs

微生物	碳基纳米材料	剂量/(mg·L ⁻¹)	时间/min	去除率	文献
大肠杆菌	多壁碳纳米管	1000	60	99.99%	[38]
大肠杆菌	碳纳米管	100	1440	55%~60%	[38]
大肠杆菌	单壁碳纳米管	5	60	80%	[40]
大肠杆菌	多壁碳纳米管	5	60	24%	[40]
大肠杆菌	多壁碳纳米管	2	360	3.67 log	[41]
大肠杆菌	单壁碳纳米管	5000	120	58.1%	[42]
枯草芽孢杆菌	单壁碳纳米管	5000	120	87.5%	[42]
铜绿假单胞菌	单壁碳纳米管	5000	120	65.1%	[42]
金黄色葡萄球菌	单壁碳纳米管	5000	120	85.6%	[42]
沙门氏菌	碳纳米管	200~250	15	7 log	[43]
MS2 噬菌体	多壁碳纳米管	5000	0.5	>99.6%	[44]

此外,在吸附微生物的过程中,CNTs还具有较高的动力学速率。Deng等^[47]研究了CNTs对金黄色葡萄球菌(2.5×10^8 CFU/mL)和大肠杆菌(1.7×10^8 CFU/mL)的吸附,结果发现95%以上的细菌在5~30 min中内均聚集到CNTs上。Upadhyaya等^[46]研究了CNTs对枯草杆菌(3×10^7 CFU/mL)的吸附,也得出了相似的结论。

综上所述,CNTs具有较强的微生物吸附能力、选择吸附能力以及较高的动力学速率。但CNTs仍然存在分散性差、抗菌活性有限等缺点,对CNTs进行改性是目前常用的途径之一^[36]。常用的改性方法主要通过与其他材料进行复合,包括金属纳米材料(如贵金属银)^[48]、金属氧化物(如TiO₂)^[49]、生物分子^[36]和高分子聚合物等^[50]。

4 影响纳米材料去除水中病原微生物的主要因素

4.1 纳米材料的自身特性

纳米材料对微生物的去除作用表现出一定的尺寸效应^[2]。与常规材料相比,纳米材料更容易与微生物接触,穿过细胞膜进入细胞内。程荣等^[2]研究发现,100 mg·L⁻¹的nZVI对f2噬菌体的去除率为5.1 log,而相同条件下普通铁粉对f2噬菌体的去除率不足0.5 log。

不同化学组成的纳米材料对微生物的去除能力不同。Jiang等^[51]研究了nZnO、nAl₂O₃、nSiO₂和nTiO₂对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和荧光假单胞菌的去除效果,结果发现nZnO对3种细菌的去除能力(100%)最大;nAl₂O₃对3种细菌的去除率分别为36%、57%和70%;nSiO₂对3种细菌的去除率分别为58%、40%和70%;而nTiO₂对3种细菌的去除能力最小。相同化学组成、不同化学结构的纳米材料对微生物的去除能力也不同,如单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。Kang等^[40]研究了CNTs(5 mg/L)对大肠杆菌(5×10^7 CFU/mL)的去除性能,结果发现单壁碳纳米管对大肠杆菌的灭活率(80%)高于多壁碳纳米管(24%)。与多壁碳纳米管相比,单壁碳纳米管具有更小的管径、更大的表面积以及更强的化学活性,因此具有更高的抗菌性能。

纳米材料的表面修饰可能会影响纳米材料的表面性质,进而影响纳米材料对水中微生物的去除。Liga等^[30]研究了银修饰的nTiO₂对大肠杆菌的去除,结果表明nTiO₂去除4 log的大肠杆菌需要5.1 min,而银修饰的nTiO₂只需0.75 min。

纳米材料的分散性会影响纳米材料在水环境中的尺寸和形状,因此也是影响纳米材料对微生物去除性能的一个重要因素。高分散性可以提高纳米材料与微生物的接触机会。Liu等^[42]研究了分散和团聚的CNTs对大肠杆菌、绿脓杆菌金黄色酿脓葡萄球菌、枯草芽孢杆菌的抗菌活性,结果表明分散的碳纳米管对细菌的去除能力比团聚的碳纳米管强。

纳米材料的浓度也是影响其去除微生物的一个重要因素。程荣等^[2]研究发现,nZVI(10~50 mg/L)对f2噬菌体的去

除率(2.8 log~6.6 log)随着纳米零价铁的投加剂量升高而升高。nZVI的投加量增加可能会带来活性氧物质的增加。同时,高浓度的nZVI能够降低铁氧化所带来的影响。此外,nZVI腐蚀过程中形成的絮体也会对病毒的去除起到一定的作用。

4.2 微生物

纳米材料对不同种类的微生物去除效果不同。Avanzato等^[52]研究了MgO-GeO₂纳米复合材料对细菌的去除效果,发现0.25 g/L的MgO-GeO₂对金黄色葡萄球菌的去除率为80%,而对大肠杆菌的去除率只有25%。类似地,Diao^[9]等研究了纳米零价铁对3种微生物的去除效果,结果表明0.1 g/L的nZVI可以将荧光假单胞菌完全灭活,对枯草芽孢杆菌的灭活率为80%,而对花斑曲霉没有灭活效果。

微生物初始浓度也会影响纳米材料对其的去除效果。本课题组^[2]研究发现nZVI对f2噬菌体的去除率随病毒初始浓度的升高而下降。当初始浓度为10⁴ PFU/mL时,病毒完全被去除;而初始浓度为10⁵ PFU/mL、10⁶ PFU/mL和10⁷ PFU/mL时的去除率分别为3.6 log、1.9 log和1.6 log。

4.3 环境条件

pH值是影响纳米材料组分存在形态、金属离子释放程度以及稳定性的关键因素,因而影响纳米材料去除病原微生物的特性。Fabrega等^[53]研究了不同pH值条件下纳米银对荧光假单胞菌的去除效果,结果表明,pH值为9时,2 mg/L纳米银对荧光假单胞菌的去除率达到90%,而pH值为6和7.5时,纳米银对荧光假单胞菌的去除率降低。类似地,程荣等^[2]发现,nZVI在酸性条件(pH=5.0)下对f2噬菌体的去除率要高于碱性条件(pH=9.0)的去除率。此外,环境中的溶解氧^[41]、离子强度^[54]、光^[55]、配体^[53]等也会影响纳米材料对微生物的去除效果。Lee等^[4]研究发现,nZVI(90 mg/L)在厌氧条件和好氧条件下对大肠杆菌60 min的去除率分别是3.6 log和2.6 log,表明nZVI在厌氧条件下比好氧条件下对大肠杆菌有更大的毒性作用。这主要是由于nZVI在好氧条件下被溶解氧侵蚀并氧化,使得对大肠杆菌的灭活率降低。Zhang等^[18]研究发现纳米银(500 μg/L)在紫外光(365 nm)照射2 h后对大肠杆菌的去除率大于1 log,而在黑暗条件下纳米银对大肠杆菌几乎没有影响。Fabrega等^[53]研究表明,在无腐殖酸存在时,nAg对荧光假单胞菌3 h的生长抑制率可达到50%;但当存在腐殖酸时,nAg对荧光假单胞菌的抑制作用消失。Li等^[7]研究了裸露的nZVI,吸附聚合物(聚苯乙烯磺酸盐、聚天冬氨酸)和有机质的nZVI(100 mg/L)对大肠杆菌的毒性作用,结果表明表面吸附聚合物(聚苯乙烯磺酸盐、聚天冬氨酸)或有机质的nZVI对大肠杆菌60 min后的抑制率为0.2 log,而裸露nZVI的抑制率为2.2 log。这可能是由于裸露的nZVI紧紧附着于大肠杆菌表面,而所吸附的聚合物或有机质阻止了nZVI对大肠杆菌表面的附着,因而大大降低其毒性。

5 结论

纳米材料对水中病原微生物的去除已取得一定的研究进展,但后续研究还有一些问题有待解决:

1) 纳米材料对微生物的去除研究主要集中在大肠杆菌等细菌方面。相比细菌而言,病毒形体小、结构特殊、抗药性强,因此应加强纳米材料对病毒的去除研究。

2) 关于纳米材料对微生物的去除毒性机理主要集中于物理穿透破坏细胞膜、活性氧物质产生的氧化应激、金属离子的释放等,深入的毒性机制有待于进一步研究。

3) 纳米材料在去除微生物方面有独特的优势,具有潜在应用价值。但是将其大规模应用还需要解决许多关键性问题。

综上所述,保证纳米材料的稳定性、安全性与经济性是研究者应重视的问题。

参考文献(References)

- [1] Simmons F J, Kuo D H W, Xagorarakis I. Removal of human enteric viruses by a full-scale membrane bioreactor during municipal wastewater processing[J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2739-2750.
- [2] Cheng R, Li G, Cheng C, et al. Removal of bacteriophage f2 in water by nanoscale zero-valent iron and parameters optimization using response surface methodology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 150-158.
- [3] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok Y S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 618-632.
- [4] Lee C, Kim J Y, Lee W I, et al. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4927-4933.
- [5] Auffan M, Achouak W, Rose J, et al. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6730-6735.
- [6] Chen J, Xiu Z, Lowry G V, et al. Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2011, 45(5): 1995-2001.
- [7] Li Z, Greden K, Alvarez P J J, et al. Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E. coli*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3462-3467.
- [8] 王学, 李勇超, 李铁龙, 等. 零价纳米铁对大肠杆菌的毒性效应[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(1): 49-56.
Wang Xue, Li Yongchao, Li Tielong, et al. Toxicity effects of nano-Fe⁰ on *Escherichia coli*[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(1): 49-56.
- [9] Diao M, Yao M. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5243-5251.
- [10] 舒中亚, 汪杰, 黄艺. 零价铁纳米颗粒对硫酸盐还原菌的杀灭作用研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(10): 3040-3044.
Shu Zhongya, Wang Jie, Huang Yi. Study of inactivating sulfate reducing bacteria with zero-valent iron nanoparticles[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10): 3040-3044.
- [11] Kim J Y, Lee C, Love D C, et al. Inactivation of MS2 coliphage by ferrous ion and zero-valent iron nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6978-6984.
- [12] Auffan M, Rose J, Bottero J Y, et al. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(10): 634-641.
- [13] Keenan C R, Sedlak D L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1262-1267.
- [14] 葛兴彬, 王振虹, 郭楚奇, 等. 纳米零价铁的生态毒性效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(3): 28-37.
Ge Xingbin, Wang Zhenhong, Guo Chuqi, et al. Review of the ecotoxicity of nanoscale zero-valent iron[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(3): 28-37.
- [15] Zhan S, Yang Y, Shen Z, et al. Efficient removal of pathogenic bacteria and viruses by multifunctional amine-modified magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 115-123.
- [16] Chernousova S, Epple M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(6): 1636-1653.
- [17] Marambio-Jones C, Hoek E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(5): 1531-1551.
- [18] Zhang W, Li Y, Niu J, et al. Photogeneration of reactive oxygen species on uncoated silver, gold, nickel, and silicon nanoparticles and their antibacterial effects[J]. *Langmuir*, 2013, 29(15): 4647-4651.
- [19] Yang X, Gondikas A P, Marinakos S M, et al. Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 46(2): 1119-1127.
- [20] Kim J S, Kuk E, Yu K N, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, 3(1): 95-101.
- [21] Choi O, Hu Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4583-4588.
- [22] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 331-349.
- [23] Du J, Gebicki J M. Proteins are major initial cell targets of hydroxyl free radicals[J]. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 2004, 36(11): 2334-2343.
- [24] 徐瑛, 苏汉桥. 纳米TiO₂的制备及其抗菌性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2002, 24(7): 1-3.
Xu Ying, Su Hanqiao. Study on preparation and antibacterial property of TiO₂ nanometer powder[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2002, 24(7): 1-3.
- [25] Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions[J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3527-3532.
- [26] Kühn K P, Chaberny I F, Massholder K, et al. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 71-77.
- [27] Benabbou A K, Derriche Z, Felix C, et al. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Effect of concentration of TiO₂ and microorgan-

- ism, nature, and intensity of UV irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76(3): 257-263.
- [28] Ibáñez J A, Litter M I, Pizarro R A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*: comparative study with other Gram (-) bacteria[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157(1): 81-85.
- [29] Cheng Y W, Chan R C Y, Wong P K. Disinfection of *Legionella pneumophila* by photocatalytic oxidation[J]. *Water Research*, 2007, 41(4): 842-852.
- [30] Liga M V, Bryant E L, Colvin V L, et al. Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 535-544.
- [31] Gerrity D, Ryu H, Crittenden J, et al. Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, 43(11): 1261-1270.
- [32] Seery M K, George R, Floris P, et al. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 189(2): 258-263.
- [33] Dumnill C W H, Aiken Z A, Pratten J, et al. Enhanced photocatalytic activity under visible light in N-doped TiO₂ thin films produced by APCVD preparations using t-butylamine as a nitrogen source and their potential for antibacterial films[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 207(2): 244-253.
- [34] Pathakoti K, Morrow S, Han C, et al. Photoinactivation of *Escherichia coli* by sulfur-doped and nitrogen-fluorine-codoped TiO₂ nanoparticles under solar simulated light and visible light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17): 9988-9996.
- [35] Kang S, Pinault M, Pfefferle L D, et al. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity[J]. *Langmuir*, 2007, 23(17): 8670-8673.
- [36] Nepal D, Balasubramanian S, Simonian A L, et al. Strong antimicrobial coatings: single-walled carbon nanotubes armored with biopolymers [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 1896-1901.
- [37] Arias L R, Yang L. Inactivation of bacterial pathogens by carbon nanotubes in suspensions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 3003-3012.
- [38] 黄书杭, 盛力, 隋铭皓. 碳纳米管吸附去除水中大肠杆菌研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(2): 33-36.
Huang Shuhang, Sheng Li, Sui Minghao. The application of CNTs as adsorbent media to concentrate and remove bacillus *E. coli* from drinking water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(2): 33-36.
- [39] Simon-Deckers A, Loo S, Mayne-L'hermite M, et al. Size-, composition- and shape- dependent toxicological impact of metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes toward bacteria[J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(21): 8423-8429.
- [40] Kang S, Herzberg M, Rodrigues D F, et al. Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter![J]. *Langmuir*, 2008, 24(13): 6409-6413.
- [41] Su R, Jin Y, Liu Y, et al. Bactericidal activity of Ag-doped multi-walled carbon nanotubes and the effects of extracellular polymeric substances and natural organic matter[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 104: 133-139.
- [42] Liu S, Wei L, Hao L, et al. Sharper and faster "nano darts" kill more bacteria: A study of antibacterial activity of individually dispersed pristine single-walled carbon nanotube[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3891-3902.
- [43] Arias L R, Yang L. Inactivation of bacterial pathogens by carbon nanotubes in suspensions[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 3003-3012.
- [44] Vecitis C D, Schnoor M H, Rahaman M S, et al. Electrochemical multi-walled carbon nanotube filter for viral and bacterial removal and inactivation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3672-3679.
- [45] Hemraj-Benny T, Bandosz T J, Wong S S. Effect of ozonolysis on the pore structure, surface chemistry, and bundling of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317(2): 375-382.
- [46] Upadhyayula V K K, Deng S, Smith G B, et al. Adsorption of bacillus subtilis on single-walled carbon nanotube aggregates, activated carbon and NanoCeram™[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 148-156.
- [47] Deng S, Upadhyayula V K K, Smith G B, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of microorganisms on single-wall carbon nanotubes [J]. *Sensors Journal, IEEE*, 2008, 8(6): 954-962.
- [48] Liu T, Tang H Q, Cai X M, et al. A study on bactericidal properties of Ag coated carbon nanotubes[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 264(2): 282-286.
- [49] Krishna V, Pumpueg S, Lee S H, et al. Photocatalytic disinfection with titanium dioxide coated multi-wall carbon nanotubes[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2005, 83(4): 393-397.
- [50] Reimer K, Wichelhaus T A, Schäfer V, et al. Antimicrobial effectiveness of povidone-iodine and consequences for new application areas [J]. *Dermatology*, 2002, 204(Suppl. 1): 114-120.
- [51] Jiang W, Mashayekhi H, Xing B. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(5): 1619-1625.
- [52] Avanzato C P, Follieri J M, Banerjee I A, et al. Biomimetic synthesis and antibacterial characteristics of magnesium oxide-germanium dioxide nanocomposite powders[J]. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(8): 897-910.
- [53] Fabrega J, Fawcett S R, Renshaw J C, et al. Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7285-7290.
- [54] Badawy A M E, Luxton T P, Silva R G, et al. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1260-1266.
- [55] Li Y, Zhang W, Niu J, et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5164-5173.

Removal of pathogenic microorganisms in water with nanomaterials: A review

XUE Xingyan, CHENG Rong, SHI Lei, KANG Mi, ZHU Yan

School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

Abstract In recent years, the microbiological safety of water resources has attracted more and more attentions. Traditional disinfection technologies, including the chlorine disinfection and the UV disinfection, are unable to meet the needs of social development. The rapid progress of nanomaterials provides a good opportunity for developing a removal technology of pathogenic microorganisms in water. This paper reviews the removal of pathogenic microorganisms with nanomaterials, including the zero-valent metal nanomaterials such as the nano silver and the nanoscale zero-valent iron, the metal oxide nanomaterials such as the nano titanium dioxide and the carbon-based nanomaterials such as the carbon nanotubes. The removal mechanism of pathogenic microorganisms in water with nanomaterials is analyzed. The major factors affecting the removal of pathogenic microorganisms with nanomaterials are discussed from three aspects, including the nanomaterial characteristics (size, chemical composition, chemical structure, and surface modification), the microorganism (microbial species and initial concentration of microorganism) and the environmental conditions (pH value and dissolved oxygen). The existing problems and challenges in the application of the pathogenic microorganisms removal with nanomaterials are summarized, and the related suggestions are made.

Keywords nanomaterials; pathogenic microorganisms; water; bacteria; virus

(编辑 祝叶华)