

Inhibition effect of silica nanoparticle on the oxygen uptake rate of activated sludge

실리카 나노입자에 의한 활성슬러지 활성도 저해 효과 분석

Lee Soo Mi · Cho Jin Woo*

이수미 · 조진우*

Department of Environment & Energy, Sejong University

세종대학교 환경에너지융합학과

Abstract : Nanotechnology has become one of the fastest developing technologies and recently applied to a variety of industries. Thus, increasing number of nano materials including various nanoparticles would be discharged into wastewater and consequently entering a biological wastewater treatment process. However, the impact of the nano particles on biological wastewater treatment has not been estimated intensively. In this research, we investigated the effect of silica nanoparticle on the oxygen uptake rates (OURs) of activated sludge used in a conventional wastewater treatment process. The inhibition (%) values were estimated from the results of OURs experiments for the silica nanoparticles with various sizes of 10-15, 45-50, and 70-100 nm and concentrations of 50, 250, and 500 ppm. As results, the inhibition value was increased as the size of silica nano particles decreased and the injected concentration increased. The maximum inhibition value was investigated as 37.4 % for the silica nanoparticles with the size of 45-50 nm and concentration of 50 ppm. Additionally, the effect of size and concentration on the inhibition should be considered cautiously in case that the aggregation of particles occurred seriously so that the size of individual particles was increased in aquatic solution.

Key words : Silica nanoparticle, activated sludge, OUR(oxygen uptake rate), toxicity, inhibition

주제어 : 실리카 나노입자, 활성슬러지, 산소호흡률, 위해도, 저해효과

1. 서론

나노기술의 발달로 인하여 현재 이 분야에 많은 연구가 이루어지고 있으며 의약, 식품, 화장품, 도료 등 다양한 분야에서 나노기술을 적용한 제품들이 생산되고 있다 (Barber et al., 2009). 이러한 제품에는 다양한 크기, 소재, 물성을 지닌 나노입자들이 사용되고 있으며 생산과 소비단계에서 콜로이드 혹은 용존 이온 형태로 대기, 물,

토양 환경 중에 배출될 가능성이 있다. 생산 및 소비 단계에서 배출된 나노입자는 하수배제 관로를 따라 이동하며 최종적으로는 하수종말처리 시스템으로 유입된 후 하천 등 자연수계로 방류되게 된다 (Brar et al., 2010). 이에 따라 최근 수생태계에서 나노입자들의 거동 특성과 위해성에 대해서 최근 많은 연구가 이루어지고 있으며 특히 인체 및 다른 유기생명체에 미칠 위험성에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다 (Handy et al., 2008; Nel et al., 2006).

그러나 자연수계로 배출되기 이전 마지막 단계인 하수처리 공정에서 유입되는 나노입자가 처

* Received 14 January 2014, revised 05 February 2014, accepted 10 February 2014.

* Corresponding author: Tel : 02-3408-3970 Fax : 02-3408-4320 E-mail : jinwoocho@sejong.edu

리 공정에 미치는 영향을 연구한 사례는 많지 않다. 하수처리 공정에서 나노입자의 거동으로는 입자 자체의 물리적 성질에 의해 응집, 침전, 흡착, 또는 하수처리 공정에 포함된 미생물 군집, 즉 활성슬러지에 의한 생흡착 및 기질로써의 흡수 등이 일어날 것으로 예상되며 각 원인에 따른 효과에 대한 연구가 부분적으로 진행되어 오고 있다 (Chang et al., 2007; Dobbs et al., 1989; Jacobsen et al., 1993; Limbach et al., 2008). 대부분의 하수처리 시스템이 생물학적 활성슬러지 공법을 적용하고 있는 상황에서 유입되는 나노입자가 미생물의 활성도에 저해요인으로 작용한다면 이러한 미생물들의 군집으로 이루어진 활성슬러지의 전체 활성도에도 영향을 미칠 것이며 따라서 전체 하수처리 효율 저하 또는 운전상에 각종 문제점을 일으킬 수 있는 가능성이 있을 것이다. 따라서 최근에는 TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , 은나노 등의 나노입자가 활성슬러지의 활성도에 미치는 영향에 대해서 연구되고 있다 (Choi and Hu, 2008; Hui et al., 2011; Xiong et al., 2012). 하지만 상기 연구들은 이러한 나노입자가 수중에서 이온성 물질로 존재할 때 활성슬러지에 미치는 위해성에 대하여 주로 다루고 있다.

따라서 본 연구에서는 나노입자가 수중에서 이온성 물질이 아닌 입자성 물질로써만 존재할 때 활성슬러지의 활성도에 어떠한 저해 효과를 미치는지 살펴보고자 한다. 이를 위하여 다양한 크기의 유기성 실리카 나노입자를 하수처리장에서 채취한 활성슬러지와 일정 시간 접촉 후 산소 호흡률(Oxygen uptake rate)의 변화를 측정함으로써 나노 단위 크기의 물질이 이온성이 아닌 입자성 상태에서는 활성슬러지의 활성도에 어떠한 영향을 주는지 살펴보고자 한다. 실리카 나노입자를 실험 대상으로 선정한 이유는 실리카 입자가 수중에서 매우 안정되며 극히 일부분이 이온성으로 존재하고 대부분은 입자성 콜로이드상태로 존재하기 때문이다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 활성슬러지

실험에 사용된 활성슬러지는 서울시 J하수처리장의 호기성 생물반응조에서 채취하여 사용하였다. 채취된 활성 슬러지는 0.2 mm 눈금체로 헹잡물을 2회 거른 후 수돗물을 섞어 2회 세척 후 별도의 영양분을 공급하지 않은 상태에서 12 시간 이상 산소만 공급하는 상태에서 순응시킨 뒤 본 실험에 사용하였다.

2.2. 실리카 나노입자

실리카 나노입자는 Snowtex 사의 ST-30-(10-15 nm), ST-20L(40-50 nm), ST-ZL(70-100 nm)를 구입(SNOWTEX®, Nissan Chemical America Corporation) 하여 사용하였고 각 크기 별로 농도를 50, 250, 500 ppm으로 다르게 하여 산소호흡률을 측정하였다. 실리카 나노입자의 크기 및 입도분포(size distribution) 관측은 Malvern사의 Zeta sizer를 이용하여 측정하였고 화학적 조성 분석을 위해 FT-IR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) 분석을 Nicolet 380을 이용하여 수행하였다. FT-IR의 Peak 측정에 있어서 Scan횟수는 128, Resolutions을 4분으로 설정하였다.

2.2. 산소 호흡률 측정 및 저해효과 정량화

산소호흡률(Oxygen uptake rate, OUR) 실험은 OECD 209 assay protocol (OECD 1993)에 명시된 방법을 따라 수행하였다. OUR 실험에 사용한 인공하수의 성분은 다음과 같다. peptone 16 g/L, meat extract 11 g/L, urea 3 g/L, NaCl 0.7 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g/L, K_2HPO_4 2.8 g/L. 산소 호흡률 측정은 나노입자를 넣은 실험군과 나노입자를 넣지 않은 대조군(control) 2개로 나누어 수행하였다. 또한 독성효과가 알려져 있는

3,5-DCP (3,5-dichlorophenol) 을 주입하고 활성슬러지에 대한 저해효과를 추가로 관측하였다. OECD 209 protocol에 따르면 3,5-DCP의 경우 53-155 mg/L의 농도 범위에서 활성슬러지의 호흡률에 50 %의 저해효과를 보이는 것으로 제시되어 있다. 따라서 3,5-DCP에 대한 활성슬러지 호흡률 저해효과를 관측함으로써 본 연구에서 수행되는 실험과정의 신뢰성을 검증하는 동시에 실리카 나노입자에 의한 저해효과와 3,5-DCP에 의한 저해효과를 정량적으로 비교할 수 있다. 호흡률 측정을 위한 구체적인 실험 과정은 다음과 같다. 인공하수 용액 16 ml를 증류수를 이용하여 300 ml가 되도록 희석하고 채취된 활성슬러지 200 ml를 추가로 접종하여 총 시료가 500 ml가 되도록 맞춘다. 그 후 30분간 산소를 주입하여 용액 중의 산소농도가 포화 상태에 이르도록 하고, 표준 BOD 용기에 마그네틱 바를 넣고 교반하면서 용존산소(Dissolved Oxygen, DO) 농도의 변화를 DO 측정장치 (FORSTON LABS의 LabNavigator)를 이용하여 관측하였다. 기타 세부적인 사항은 OECD 209 protocol에 권고하는 바에 의거하여 실험을 수행하였다. 최종적으로 저해도(I)는 다음 식(1)을 사용하여 정량화 하였다.

$$I(\%) = \left(1 - \frac{2R_s}{R_{c1} + R_{c2}}\right) \times 100 \quad \text{식(1)}$$

여기서, R_s 는 실리카 입자를 주입한 시료의 호흡률, R_{c1} 는 실리카 입자를 넣지 않은 첫 번째 대조군으로부터 측정된 호흡률, R_{c2} 는 동일한 두 번째 대조군의 호흡률을 의미한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 실리카 입자 물성 및 입도 분포

실험에 사용된 실리카 나노입자의 화학적 조성 관측을 위해 FT-IR 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 분석 결과 나노입자 크기에 따른 차이는 없으며 Fig. 1에는 대표적으로 ST-30 (10-15 nm)에 대한 관측 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과 800-1,260 cm^{-1} 의 파장대 범위에서 Si-O-Si peak가 관측되었고 이는 실험에 사용된 나노입자가 실리카 구조체임을 증명한다. 또한 CH_2 및 OH기를 각각 2,930 cm^{-1} 및 3,300-3,500 cm^{-1} 에서 확인할 수 있었다 (Park et al., 2010). 특히 OH기(음극)의 존재는 대상 나노입자가 수중에서 일반 콜로이드 입자와 유사하게 전기적 이중층 구조를 형성하고 입자간 척력에 의해 안정적으로 분산될 수 있음을 의미한다.

실리카 나노입자의 평균크기를 Zeta-sizer를 이용하여 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 x축은 제조사에서 제시한 나노입자의 평균 직경이며, y축은 제시된 나노입자 크기별로 각각 50, 250, 500 ppm 농도가 되도록

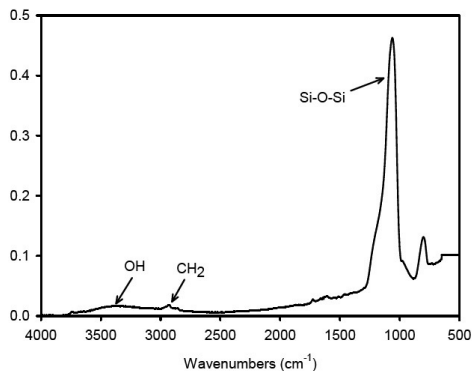


Fig. 1. FT-IR analysis on silica nanoparticles (10-15 nm)

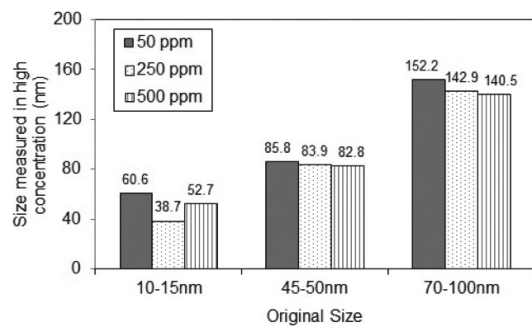


Fig. 2. Average size (diameter) of silica nanoparticles in high concentration

증류수에 용해시킨 후 Zeta-sizer를 이용하여 측정된 평균 입자 직경이다. 10-15 nm의 크기를 가지는 것으로 제시된 실리카 입자(ST-30)의 경우 실제로 측정된 크기는 제시된 크기보다 2.6-6.0배 증가된 직경을 가지는 것으로 관측되었으며 이는 실리카 나노입자가 수중에서 응집되어 floc을 형성하고 있음을 의미한다. 마찬가지로 45-50 nm의 크기를 가질 것으로 예상되는 입자(ST-20L)의 경우는 제시된 크기보다 1.7-1.9 배 정도 큰 크기를 가지며, 70-100 nm (ST-ZL)의 경우도 제시된 크기보다 1.4-2.2 배의 크기를 가지는 것으로 관측되었다. 즉, 앞서 FT-IR 분석 결과 OH기의 존재로 수중에서 안정되게 분산되어 있을 것으로 예상되었으나 실제로 수중에서 높은 농도로 존재할 경우는 OH기에 의한 척력보다 입자간 인력이 더 크게 작용할 여지가 있기 때문이다. 특이한 점은 제시된 나노입자의 크기가 클수록 응집된 floc의 크기가 증가하는 정도는 감소한다는 점이다. 이는 크기가 작을수록 체적대비 비표면적이 커지는 나노입자의 물리적인 특성에서 기인하는 것으로 보인다. 또한 나노입자의 농도가 50에서 500 ppm으로 증가될 때 floc의 크기는 다소 감소하였다.

이러한 입자간 응집 현상을 보다 자세히 논의하기 위해서는 용액의 pH, 전기전도도, 온도 및 입자의 등전위점 등 다양한 요소에 대한 분석이 이루어져야 할 것이다. 분명한 점은 실리카 입자가 용액 상에서 응집되어 floc을 형성하는 것을 확인하였고, 이로 인하여 호흡률 측정 실험 시에는 개별 나노입자의 크기와 비교했을 때 적게는 1.4배에서부터 많게는 6배까지 증가된 크기의 나노입자 floc이 활성슬러지와 접촉하게 된다는 점이다. 호흡률 측정 실험에 있어서 개별 나노입자 또는 응집 floc의 용액 내 실제 크기는 매우 중요한 의미를 지닌다. 실리카 입자의 크기에 따라 활성슬러지 호흡률 값에 영향을 줄 수 있는 가능성이 있기 때문이다. 기존 연구에 따르면

100 nm이하 크기의 실리카 나노 입자가 미생물의 세포벽을 뚫고 들어가 DNA와 미토콘드리아에 물리적인 손상을 입히는 것을 관측한 사례가 있다 (Foley et al., 2002; Jin et al., 2007). 만약 실리카 나노입자가 활성슬러지를 구성하는 미생물들의 세포벽을 뚫고 세포 내부에 물리적인 손상을 가할 수 있다면 이러한 경우에는 낮은 값의 호흡률이 관측될 것이다. 또한 크기가 작은 실리카 입자가 세포내부로 침투하기에 보다 유리할 것이며 따라서 크기가 작을수록 호흡률 저해효과는 커질 가능성이 있다.

3.2. 호흡률 측정 및 저해도 산정

실리카 나노입자 크기 및 농도별로 DO 변화를 관측한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3,5-DCP 주입에 따른 DO 변화도 함께 도시하였다. 호흡률은 Fig. 3에 도시된 관측 데이터를 대상으로 선형회귀 분석하고 얻어진 직선식의 기울기 값에 해당한다. 실리카 나노입자의 크기와 농도에 관계없이 DO변화의 기울기 값은 3,5-DCP의 기울기 값과 비교했을 때 더 가파르게 관측되었음을 알 수 있다. 이는 3,5-DCP에 의한 활성슬러지 호흡률 저해효과가 실리카 나노입자에 의한 효과보다는 보다 높다는 것을 나타낸다. 즉, 실리카 나노입자는 3,5-DCP 만큼 독성을 가지고 있지는 않다는 것을 의미한다.

정량적인 분석을 위해 산출된 기울기 값과 식 (1)을 이용하여 추정된 저해도(I) 값을 도시하면 Fig. 4.와 같다. 크기가 제일 작은 10-15 nm의 실리카 입자의 경우를 먼저 살펴보면, 50 ppm의 농도에서 13 % 정도의 저해효과를 보이던 것이 250 ppm에서 29.9 %로 증가하고 이후 증가폭이 완화되면서 500 ppm에서 34.5 %의 저해효과를 나타내는 것으로 관측되었다. 즉, 농도가 증가할수록 저해효과는 증가하나 단순 비례하여 증가하지는 않으며 일정 농도 이후부터는 일정한 값으로 수렴해가는 경향을 보이고 있다. 45-50 nm의 크기를 가지는 경우는 50 ppm에

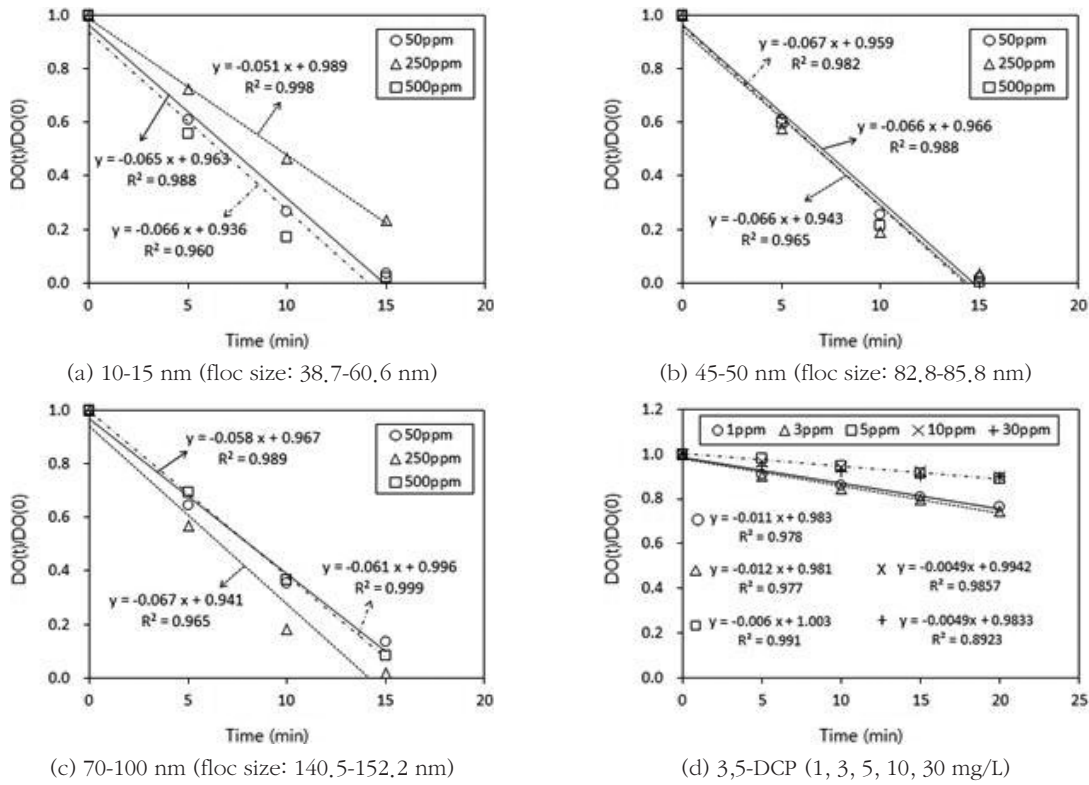


Fig. 3. Oxygen uptake rate of the activated sludge as contacting silica nanoparticles and 3,5-DCP with various size and concentration

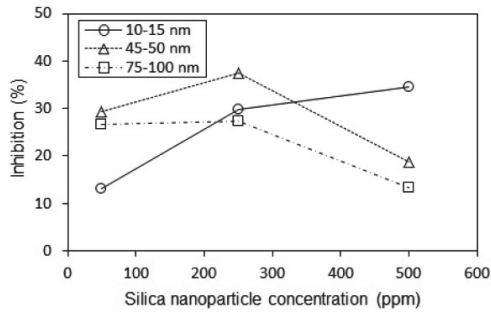


Fig. 4. Inhibition effect of silica nanoparticles on the respiration rate of activated sludge

서 29.3 %의 저해효과를 보이며, 250 ppm에서 37.4 %로 다소 증가하였다가 500 ppm 으로 증가하면서 오히려 18.8 %로 감소하는 것이 관측되었다. 75-100 nm 크기의 경우는 50 ppm에서 26.7 %의 저해도를 보이는 것으로 나타나고 이후 250 ppm으로 농도가 증가함에도 불구하고 50 ppm의 경우와 큰 차이를 보이지 않다가 500 ppm에서 13.3 %로 큰 폭으로 감소하는 경

향을 보이고 있다.

전체적으로 볼 때 낮은 농도(50 ppm)에서는 입자의 크기가 큰 경우(45-50 nm 및 75-100 nm)가 작은 크기의 입자(10-15 nm) 보다 활성 슬러지의 호흡률에 더욱 큰 저해효과를 유발하는 것으로 보이며, 이는 낮은 농도에서는 실리카 입자의 크기가 작을수록 미생물의 활성에 대한 저해효과가 클 것이라는 기존의 연구결과와는 상반되는 결과처럼 보인다 (Ye et al., 2010). 앞선 결과(Fig. 2.)를 보면 50 ppm 농도에서 수중에 존재하는 실리카 입자 floc의 크기는 10-15 nm의 경우 60.6 nm, 45-50 nm 일 때 85.8 nm, 75-100 nm 는 152.2 nm로 관측되었다. 이러한 floc의 크기를 이루기 위해서는 원래 입자의 크기가 작을수록 보다 많은 개수의 입자가 모여야 하며 따라서 10-15 nm의 경우 상당히 많은 수의 입자가 floc 형태로 응집되어 있을 것이다. 반면 45-50 nm 및 75-100 nm인 경우는

훨씬 적은 수의 입자간 응집만으로도 관측된 크기에 해당하는 floc을 형성할 수 있다. 즉, 10-15 nm의 입자의 경우 실제로 활성슬러지와 접촉하는 실리카 입자는 이보다 훨씬 큰 크기(60.6 nm)의 floc이며 따라서 45-50 nm 크기의 입자보다 오히려 큰 크기의 입자가 된다. 45-50 nm 입자의 경우도 응집에 의해 85.8 nm까지 증가하는 것으로 관측되었으나 산술적으로만 보면 이러한 크기의 floc을 이루기 위해서는 두 개 미만의 입자가 응집되어야 하며, 이는 응집된 형태로 거동하는 floc보다는 상대적으로 응집이 이루어지지 않고 개별적으로 거동하는 입자의 수가 훨씬 많음을 의미한다. 따라서 실제로는 상당수의 입자가 원래 크기(45-50 nm)의 상태에서 활성 슬러지와 접촉할 것이며 10-15nm가 응집된 60.6 nm의 floc보다 높은 저해도를 유발한 것으로 생각된다.

이보다 큰 75-100 nm의 경우도 마찬가지로 설명될 수 있다. 농도가 250 ppm 일 때 10-15 nm 크기인 경우는 입자 농도가 50 ppm일 때 저해도 13.1 %에서 29.9 %로 2배 이상 크게 증가한 반면 입자 크기가 45-50 nm 및 5-100 nm 인 경우는 크게 증가하지 않는 것으로 관측되었다. 이는 10-15 nm 입자의 경우 250 ppm 농도에서 응집된 floc의 크기가 38.7 nm로써, 60 ppm일 때 60.6 nm보다 오히려 감소하였기 때문이다(Fig. 2. 참조). 500 ppm에서는 오히려 10-15 nm가 제일 높은 저해효과를 유발하는 것으로 관측되었으며 다른 크기의 입자에 비해 2-3배 높은 저해도를 보였다. 이는 10-15 nm 크기의 입자의 경우 52.7 nm 평균 크기의 floc을 형성(Fig. 2. 참조)하며, 이는 45-50 nm 및 70-100 nm 입자보다 작은 크기로서 나노 입자 크기가 작을수록 미생물의 활성도에 더 큰 저해효과를 미치게 된다는 선행 연구결과와 일치한다(Ye et al., 2010).

3,5-DCP의 경우는 Fig. 5.에 나타났듯이 약 5 ppm 부근에서 50 %의 저해도를 보이며 10

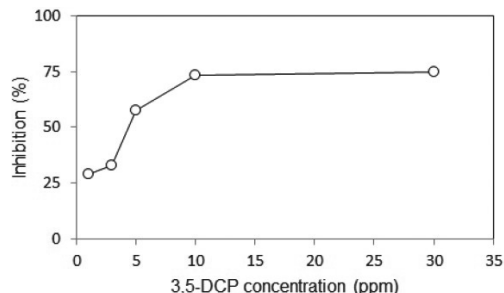


Fig. 5. Inhibition effect of 3,5-DCP on the respiration rate of activated sludge

ppm 주입 시 75 %에 도달하고 이후 비교적 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 따라서 10 ppm 이후 모든 농도에서 저해도는 최소 75 % 이상으로 볼 수 있으며 실리카 나노입자와 비교했을 때 훨씬 낮은 농도에서도 활성슬러지 호흡율에 보다 높은 저해효과를 가져오는 것을 알 수 있다. 즉, 실리카 나노입자의 경우 50 ppm에서 45-50 nm 크기의 입자가 최대 30 % 수준의 저해도를 유발하는 반면, 3,5-DCP의 경우는 75 % 이상의 저해도를 가질 것으로 예상할 수 있다.

이상의 결과를 종합해보면 실리카 나노입자가 활성슬러지의 호흡율에 저해효과를 가져오는 것을 확인하였고 유사한 농도의 3,5-DCP보다는 약 2.5배 정도 낮은 저해효과를 일으킬 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 실리카 나노입자가 생물학적 하수처리공정에 사용되고 있는 활성슬러지의 활성도에 어떠한 저해 효과를 미치는지 살펴보고자 하였다. 이를 위하여 다양한 크기의 유기성 실리카 나노입자를 하수처리장에서 채취한 활성슬러지와 일정 시간 접촉 후 산소호흡률(Oxygen uptake rate)의 변화를 측정함으로써 저해도를 정량화 하였다. 연구 결과 실리카 나노입자가 활성슬러지 호흡율에 저해효과를 가져오는 것을 확인하였다. 활성슬러지와 접촉하는 실

리카 입자의 크기와 농도에 따라 저해도는 달라졌으며, 입자의 크기가 작을수록 또한 농도가 높아질수록 저해효과도 증가한다. 단, 여기서 지칭하는 입자의 크기와 농도는 나노입자가 수중에서 안정적으로 분산되어 있을 때 개별적인 단위 입자의 크기와 농도를 의미하며, 실제 수중에서는 입자간 응집효과로 인해 flocc을 형성하므로 실제 저해효과는 응집 flocc의 크기를 고려하여 판단해야 한다. 즉, 개별 입자의 크기가 작고 농도가 높은 경우라도 수중에서 응집된 flocc의 크기가 커질 경우 저해효과는 오히려 감소할 수도 있다. 대표적인 독성 물질인 3,5-DCP와 비교하였을 때 실리카 나노입자는 활성슬러지의 호흡률에 대하여 약 2.5배 정도 낮은 수준의 저해효과를 가져올 것으로 예상된다. 하지만 본 연구의 결과는 실리카 나노입자와 활성슬러지가 짧은 시간 동안 접촉 한 뒤의 저해효과를 살펴본 것으로서 장기간 일정농도로 실리카 나노입자가 유입될 때 활성슬러지의 활성도에 미치는 영향에 대한 연구가 추가로 필요할 것이다.

사 사

이 논문은 2011년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임

참고문헌

- Barber, D.S., Denslow, N.D., Griffitt, R.J., and Martyniuk, C.J. (2009) Sources, fate and effects of engineered nanomaterials in the aquatic environment, John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom
- Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., and Surampalli, R.Y. (2010) Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge - Evidence and impacts. *Waste Management*, 30(3), pp. 504-520.
- Chang, M.R., Lee, D.J., and Lai, J.Y. (2007) Nanoparticles in wastewater from a science-based industrial park - Coagulation using polyaluminum chloride. *Journal of Environmental Management*, 85(4), pp. 1009-1014.
- Choi, O., Hu, Z., (2008) Size dependent and re-active oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 42, pp. 4583-4588.
- Dobbs, R.A., Wang, L., and Govind, R. (1989) Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: correlation with fundamental properties. *Environ. Sci. Technol.*, 23(9), pp. 1092-1097.
- Foley, S., Crowley, C., Smaih, M., Bonfils, C., Erlanger, B.F., Seta, P., and Larroque, C. (2002) Cellular localisation of a water-soluble fullerene derivative. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 294(1), pp. 116-119.
- Handy, R.D., von der Kammer, F., Lead, J.R., Hasselov, M., Owen, R., and Crane, M. (2008) The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*, 17(4), pp. 287-314.
- Hui, M., Yinguang, C., and Naidong, X. (2011) Effects of metal oxide nanoparticles (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.*, 102, pp. 10305-10311.
- Jacobsen, B.N., Nyholm, N., Pedersen, B.M., Poulsen, O., and Ostfeldt, P. (1993) Removal of organic micropollutants in laboratory activated-sludge reactors under various operating conditions-sorption. *Water Research*, 27(10), pp. 1505-1510.
- Jin, Y.H., Kannan, S., Wu, M., and Zhao, J.X.J. (2007) Toxicity of luminescent silica nanoparticles to living cells. *Chemical Research in Toxicology*, 20(8), pp. 1126-1133.
- Limbach, L.K., Bereiter, R., Mueller, E., Krebs, R., Gaelli, R., and Stark, W.J. (2008) Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environ. Sci. Technol.*, 42(15), pp. 5828-5833.
- Nel, A., Xia, T., Madler, L., and Li, N. (2006) Toxic potential of materials at the nano level. *Science*, 311(5761), pp. 622-627.

- OECD (1993) Activated sludge respiration inhibition test, Test guideline 209, Decision of the Council C(81)
- Park, J.T., Seo, J.A., Ahn, S.H., Kim, J.H., and Kang, S.W. (2010) Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, pp. 517–522.
- Xiong, Z., Yinglong, S., and Yinguang, C., (2012) Acute and chronic responses of activated sludge viability and performance to silica nanoparticles, *Environ. sci. technol.*, 46, pp. 7182–7188.
- Ye, Y.Y., Liu, J.W., Chen, M.C., Sun, L.J., and Lan, M.B. (2010) In vitro toxicity of silica nanoparticles in myocardial cells, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 29(2), pp. 131–137.