

氧化还原介体催化强化污染物厌氧降解研究进展

班巧英¹, 刘琦¹, 余敏¹, 李建政², 秦岩¹

1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006

2. 哈尔滨工业大学环境学院, 哈尔滨 150090

摘要 由于厌氧生物处理技术具有产生剩余污泥少、可回收能源等优点而被广泛用于处理各种有机污染物,尤其在有毒、有害、难降解污染物的去除方面取得了良好的效果。然而,厌氧生物法的处理速率通常比较低,而氧化还原介体可通过自身不断的氧化和还原来传递电子,提高电子在氧化还原反应过程中的传递速率,从而促进污染物高效厌氧降解。醌类物质和腐殖酸是应用较多的氧化还原介体,在催化难降解污染物降解方面取得了一定效果。讨论了氧化还原介体的特点、作用机制,并总结了其对偶氮染料厌氧脱色、反硝化和多氯联苯厌氧降解的强化作用,提出了氧化还原介体未来的研究方向。

关键词 厌氧降解;氧化还原介体;电子传递;催化强化作用

近年来,工农业的快速发展导致重金属、偶氮染料、多氯联苯等有毒有害的难降解污染物进入环境,严重威胁着生态环境和人体健康。由于这些污染物结构中包含亲电子官能团,所以通常在氧化还原反应过程中作为电子受体,导致好氧生物处理不能对这些污染物进行很好地降解。而厌氧生物处理可将这些污染物有效地去除。然而,污染物本身的毒性和电子转移的限制导致其降解速率较为缓慢^[1]。近年来,研究者将腐殖酸和醌类物质作为氧化还原介体用于难降解污染物的氧化还原过程

中。氧化还原介体(RM),亦称电子穿梭体(ES),是一类能够在电子供体和电子受体之间可逆地被氧化和还原,加速电子传递的化合物^[2]。作为电子传递体,氧化还原介体加速了电子从初级电子供体到最终电子受体的传递速率,从而使生物氧化还原反应的速率提高若干个数量级^[3]。因此,氧化还原介体被广泛用于难降解污染物的处理过程中^[4-6]。为此,本文综合了国内外相关报道,着重讨论了氧化还原介体的作用机理及其对污染物厌氧生物处理的强化作用。

收稿日期:2018-12-10;修回日期:2019-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51708341);山西省“青年三晋学者”支持计划项目;山西省高等学校优秀创新团队支持计划项目;山西省青年科技研究基金项目(201701D221215)

作者简介:班巧英,副教授,研究方向为废水厌氧生物处理,电子邮箱:banqiaoying@163.com

引用格式:班巧英,刘琦,余敏,等.氧化还原介体催化强化污染物厌氧降解研究进展[J].科技导报,2019,37(21):88-96;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2019.21.008

1 氧化还原介体

1.1 氧化还原介体的特点

氧化还原介体既可作为电子受体又可作为电子供体。除此之外,氧化还原介体最显著的功能特征就是可以加速氧化还原反应进程。例如,Curtis等^[7]的研究发现,在HS与Fe(II)溶液中加入腐殖酸类物质,其 C_2Cl_6 、 CCl_4 、 $CHBr_3$ 还原脱卤的速率明显提高了10倍以上。

氧化还原介体的特点可以总结为以下4点:1) 具有电子载体的功能;2) 能够明显地降低活化能而提高反应速率,具有催化剂的特性;3) 氧化还原电位介于初级电子供体与末端电子受体之间;4) 可以改变生物的能量代谢,提高微生物的能量利用效率^[8]。

1.2 氧化还原介体的种类及作用机制

氧化还原介体根据存在方式可分为胞内介体

与胞外介体;根据所起作用也可分为催化还原反应的介体和催化氧化反应的介体^[9]。常见的氧化还原介体主要有蒽醌类(蒽醌-2-磺酸钠 AQS、蒽醌-2,6-磺酸钠 AQDS等)、紫罗碱(甲基紫、苯甲紫等)、钴胺素(维生素 B_{12} 等)、吩嗪(核黄素等)、萘醌(甲萘醌、指甲花醌、胡桃醌等)、腐殖质以及一些固态氧化还原介体。

目前,醌类物质和腐殖质是研究比较多的氧化还原介体。醌类物质可作为电子供体供微生物还原高氯酸盐、砷、硝酸盐、亚硝酸盐和一氧化二氮,也被广泛用于催化强化偶氮染料脱色作用^[3]。在反应过程中,微生物将有机物提供的电子传递给醌类物质,其自身被还原成 CO_2 或一些中间产物,而醌类物质被还原为氢醌,之后氢醌作为电子供体无选择性的还原电子受体,使其转化为其他物质,其作用原理如图1^[9]。

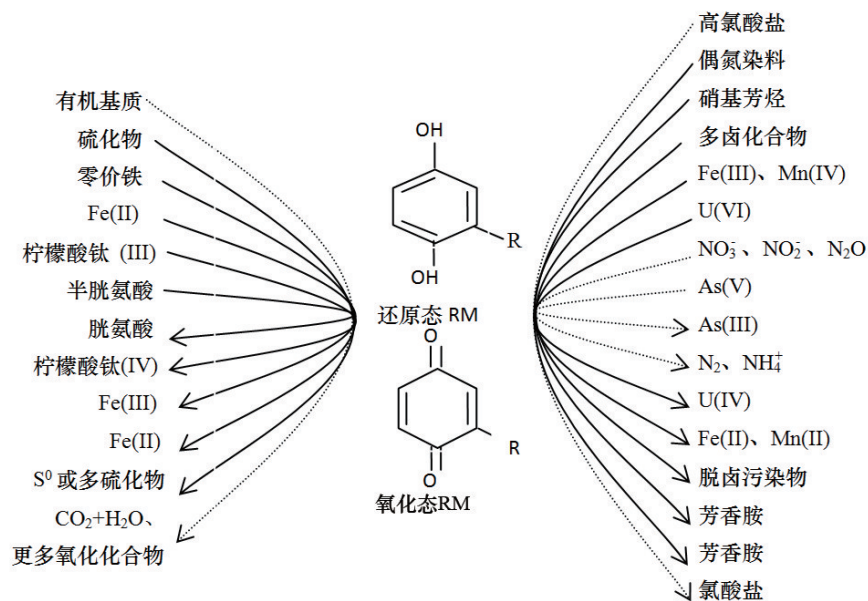


图1 氧化还原介体催化不同物质的示意

Fig. 1 Schematic diagram of redox mediator catalyzing different substances

腐殖质是一类大分子复杂混合物,不具有特定的化学构型,含多种官能团^[10]。腐殖质自身具有很强的氧化还原能力,同时还可以作为氧化还原介体加速污染物的降解(图2)。它可以介导多种金属(例如Fe(III)、Cu(II)、As(V))和卤代芳烃(例如六氯

乙烷、四氯化碳和三溴甲烷)的还原^[11]。腐殖质的电子穿梭能力主要依赖于醌、酚等官能团的存在,其可以作为电子转移载体可逆地介导电子传递^[12]。Ratasuk等^[13]将腐殖酸中的功能基团进行了分类:一类是非醌类氧化还原基团;另一类是含有

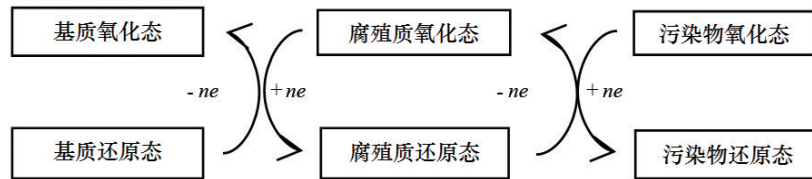
图2 腐殖质介导的污染物氧化还原示意^[17]

Fig. 2 Humic substances acting as electron carriers from a bulk donor to organic pollutants

至少两种不同构型的醌类氧化还原基团。腐殖质的电子转移能力易受环境条件(如pH值、温度、光照、含氧量和微生物活动等)的影响^[11]。研究表明,高pH值可导致腐殖质中的酸性官能团解离,降低腐殖质的电子转移能力,而较高的温度却可以提高腐殖质的电子转移能力^[11]。

碳质材料是近年来研究较多的一种可以重复利用的固态氧化还原介体,例如活性炭(AC)、氧化石墨烯(GO)等。AC是利用生物有机质经过炭化、活化等工序制成的一种无定形炭^[14]。由于AC的表面含有醌基/羰基,故可作为固态氧化还原介体。然而,AC本身的电子传递能力较弱,但将其改性后可取得良好效果。例如,将AC经过酸、热改性处理后,其对酸性染料的去除率明显增加^[15]。另外,Mezohegyi等^[16]的研究AC的氧化还原性能不仅与结构中官能团有关,同时与AC的离域 π 电子层的电子云密度也有关联。GO是一种性能优异的新型碳材料,具有较高的比表面积,且表面含有丰富的官能团^[17]。它所具有的官能团与AC的相似,因此GO也可以作为电子穿梭体加快污染物的降解效率。另外,由于GO的吸附催化等性能和较高的机械强度^[18],所以常常将它与其他材料掺杂,以起到固定化的效果,同时也使其多倍地提高污染物的降解效率^[19]。

2 氧化还原介体的作用方式

由于外源水溶性氧化还原介体难降解且具有一定的毒性,并在实际应用中易随废水流出造成一定的二次污染,而且也会增加介体材料的成本费用,因此针对此问题的存在,则是将外源介体固定化或者利用微生物产生的内源介体。

2.1 介体固定化

介体固定化技术是利用物理或化学方法将氧化还原介体定位于特定的空间区域内,使其成为水不溶性、达到一定密集程度且保持其生物催化功能并可反复利用的技术,常见的固定化技术有吸附法、固定法、电化学聚合-掺杂技术、循环伏安法等^[20]。经固定化之后的氧化还原介体与载体之间形成共价键或范德华力,使其结构更加稳定,有利于维持介体在反应器中的浓度和后续的固液分离。因此,近年来将固定化氧化还原介体用于污染物去除方面的研究也屡见不鲜。例如,研究人员将固定化氧化还原介体(AQS/PPy/ACF)用于亚硝酸盐降解和偶氮染料的厌氧脱色,结果显示,这些固定化的氧化还原介体可明显提高亚硝酸盐降解速率和偶氮染料的脱色效率^[2,5]。平佳芄等^[21]的研究发现,利用乙酸纤维素包埋固定的醌类介体可加速大肠杆菌(*Escherichia coli* BL21)对Cr(VI)的还原效率,且在循环使用后仍能保持较高的催化性能。除了溶解性的氧化还原介体外,一些介体本身为固态,无需固定即可作为固态氧化还原介体。例如,Mezohegyi等^[22]的研究表明,将改性后的活性炭作为固态氧化还原介体可显著提高偶氮染料的脱色速率。除了AC之外,氧化石墨烯也是研究较多的固态氧化还原介体之一。研究发现,GO作为氧化还原介体使活性红2的生物还原速率提高了2~3.6倍,且对硝基苯的厌氧生物还原速率有明显的促进作用^[23-24]。另外,有研究表明,指甲花植物作为天然固态氧化还原介体可促进偶氮染料还原^[25]。

2.2 内源性介体

内源性介体是指利用污染物处理系统中部分特殊微生物、污染物本身和降解中间产物作为氧化还原介体^[26]。Canstein等^[27]首次证明了,黄素单核

昔酸和核黄素是由 *Shewanella* 属的微生物产生的胞外电子传递体,二者可促进不溶性铁氧化物异化还原。Nevin 等^[28]发现 *Geothrix fermentans* 可以分泌出水溶性的醌类物质。van der Zee 等^[29]发现偶氮染料 AO₇ 的脱色产物 1-氨基-2-萘酚在厌氧条件下,可以生成氧化还原介体—1-羟基-2-萘酚,用以催化 AO₇ 自身的生物脱色。张隆^[30]的研究发现,酸性红 B、酸性大红 3R、酸性大红 GR 和酸性橙 AO₇ 厌氧脱色后产生的醌类物质均可强化活性艳红 KE-3B 的脱色作用,且酸性红 B 的产物催化强化效果最为显著,比对照提高了 12.5 倍。

3 氧化还原介体强化污染物厌氧降解的应用

厌氧生物处理技术因其具有产泥少、可回收能源等优点而受到研究者的青睐。然而,厌氧生物法处理效率低是限制其广泛应用的原因之一。氧化还原介体的出现可以有效地克服厌氧生物反应速率低的弱点。表 1 总结了氧化还原介体在强化偶氮染料厌氧脱色、反硝化、多氯联苯厌氧降解的应用实例。

3.1 强化偶氮染料脱色

偶氮染料分子结构中含有一个或多个与苯环或萘苯环相连的偶氮双键(—N=N—),是它的发

色基团^[50-51]。因此,偶氮染料脱色的本质就是破坏其中的偶氮键。然而,偶氮染料的厌氧脱色过程通常比较缓慢。近年来,一些研究者将氧化还原介体用于催化强化偶氮染料的厌氧脱色过程,并取得了一定效果^[31-33]。氧化还原介体作为中间体将电子快速地传递给偶氮染料,从而起到催化强化偶氮染料厌氧脱色的作用。当电子传递结束后,氧化还原介体恢复到初始状态并开始下一轮电子传递,如此反复循环,完成了介体的循环再生^[52-54]。而且,氧化还原介体能够降低脱色反应的活化能,促进了偶氮染料的厌氧生物还原^[54]。研究表明,5 种氧化还原介体(AQDS、AQS、VB₂、Thio、BQ)均对酸性橙 AO₇ 的脱色都具有促进作用,促进效果依次为 AQDS>AQS>VB₂>Thio>BQ,其中 AQDS 体系的反应速率常数的提高量要比 BQ 体系的高 14 倍左右^[32]。谭靛等^[33]发现蒽醌可以提高染料的脱色率。而苏妍彦等^[31]的研究发现,多种蒽醌染料中间体均可作为内源性氧化还原介体催化强化多种偶氮染料的生物脱色。另外,一些研究还发现,偶氮双键的断裂可能是由于偶氮还原酶的催化作用。Kudlich 等^[34]证实了醌类化合物作为氧化还原介体时,细菌的醌类还原酶将偶氮染料脱色还原。周觅等^[35]的研究发现,氧化还原介体(2-羟基-1,4-萘醌)的存在促进了体内醌还原酶 AZR 的表达,提高了 *E. coli* YB 对觅莱红的脱色效果。

表 1 氧化还原介体强化污染物厌氧降解应用

Table 1 Applications of redox mediators in enhancing anaerobic degradation of pollutants

类别	污染物	氧化还原介体	强化效果	文献
偶氮染料	酸性大红 3R	溴氨酸(BAA)	游离态菌群的最大脱色率可达到 95%;固定化菌群对酸性大红 3R 的最大脱色率在 14 h 内达到 93%	[31]
	酸性橙 II(AO ₇)	AQDS 体系、BQ 体系	二者均对酸性橙 B17 的脱色都有促进作用,且 AQDS 体系比 BQ 体系的脱色率高 14 倍	[32]
	活性艳红 X-3B	蒽醌	有效地提高了脱色效率	[33]
	酸性红 27	AQS、AQDS、FAD (核黄素腺嘌呤核苷酸)	AQS、AQDS 和 FAD 使脱色速率分别提高了 15 倍、6.5 倍和 1.5 倍	[34]
	觅莱红	2-羟基-1,4-萘醌(LQ) 聚氨酯泡沫固定化蒽醌	12h 内完成 4 次重复脱色,且脱色效果明显;固定化蒽醌使厌氧脱色速率提高了 1~3 倍,经 10 次循环使用后,其脱色速率仍在 90% 以上	[35]~[36]
	酸性红 B	2,7-AQDS、AQDS、AQS、 α -AQS	在反应 4 h 内,酸性红 B 的脱色率提高了 1.6~2.4 倍	[37]

表1 氧化还原介体强化污染物厌氧降解应用(续)

Table 1 Applications of redox mediators in enhancing anaerobic degradation of pollutants

类别	污染物	氧化还原介体	强化效果	文献
反硝化	硝酸盐、亚硝酸盐	海藻酸钠固定化蒽醌	反硝化速率提高了2倍左右	[38]
		醌类介体(AQS, α -AQS, AQDS, 1,5-AQDS)	硝态氮的降解速率提高了1.14~1.63倍,总氮去除率提高了1.12~2.02倍	[39]
		1,2-萘醌-4-磺酸盐(NQS)	在低温(10℃)下,硝态氮去除率为61.48%、总氮去除率为47.39%、脱氮速率7 mg NO ₃ ⁻ -N/(g·VSS·h)	[40]
		醌基功能型高分子生物载体(PET-AQS)	在投加 PET-AQS 的反硝化体系中,循环使用10次,反硝化速率均是空白体系的1.2倍以上	[41]
		醋酸纤维素固定化非水溶性醌类介体	加速反硝化,且经重复利用仍有48%以上的加速反硝化的效果	[42]
多氯联苯	六氯苯	VB ₁₂	还原脱氯效果显著	[43]
	PCB 28	VB ₁₂	促进脱氯功能藻种PD-2对PCB 28的降解,并在基因水平上影响功能藻种的降解活性	[44]
	PCB 153	AQDS	PCB 153的降解率提高了38.3%	[45]
		HA	在15 d后,其降解率达到56.2%,且HA在还原PCB 153中也表现出了稳定的电子介导	[46] [47]
	PCB 31	HA	PCB 31的光降解速率显著增加,其降解率达47.1%	[48]
	4-氯代羟基联苯、5-氯代羟基联苯、6-氯代羟基联苯	4-乙基-2-甲基苯酚、HA、1-羟基-苯并-三氮唑、2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物	可以强化氯代羟基联苯的降解	[49]

3.2 强化反硝化作用

反硝化是指将硝化产生的硝酸盐与亚硝酸盐在缺氧条件下还原成N₂的过程,参与该反应过程的微生物多数为兼性厌氧型。随着氧化还原介体研究的不断深入,研究者将其用于反硝化过程中^[38-40]。由于氧化还原介体的分子结构与反硝化过程中的辅酶CoQ相似,具有传递电子的作用,所以加速了NO₃⁻到N₂O的转化。此外,多数参与反硝化的微生物可以利用氧化还原介体进行醌呼吸,将电子传递给醌类介体使其还原成氢醌,由于醌-氢醌间的氧化还原反应是可逆的,所以氢醌又可被氧化成醌类将电子传递给硝酸盐^[55]。因此,醌类介体在醌呼吸菌和硝酸盐间加速电子的传递^[56]。Guo等^[38]将海藻酸钙(CA)固定的蒽醌用于反硝化系统中,使反硝化速率提高了约2倍。李海波等^[39]发现4种蒽醌类介体(AQS, α -AQS, AQDS 和 1,5-AQDS)

均可提高 *Paracoccus versutus* GW1反硝化过程中的电子传递速率,促进总氮的去除及NO₃⁻-N的降解。而且当AQS的浓度为0.16 mmol·L⁻¹,反应体系中的氧化还原电位(ORP)可降低至100 mV左右,显著提高了亚硝酸盐的反硝化作用^[57]。另外,氧化还原介体(NQS)还可以强化低温条件下的反硝化脱氮作用,可以有效解决低温环境下反硝化效率低的问题^[40]。

3.3 强化多氯联苯的厌氧降解

在厌氧条件下,多氯联苯的生物降解主要是通过还原脱氯而实现。研究比较早的是利用氧化还原介体强化氯代有机物(四氯化碳、氯仿等)的生物脱氯^[58]。随后将氧化还原介体用于多氯联苯的厌氧脱氯中。介体对多氯联苯脱氯的作用机制与偶氮染料脱色机制相似,都是由于介体的电子传递性能来加速多氯联苯的厌氧降解。在相关实验研究

中发现,PCB 153在与AQDS反应中,有AH₂QDS的产生,并通过AH₂QDS对PCB 153进行化学还原脱氯产生PCB 101^[45]。在AQDS存在的情况下,2, 2', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯(PCB 153)在水/沉积物中的含量显著加速下降,提高了高氯化PCBs的去除率^[45]。Assaf-Anid等^[43]报道了VB₁₂对多氯联苯和六氯苯的还原脱氯均有促进作用。刘嘉裕^[44]等通过向无氯培养体系中添加外源物质维生素B₁₂,来强化藻种*Nostoc* PD-2降解2, 4, 4'-三氯联苯(PCB28)。

目前,氧化还原介体对偶氮染料生物厌氧脱色、反硝化和多氯联苯的研究大多处于试验阶段,但对实际污水处理工艺中的适用性还有待深入开展。而且有关影响氧化还原介体催化强化污染物厌氧降解因素的研究也相对较少,因此优化反应条件、提高介体催化效能也是未来的研究方向之一。

4 结论

氧化还原介体的应用克服了污染物厌氧降解速率低的问题,为加速污染物的厌氧降解提供了新思路。目前的研究,主要集中在将氧化还原介体用于偶氮染料、多氯联苯、反硝化等的厌氧生物处理过程中。然而,非难降解污染物的厌氧转化率相对于好氧降解通常也比较低。因此,未来将其推广,有助于高效解决环境污染问题。另外,目前常用的氧化还原介体成本较高,探索发现廉价的氧化还原介体是未来的研究方向之一。尽管介体固定化可以有效解决溶解性氧化还原介体的二次污染问题,然而固定化介体的稳定性、制备成本仍然需要进一步研究,同时需要寻找天然高效的固态氧化还原介体。最后,将氧化还原介体有效地应用于实际污染物处理系统中是研究的目标。

参考文献(References)

- [1] Alvarez L H, Perez-Cruz M A, Rangel-Mendez J R, et al. Immobilized redox mediator on metal-oxides nanoparticles and its catalytic effect in a reductive decolorization process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184 (1-3): 268-272.
- [2] 李丽华. 聚吡咯固定化介体强化偶氮染料和硝基化合物厌氧生物转化[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
Li Lihua. Enhancement of azo dyes and nitro compounds anaerobic biotransformation using a redox mediator immobilized by polypyrrole[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [3] 康丽, 郭建博, 李洪奎, 等. 氧化还原介体催化强化偶氮染料脱色研究进展[J]. *河北工业科技*, 2010, 27(6): 447-450.
Kang Li, Guo Jianbo, Li Hongkui, et al. Research advance of catalytic effect of redox mediator in azo dye decolorization process[J]. *Hebei Industrial Science and Technology*, 2010, 27(6): 447-450.
- [4] Van der Zee F P, Bisschops I A, Lettinga G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(2): 402-408.
- [5] 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.
- [6] Workman D J, Fredrickson J K, Truex M J, et al. Microbial reduction of vitamin B₁₂ by *Shewanella alga* strain BrY with subsequent transformation of carbon tetrachloride[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(8): 2292-2297.
- [7] Curtis G P, Reinhard M. Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(13): 2393-2401.
- [8] 王竞, 吕红. 新型介体强化污染物生物还原[C]. 北京: 科学出版社, 2013: 2.
Wang Jing, Lü Hong. New mediators enhance biological reduction of pollutants C]. Beijing: Science Press, 2013: 2.
- [9] van der Zee F P, Cervantes F J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(3): 256-277.
- [10] Salati S, Papa G, Adani F. Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 913-922.
- [11] 袁英, 何小松, 席北斗, 等. 腐殖质氧化还原和电子转移特性研究进展[J]. *环境化学*, 33(12): 2048-2057.

- Yuan Ying, He Xiaosong, Xi Beidou, et al. Research progress on the redox and electron transfer capacity of humic substances[J]. *Environmental Chemistry*, 33(12): 2048–2057.
- [12] Martinez C M, Alvarez L H, Celis L B, et al. Humus-reducing microorganisms and their valuable contribution in environmental processes[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(24): 10293–10308.
- [13] Ratasuk N, Nanny M. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(22): 7844–7850.
- [14] Lebeda R, Łodyga A, Gierak A. Carbon adsorbents as materials for chromatography I. Gas chromatography[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, 51(3): 216–232.
- [15] Pereira M F R, Soares S F, Órfão J J M, et al. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups [J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 811–821.
- [16] Mezohegyi G, Kolodkin A, Castro U I, et al. Effective anaerobic decolorization of azo dye acid orange 7 in continuous upflow packed-bed reactor using biological activated carbon system[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(21): 6788–6792.
- [17] 邓尧, 黄肖容, 郭晓龄. 氧化石墨烯复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(15): 84–87.
Deng Yao, Huang Xiaorong, Wu Xiaoling. Review on graphene oxide composites[J]. *Materials Review*, 2012, 26(15): 84–87.
- [18] 黄倩雯, 楚英豪. 氧化石墨烯性质及其应用前景[J]. *四川化工*, 2017, (6): 30–32.
Huang Qianwen, Chu Yinghao. The properties of graphene oxide and its application prospects[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2017, (6): 30–32.
- [19] 朱军勇, 王琼柯, 许欣, 等. 固定化溶菌酶的氧化石墨烯/聚醚砜杂化超滤膜制备及抗菌性能研究[J]. *中国工程科学*, 2014, 16(7): 23–29.
Zhu Junyong, Wang Qiongke, Xu Xin, et al. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone hybrid ultrafiltration membrane containing GO immobilized by lysozyme[J]. *China Engineering Science*, 2014, 16(7): 23–29.
- [20] 陈延明, 张华雨, 赵丽君, 等. 氧化还原介体在环境治理中应用研究进展[J]. *河北工业科技*, 2013, 30(4): 266–271.
Chen Yanming, Zhang Huayu, Zhao Lijun, et al. Development and application of redox mediators for environmental protecting[J]. *Hebei Industrial Science and Technology*, 2013, 30(4): 266–271.
- [21] 平佳芑, 许志芳, 郭延凯, 等. 固定化氧化还原介体加速 *Escherichia coli* BL21 还原 Cr(VI) 的影响因素研究[J]. *河北科技大学学报*, 2017, 38(5): 493–498.
Ping Jiafan, Xu Zhifang, Guo Yankai, et al. Research of the influencing factors of the immobilized redox mediators accelerating Cr(VI) reduction by *Escherichia coli* BL21[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2017, 38(5): 493–498.
- [22] Mezohegyi G, Gonçalves F, Órfão J J M, et al. Tailored activated carbons as catalysts in biodecolourisation of textile azo-dyes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(1): 179–185.
- [23] Colunga A, Rangel-Mendez J R, Celis L B, et al. Graphene oxide as electron shuttle for increased redox conversion of contaminants under methanogenic and sulfate-reducing conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 309–314.
- [24] Wang J, Wang D, Liu G, et al. Enhanced nitrobenzene biotransformation by graphene-anaerobic sludge composite[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, 89(5): 750–755.
- [25] Huang J, Chu S, Chen J, et al. Enhanced reduction of an azo-dye using henna plant biomass as a solid-phase electron donor, carbon source and redox mediator [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 465–468.
- [26] 吕红, 张甜甜, 张海坤, 等. 新型介体催化难降解污染物厌氧生物还原[J]. *环境科学与技术*, 2016(1): 7–12.
Lü Hong, Zhang Tiantian, Zhang Haikun, et al. Anaerobic bioreduction of recalcitrant pollutants catalyzed by new types of redox mediators[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016(1): 7–12.
- [27] Canstein H V, Ogawa J, Shimizu S, et al. Secretion of flavins by *Shewanella* species and their role in extracellular electron transfer[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(3): 615–623.
- [28] Nevin K P, Lovley D R. Mechanisms for accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geothrix fermentans*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(5): 2294–2299.
- [29] van der Zee F P, Lettinga G, Field J A. The role of (auto) catalysis in the mechanism of an anaerobic azo reduction[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(5/6): 301–308.
- [30] 张隆. 酸性偶氮染料还原产物催化强化偶氮染料生物脱色[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
Zhang Long. Enhanced biological decolorization of azo dyes by products reduced from acid azo dyes[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [31] 苏妍彦, 王竞, 周集体, 等. 蒽醌染料中间体催化强化偶氮染料生物脱色[J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 1986–1991.
Su Yanyan, Wang Jing, Zhou Jiti, et al. Enhanced bio-

- decolourization of azo dyes by the catalysis of anthraquinone dyes intermediators[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7): 1986–1991.
- [32] 崔姗姗, 徐宏勇, 周思辰, 等. 氧化还原介体对偶氮染料厌氧脱色的影响[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2008, 13(2): 103–106.
Cui Shanshan, Xu Hongyong, Zhou Sichen, et al. Effect of different redox mediator on the anaerobic reduction of azo dyes[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2008, 13(2): 103–106.
- [33] 谭靓, 宁淑香, 王颖. 生物强化-氧化还原介体联合强化高盐偶氮染料废水生物脱色的研究[J]. *辽宁化工*, 2011, 40(8): 800–804.
Tan Liang, Ning Shuxiang, Wang Ying. Study on biodecolorization of high-salt azo dye wastewater with the combination of bioaugmentation and redox mediator catalysis[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2011, 40(8): 800–804.
- [34] Kudlich M, Keck A, Klein J, et al. Localization of the enzyme system involved in anaerobic reduction of azo dyes by *Sphingomonas* sp. strain BN6 and effect of artificial redox mediators on the rate of azo dye reduction[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(9): 3691–3694.
- [35] 周冕, 柳广飞, 周集体. 醌还原酶-醌类化合物对偶氮染料脱色的作用[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1810–1816.
Zhou Mi, Liu Guangfei, Zhou Jiti. Decolorization of azo dyes using quinone reductase and quinoid compounds[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6): 1810–1816.
- [36] 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.
- [37] 李芳, 陈一宁, 李盈, 等. 氧化还原介体厌氧催化酸性红 B 生物脱色研究[J]. *资源节约与环保*, 2014(5): 113–113.
Li Fang, Chen Yining, Li Ying, et al. Anaerobic decolorization of acid red B catalyzed by redox mediator[J]. *Journal of Resource Conservation and Environmental Protection*, 2014(5): 113–113.
- [38] Guo J, Li K, Yang J, et al. Study on a novel non-dissolved redox mediator catalyzing biological denitrification (RMBDN) technology[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 4238–4241.
- [39] 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.
- [40] 苑宏英, 孙焯怡, 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.
- [41] 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 Zhenhao, Tian Xiulei, et al. Preparation and characterization of quinone functional polymer bio-carrier (PET-AQS) for biodenitrification catalysis[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1374–1378.
- [42] 杜海峰, 赵丽君, 郭延凯, 等. 醋酸纤维素包埋非水溶性介体催化强化反硝化特性研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6): 2417–2422.
Du Haifeng, Zhao Lijun, Guo Yankai, et al. Accelerating characteristic of non-dissolved redox mediators immobilized by cellulose acetate (CA) on denitrification[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(6): 2417–2422.
- [43] Assaf-Anid N, Nies L, Vogel T M. Reductive dechlorination of a polychlorinated biphenyl congener and hexachloro-benzene by vitamin B₁₂[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(3): 1057–1060.
- [44] 刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 等. 维生素 B₁₂ 对脱氯功能蓝藻降解 2, 4, 4'-三氯联苯的促进作用研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 3162–3168.
Liu Jiayu, Xiao Wenfeng, Lu Liping, et al. Promotion effects of vitamin B₁₂ on the degradation of 2,4,4'-trichlorobiphenyl by *Nostoc* PD-2[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3162–3168.
- [45] Chen L, Gao Z, Wang Z. Enhanced dechlorination of 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl in water-sediment mixture by adding anthraquinone-2, 6-disulfonic acid[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(1): 318–323.
- [46] 陈蕾. 天然有机质介导的多氯联苯环境转化与降解机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Chen Lei. Mechanism study of the environmental transformation and degradation of PCBs mediated by NOM [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [47] Zhang D, Zhang N, Yu X, et al. Effect of humins from different sediments on microbial degradation of 2,2',4,4',

- 5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB153), and their polyphasic characterization[J]. RSC Advances, 2017, 7(12): 6849-6855.
- [48] Chen L, Tang X, Shen C, et al. Photosensitized degradation of 2, 4', 5-trichlorobiphenyl (PCB 31) by dissolved organic matter[J]. Journal of Hazard Materials, 2012 (201/202): 1-6.
- [49] Young S K, Qing X L. Fungal laccase-catalyzed degradation of hydroxy polychlorinated biphenyls[J]. Chemosphere, 2004, 56(1): 23-30.
- [50] Ng I S, Chen T, Lin R, et al. Decolorization of textile azo dye and congo red by an isolated strain of the dissimilatory manganese-reducing bacterium *Shewanella xiamenensis*, BC01[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(5): 2297-2308.
- [51] 陈晔, 陈刚, 陈亮, 等. 偶氮染料分子结构对其生物脱色影响的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(8): 65-69.
Chen Ye, Chen Gang, Chen Liang, et al. Review of studies on effects of molecular structure on azo dye microbial decolorization[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 34(8): 65-69.
- [52] Guo J, Zhou J, Wang D, et al. Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria[J]. Water Research, 2007, 41(2): 426-432.
- [53] Pandey A, Singh P, Iyengar L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 59(2): 73-84.
- [54] dos Santos A B D, Bisschops I A E, Cervantes F J, et al. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic(30°C) and thermophilic(55°C) treatments for decolourisation of textile wastewaters[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1149-1157.
- [55] Uchimiya M, Stone A T. Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles[J]. Chemosphere, 2009, 77(4): 451-458.
- [56] Watanabe K, Manefield M, Lee M, et al. Electron shuttles in biotechnology[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2009, 20(6): 633-641.
- [57] 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.
- [58] Becker J G, Freedman D L. Use of cyanocobalamin to enhance anaerobic biodegradation of chloroform[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(11): 1942-1949.

Review on catalytic effects of redox mediator in anaerobic degradation of pollutants

BAN Qiaoying¹, LIU Qi¹, YU Min¹, LI Jianzheng², QIN Yan¹

1. College of Environment and Resource, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract Anaerobic biological treatment technology has been widely used for treating various organic pollutants due to less excessive sludge and recyclable energy, especially, good performance in removal of poisonous, harmful and refractory pollutants. However, the treatment rate of anaerobic biological process is usually relatively low. Redox mediators can improve the electron transfer rate in the redox process through continuous oxidation and reduction, promoting anaerobic degradation of pollutants. Quinones and humic acids are frequently used as redox mediators, which have achieved certain effects in catalytically enhancing the degradation of refractory pollutants. The characteristics and mechanism of redox mediators are discussed in this study, and their enhancement effects on anaerobic decolorization of azo dyes, denitrification and anaerobic degradation of polychlorinated biphenyls are summarized. Moreover, the future research direction of redox media is also proposed.

Keywords anaerobic degradation; redox mediators; electron transformation; catalytic enhancement ●



(责任编辑 祝叶华)