

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.12.007

醌介体在污水生物脱氮领域的研究进展

王靖霖¹, 苑宏英^{1,2,3}, 赵鑫¹, 赖姜伶¹

(1. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 3. 基础设施防护和环境绿色生物技术国际联合研究中心, 天津 300384)

摘要: 近年来,有研究发现某些醌类氧化还原介体(以下简称为醌介体)可以强化污水生物脱氮效果,其研究重点主要集中于环境因素(如温度)与操作条件(如介体浓度、介体投加方式、碳氮比等)变化对不同种类醌介体应用于污水生物脱氮的影响。根据醌介体的水溶性差异,将其分为水溶性和非水溶性醌介体,分别综述了常温/低温环境下它们在污水生物脱氮领域的应用,并对其强化生物脱氮的性能及优缺点进行比较和分析,以期增强污水脱氮过程提供一种新的思路和方法。

关键词: 醌介体; 生物脱氮; 污水处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)12-0044-06

Research Progress of Quinone Redox Mediators in Biological Nitrogen Removal from Wastewater

WANG Jing-lin¹, YUAN Hong-ying^{1,2,3}, ZHAO Xin¹, LAI Jiang-ling¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. Joint Research Centre for Protective Infrastructure Technology and Environmental Green Bioprocess, Tianjin 300384, China)

Abstract: In recent years, it was found that the wastewater biological nitrogen removal effect can be strengthened by some quinone redox mediators (quinone fixators). The research emphases focused on the effect of environmental factors (such as temperature) and operating conditions (such as mediators concentration, mediators dosing method, carbon and nitrogen ratio, etc.) on the application of different quinone fixators in biological nitrogen removal from wastewater. Quinone fixators can be divided into water-soluble and water-insoluble quinone fixators based on the different water-soluble of quinone medium bodies. The applications of quinone fixators in the wastewater biological nitrogen removal field under the normal/low temperature environment were reviewed. The performance for enhancing biological nitrogen removal and advantages and disadvantages were compared and analyzed. This paper provides a new thought and method for enhancing the sewage denitrification process.

Key words: quinone redox mediator; biological denitrification; wastewater treatment

基金项目: 政府间国际科技合作专项(2019YFE0122400); 天津城建大学科技成果转化奖励资助项目(KJZH-Z-CA-1754)
通信作者: 苑宏英 E-mail: yuanhy_00@163.com

近年来,研究者发现某些含有醌基结构的氧化还原介体,能够作为电子传递载体,起到类似辅酶的作用,可逆地进行氧化和还原,加速电子传递进程,从而使生物氧化还原过程速率提高一个到几个数量级。因此,可将含醌基的氧化还原介体应用于污水生物脱氮工艺以提高微生物降解有机物的速率^[1],从而提高污水脱氮效率。随着新的脱氮理论和脱氮工艺的不断提出,醌介体在污水生物脱氮领域中的应用也在不断发展和革新,从最初水溶性醌介体的直接应用到通过物理、化学等手段对其进行固定化制造出的非水溶性醌介体并将其应用于污水生物脱氮领域。

1 水溶性醌介体

水溶性醌介体的应用方法较为简单,即将一种或者若干种醌介体直接投加于污水生物处理体系,以强化生物脱氮性能。但在其作用过程中,会受到环境、操作方式等因素的影响。

1.1 常/中温(20~30℃)环境

一般认为,反硝化细菌的适宜温度为30℃左右,为此,研究者们通过分析醌介体对硝酸盐氮转化速率和相关酶活性的影响及其作用位点,探究了常/中温环境下醌介体对硝化、反硝化的促进作用。

① 硝酸盐氮转化速率

在硝化和反硝化反应中,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的转化速率是其限制因素,Aranda-Tamaura等^[2]研究了蒽醌-2,6-二磺酸钠(AQDS)、2-羟基-1,4-萘醌(LAW)和1,2-萘醌-4-磺酸钠(NQS)对硝酸盐氮转化的影响,发现反硝化过程中醌介体对硝酸盐氮的转化具有促进作用,其中NQS对硝酸盐的去除效果最好,为87 μmol/L。李海波等^[3]采用间歇试验法研究了4种结构相似的醌介体(蒽醌-2-磺酸钠AQS、α-AQS、AQDS和1,5-AQDS)催化强化微生物反硝化过程,结果表明以上四种醌介体可使硝酸盐氮降解速率提高1.14~1.63倍、总氮去除速率提高1.12~2.02倍,其顺序为AQDS>1,5-AQDS>AQS>α-AQS。有学者则对醌介体加速亚硝酸盐反硝化作用位点展开研究,如赵丽君等^[4]通过投加醌介体AQS探究其对亚硝酸盐反硝化过程中间代谢产物的影响,发现AQS的加入有利于亚硝酸盐降解位点处的辅酶Q接收电子并将电子传递给细胞色素以及细胞色素传递电子这两段过程,在实验结果中表现

为AQS在亚硝酸盐反硝化过程中促进了NO₂⁻到N₂O的转化,但对细胞色素未参与的氧化亚氮还原酶(N₂OR)电子转移过程没有加速作用。

② 酶活性

在硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的转化过程中,酶活性的高低决定着其转化速率的快慢,Yin等^[5]研究了蒽醌(AQ)、2-甲基-1,4-萘醌(ME)、LAW和AQDS 4种醌介体对反硝化性能、硝酸盐和亚硝酸盐还原酶活性的影响。实验结果表明,投加AQ、ME和LAW后总氮去除率分别是空白组的1.60、1.25和2.08倍。在4种氧化还原介体中,投加ME后氧化还原酶活性比对照组提高了约1.97倍,投加AQDS后亚硝酸盐还原酶活性比对照组提高了约2.08倍。可见,投加某些醌介体可以在一定程度上提高某些酶的活性,从而提高硝化反应中间代谢产物的转化速率。而赵丽君等^[4]在针对反硝化中间代谢产物的研究中推测AQS在亚硝酸盐反硝化过程中起到了辅酶CoQ的作用,从而加速了细胞色素传递电子的全过程,这也从另一个研究角度印证了某些醌介体加速生物脱氮的机理。

综上,在常/中温环境中投加某些醌介体对生物脱氮效率的提高效果显著。在生物脱氮过程中,某些醌介体可起到类似辅酶加速电子之间传递过程的作用,或是通过提高酶活性来提高中间代谢产物之间的转化速率,从而加速硝化和反硝化速率。

1.2 低温环境

鉴于常/低温下投加醌介体强化污水生物脱氮的显著效果,有研究者将醌介体应用于低温污水生物脱氮领域,发现投加醌介体也同样有利于反硝化过程的进行,提高了脱氮效果^[6-7]。苑宏英等^[8]研究了不同种类醌介体对脱氮效果的强化作用,在15、10和5℃的低温条件下,投加NQS、AQDS和LAW 3种介体,强化效果为NQS>LAW>AQDS,投加NQS介体能使脱氮效率和脱氮速率分别提高1.9倍和2.5倍。在此基础上,根据污水厂冬季水温特征和低温脱氮影响规律,重点分析了不同操作条件对生物脱氮效率的影响。

① 介体浓度及投加方式

苑宏英等^[9]在低温(10±1)℃条件下研究了不同浓度的NQS对生物反硝化脱氮的影响,发现随着介体投加浓度的增加,介体对脱氮效果的强化作用先升高后下降,介体投加浓度为200 μmol/L时对生

物脱氮的强化效果最佳,脱氮效率与速率均达到最大,相比空白试验分别提高了1.7和2.7倍。苑宏英等^[10]以介体最佳浓度为基础,研究了不同投加方式强化低温污水生物反硝化脱氮的影响,实验发现在序批式活性污泥系统(SBR)中(每天一个反应周期,每周期12 h),NQS一次投加(在第一个闲置期投加,运行8 d)和多次均匀投加(在闲置期连续投加7 d)方式均可有效改善生物反硝化脱氮性能,介体浓度为200 $\mu\text{mol/L}$ 时,采用一次投加方式,24 h后对硝态氮、TN的去除率达到最大值(分别为93.93%和91.98%),分别是空白组的1.5倍和1.78倍。并且其4 d后仍保持了较高的去除率,分别为82.32%和73.97%。而采用多次均匀投加方式,硝态氮、TN的去除率分别稳定在96.07%和96.70%,均是空白组的1.7倍,其略高于一次投加方式的原因可能是反应时间过长,介体被降解所致。

可见,改变介体浓度和介体的投加方式对NQS加速生物脱氮的影响非常显著。在实际的污水处理系统运行过程中,可以根据实际的需要来选择或调整不同的投加方式,以达到脱氮效率最大化。

② 碳源及碳氮比

碳源是微生物进行生命活动必不可少的物质之一,不同碳氮比条件下微生物对有机物的去除效果存在差异,从而影响生物脱氮效果。苑宏英等^[11]研究了低温下投加NQS时不同碳源(丙酸钠、甲醇、乙醇及乙酸钠)对污水生物反硝化脱氮的影响,发现丙酸钠为碳源时的反硝化速率最高,其硝态氮、TN的最大去除率分别为61.50%和47.4%,效果均是其他碳源的4倍以上。在研究碳氮比对低温投加NQS生物反硝化脱氮的影响过程中^[12],发现碳氮比为1.8~4.7时,脱氮效率随碳氮比的升高而升高;当碳氮比为4.7~6.5时,脱氮效率随着碳氮比的升高而降低;当碳氮比为4.7左右时效果最好,总氮去除率最高为64.7%。对于脱氮速率,介体强化脱氮速率随着碳氮比的升高而升高。

在实际生产中,肖海燕等^[13]考察了低温条件下投加醌介体对豆制品废水反硝化的影响。该研究对豆制品加工车间生产废水进行了小试,研究了不同介体投加类型、投加量、pH、C/N和DO对反硝化脱氮的影响。结果表明,当温度为15 $^{\circ}\text{C}$ 时,在pH=7、C/N=4、NQS投加量为0.15 mmol/L的最优条件下,总氮去除率为20.6%,高于空白对照组

(11.2%),并且该系统运行稳定,工艺可行。可见,在实验研究和实际生产应用中,低温下投加某些醌介体能够提高生物脱氮速率,虽然处理效果最佳的介体不同,但是其工艺参数基本一致。因此,针对不同污水,可以通过改变介体种类、浓度、投加方式以及碳氮比等影响因素使其在实际应用中的处理效率达到最大化。

综上所述可以看出,无论是在常/中温环境还是在低温环境中,水溶性醌介体对污水生物脱氮效率的提升都较明显,在较低的投加量下,就可以达到两倍以上脱氮效果。随着处理工艺的不断革新以及对出水水质要求的提高,使用水溶性醌介体的弊端也逐渐显现。水溶性的特点使其随出水不断流出,需不断补充流失的醌介体,不仅造成了二次污染,而且增加了处理成本。于是有学者针对水溶性醌介体的弊端对其进行“改造”,非水溶性醌介体就应运而生,成为研究焦点。

2 非水溶性醌介体

非水溶性醌介体通过固定化技术,即利用物理、化学等手段将腐殖质/醌型化合物等氧化还原介体限制或定位于特定的空间区域,使其成为非水溶性且能保持生物催化功能并可反复利用。按照氧化还原介体与载体的结合方式可分为物理法、电化学法和合成化学法。经固定后的醌介体与载体之间具有共价键或范德华力等作用力,使主键结构得到加强,不易流失,因此氧化还原介体更加稳定。

① 物理包埋法制备的醌介体

物理包埋法是将介体用载体“包裹”,将其限制在一定的空间,以增加单位体积介体的浓度,而微生物可以自由进出。Guo等^[1]采用包埋固定法探究了其对于微生物反硝化过程的影响,结果表明经包埋固定后的蒽醌可使反硝化速率提高约2倍,且醌介体具有良好的重复利用性,并首次提出了新型非水溶性氧化还原介体催化生物反硝化技术(RMBDN)的概念。Liu等^[14]采用海藻酸钙包埋法固定1,5-二氯蒽醌,探究其对微生物强化催化反硝化过程的影响,结果表明,当1,5-二氯蒽醌浓度为25 mmol/L时,反硝化速率提高了2.1倍,且1,5-二氯蒽醌浓度在0~25 mmol/L范围内反硝化速率与其浓度正相关。Martinez等^[15]采用醋酸纤维素对六种醌介体(蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,5-二氯蒽醌、1,8-二

氯蒽醌和1,4,5,8-四氯蒽醌)进行包埋固定,研究表明1,5-二氯蒽醌加速生物降解硝酸盐的效果最好,硝酸盐去除率比空白组提高了1.84倍。

可见,经过物理包埋固定后的醌介体对反硝化速率的提高与水溶性醌介体相比略有下降,但依然保持了较好的催化效果,并具有很好的循环利用性。通过对醌介体投加浓度的比较,物理包埋醌介体若使反硝化速率提高2倍,其投加浓度为水溶性醌介体的100倍以上。采用物理法固定醌介体操作相对简单且产物很容易得到,然而这种方法只是通过物理束缚作用将醌介体“捆绑”到相应载体上,在一定条件下醌介体很容易从载体上脱落下来。这就导致其传递电子的能力随着反应的不断进行而逐渐减弱,相应的脱氮效率也逐渐降低。

② 电化学法制备的醌介体

电化学法是运用电化学的方法将醌介体固定在相应的载体上,使其变为水不溶性。Liu等^[16]采用电化学聚合掺杂技术制备了固定化氧化还原介体ACF/PPy/AQS,以探究其对反硝化过程的强化催化影响,该项研究表明其可以使反硝化速率提高约1.5倍;并且循环使用4次后,催化加速作用仍保持在90%以上。廉静等^[17]利用循环伏安法制备了氧化还原介体(AQS/PPy/ACF),其应用的最佳条件为:介体投加浓度为1.57 mmol/L,温度为35℃,pH为8,C/N为6。该介体对亚硝酸盐生物反硝化速率的改善效果明显,并且循环使用4次后催化加速作用仍保持在80%以上,具有较好的催化稳定性。

可见,采用电化学法将醌介体固定化后,其对反硝化的加速效果仍可以达到水溶性醌介体的75%左右,并且催化稳定性较好。但是,该法首先要制备聚吡咯膜,制作过程复杂,对试验精密度要求很高,其电化学控制参数、溶液特性、电极材料等因素影响较大,其中任何一个参数的略微变化都会导致制备的聚吡咯膜在性能上出现巨大的差异。因此,聚吡咯膜制备工艺的精密度要求限制了电化学法固定化技术在实际中的应用。

③ 合成化学法制备的醌介体

合成化学法是指利用化学合成的手段将水溶性醌介体进行固定化,从而得到新型非水溶性醌介体或者高分子非水溶性醌介体。Li等^[18]以1,8-二氯蒽醌、1,5-二氯蒽醌和1,4,5,8-四氯蒽醌为原料,运用新型醋酸纤维素固定化氧化还原介质技术

(CE-RM)研究其对亚硝酸盐反硝化过程的生物催化作用。结果表明,固定化1,4,5,8-四氯蒽醌的生物催化效果最好,亚硝酸盐反硝化速率提高了2.3倍,且蒽醌结构中—Cl取代基的数量和位置决定了生物催化效果的差异。陈延明^[19]通过有机金属催化剂催化及Friedel-Crafts反应分别制备出二氯蒽醌聚合物和醌基聚苯乙烯功能化合物这两类含醌基的高分子功能材料,并研究了这两类醌基高分子功能材料对微生物降解硝酸盐、亚硝酸盐的影响。结果表明,聚1,5-二氯蒽醌能大幅度推进微生物的反硝化进程,其体系对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的去除率均是空白体系的1.9倍;重复4次实验,硝酸盐氮去除率仍稳定在2倍左右,且1,5-二氯蒽醌具有较高的微生物催化活性和稳定性。司伟磊等^[20]通过Friedel-Crafts反应将5种醌基化合物接枝在氯甲基化聚苯乙烯大分子载体上,制备出5种醌基氯甲基化聚苯乙烯PBQ、PNQ、PAQ、PDMBQ、PMAQ,并研究了其脱氮速率。结果表明,这5种醌基材料作为非水溶性醌介体均能催化提高生物反硝化速率并表现出良好的循环使用性,其中效果最好的为PDMBQ体系,其硝酸盐氮去除率比空白提高了1.48倍。侯正浩^[21]将聚氨酯(PU)与蒽醌类化合物反应,制备出蒽醌类聚氨酯材料,12 h内对硝酸盐的去除率达到62.5%,是空白实验的1.3倍;且4种不同蒽醌聚氨酯材料在10 h内对硝酸盐的去除率均能达到85%以上。许晴等^[22]通过化学合成,将AQS固定在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上形成醌基功能型高分子生物载体(PET-AQS)并研究其在生物反硝化上的应用。研究表明,其加速生物反硝化效果明显,且速率常数与载体投加浓度呈零级反应动力学;循环使用10次后,其反硝化速率均是空白体系的1.2倍以上,表明PET-AQS具有良好的重复利用稳定性,有利于实际应用。

与电化学法相比,合成化学法不需要提前制备聚吡咯膜,工艺精密度要求和生产成本相对低,生产制造要求没有过高的局限性。与物理法相比,经此方法固定后的醌介体,不易从载体上脱落,稳定性好,并且所需介体的投加量少,更加节省原料。

3 结论与展望

① 在水溶性醌介体的应用中,无论在常/中温还是低温环境下,虽然其投加量少,但可使生物脱

氮速率及效率提高2倍以上。由于其水溶性导致其随出水不断流出,需不断补充流失的醌介体,不仅造成了二次污染,而且增加了处理成本。

② 对于非水溶性醌介体,经过物理、电化学及化学合成反应后,醌介体被限定于特定区域使其成为了水不溶性,并且保持了其催化加速作用,避免了因流出而导致的二次污染问题。其中,物理法由于将介体加以修饰,导致与污水的有效接触面积减小,其脱氮效率和效果也随之下落,为达到与水溶性醌介体相同的脱氮效率,其投加量甚至需要提高若干倍;化学法则由于载体吡咯膜生产成本及工艺要求精度较高,在实际废水处理中并不经济;合成化学法固定得到的高分子非水溶性醌介体在污水脱氮中的表现更为出色,脱氮效率可提高2倍左右,并且有着较好的重复利用稳定性,但其工艺还处于研究阶段,还需进行深入研究以不断完善。

③ 水溶性醌介体和非水溶性醌介体对生物脱氮速率和效率的提升是通过醌介体对硝酸盐氮降解速率以及对相关酶活性产生影响而实现的。而温度和操作条件的变化都是影响生物脱氮效率和速率的外界因素,在醌介体的应用中,应根据实际需要,调整介体浓度、介体投加方式、碳源、碳氮比等以保证生物脱氮的高效进行。

④ 醌介体在生物脱氮领域的应用解决了生物转化速率和生物脱氮效率低的问题,并为建立高效污水生物脱氮系统提供了新的思路。目前,醌介体在应用中仍存在一些缺陷,还需更深入的实验研究,以找到更加高效且经济的介体合成方法,为新型醌介体应用于实际污水处理提供更可靠的依据。

参考文献:

- [1] GUO J B, KANG L, YANG J L, *et al.* Study on a novel non-dissolved redox mediator catalyzing biological denitrification (RMBDN) technology [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11):4238-4241.
- [2] ARANDA-TAMAURA C, ESTRADA-ALVARADO M I, TEXIER A, *et al.* Effects of different quinoid redox media-torns on the removal of sulphide and nitrate via denitrification [J]. *Chemosphere*, 2007, 69 (11) : 1722-1727.
- [3] 李海波,廉静,郭延凯,等. 氧化还原介体催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化特性研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(7):2458-2463.
- LI Haibo, LIAN Jing, GUO Yankai, *et al.* Biocatalyst of redox mediators on the denitrification by *Paracoccus versutus* strain GW1 [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(7):2458-2463(in Chinese).
- [4] 赵丽君,马志远,郭延凯,等. 氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9) : 3520-3525.
- ZHAO Lijun, MA Zhiyuan, GUO Yankai *et al.* Nitrite denitrification characteristics with redox mediator [J]. *Environmental Science*, 2013, 34 (9) : 3520-3525 (in Chinese).
- [5] YIN X, QIAO S, ZHOU J T, *et al.* Effects of redox mediators on nitrogen removal performance by denitrifying biomass and the activity of Nar and Nir[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257:90-97.
- [6] 王秀衡,刘娇. 低强度超声波强化 MBR 处理低温污水的参数选择[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(9):25-28.
- WANG Xiuheng, LIU Jiao. Selection of parameters of low intensity ultrasound for enhancing treatment of low-temperature sewage in MBR [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(9):25-28(in Chinese).
- [7] 傅婉蓉,郭燕,柏勇,等. 硅藻精土对冬季生活污水处理的中试研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(S2) : 267-270.
- FU Wanrong, GUO Yan, BAI Yong, *et al.* Study of modified diatomaceous earth treating the municipal wastewater under low temperature [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 35 (S2) : 267-270 (in Chinese).
- [8] 苑宏英,员建,王小佩,等. 一种提高冬季低温污水生物反硝化脱氮的方法:CN104478084A [P]. 2015-04-01.
- YUAN Hongying, YUAN Jian, WANG Xiaopei, *et al.* A Method for Improving Biological Denitrification of Low-temperature Sewage in Winter: CN104478084A [P]. 2015-04-01(in Chinese).
- [9] 苑宏英,孙锦绣,王小佩,等. 投加介体强化低温污水生物反硝化脱氮的研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(11):90-94.
- YUAN Hongying, SUN Jinxiu, WANG Xiaopei, *et al.* Study on performance of sewage biological denitrification at low temperature adding redox mediator [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 39(11) : 90-94(in Chinese).
- [10] 苑宏英,钱允致,孙烨怡,等. 介体不同投加方式强化低温污水生物反硝化脱氮[J]. *天津城建大学学报*, 2018, 24(6):430-434.

- YUAN Hongying, QIAN Yunzhi, SUN Yeyi, *et al.* Using different adding ways of Redox mediator to strengthen sewage biological denitrification at low temperature [J]. Journal of Tianjin Chengjian University, 2018, 24(6):430-434(in Chinese).
- [11] 苑宏英,孙烨怡,李原玲,等. 不同碳源对低温投加氧化还原介体污水生物反硝化脱氮过程的影响[J]. 化工进展,2018,37(2):783-788.
- YUAN Hongying, SUN Yeyi, LI Yuanling, *et al.* Effects of different carbon sources on biological denitrification of wastewater at low temperature with adding redox mediator [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37 (2) : 783-788 (in Chinese).
- [12] 苑宏英,王雪,李原玲,等. 碳氮比对低温投加介体生物反硝化脱氮的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14 (1):60-67.
- YUAN Hongying, WANG Xue, LI Yuanling, *et al.* Effect of carbon-nitrogen ratio on biological denitrification with redox mediator addition at low temperature [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1):60-67(in Chinese).
- [13] 肖海燕,刘然,郑雅元,等. 利用醌类化合物加快豆制品废水反硝化脱氮研究[J]. 环境工程,2019,37(S1): 89-92.
- XIAO Haiyan, LIU Ran, ZHENG Yayuan, *et al.* Accelerating denitrification and denitrification of bean products wastewater by quinone compounds [J]. Environmental Engineering, 2019, 37 (S1) : 89-92 (in Chinese).
- [14] LIU H J, GUO J B, QU J H, *et al.* Catalyzing denitrification of *Paracoccus versutus* by immobilized 1, 5-dichloroanthraquinone[J]. Biodegradation, 2012, 23 (3):399-405.
- [15] MARTINEZ C M, ALVAREZ L H, CERVANTES F J. Simultaneous biodegradation of phenol and carbon tetrachloride mediated by humic acids [J]. Biodegradation, 2012, 23(5):635-644.
- [16] LIU H J, GUO J B, QU J H, *et al.* Biological catalyzed denitrification by a functional electropolymerization biocarrier modified by redox mediator[J]. Bioresource Technology, 2012, 107(1):144-150.
- [17] 廉静,许志芳,赵丽君,等. 固定化氧化还原介体加速亚硝酸盐生物反硝化作用[J]. 环境工程学报,2012,6 (6):1805-1809.
- LIAN Jing, XU Zhifang, ZHAO Lijun, *et al.* Biological catalyzing denitrification of nitrite by immobilized redox mediator [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(6):1805-1809(in Chinese).
- [18] LI H B, GUO J B, LIAN J, *et al.* Study the biocatalyzing effect and mechanism of cellulose acetate immobilized redox mediators technology (CE-RM) on nitrite denitrification[J]. Biodegradation, 2014, 25(3): 395-404.
- [19] 陈延明. 醌基高分子功能材料制备及其催化调控生物反硝化特性研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2013.
- CHEN Yanming. Preparation of Quinone Based Polymer Functional Materials and Their Catalytic and Regulated Properties of Biological Denitrification[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [20] 司伟磊,吕红,周集体,等. 聚氨酯泡沫固定化蒽醌强化偶氮染料生物脱色的研究[J]. 高校化学工程学报, 2010,24(3):498-502.
- SI Weilei, LÜ Hong, ZHOU Jiti, *et al.* Enhanced biodecolorization of azo dyes by using anthraquinone immobilized in polyurethane foam [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24 (3):498-502(in Chinese).
- [21] 侯正浩. 醌基聚氨酯与空白聚氨酯的制备表征及其催化生物反硝化特性研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2015.
- HOU Zhenghao. Preparation and Characterization of Quinone-based Polyurethane and Bland Polyurethane and Their Catalytic Denitrification Characteristics [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [22] 许晴,侯正浩,田秀蕾,等. 醌基功能型高分子生物载体(PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究[J]. 环境科学,2015,36(4):1374-1378.
- XU Qing, HOU Zhenghao, TIAN Xiulei, *et al.* Preparation and characterization of quinone functional polymer biocarrier (PET-AQS) for biodenitrification catalysis [J]. Environmental Science, 2015, 36 (4) : 1374-1378(in Chinese).

作者简介:王靖霖(1998-),男,河南舞钢人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail:841739858@qq.com

收稿日期:2021-04-16

修回日期:2021-05-31

(编辑:丁彩娟)