



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201902001

中图分类号 X52

文献标识码 A

冷雪莹, 吕红, 周集体, 等. 固定化醌耦合生物驱动的芬顿反应对芳香胺的降解[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 52-59.

LENG Xueying, LYU Hong, ZHOU Jiti, et al. Degradation of aromatic amines via immobilized quinone coupling microbially-driven Fenton reaction[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 52-59.

固定化醌耦合生物驱动的芬顿反应对芳香胺的降解

冷雪莹, 吕红*, 周集体, 王晓磊, 周杨

大连理工大学, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

第一作者: 冷雪莹(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: xueying_leng@sina.com

*通信作者: 吕红(1973—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 环境生物技术。E-mail: lvhonghj@dlut.edu.cn

摘要 构建了蒽醌-2-磺酸改性聚氨酯泡沫(AQS-PUF)耦合生物驱动的芬顿反应过程, 并研究了其对芳香胺的降解性能。结果表明: 芬顿反应所需的 H_2O_2 来自于AQS-PUF厌氧生物还原-好氧自氧化循环过程, 而 Fe^{2+} 来自于AQS-PUF介导的柠檬酸铁厌氧生物还原过程; 芬顿反应的最适条件为 $0.20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 固定化AQS, $0.16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物量, $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠和 $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸铁; 在最适条件下, 通过厌氧-好氧(21 h/3 h)循环过程产生的 H_2O_2 最高可达 $42.9\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 循环7次后, 苯胺和2-氨基-8-N-(4, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪-2-基)氨基-1-萘酚-3, 6-二磺酸钠的去除率分别为48.6%和43.3%。傅里叶红外光谱分析表明, 反应过程中AQS-PUF的结构损伤程度很小, 可重复使用。由此可见, AQS-PUF应用在生物驱动的芬顿反应中, 不仅降低了对生物产 H_2O_2 能力的要求, 而且加速了厌氧还原柠檬酸铁过程, 从而使AQS-PUF耦合生物驱动的芬顿反应在处理芳香胺类污染物方面具有潜在的应用价值。

关键词 蒽醌-2-磺酸改性聚氨酯泡沫; 芬顿反应; 芳香胺降解

芳香胺类化合物广泛应用于染料、杀虫剂、橡胶制品及树脂等化工产品的生产合成中。这些产品的降解及生产废水的排放都会导致芳香胺释放到环境中^[1]。由于芳香胺类化合物具有生物毒性, 会造成肝肾等器官的损伤及“三致效应”^[2]。因此, 芳香胺类化合物亟待得到有效处理。

芬顿高级氧化法是一种高效处理芳香胺废水的方法, H_2O_2 与亚铁离子(Fe^{2+})反应产生的 $HO\cdot$ 具有较高的氧化电位, 可有效降解芳香胺类化合物。但传统的芬顿反应必须在酸性条件下进行, 且须持续不断地投加芬顿试剂(Fe^{2+} 、 H_2O_2), 导致其成本较高。AHMADI等^[3]利用 $PAC@Fe(II)Fe_2(III)O_4$ 做催化剂构建光/电芬顿反应, 使苯胺的降解率可达到93.8%, 但该过程同样须引入光照并持续投加 H_2O_2 。为此, SEKAR等^[4]利用微生物好氧呼吸产生的 H_2O_2 及铁还原菌厌氧还原 Fe^{3+} 产生的 Fe^{2+} 构建芬顿反应, 并通过厌氧-好氧循环来不断地产生 Fe^{2+} 和 H_2O_2 。然而, 微生物好氧呼吸产生的 H_2O_2 非常有限。据研究^[5-6], 真菌*G. trabeum*胞外分泌的2,5-二甲氧基-1,4-氢醌和4,5-二甲氧基-1,2-氢醌与 Fe^{3+} 反应, 产生 Fe^{2+} 和醌自由基, 后者与氧气反应产生 H_2O_2 , 从而构建芬顿反应以降解聚乙二醇。然而, 真菌生长速率缓慢, 且产生的氢醌浓度也非常有限。KEREM等^[5]研究表明, 在

收稿日期: 2019-02-01; 录用日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577015)

有氧条件下，厌氧生物还原后的醌化合物可以自氧化产生醌自由基，进而与氧气发生反应，生成 H_2O_2 。

基于上述研究，本研究采取外加醌类化合物的方法来提高 H_2O_2 的产生量，在厌氧条件下，醌类化合物能够作为氧化还原介体^[7]提高 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的速率，从而加快芬顿反应的构建；为使醌类化合物能够重复利用，采用化学方法将蒽醌-2-磺酸 (AQS) 固定在大孔聚氨酯泡沫上，来构建固定化醌耦合生物驱动的芬顿反应，并研究了该反应对苯胺和难生物降解的磺胺的降解性能。

1 材料与方法

1.1 实验原料

苯胺购自美仑生物科技有限公司；2-氨基-8-N-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸钠盐 (ADCTNDS) 为本实验室制备提纯 (结构式见图 1)；蒽醌-2-磺酸钠盐 (AQS) 购于美国 Sigma 有限公司；大孔聚氨酯泡沫 (PUF) 来自大连博多科技开发有限公司 ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)，其比表面积为 $18\ 000\text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 。液相色谱所用甲醇等均为色谱纯；其他试剂均为分析纯。实验用菌株 *Shewanella* sp. ROs-106 由本实验室分离纯化，活化培养基和无机盐培养基不变^[8]。

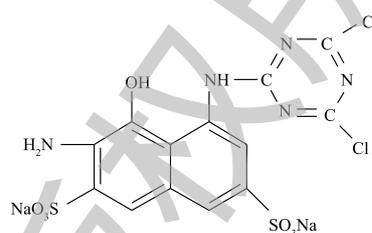


图 1 ADCTNDS 的结构式

Fig. 1 Chemical structure of ADCTNDS

厌氧培养基为无机盐培养基加乳酸钠。采用化学方法将 AQS 固定到泡沫材料上^[9-10]。通过元素分析可知，制成的醌改性大孔泡沫 (AQS-PUF) 中醌含量为 $(0.047\ 5 \pm 0.019\ 0)\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}\text{ PUF}$ 。采用傅里叶红外漫反射光谱法研究 AQS-PUF 反应前后表面基团的变化。

1.2 实验仪器

紫外-可见分光光度计 (UV-5500, 上海元析仪器有限公司)；化学发光仪 (MPI-B 型, 西安瑞迈分析仪器有限公司)；高效液相色谱 (SIL-20A, 岛津公司)；电子顺磁共振 (A200, 德国布鲁克仪器公司)；元素分析仪 (Vario EL cube, 德国元素分析系统公司)；傅里叶红外光谱仪 (EQUINOX55, 德国布鲁克仪器公司)。

1.3 实验方法

1) 菌株的活化与培养。从 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中取出菌株 RQs-106，常温解冻后接入灭菌后的 20 mL LB 培养基，在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ， $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下培养 5 h 后，按 1% 的接种量将菌液接入 100 mL LB 培养基中扩大培养， 12 h 后，高速离心 ($10\ 000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ， 5 min ， $4\text{ }^\circ\text{C}$)，弃去上清液，然后用磷酸盐缓冲液将细胞洗涤 3 次，并悬浮在磷酸盐缓冲液中待用。

2) 生物蒽醌法产 H_2O_2 条件优化。在 125 mL 血清瓶中，加入 100 mL 厌氧培养基以及一定浓度游离态的 AQS，丁基胶塞封口后曝氮气 15 min ，钳口铝盖密封并于 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 下灭菌 20 min ，冷却至室温，然后在厌氧箱中将菌株 ROs-106 加入到血清瓶中培养。定时用注射器取样，并使样品与空气充分反应，最后测量样品中 H_2O_2 浓度。分别研究 AQS 浓度 ($0\sim 0.20\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、生物量 ($0\sim 0.22\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和乳酸钠浓度 ($0\sim 60\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对反应体系中 H_2O_2 产生量的影响。

3) 柠檬酸铁浓度对苯胺降解的影响。分别向 125 mL 血清瓶中加入 100 mL 厌氧培养基 (乳酸钠 $40\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、制备的 AQS-PUF 泡沫 0.5 g ($0.20\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AQS) 和不同浓度柠檬酸铁 ($0\sim 6.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)，曝气灭菌方法同上，待冷却至室温后，于厌氧箱中加入 $0.16\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生物量，每间隔 1.5 h 取样，测量样品中 Fe^{2+} 浓度，以确定厌氧反应需要持续时间。当厌氧反应结束后，好氧反应开始，当体系中 Fe^{2+} 浓度低于 25% 时，好氧反应结束，这段时间为好氧反应所需时间。厌氧-好氧反应时间确定后，于不同浓度柠檬酸铁 ($0\sim 6.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 体系中，加入初始浓度为 $50\text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯胺，开始厌氧-好氧循环反应。厌氧反应条件为反应开始前曝氮气 20 min ，将瓶口用胶塞密封，放入厌氧箱 $30\text{ }^\circ\text{C}$

培养；好氧反应条件为将胶塞换为透气棉塞，于 30 ℃，150 r·min⁻¹ 摇床中培养。在好氧反应开始和结束时取样并测定水中苯胺浓度，研究不同浓度柠檬酸铁对苯胺降解的影响。

4) 芬顿反应的构建和芳香胺的降解。向 125 mL 血清瓶中加入 100 mL 厌氧培养基 (40 mmol·L⁻¹ 乳酸钠、0.5 g AQS-PUF(0.20 mmol·L⁻¹ AQS) 和 4.5 mmol·L⁻¹ 柠檬酸铁)，曝气灭菌方法同上，待冷却至室温后，于厌氧箱中加入 0.16 g·L⁻¹ 生物量和初始浓度为 50 μmol·L⁻¹ 的苯胺和 ADCTNDS，开始厌氧-好氧循环 (21 h/3 h) 反应；同时，以无柠檬酸铁或者无生物量作为空白对照实验，其他反应条件相同。在好氧反应开始和结束时取样，测量样品中 2 种芳香胺的浓度。

1.4 分析方法

细胞浓度采用分光光度法检测；H₂O₂ 浓度采用鲁米诺化学发光法^[11] 检测；Fe²⁺ 浓度采用 Ferrozine 方法检测；苯胺的检测方法为高效液相色谱法 (分析条件：甲醇:水 = 40:60，UV 检测波长为 280 nm，色谱柱为 Sapphire C18(尺寸：4.6 mm×250 mm×5 μm)，流速为 1.0 mL·min⁻¹，柱温为 40 ℃)；ADCTNDS 检测方法为高效液相色谱法 (分析条件：甲醇:乙酸铵水溶液 (0.385 g·L⁻¹) = 60:40，检测波长为 462 nm，流速为 0.5 mL·min⁻¹，其他测定条件同苯胺)；反应体系中菌株 RQs-106 细胞数量采用细菌菌落计数法检测；体系中羟基自由基采用电子自旋共振法 (以 80 mmol·L⁻¹ 二甲基吡咯啉氮氧化物 (DMPO) 捕捉水样中的 HO·) 检测。

2 结果与讨论

2.1 生物还原法产 H₂O₂ 特性

生物还原 AQS 为 AH₂QS 的反应，通常较慢，而 AH₂QS 与氧气接触产生 H₂O₂ 的过程是化学反应过程，反应速率非常快，因此，AQS 的厌氧还原过程是限速步骤。在这一过程中，AQS 浓度、初始生物量和碳源浓度是影响 H₂O₂ 产生量和产生速率的重要因素。因此，本研究以乳酸钠作为碳源，研究了 AQS 浓度、初始生物量和碳源浓度对 H₂O₂ 产生量和产生速率的影响，结果如图 2 所示。

AQS 作为产 H₂O₂ 反应的主要反应物，其浓度对 H₂O₂ 产量有直接影响^[12]。考虑到固定化 AQS 浓度有限以及泡沫体积的影响，反应体系中添加的固定化 AQS 浓度最大为 0.20 mmol·L⁻¹。0~0.20 mmol·L⁻¹ AQS 浓度对 H₂O₂ 产生量的影响如图 2(a) 所示，可以看出，反应体系中 H₂O₂ 产量随 AQS 浓度增大而增大，当 AQS 浓度为 0.20 mmol·L⁻¹，H₂O₂ 的产生量最大。

图 2(b) 表明，随着初始生物量的增加，H₂O₂ 的产生量逐渐增高，当初始菌浓度为 0.16 g·L⁻¹ 时，在 11 h 内，生成了 44.9 μmol·L⁻¹ H₂O₂；但当生物量继续增加到 0.22 g·L⁻¹ 时，虽然在反应开始阶段 H₂O₂ 的产生速率较快，但是之后速度明显降低，推测可能是大量的微生物代谢消耗了作为电子供体的乳酸钠，因此，最合适的生物量为 0.16 g·L⁻¹。

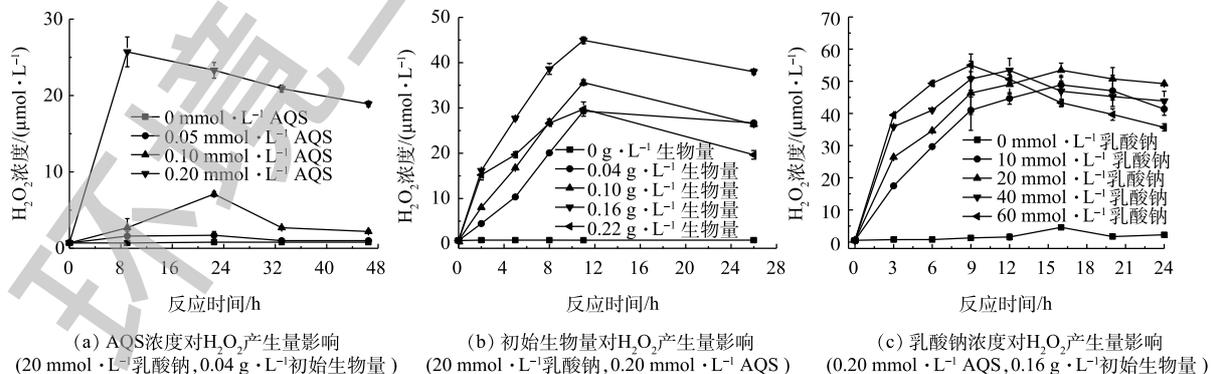


图 2 不同 AQS 浓度、初始生物量、乳酸钠浓度对 H₂O₂ 产生量的影响

Fig. 2 Effect of AQS concentration, initial biomass and sodium lactate concentration on H₂O₂ production

图 2(c) 表明, 乳酸钠浓度为 $0\sim 60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随乳酸钠浓度增大, H_2O_2 产生量也增大, $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠体系在 9 h 产生了 $55.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 ; 但在随后的反应中, H_2O_2 浓度随反应时间大幅降低。相比较, $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠体系在 9 h 产生的 $53.4\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 与 $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系产量相差不大且较为稳定, 因此, 选择乳酸钠浓度为 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

综上可知, 本研究中用生物还原 AQS 的方法产生的 H_2O_2 为 $53\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 高于 MCKINZI 等^[13] 构建生物驱动的芬顿反应中 H_2O_2 的产生量 $30\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 且远小于会对细胞造成毒性的浓度 ($1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14], 因此, 采用 $0.20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQS、 $0.16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物量和 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠作为最优条件用于 H_2O_2 的制备。

2.2 柠檬酸铁浓度对苯胺降解的影响

固定化 AQS 耦合生物驱动的芬顿反应的厌氧反应具体分为 2 个阶段。第 1 阶段为 Fe^{2+} 的制备, 菌株 RQs-106 作为铁还原菌, 在厌氧条件下以乳酸钠为电子供体, 将柠檬酸铁中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 同时, AQS-PUF 的存在能够加速这一反应过程^[7]。由图 3 可以看出, 当柠檬酸铁为 $0\sim 6.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 体系中 Fe^{2+} 浓度达到最大所需的时间为 12 h 。第 2 阶段为氢醌的制备, Fe^{3+} 完全还原为 Fe^{2+} 后, 菌株 RQs-106 作为 AQS 还原菌, 在厌氧条件下, 以乳酸钠为电子供体, 可以将 AQS-PUF 还原为 $\text{AH}_2\text{QS-PUF}$, 这一阶段反应需要 12 h (图 2(c))。然后开始进行好氧反应, $\text{AH}_2\text{QS-PUF}$ 自氧化产生 H_2O_2 和 Fe^{2+} 构建芬顿反应, 进而降解苯胺, 结果如图 4 所示。可以看出, 苯胺去除率随柠檬酸铁浓度的增大而增大, $4\text{ 次厌氧-好氧循环}(24\text{ h}/3\text{ h})$ 后, 在无柠檬酸铁的反应体系中, 苯胺的去除率为 12.8% ; 在无生物量的反应体系中, 苯胺的去除率仅为 7.6% , 即泡沫对苯胺的吸附量占 7.6% 。由此可见, 空白对照组中苯胺浓度的降低主要为泡沫材料对苯胺的吸附所致。当柠檬酸铁浓度为 $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应体系中苯胺去除率可分别达到 46.2% 和 45.3% 。由此可见, $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸铁体系对苯胺的去除率最大。由于 $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸铁体系中的 Fe^{2+} 浓度在 9 h 达到最大, 因此, 厌氧反应第 1 阶段的反应时间设为 9 h 。从图 2 可知, 第 2 阶段时间为 12 h , 在好氧阶段, 当体系中 Fe^{2+} 浓度低于总铁含量的 25% 时, 好氧反应结束, 这段时间为 3 h 。综上可知, 在后续反应中, 厌氧-好氧循环的时间为 $21\text{ h}/3\text{ h}$ 。

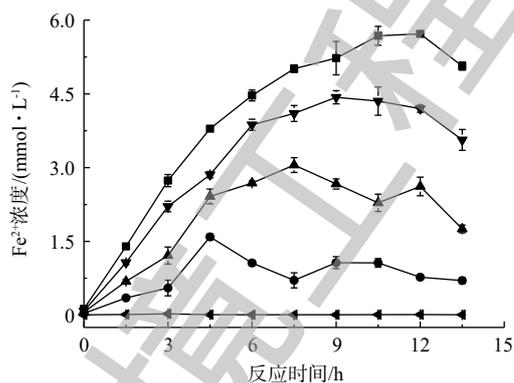


图 3 不同浓度柠檬酸铁厌氧还原过程
Fig. 3 Anaerobic reduction of citrate-Fe with different concentrations

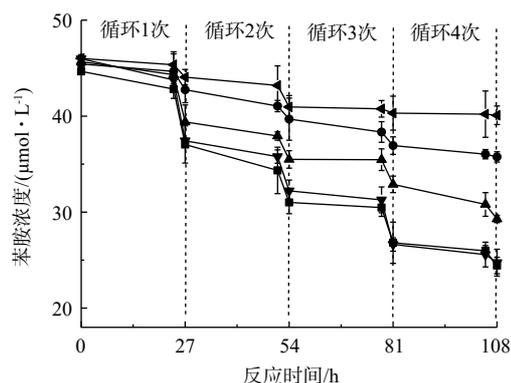


图 4 柠檬酸铁浓度对芬顿反应去除苯胺的影响
Fig. 4 Effect of citrate-Fe concentration on aniline removal by Fenton reaction

2.3 芬顿反应对芳香胺物质的降解

偶氮染料 X-3B 的脱色产物为苯胺和 ADCTNDS。本研究以这 2 种芳香胺为模型化合物, 苯胺

稍溶于水, ADCTNDS 含有磺酸基团, 使其易溶于水, 难于生物降解。据报道^[15], 芬顿反应的非特异性使其对多种芳香胺均有较好的降解效果, 因此, 须继续研究 AQS-PUF 耦合生物驱动的芬顿反应对这 2 种芳香胺的降解。在最适条件下, 添加 $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 固定化 AQS、 $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸铁、 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯胺和 ADCTNDS, 结果如图 5 所示。可以看出, 经过 7 次厌氧-好氧循环后, 苯胺去除率为 48.6%(无柠檬酸铁的反应体系中苯胺去除率仅为 10.0%, 其中, AQS-PUF 对苯胺的吸附量占 6.6%), ADCTNDS 的去除率为 43.3%(无柠檬酸铁的反应体系中 ADCTNDS 去除率仅为 7.3%, 其中, AQS-PUF 对 ADCTNDS 的吸附量占 4.3%)。其主要的降解反应发生在前 4 次循环中, 苯胺和 ADCTNDS 在前 4 次循环中的去除率分别达到了 44.6% 和 35.4%。在无柠檬酸铁体系中, 对应的去除率分别为 6.9% 和 6.8%。苯胺和 ADCTNDS 的去除率在后 3 次循环中有所下降。为了探究其原因, 以无芳香胺体系作为空白对照, 检测了 7 次循环体系中的 Fe^{2+} 、 H_2O_2 和菌株 RQs-106 活细胞数目变化, 结果如图 6(a) 所示。在 7 次循环反应过程中, 厌氧阶段结束后产生的 Fe^{2+} 的浓度均能维持在 $3.5\sim 4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 好氧阶段结束后, Fe^{2+} 浓度在芬顿反应和空气中 O_2 氧化的作用下降低至 $0\sim 1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 芳香胺的存在对 Fe^{2+} 的生成量和消耗量几乎没有影响。但是, 在最后 3 次循环中, Fe^{2+} 的生成量和消耗量低于前 4 次的循环。由图 6(b) 可以看出, 7 次循环中 $\text{AH}_2\text{QS-PUF}$ 自氧化产生的 H_2O_2 浓度维持在 $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上, 最高可达 $42.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与空白对照相比, 有芳香胺存在的体系, H_2O_2 的消耗量更大一些, 这表明 H_2O_2 参与了芳香胺的降解。同样, 在最后 3 次循环中, 双氧水的产生量也低于前 4 次的循环。为了探究后 3 次循环苯胺去除率降低的原因, 对反应体系中的生物量进行测量。在前 4 次循环中, 虽然在厌氧结算体系内 RQs-106 出现死亡, 但是好氧阶段细胞增长快速, 活细胞数仅略低于初始细胞浓度水平; 但是在后 3 次循环中, 体系内的菌株 RQs-106 在厌氧期间大量死亡, 且最后一次循环中的体系中活细胞数仅为 $4.2 \times 10^6 \text{ mL}^{-1}$,

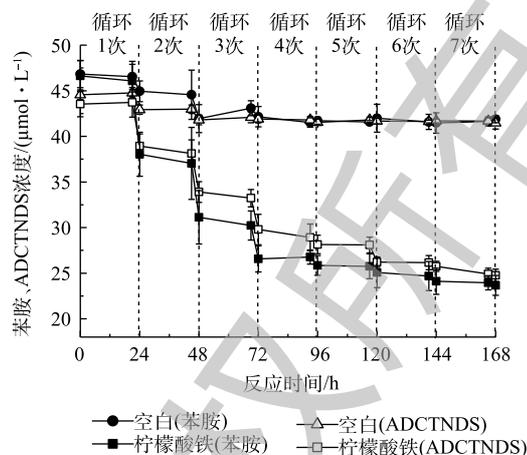


图 5 芬顿反应去除苯胺和 ADCTNDS 过程

Fig. 5 Time course of aniline and ADCTNDS removal via Fenton reaction

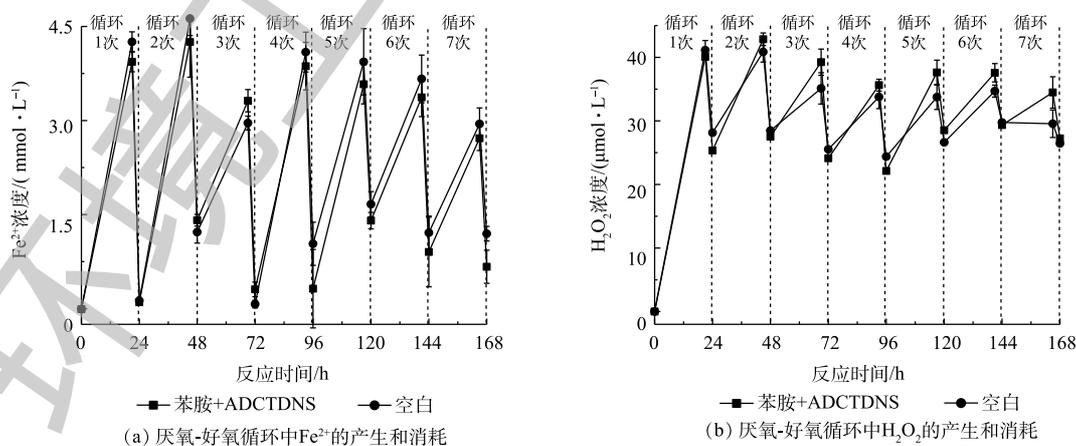


图 6 厌氧-好氧循环中 Fe^{2+} 和 H_2O_2 (无柠檬酸铁) 的产生和消耗过程

Fig. 6 Production and consumption of Fe^{2+} and H_2O_2 (lacking citrate-Fe) during anaerobic-aerobic circles

小于 0 h 的 $105 \times 10^6 \text{ mL}^{-1}$ ，这可能是由于在厌氧反应阶段须消耗大量电子供体乳酸钠还原 Fe^{3+} 和 AQS-PUF，最后 3 次循环中电子供体的不足，造成了菌体死亡，从而导致芳香胺去除率的降低。因此，可以通过每 3 次循环后向体系中添加乳酸钠来提高芳香胺的去除率。

采用自由基捕获剂 DMPO 对体系中的 $\text{HO}\cdot$ 进行测定，其结果如图 7 所示。相对于空白体系，添加柠檬酸铁的体系中检测到峰高比例为 1:2:2:1 的 $\text{HO}\cdot$ 加合物特征峰^[16]，证明了体系中 $\text{HO}\cdot$ 的存在，由此可判定体系中发生了芬顿反应。但是体系中产生的 $\text{HO}\cdot$ 的氧化性没有选择性，可能会进攻材料结构以及 AQS-PUF 材料上共价键结合的 AQS，从而造成材料的不可逆损失。因此，对反应前后的 AQS-PUF 进行了傅里叶红外漫反射检测。如图 8(a) 所示，反应前后泡沫骨架结构并未发生改变，且图 8(b) 表明了泡沫表面各基团特征峰也未发生明显变化， 1658 cm^{-1} 处的醌式结构特征峰未出现明显降低，可见芬顿反应对材料的影响极小，表明采用这种固定化的 AQS-PUF 用于 H_2O_2 浓度较低 ($0\sim 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的芬顿反应中是可行的。

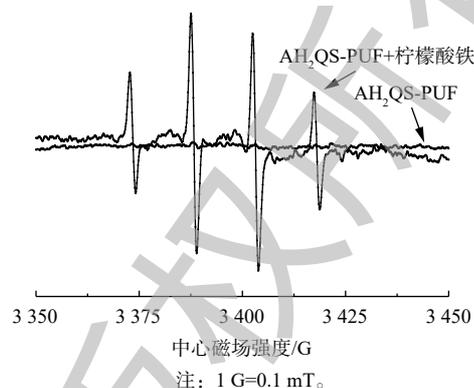
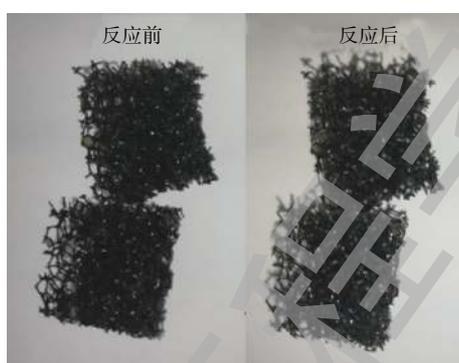
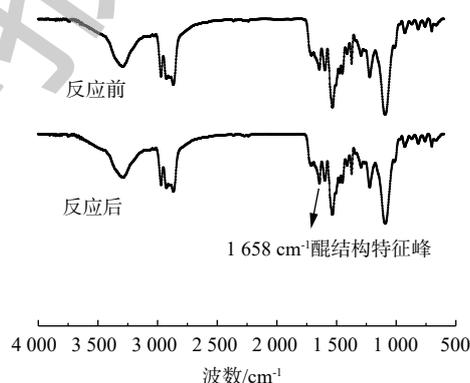


图 7 反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的测定

Fig. 7 Detection of $\cdot\text{OH}$ in reaction systems



(a) 芬顿反应前后的 AQS-PUF



(b) 芬顿反应前后 AQS-PUF 红外光谱图谱

图 8 芬顿反应前后 AQS-PUF 的形貌和红外光谱图谱

Fig. 8 Photographs and FT-IR spectra of AQS-PUF before and after Fenton reaction

上述研究表明，本研究成功构建了固定化醌耦合生物驱动的芬顿反应。其反应过程为：首先，固定化 AQS 在体系中作为氧化还原介体加快了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的还原；然后，固定化 AQS 在菌株 RQs-106 的作用下参与厌氧/好氧循环从而产生 H_2O_2 ；最后， Fe^{2+} 与 H_2O_2 在好氧体系中发生芬顿反应，产生的 $\text{HO}\cdot$ 能够降解芳香胺。可见，固定化 AQS 的加入不仅提高了 H_2O_2 的产生量，并且该材料可以循环利用，使得 AQS-PUF 耦合生物驱动的芬顿反应在处理芳香胺类物质方面具有潜在的应用价值。

3 结论

1) 在 AQS-PUF 耦合生物驱动的芬顿反应中， H_2O_2 来自于 AQS-PUF 厌氧生物还原-好氧自氧化循环， Fe^{2+} 来自于 AQS-PUF 介导的柠檬酸铁厌氧生物还原。反应的最适条件为： $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 固定

化 AQS、 $0.16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物量、 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠、 $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸铁。

2) 在最适条件下, 在厌氧-好氧 (21 h/3 h) 循环过程中, H_2O_2 浓度最高可达 $42.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 循环 7 次后, 对苯胺和 ADCTNDS 去除率分别可达 48.6% 和 43.3%。

3) 本研究中的芬顿反应对固定化 AQS 的影响很小, 表明采用这种固定化的 AQS 用于 H_2O_2 浓度小于 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的芬顿反应中是可行的。

参 考 文 献

- [1] UTER W, STROPP G, SCHNUCH A, et al. Aniline: A 'historical' contact allergen? Current data from the IVDK and review of the literature[J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2007, 51(2): 219-226.
- [2] TABUENCA M J. Toxic-allergic syndrome caused by ingestion of rapeseed oil denatured with aniline[J]. *The Lancet*, 1981, 318(8246): 567-568.
- [3] AHMADI M, KAKAVANDI B, JORFI S, et al. Oxidative degradation of aniline and benzotriazole over $\text{PAC@Fe(II)Fe}_2\text{(III)O}_4$: A recyclable catalyst in a heterogeneous photo-Fenton-like system[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 336: 42-53.
- [4] SEKAR R, DICHRISTINA T J. Microbially driven Fenton reaction for degradation of the widespread environmental contaminant 1,4-dioxane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12858-12867.
- [5] KEREM Z, JENSEN K A, HAMMEL K E. Biodegradative mechanism of the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*: Evidence for an extracellular hydroquinone-driven fenton reaction[J]. *FEBS Letters*, 1999, 446(1): 49-54.
- [6] JENSEN K A, HOUTMAN C J, RYAN Z C, et al. Pathways for extracellular Fenton chemistry in the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2001, 67(6): 2705-2711.
- [7] BOND D R, LOVLEY D R. Reduction of Fe(III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones[J]. *Environmental Microbiology*, 2002, 4(2): 115-124.
- [8] ZHOU Y, LU H, WANG J, et al. Catalytic performance of quinone and graphene-modified polyurethane foam on the decolorization of azo dye acid red 18 by *Shewanella* sp. RQs-106[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 356: 82-90.
- [9] FENG F, UNO B, GOTO M, et al. Anthraquinone-2-sulfonyl chloride: A new versatile derivatization reagent-synthesis mechanism and application for analysis of amines[J]. *Talanta*, 2002, 57(3): 481-490.
- [10] LU H, ZHOU J, WANG J, et al. Enhanced biodecolorization of azo dyes by anthraquinone-2-sulfonate immobilized covalently in polyurethane foam[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(18): 7185-7188.
- [11] 刘艳明. 硼氮掺杂纳米金刚石和多孔碳的制备及其电催化还原性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [12] SENDELBACH L E. A review of the toxicity and carcinogenicity of anthraquinone derivatives[J]. *Toxicology*, 1989, 57(3): 227-240.
- [13] MCKINZI A M, DICHRISTINA T J. Microbially driven Fenton reaction for transformation of pentachlorophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(11): 1886-1891.

- [14] IMLAY J, CHIN S, LINN S. Toxic DNA damage by hydrogen peroxide through the Fenton reaction in vivo and in vitro[J]. *Science*, 1988, 240(4852): 640-642.
- [15] CASERO I, RUBIO S, SICILIA D, et al. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent[J]. *Water Research*, 1997, 31(8): 1985-1995.
- [16] MATUSZAK Z, RESZKA K, CHIGNELL C F. Reaction of melatonin and related indoles with hydroxyl radicals: EPR and spin trapping investigations[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1997, 23(3): 367-372.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Degradation of aromatic amines via immobilized quinone coupling microbially-driven Fenton reaction

LENG Xueying, LYU Hong*, ZHOU Jiti, WANG Xiaolei, ZHOU Yang

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

*Corresponding author, E-mail: lvhonghj@dlut.edu.cn

Abstract Anthraquinone-2-sulfonate sodium-modified polyurethane foam (AQS-PUF) coupling microbially-driven Fenton reaction was explored to degrade aromatic amines. The results showed that species of H_2O_2 for Fenton reactions were prepared via anaerobic bioreduction-aerobic autooxidation circles of AQS-PUF, whereas Fe^{2+} was produced through AQS-PUF-mediated anaerobic bioreduction of citrate-Fe. The optimal Fenton reaction conditions were following: $0.20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ immobilized AQS, $0.16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ biomass, $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sodium lactate and $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ citrate-Fe. The generated H_2O_2 reached $42.9\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and after 7 anaerobic-aerobic cycles, the removal efficiencies of aniline and 2-amino-8-(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-ylamino)-1-naphthol-3,6-disulfonate sodium were 48.6% and 43.3%, respectively. Through analysis by Fourier transform infrared spectroscopy, the structure of AQS-PUF was negligibly destroyed and could be recycled. This system of AQS-PUF coupling microbially-driven Fenton reaction not only diminished H_2O_2 requirement generated by bacteria, but also accelerated anaerobic reduction of citrate-Fe, which provides a feasible approach for the treatment of aromatic amine pollutants.

Keywords anthraquinone-2-sulfonate sodium-modified polyurethane foam; Fenton reaction; degradation of aromatic amines