

## 蒽醌类介体强化偶氮染料降解的研究进展\*

李 威 崔岱宗 何如宝 张 昊 赵 敏<sup>†</sup>

(东北林业大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要** 偶氮染料是种类较多、使用量较大的一类染料。目前, 厌氧生物处理较广泛。近年来研究发现, 蒽醌类介体能强化偶氮染料的降解。蒽醌类介体利用非专一性还原酶还原氧化态介体成为性质活泼的还原态中间体, 还原态中间体被偶氮染料再氧化, 返回到最初状态从而强化偶氮染料降解。详细介绍了蒽醌类介体强化偶氮染料降解反应的机制、蒽醌类介体种类及影响因素, 综述了蒽醌类介体的研究进展, 并展望了今后的研究方向。

**关键词** 偶氮染料 厌氧脱色 蒽醌类介体 废水处理

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.11.017

**Research process of catalytic effects of quinoid mediators in azo dye decolorization** LI Wei, CUI Daizong, HE Rubao, ZHANG Hao, ZHAO Min. (College of Life Science, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang 150040)

**Abstract:** Azo dyes are the largest and the most diverse group of dyestuffs. Comparing with other methods, the anaerobic treatment is most widely used for azo dye decolorization treatment. In recent years, it had been reported that the use of quinoid compounds as redox mediators could accelerate the dye decolorization efficiency. In the decolorization system with redox mediators, quinoid compounds were firstly reduced by non-specific enzyme system. Then the reduced compounds gave H ion to azo dyes to make them decolorize. In this review, it was presented the mechanism of the quinone-mediated decolorization process, discussed the effects of several main factors on azo dye decolorization. Moreover, it was also pointed out the improvement of the current studies and indicate which aspects should be further investigated.

**Keywords:** azo dyes; anaerobic decolorization; quinoid mediators; wastewater treatment

偶氮染料是指化学结构中具有一个或多个偶氮键(—N=N—)的一类化合物, 它被广泛应用于印染、食品、化妆品等行业<sup>[1,69-72]</sup>。世界各地每年染料的总产量大约有 100 万 t, 其中偶氮染料所占比例高达 70%<sup>[2,2375-2378]</sup>。在生产过程中, 约有 10% (质量分数, 下同)~15% 的偶氮染料未经处理而直接流入水体。多数偶氮染料为难降解的有毒物质, 具有强烈的致癌、致畸、致突变的作用, 对环境危害极大。因此, 近年来对偶氮染料废水的处理受到越来越广泛的重视<sup>[3-5]</sup>。

在诸多脱色方法中, 生物法由于其能耗低、处理效果好、无二次污染等特点, 成为了处理偶氮染料废水的首选方法。目前, 生物法处理偶氮染料废水中厌氧生物的应用较广泛<sup>[1,73-75]</sup>。该方法可提高其后续的好氧可生化性<sup>[1,73-80,6]</sup>。然而, 细菌对偶氮染料的厌氧处理往往存在着降解底物单一、染料降解缓慢等缺点, 这严重制约了偶氮染料厌氧脱色工艺的应用<sup>[7,931-937]</sup>。

近年来, 有研究发现, 类黄素、核黄素及蒽醌类化合物能够在不改变生物量的前提下强化偶氮化合

物的厌氧生物脱色过程, 其中蒽醌类介体对介导偶氮染料降解作用的提高最为明显。蒽醌化合物能作为氧化还原介体强化降解反应中电子从还原剂传递到偶氮染料的速度, 并避免染料分子的空间位阻, 从而大大提升了偶氮染料废水厌氧脱色的处理效率<sup>[8-12]</sup>。随着研究的深入, 蒽醌类介体的固定化更能解决水溶性介体可能造成的二次污染问题, 从而引起研究者的广泛关注。因此, 开展蒽醌类介体介导的偶氮染料生物降解研究, 进一步探索蒽醌类介体催化偶氮染料还原的原理和具有极高的理论价值和应用前景。本研究参考近年来国内外研究者的相关报道, 对厌氧条件下蒽醌类介体强化偶氮染料生物降解的反应原理、蒽醌类介体种类及影响因素等进行综述。

### 1 细菌对偶氮染料的降解机制

偶氮染料的发色基团是偶氮键, 无论在厌氧还是好氧条件下, 偶氮染料降解的第 1 步反应均为偶

第一作者: 李 威, 女, 1990 年生, 硕士研究生, 研究方向为环境污染降解。<sup>†</sup> 通讯作者。

\* 国家基础科学人才培养基金资助项目(No. J1210053)。

氮键的断裂。然而,偶氮染料分子一般具有较低的氧化还原电势和较复杂的化学结构,这使得偶氮染料往往很难接受电子而被还原脱色,因此该反应往往成为偶氮染料降解过程的限速步骤<sup>[13]</sup>。

### 1.1 偶氮还原酶催化偶氮染料的降解

偶氮染料降解细菌可以通过细胞内的偶氮还原酶特异性地催化偶氮键的还原,使偶氮染料脱色。目前,已纯化的偶氮还原酶多在好氧条件下催化偶氮染料的降解,且酶促反应对底物的专一性较强<sup>[14-19]</sup>。然而,在好氧条件下,氧气常作为最终电子受体与偶氮染料竞争电子,从而阻碍了偶氮还原酶催化偶氮染料的降解<sup>[20-21]</sup>,因此细菌在好氧条件下对偶氮染料的降解效果往往不理想<sup>[22-23]</sup>。基于此,近年来研究者将目光集中于偶氮染料的厌氧还原。RAFII 等<sup>[24]</sup>从厌氧菌——产气荚膜梭菌(*Clostridium perfringens*)中纯化出的偶氮还原酶对偶氮染料直接蓝 15 具有很好的降解效果,该酶同时具有硝基还原酶活性。YAN 等<sup>[25]</sup>发现,红假单胞菌(*Rhodobacter sphaeroides*)AS1.1737 可在厌氧条件下对多种偶氮染料均具有较好的降解作用,从该菌中克隆到了偶氮还原酶基因并成功表达。进一步研究表明,该菌的偶氮还原酶也同时具有硝基还原酶活性,并能够以 NAD(P)H 为电子供体,还原多种硝基甲苯类化合物。然而,厌氧偶氮还原酶对氧气较敏感,纯化工艺较复杂且较容易失活,这大大限制了其应用<sup>[26]447-448,[27-28]</sup>。

### 1.2 介体介导偶氮染料的降解

第 2 种偶氮染料降解理论认为,偶氮染料是被作为电子载体的氧化还原介体所还原。氧化还原介体又称电子穿梭体,是指能够可逆地被氧化和还原,并在多个氧化还原反应中作为一个电子载体的介体<sup>[26]449-450]</sup>。在染料降解体系中加入氧化还原介体能加速电子从初级电子供体向最终电子受体的传递,可使染料降解速率提高 1 到几个数量级<sup>[29-34]</sup>。此外,有研究表明,蒽醌类介体可被定位于细菌细胞膜上的介体还原酶还原为氢醌,氢醌可以无选择性地与多种具有不同结构的偶氮化合物结合,从而拓宽了不同底物的降解范围<sup>[35-36]</sup>。因此,蒽醌类介体介导偶氮染料的降解研究受到了广泛关注,其潜在的应用价值越来越显著,成为新的研究热点。

## 2 蒽醌类介体对偶氮染料降解的作用

### 2.1 蒽醌类介体介导偶氮染料降解的机制

蒽醌类介体介导偶氮染料降解的作用机制大致

可分为两步:(1)非专一性还原酶还原氧化态介体成为性质活泼的还原态中间体;(2)还原态中间体被偶氮染料再氧化,返回到最初状态<sup>[37]、[38]62-69]</sup>。在反应过程中,蒽醌类介体对偶氮染料的降解主要起到介导作用(见图 1)。事实上,蒽醌类介体不仅能介导偶氮染料还原脱色,而且对硝基芳香胺、放射性核素和聚卤代化合物的还原也有介导作用<sup>[2]2378-2380,[39-40]</sup>。

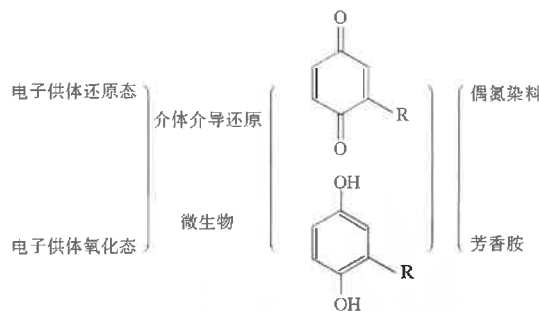


图 1 蒽醌类介体介导偶氮染料降解的机制  
Fig.1 The mechanism of azo dye decolorization with redox mediator

### 2.2 介导偶氮染料降解的蒽醌类介体种类

#### 2.2.1 游离态蒽醌类介体

目前,已报道的蒽醌类介体大多数均含有醌/羰基结构(如 2-磺酸基蒽醌、2,6-二磺酸基蒽醌、1,4 萘醌等),这种醌/羰基结构的氧化还原性质或状态在电子传递中起重要作用<sup>[41]1049-1056,[42-46]</sup>。另外,偶氮染料厌氧降解过程中生成的蒽醌类化合物(如溴氢酸)同样具有催化偶氮染料生物降解的能力。常见的作为偶氮染料降解反应的蒽醌类介体见表 1。

#### 2.2.2 固定化蒽醌类介体

常用的蒽醌类介体往往也是环境污染物,在染料废水脱色后,可溶性介体通常会随出水流出从而造成环境的二次污染。目前,研究者通常采用固定化包埋技术,将蒽醌类介体固定于海藻酸钠、明胶、活性炭等基质上,构建不溶于水的固定化蒽醌类介体。该类介体理化性质稳定、可方便地与废水分离,且可以反复应用于偶氮染料废水的连续降解,因此固定化蒽醌类介体成为目前新的研究热点<sup>[47]</sup>。

### 2.3 介体的氧化还原电势对偶氮染料降解速率的影响

可用于偶氮染料降解的蒽醌类介体必须具有介于偶氮染料半反应和初级电子供体之间的氧化还原电势<sup>[48]</sup>。因此,在介体介导的偶氮染料降解过程中,氧化还原电势被看作是评价介体介导能力的标准<sup>[2]2380-2385,[49]</sup>。RAU 等<sup>[50]</sup>发现,辅酶因子 NAD(P)H 的标准氧化还原电势为  $-0.320$  V,因此如果氧化还原介体的电势低于  $-0.320$  V,菌体将首选 NAD(P)H

表 1 常用的蒽醌类介体  
Table 1 Quinone redox mediator used in azo dye decolorization

| 名称                | 化学结构 | 名称            | 化学结构 |
|-------------------|------|---------------|------|
| 溴氨酸               |      | 1,4-萘醌        |      |
| 蒽醌                |      | 2-磺酸蒽醌        |      |
| 2,6-二磺酸蒽醌(AQDS)   |      | 2-羟基-1,4-萘醌   |      |
| 1,8-二羟基-4,5-二硝基蒽醌 |      | 1-氨基-2,4-二溴蒽醌 |      |
| 1,8-二氯蒽醌          |      | 1,5-二氯蒽醌      |      |
| 1,4,5,8-四氯蒽醌      |      | 1,2-二氯蒽醌      |      |
| 1,4-二羟基蒽醌         |      | 1-氨基蒽醌-2-磺酸   |      |

做电子受体,介体不能被利用。对不同偶氮染料的氧化还原电势进行测定,发现它们的标准氧化还原电势通常介于 $-0.430 \sim -0.180$  V,因此若介体氧化还原电势过高将没有足够的能力高效地还原偶氮染料<sup>[2]2369-2385,[51]</sup>。蒽醌类介体的标准氧化还原电势通常在 $-0.320 \sim -0.050$  V,因而蒽醌类介体通常能在偶氮染料降解反应中起作用<sup>[52]</sup>。表 2 是常见蒽醌类介体与非蒽醌类介体所对应的氧化还原电势。

从理论上讲,介体的氧化还原电势在可利用的区间内有两个相反的趋势:(1)当介体被还原时,介体氧化还原电势越高越易得电子;(2)当氧化态介体还原偶氮染料时,介体氧化还原电势越低,还原能力越强。综合考虑上述因素有利于在偶氮染料降解中

选择具有最佳氧化还原电势的介体作为电子载体。但在生物系统中,介体的初始氧化还原电势往往不能完全决定其催化偶氮降解速率的快慢<sup>[53]256-267</sup>。如 KUDLICH 等<sup>[54]</sup>研究发现,在其他条件相同情况下,AQS( $-0.218$  V)、1,2-萘醌( $-0.139$  V)、甲萘醌( $-0.203$  V)、AQDS( $-0.184$  V)、苝基紫精( $-0.360$  V)、甲基紫精( $-0.440$  V)、FAD( $-0.219$  V)等介体对酸性红 27 的降解促进作用依次下降,而这与几种介体的初始氧化还原电势无明显关系。

#### 2.4 电子供体对偶氮染料降解速率的影响

偶氮染料降解速率受电子供体影响很大,电子供体的类型对介体与非介体介导的偶氮染料降解速率都有不同程度的影响<sup>[53]267-277</sup>。研究表明,葡萄糖、甲酸、醋酸、挥发性脂肪酸、氢气等均为很好的电

表2 常见蒽醌类介体与非蒽醌类介体所对应的氧化还原电势  
Table 2 Redox potential for quinone-based redox mediators and non-quinone-based redox mediators

|      | 介体                             | 氧化还原电势/V |
|------|--------------------------------|----------|
| 非蒽醌类 | 硫堇                             | 0.060    |
|      | 核黄素                            | -0.208   |
|      | FAD/FMN/FADH/FMNH <sub>2</sub> | -0.219   |
|      | NAD(P)/NAD(P)H                 | -0.320   |
|      | 中性红                            | -0.325   |
|      | 苋紫晶                            | -0.360   |
|      | 甲基紫精                           | -0.440   |
|      | 维生素 B <sub>12</sub>            | -0.530   |
|      | 2-羟基-1,4-萘醌(Lawsone)           | -0.137   |
|      | 1,2-萘醌                         | -0.139   |
| 蒽醌类  | AQDS                           | -0.184   |
|      | 甲萘醌                            | -0.203   |
|      | 蒽醌-2-磺酸(AQS)                   | -0.218   |
|      | 蒽醌-2-羧酸                        | -0.260   |
|      | 蒽醌                             | -0.263   |

子供体,有助于偶氮键的断裂<sup>[55]</sup>。VANDER ZEE等<sup>[53]</sup>比较了以AQDS作为氧化还原介体,醋酸、丙酸、丁酸、氢气分别为电子供体时偶氮染料降解速率的变化,结果发现,醋酸对偶氮染料降解速率的影响明显高于其他电子供体,然而醋酸在无介体存在的条件下对偶氮染料的降解没有促进作用。DOS SANTOS等<sup>[38]</sup>考察了不同碳源对活性污泥的偶氮染料降解速率的影响,结果表明,当以氢气为电子供体时,嗜热污泥在有、无介体的偶氮染料还原体系中降解速率表现出完全相反的作用:(1)在无介体存在的条件下,氢气抑止活性污泥对偶氮染料的降解,偶氮染料降解速率明显变慢;(2)当加入介体后,活性污泥对偶氮染料的降解速率大幅度提高,氢气促进了介体介导的偶氮染料降解过程。通过对混合碳源对偶氮染料降解速率影响的研究发现,当降解体系中以挥发性脂肪酸、葡萄糖和氢气混合为电子供体,或以醋酸、甲酸、氢气混合为电子供体时,活性污泥对介体介导的偶氮染料降解速率均具有明显的促进作用<sup>[38]</sup>。

## 2.5 介体/染料摩尔浓度比(RM/AD)对降解速率的影响

一般情况下,在RM/AD维持在较低水平时,偶氮染料的降解速率随着反应体系内介体浓度的升高而升高。然而,当反应体系中介体浓度超出一定范围后,继续增加介体浓度对偶氮染料的降解速率无显著促进影响<sup>[58]</sup>。KUDLIEH等<sup>[58]</sup>研究发现,当RM/AD大于1.2时,菌体对苋紫红的降解速率不再随着介体浓度的增大而提高。YEMASHOVA等<sup>[59]</sup>发现,在介体介导的酸性橙6

降解过程中,当RM/AD为0.02时,偶氮染料的降解速率最大;当RM/AD为0.04~0.06时,偶氮染料降解速率基本不再变化。HONG等<sup>[60]</sup>研究发现,在AQS介导的酸性红73降解体系中,当RM/AD为1时,偶氮染料的降解速率最大;当RM/AD提高到3时,偶氮染料的降解速率并没有增加;当RM/AD增加到5时,偶氮染料的降解速率反而下降,这与GUO等<sup>[41]</sup>报道的高浓度介体对反应有抑制作用相吻合。

## 2.6 介体穿越细胞膜能力对降解速率的影响

有研究认为,介体并不能穿越细胞膜,蒽醌类介体只能先被细胞膜上与呼吸链有关的泛醌氧化还原酶系统还原成氢醌,被还原的氢醌再通过化学作用将电子传递给偶氮染料<sup>[61]</sup>。JIAO等<sup>[62]</sup>报道,在磺化的AQS介导下,鞘氨醇单胞菌(*Sphingomonas xenophaga*)对偶氮染料的降解是通过细胞膜上的泛醌还原酶先把AQS还原为氢醌,再由生成的氢醌降解偶氮染料。然而,近期有研究表明,在电子传递的过程中,蒽醌类介体可以穿越细胞膜与细胞内的醌还原酶结合,催化形成氢醌,氢醌到细胞外后再与偶氮染料结合并使其降解。LIU等<sup>[63]</sup>对还原酶的定位研究表明,能够特异性还原Lawsone的醌还原酶大部分存在于胞浆中,Lawsone可以穿越细胞膜被胞浆中的醌还原酶还原。RAU等<sup>[64]</sup>对大肠杆菌(*Escherichia coli*)降解偶氮染料的研究表明,Lawsone有能力穿越细胞膜,这可能与较小的分子结构及相对较好的脂溶性相关。SHYU等<sup>[65]</sup>从菌株奥奈达希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis*) MR-1中克隆出了AQDS的运载蛋白基因,从而证明了AQDS能够进入细胞内部。因此,在其他条件相同情况下,有穿透细胞膜能力的介体可对偶氮染料的降解起到更好的促进作用。

## 2.7 介体取代基团的影响

蒽醌类介体自身的化学结构对偶氮染料的降解也有一定影响。含有长链烷基的蒽醌类化合物一般不能作为介体,而苯醌类化合物则是较理想的介体。不同的苯醌类化合物降解促进作用也不同。一般来说,苯环上带有一OH结构的介体对偶氮染料的降解有较好的促进作用;苯环上带有一CH<sub>3</sub>、-COOH、-SO<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>等取代基的介体则不利于促进偶氮染料的降解<sup>[56]</sup>。方连峰<sup>[56]</sup>对活性艳红KE-3B降解的研究中发现,以1,8-二羟基-4,5-二硝基蒽醌作为介体的偶氮染料降解体系的降解效率明显低于以1,2-二羟基蒽醌作为介体的降解体系,这可能

表 3 厌氧条件下氧化还原介体对偶氮染料降解的影响  
Table 3 Impact of redox mediators on the reductive decolorization of azo dyes under anaerobic conditions

| 介体        | 偶氮染料       | 细菌                                            | RM/AD           | 介体加快<br>反应倍数 | 参考文献 |
|-----------|------------|-----------------------------------------------|-----------------|--------------|------|
| AQS       | 酸性大红 3R    | 厌氧污泥                                          | 2.2             | 2.0~2.3      | [72] |
|           | 酸性红 B      | 葡萄球菌属菌株( <i>Staphylococcus</i> sp.) GYZ       | 2               | 2.35         | [73] |
|           | 酸性红 27     | 鞘氨醇单胞菌属菌株( <i>Sphingomonas</i> sp.) BN6       | 0.2             | 10.5         | [53] |
|           | 酸性红 73     | 脱色希瓦氏菌( <i>Shewanella decolorations</i> ) S12 | 1~5             | 1.75         | [60] |
|           | 酸性橙 52     | 西方伊萨酵母( <i>Issatchenkia occidentalis</i> )    | 9.5             | 3            | [74] |
|           | 染料 I       | <i>Issatchenkia occidentalis</i>              | 9.5             | 3            | [74] |
|           | 酸性红 27     | 厌氧污泥                                          | 2               | 10~15        | [8]  |
|           | 水解活性红      | 厌氧污泥                                          | 0.17            | 3.8          | [75] |
| AQDS      | 酸性红 B      | <i>Staphylococcus</i> sp. GYZ                 | 2               | 1.84         | [73] |
|           | 活性红 X-3B   | 厌氧污泥                                          | 1.9             | 4            | [56] |
|           | 活性红 K-2G   | 厌氧污泥                                          | 2.37            | 3.9          | [56] |
|           | 活性艳红 KE-3B | 厌氧污泥                                          | 5.35            | 3.4          | [56] |
|           | 活性红 KE-7B  | 厌氧污泥                                          | 5.35            | 3.88         | [56] |
|           | 酸性红 6B     | 厌氧污泥                                          | 1.53            | 3.82         | [56] |
|           | 直接耐晒蓝 B2RL | 厌氧污泥                                          | 2.8             | 9            | [56] |
|           | 直接耐晒黑 GF   | 厌氧污泥                                          | 2.27            | 3.33         | [56] |
|           | 酸性红 27     | <i>Sphingomonas</i> sp. BN6                   | 0.2             | 6.5          | [53] |
|           | 活性黑 5      | 希瓦氏菌属菌株( <i>Shewanella</i> sp.) J18143        | 4               | 3            | [53] |
|           | 酸性红 27     | <i>Shewanella decolorations</i> S12           | 1~12            | 1.33         | [60] |
|           | 颜料橙 5      | <i>Shewanella</i> sp. J18143                  | 2               | 4            | [76] |
|           | 活性红 2      | 厌氧污泥                                          | 1.56            | 7            | [77] |
|           | 水解活性红 2    | 厌氧污泥                                          | 0.04            | 1.4~2.4      | [78] |
| 2,7-AQDS  | 酸性红 B      | <i>Staphylococcus</i> sp. GYZ                 | 2               | 2.35         | [73] |
| 1,5-AQDS  | 酸性红 B      | <i>Staphylococcus</i> sp. GYZ                 | 2               | 1.6          | [73] |
| 溴氨酸       | 酸性大红 3R    | 厌氧污泥                                          | 0.17            | 2.0~2.3      | [72] |
|           | 酸性大红 3R    | <i>Sphingomonas xenophaga</i>                 | 2               | 2.9          | [55] |
|           | 活性艳红 KE-3B | 厌氧污泥                                          | 5               | 2.4          | [56] |
| 1-硝基蒽醌    | 酸性大红 3R    | 厌氧污泥                                          | 0.25            | 1.9~2.0      | [72] |
| 1-氨基蒽醌    | 酸性大红 3R    | 厌氧污泥                                          | 0.29            | 1.9~2.0      | [72] |
| 1,8-二羟基蒽醌 | 酸性大红 3R    | 厌氧污泥                                          | 0.27            | 2.0~2.1      | [72] |
| 1-氯蒽醌     | 酸性大红 3R    | 厌氧污泥                                          | 0.26            | 2.0~2.1      | [72] |
| ASA-2     | 酸性大红 3R    | <i>Sphingomonas xenophaga</i>                 | 2               | 4.9          | [55] |
| 核黄素       | 酸性橙 23     | 普通变形杆菌( <i>Proteus vulgaris</i> )             | 0.002 5~0.017 5 | 10           | [53] |
|           | 酸性红 27     | <i>Clostridium perfringens</i>                | 4.2             | 2.5          | [79] |
|           | 活性橙 14     | 厌氧污泥                                          | 0.13            | 1.5~2.0      | [80] |
|           | 活性红 2      | 厌氧污泥                                          | 0.04            | 1.5          | [81] |
|           | 酸性媒介黄 10   | 厌氧污泥                                          | 0.11            | 2            | [82] |
| FAD       | 酸性红 27     | <i>Sphingomonas</i> sp. BN6                   | 0.2             | 1.5          | [53] |
| 苯基紫晶      | 酸性红 27     | <i>Sphingomonas</i> sp. BN6                   | 0.2             | 2            | [58] |
| 甲基紫晶      | 酸性红 27     | <i>Sphingomonas</i> sp. BN6                   | 0.2             | 1.5          | [53] |

与 1,8-二羟基-4,5 二硝基蒽醌结构过于复杂且其苯环上带有两个—NO<sub>2</sub>基团有关。

## 2.8 染料结构对介体还原能力的影响

偶氮染料自身的化学结构对其降解也具有较大影响。一般来数,偶氮染料分子中的偶氮键越多,分子量越大越难降解。另外,芳环上带有一OCH<sub>3</sub>、

—SO<sub>3</sub>、—NO<sub>2</sub>、—CH<sub>3</sub>、—COOH以及杂环类结构对偶氮染料的降解都有抑制作用,抑制基团数目越多,偶氮染料越难降解。方连峰<sup>[56]</sup>以 AQDS 作为氧化还原介体,对 11 种具有不同结构的偶氮染料进行降解,结果表明,结构相对复杂的直接耐晒黑 GF 与直接耐晒蓝 B2RL 的降解效率明显低于另外

9种结构相对简单的偶氮染料。这可能与偶氮染料结构中所含有的一SO<sub>3</sub>H的抑制作用有关<sup>[66]</sup>。

### 3 蒽醌类介体的研究现状与进展

#### 3.1 水溶性蒽醌类介体介导偶氮染料降解

近年来,许多研究表明,多种蒽醌类化合物可以作为氧化还原介体促进细菌对偶氮染料的厌氧降解<sup>[67-71]</sup>。蒽醌类化合物如AQS和Lawsone可显著提高菌株BN6对偶氮染料的降解速率。JIAO等<sup>[62]505-508</sup>研究发现,在AQS介导下,*Sphingomonas xenophaga* QYY对酸性红B的降解有明显提速作用;AQS添加时期不同,降解速率不同;在偶氮染料与菌种混合4h后,降解效率最高。LIU等<sup>[7]931-937</sup>发现,Lawsone介导的*Escherichia coli* JM109的降解过程中,用0.1~1.0 mm的2-甲基蒽醌预处理过的Lawsone对降解速率的促进作用最大,分别是不加介体和没有预处理介体的13.3、2.6倍。除应用于纯菌株对偶氮染料的降解体系外,蒽醌类介体介导厌氧污泥对偶氮染料的降解也具有较明显的促进作用。方连峰<sup>[56]45-47</sup>发现,AQDS能加速厌氧污泥对活性艳红K-2G、品红6B、直接耐晒蓝B2RL等不同偶氮染料的降解速率。苏妍彦等<sup>[72]</sup>发现,1-氯蒽醌、1-氨基蒽醌、1-硝基蒽醌、溴氨酸等不同介体均能促进厌氧污泥对酸性大红3R的降解,其中溴氨酸效果最好,并对最适条件进行摸索,发现在pH为6~9、葡萄糖为400~600 mg/L、RM/AD为0.17时,降解效果最好。现将厌氧条件下氧化还原介体对偶氮染料降解的影响进行总结,结果见表3。

有研究发现,蒽醌类化合物在合成或降解过程中产生的中间体也可作为氧化还原介体参与偶氮染料降解的电子传递过程<sup>[61]93-96</sup>。GUO等<sup>[61]93-98</sup>报道,蒽醌类化合物的中间体——溴氨酸为5~60 mg/L时均可使活性艳红K-2BP的厌氧降解速率线性增加,但高浓度的溴氨酸对偶氮染料降解产生抑制作用。溴氨酸是一种常用的合成蒽醌类化合物的中间体,含溴氨酸的废水也需要进行无害化处理方可排放。因此,可将含溴氨酸废水和偶氮染料废水共同治理,在溴氨酸矿化的同时,提高偶氮染料的降解速率,拓展蒽醌类介体的范围,实现以废治废。

此外,VANDER ZEE等<sup>[83]</sup>发现,某些偶氮染料在厌氧降解过程中存在着自催化现象,即偶氮染料自身的降解产物被氧化为蒽醌类化合物,而氧化产物可作为介体提高偶氮染料的降解效率。如酸性橙7在厌氧降解过程中生成1-氨基-2-萘酚,该物质

在水溶液中可转化为1-氨基-2-萘醌并作为氧化还原介体继续催化酸性橙7的降解(见图2)<sup>[26]477-450</sup>。

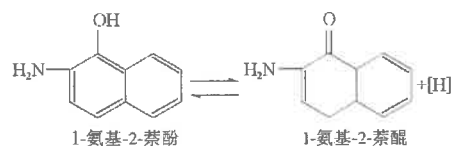


图2 酸性橙7厌氧生物降解的自催化反应示意图

Fig.2 Acid Orange 7 autocatalytic reaction diagram under anaerobic conditions

#### 3.2 固定化蒽醌类介体介导偶氮染料降解

在偶氮染料的降解过程中,水溶性蒽醌类介体易随处理后的偶氮染料废水排放到环境中,造成二次污染,因而水溶性蒽醌类介体很难应用于实际的偶氮染料废水处理工艺中。基于此,近年来很多研究者开始尝试采用固定化的方法构建非水溶性的蒽醌类介体<sup>[84]</sup>。

GUO等<sup>[85]</sup>采用琼脂包埋法、聚乙烯醇-硼酸包埋法、聚乙烯醇-海藻酸钙包埋法和海藻酸钙包埋法分别对蒽醌类介体进行了包埋,探讨了采用不同固定化材料包埋后的介体对偶氮染料降解的影响,结果表明,固定化蒽醌类介体仍可显著提高多种偶氮染料的厌氧降解速率,且蒽醌类介体可长期保留在生物处理单元中。

然而,采用传统固定化方法形成的固定化颗粒的机械强度较差,固定化介体颗粒容易逐渐松散破裂、造成介体流失<sup>[86-87]</sup>。李丽华<sup>[88]</sup>采用吡咯电聚合-掺杂技术制备的固定化介体——功能聚吡咯复合材料(AQDS/PPy/ACF)强化偶氮染料和硝基化合物厌氧生物转化,结果发现,AQDS/PPy/ACF对促进偶氮染料的厌氧降解具有普遍性;掺杂在聚吡咯母体中的化合物是生物催化活性中心,利用聚吡咯优良的生物相容性和物理化学性能可保留AQDS对偶氮染料所具有的高效催化活性。WANG等<sup>[89]</sup>发现,AQDS/PPy/ACF能在8h内使活性红15降解80%以上,固定化的介体连续使用10次依然保持原始的催化活力,且抗冲击能力强。

新型固定化方法较好地解决了传统的包埋材料机械强度差的问题。但是,由于固定化后的介体与菌体的接触往往受到阻碍,因此固定化介体的催化活性往往低于游离介体。基于此,SU等<sup>[90]</sup>利用海藻酸钙将还原菌群与蒽醌类介体共固定化,该固定化颗粒可以对多种不同结构的偶氮染料(苋菜红、直接蓝B2RL、直接黑GF)进行高效降解。

综上所述,非水溶性氧化还原介体在降解效果

上具有很大的优越性,具有广阔的实际应用前景。

#### 4 蒽醌类介体的工程应用

目前,蒽醌类介体强化偶氮染料降解的应用已经初步展开,如在厌氧反应器中能提高整体反应速率、强化降解。DOS SANTOS 等<sup>[2]2369-2385</sup>在膨胀颗粒污泥床(EGSB)中,利用蒽醌类介体介导,提高活性红2降解速率1.57倍。VANDER ZEE 等<sup>[77]</sup>在升流式厌氧污泥床(UASB)中利用蒽醌类介体将活性红的降解速率提高3.92倍。进一步研究发现,UASB中活性红2的降解往往在20 d左右,降解速率就有了明显的下降趋势,而加入蒽醌类介体后,降解速率显著提高1.7~3.7倍,且在连续投加偶氮染料时,高效率降解时间持续至90 d左右<sup>[91-93]</sup>。因此,蒽醌类介体在实际中的应用更加广泛,人们也正在寻求更加合理有效的蒽醌类介体。

#### 5 问题与展望

目前,对蒽醌类介体强化偶氮染料降解的研究主要集中在实验室水平的小规模应用,鲜有报道表明已将介体应用于大规模偶氮染料废水的脱色处理中。与实验室的模拟废水不同,工业偶氮染料废水往往具有更复杂的染料组成、更低的碳源及氮源浓度、更低的电子供体浓度、更高的盐度及金属离子浓度以及更多其他有机物干扰。因此,实验室中摸索到的蒽醌类介体介导偶氮染料降解的特性及相应参数极有可能并不适用于大规模的偶氮染料废水的脱色处理。因此,在接下来的工作中极有必要研究蒽醌类介体介导工业偶氮染料废水脱色处理的相关参数,如厌氧反应器的最佳运行条件(包括偶氮染料废水的驻留时间、是否需要加入外源电子供体、蒽醌类介体投加量、厌氧反应器中氧化还原电势变化对偶氮染料降解的影响、厌氧反应器运行的最佳温度等)。在厌氧反应器以最佳条件运行后,应对厌氧反应器中偶氮染料的降解特性进行研究。分析的主要指标应包括厌氧反应器连续对偶氮染料废水脱色的能力、厌氧反应器在不同温度和pH条件下对偶氮染料废水脱色的能力、厌氧反应器处理高盐偶氮染料废水脱色的能力、厌氧反应器对高浓度偶氮染料废水脱色的处理能力等。通过上述研究,明确蒽醌类介体介导的大规模偶氮染料废水的处理条件及降解特性,以使该技术尽快得到大规模应用。

现有的蒽醌类介体介导偶氮染料降解的研究均是在厌氧条件下进行。这是由于在好氧条件下氧气

更易获得电子,从而阻碍偶氮染料的降解反应。然而,在厌氧条件下,偶氮染料只能打开偶氮键,生成的苯胺类化合物仍有较高毒性,需要在有氧条件下通过各类加氧酶(如苯胺双加氧酶、邻苯二酚2,3-双加氧酶等)催化降解为小分子有机物,并最终被微生物所矿化。因此,一般的偶氮染料降解均采用厌氧—好氧连续处理工艺。本课题组之前的研究中发现,部分蒽醌类介体(如Lawson)在好氧条件下也可对偶氮染料的降解起强化作用,在好氧降解体系中引入蒽醌介体后,偶氮染料降解反应不再是一个由偶氮还原酶催化的特异型酶促反应。因此,在此条件下,偶氮染料的好氧降解速率也会显著提高。此外,在好氧条件下,偶氮染料降解后所生成的苯胺类化合物有望得到继续氧化从而彻底矿化,这将大大简化处理工艺、减少偶氮染料废水的处理时间,无疑具有更加广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] STOLZ A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(1/2).
- [2] DOS SANTOS A B, CERVANTES F J, VAN LIER J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters; perspectives for anaerobic biotechnology[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(12).
- [3] 潘理黎, 杨玉峰, 凌晨, 等. 高压电晕与臭氧联用对不同结构染料脱色效果的比较研究[J]. *环境污染与防治*, 2008, 30(12): 20-23.
- [4] CHEN B Y, ZHANG Mengmeng, CHANG Changtang, et al. Assessment upon azo dye decolorization and bioelectricity generation by *Proteus hauseri* [J]. *Bioresour Technology*, 2010, 101(12): 4737-4741.
- [5] FERNANDO E, KESHAVERZ T, KYAZZE G. Simultaneous co-metabolic decolourisation of azo dye mixtures and bio-electricity generation under thermophilic (50 °C) and saline conditions by an adapted anaerobic mixed culture in microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127(1): 1-8.
- [6] 肖继波, 胡勇有, 张妙仙. 少根根霉生物吸附剂对偶氮染料的吸附作用[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(10): 741-747.
- [7] LIU Guangfei, ZHOU Jiti, QU Yuanyuan, et al. Decolorization of sulfonated azo dyes with two photosynthetic bacterial strains and a genetically engineered *Escherichia coli* strain[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2007, 23(7).
- [8] RAU J, KNACKMUS H J, STOLZ A. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(7): 1497-1504.
- [9] MOIR D, MASSON S, CHU I. Structure-activity relationship study on the bioreduction of azo dyes by *Clostridium paraputrificum* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001,

- 20(3):479-484.
- [10] GUO Jianbo, ZHOU Jiti, WANG Dong, et al. A novel moderately halophilic bacterium for decolorizing azo dye under salt condition[J]. *Biodegradation*, 2008, 19(1):15-19.
  - [11] 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.
  - [12] 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.
  - [13] COSTA M C, MOTA S, NASCIMENTO R F, et al. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1):105-110.
  - [14] ZIMMERMANN T, KULLA H, LEISINGER T. Properties of purified orange II azoreductase, the enzyme initiating azo dye degradation by *Pseudomonas* KF46[J]. *European Journal of Biochemistry*, 1982, 129(1):197-203.
  - [15] ZIMMERMANN T, GASSER F, KULLA H, et al. Comparison of two bacterial azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes[J]. *Archives of Microbiology*, 1984, 138(1):37-43.
  - [16] MAZUMDER R, LOGAN J R, MIKELL A T, et al. Characteristics and purification of an oxygen insensitive azoreductase from *Caulobacter subuibruioides* strain C7-D[J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1999, 23(6):476-483.
  - [17] NACHIYAR C V, RAJAKUMAR G S. Purification and characterization of an oxygen insensitive azoreductase from *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 36(4):503-509.
  - [18] CUI Daizong, LI Guofang, ZHAO Dan, et al. Purification and characterization of an azoreductase from *Escherichia coli* CD-2 possessing quinone reductase activity[J]. *Process Biochemistry*, 2012, 47(3):544-549.
  - [19] NIGAM P, BANAT I M, SINGH D, et al. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes[J]. *Process Biochemistry*, 1996, 31(5):435-442.
  - [20] CHUNG K T, STEVENS S E J, CERNIGLIA C E. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora[J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 1992, 18(3):175-190.
  - [21] DANESHVAR N, AYAZLOO M, KHATAEE A R, et al. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by *Microalgae cosmarium* sp. [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(6):1176-1182.
  - [22] FIELD J A, BRADY J. Riboflavin as a redox mediator accelerating the reduction of the azo dye mordant yellow 10 by anaerobic granular sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2003, 48(6):187-193.
  - [23] LIU Guangfei, ZHOU Jiti, LU Hong, et al. Azoreductase from *Rhodobacter sphaeroides* AS1.1737 is a flavodoxin that also functions as nitroreductase and flavin mononucleotide reductase[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 76(6):1271-1279.
  - [24] RAFII F, CERNIGLIA C E. Comparison of the azoreductase and nitroreductase from *Clostridium perfringens*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59(6):1731-1734.
  - [25] YAN Bin, ZHOU Jiti, WANG Jing, et al. Expression and characteristics of the gene encoding azoreductase from *Rhodobacter sphaeroides* AS1.1737[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2004, 236(1):129-136.
  - [26] 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).
  - [27] YOO E S, LIBRA J, WIESMANN U. Reduction of azo dyes by *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(12):15-22.
  - [28] KECK A, CONRADT D, MAHLER A, et al. Identification and functional analysis of the genes for naphthalenesulfonate catabolism by *Sphingomonas xenophaga* BN6[J]. *Microbiology*, 2006, 152(7):1929-1940.
  - [29] WANG Jing, YAN Bing, ZHOU Jiti. Biodegradation of azo dyes by genetically engineered azoreductase[J]. *Journal of Environmental Science*, 2005, 17(4):545-550.
  - [30] CERVANTES F J, GONZALEZ ESTRELLA J, MÁRQUEZ A, et al. Immobilized humic substances on an anion exchange resin and their role on the redox biotransformation of contaminants[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 102(2):2097-2100.
  - [31] DA SILVA M E R, FIRMINO P I M, DOS SANTOS A B. Impact of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) on the reductive decolourisation of the azo dye Reactive Red 2 (RR2) in one- and two-stage anaerobic systems[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121(1):1-7.
  - [32] SUN Jian, LI Youming, HU Yongyou, et al. Understanding the degradation of Congo red and bacterial diversity in an air-cathode microbial fuel cell being evaluated for simultaneous azo dye removal from wastewater and bioelectricity generation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(8):3711-3719.
  - [33] VANDER ZEE F P, BLANCHARD V G, BOUWMAN H M, et al. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge[J]. *Water Research*, 2003, 37(13):3098-3109.
  - [34] EMILIA RIOS DEL T E, CELIS L B, CERVANTES F J, et al. Enhanced microbial decolorization of methyl red with oxidized carbon fiber as redox mediator[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260(9):967-974.
  - [35] 王竞, 苏妍彦, 李丽华, 等. 共固定化醌还原菌群与蒽醌促进偶氮染料生物脱色[J]. *大连理工大学学报*, 2011, 51(2):174-179.
  - [36] CUI Daizong, LI Guofang, ZHAO Dan, et al. Microbial community structures in mixed bacterial consortia for azo dye treatment under aerobic and anaerobic conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221/222(6):185-192.
  - [37] VANDER ZEE F P, BISSCHOPPS I A E, 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.
- [38] DOS SANTOS A B, CERVANTES F J, VAN LIER J B. Azo dye reduction by thermophilic anaerobic granular sludge, and the impact of the redox mediator AQDS on the reductive biochemical transformation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, 64(1).
- [39] KECK A, KLEIN J, KUDICH M, et al. Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas* sp. strain BN6[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(9): 3684-3690.
- [40] VANDER ZEE F P, LETTINGA G, FIELD J A. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge[J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1169-1176.
- [41] GUO Jianbo, KANG Li, LIAN Jing, et al. The accelerating effect and mechanism of a newly functional bio-carrier modified by redox mediators for the azo dyes decolorization[J]. Biodegradation, 2010, 21(6).
- [42] BAETA S F, AQUINO S Q, SILVA A R. Anaerobic degradation of azo dye drimaren blue HFRL in UASB reactor in the presence of yeast extract a source of carbon and redox mediator[J]. Biodegradation, 2012, 23(2): 199-208.
- [43] MARTINS L R, LOBO BAËTA B E, GURGEL L V A, et al. Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL[J]. Industrial Crops and Products, 2001, 75(6): 691-701.
- [44] FARRUKH J, TABISH Q, PRABHASH K P, et al. Azo and anthraquinone dye decolorization in relation to its molecular structure using soluble *Trichosanthes dioica* peroxidase supplemented with redox mediator[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(13): 1218-1223.
- [45] NAM S, RENGANATHAN V. Non-enzymatic reduction of azo dyes by NADH[J]. Chemosphere, 2000, 40(4): 351-357.
- [46] SEMDE R, PIERRE D, GEUSKENS G, et al. Study of some important factors involved in azo derivative reduction by *Clostridium perfringens*[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1998, 161(1): 45-54.
- [47] 康丽. 非水溶性介体催化强化偶氮染料降解机理及构效关系研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2010.
- [48] CUI Daizong, ZHAO Min, YANG Hongyi, et al. Molecular phylogeny of *Trametes* and related genera based on internal transcribed spacer (ITS) and nearly complete mitochondrial small subunit ribosomal DNA (mt SSU rDNA) sequences[J]. African Journal of Biotechnology, 2011, 10(79): 18111-18121.
- [49] ALBUQUERQUE M G E, LOPES A T, SERRALHEIRO J M, et al. Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2005, 36(5): 790-799.
- [50] RAU J, MARIS B, KINGET R, et al. Enhanced anaerobic degradation of polymeric azo compounds by *Escherichia coli* in the presence of low molecular-weight redox mediators[J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2002, 54(11): 1471-1479.
- [51] CERVANTES F J, GARCIA ESPINOSA A, MORENO REYNOSA M A, et al. Immobilized redox mediators on anion exchange resins and their role on the reductive decolorization of azo dyes[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(5): 1747-1753.
- [52] BRAÚNA C H C, MOTA S, DOS SANTOS A B. Reductive decolorization of the azo dye RR2 in the absence and presence of redox mediator and the electrons acceptor nitrate[J]. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 2009, 14(2): 275-284.
- [53] VANDER ZEE F P, FRANCISCO J, CERVANTES B. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: a review[J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(3).
- [54] 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.
- [55] 吕红. 蒽醌染料中间体对偶氮染料脱色的促进作用及其好氧降解[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [56] 方连峰. 醌化合物催化强化偶氮染料生物脱色研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [57] SUN Jian, LI Wanjuan, HU Yongyou, et al. Redox mediator enhanced simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation in air-cathode microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2013, 142(5): 407-414.
- [58] 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.
- [59] YEMASHOVA N, KALYUZHNYI S. Microbial conversion of selected azo dyes and their breakdown products[J]. Water Science and Technology, 2006, 53(11): 163-171.
- [60] HONG Yiguo, GUO Jun, XU Zhicheng, et al. Humic substances act as electron acceptor and redox mediator for microbial dissimilatory azo reduction by *Shewanella decolorationis* S12[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2007, 17(3): 428-437.
- [61] GUO Jianbo, ZHOU Jiti, WANG Dong, et al. The new incorporation bio-treatment technology of bromoamine acid and azo dyes wastewaters under high-salt conditions[J]. Biodegradation, 2008, 19(1).
- [62] JIAO Ling, LU Hong, ZHOU Jiti, et al. Quinone-mediated decolorization of sulfonated azo dyes by cells and cell extracts from *Sphingomonas xenophaga*[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(4).
- [63] LIU Guangfei, ZHOU Jiti, WANG Jing, et al. Acceleration of azo dye decolorization by using quinone reductase activity of azoreductase and quinone redox mediator[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(11): 2791-2795.
- [64] RAU J, STOLZ A. Oxygen-insensitive nitroreductases NfsA and NfsB of *Escherichia coli* function under anaerobic condi-

- tions as lawsone-dependent azo reductases[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(6): 3448-3455.
- [65] SHYU J B H, LIES D P, NEWMAN D K. Protective role of tolC in efflux of the electron shuttle anthraquinone-2,6-disulfonate[J]. Journal of Bacteriology, 2002, 184(6): 1806-1810.
- [66] HEISS G S, GOWAN B, DABBS E R. Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes[J]. FEMS Microbiology Letter, 1992, 99(2/3): 221-226.
- [67] BLUMEL S, STOLZ A. Cloning and characterization of the gene coding for the aerobic azoreductase from *Pigmentiphaga kullae* K24[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 62(2/3): 186-190.
- [68] DELLER S, SOLLNER S, TRENKER EL, TOUKHY R, et al. Characterization of a thermostable NADPH: FMN oxidoreductase from the mesophilic bacterium *Bacillus subtilis* [J]. Biochemistry, 2006, 45(23): 7083-7091.
- [69] MAIER J, KANDELBAUER A, ERLACHER A, et al. A new alkali-thermostable azo reductase from *Bacillus* sp. strain SF [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70(2): 837-844.
- [70] 肖博. 微生物介导还原偶氮染料研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [71] 康丽, 郭建博, 康静, 等. 介体厌氧催化活性艳红 K-2BP 脱色及构效特性研究[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1601-1605.
- [72] 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.
- [73] 郭延凯, 马志远, 郭建博, 等. 醌介体催化强化酸性红 B 生物脱色[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5): 1739-1743.
- [74] RAMALHO P A, CARDOSO M H, CAVACO PAULO A, et al. Characterization of azo reduction activity in a novel ascomycete yeast strain[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70(4): 2279-2288.
- [75] DOS SANTOS A B, BISSCHOPS I A E, CERVANTES F J, et al. The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments[J]. Journal of Biotechnology, 2005, 115(4): 345-353.
- [76] PANDEY A, SINGH P, IYENGAR L, et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2007, 59(2): 73-84.
- [77] VANDER ZEE F P, BOUWMAN R H M, STRIK D P B T B, et al. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2001, 75(6): 691-701.
- [78] DOS SANTOS A B, CERVANTES F J, YAYA BEAS R E, et al. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 33(3): 942-951.
- [79] SEMDÉ R, PIERRE D, GEUSKENS G, et al. Study of some important factors involved in azo derivative reduction by *Clostridium perfringens* [J]. International Journal of Pharmaceutics, 1998, 161(5): 45-54.
- [80] CERVANTES F J, ENRIQUEZ J E, MENDOZA HERNANDEZ M R, et al. The role of sulphate reduction on the reductive decolorization of the azo dye reactive orange 14[J]. Water Science and Technology, 2006, 54(2): 171-177.
- [81] DOS SANTOS A B, DE MADRID M P, DE BOK F A M, et al. The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a thermophilic anaerobic consortium[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(1): 38-46.
- [82] FIELD J A, STAMS A J M, KATO M, et al. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1995, 67(1): 47-77.
- [83] VANDER ZEE F P, LETTINGA F P, FIELD G, et al. The role of auto catalysis in the mechanism of anaerobic azo reduction[J]. Water Science and Technology, 2000, 42(2): 301-308.
- [84] 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): 266-270.
- [85] GUO Jianbo, ZHOU Jiti, WANG Dong, et al. Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria[J]. Water Research, 2007, 41(21): 426-432.
- [86] 郭建博, 周集体, 王栋, 等. 固定化蒽醌对偶氮染料生物降解促进作用研究[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 2071-2075.
- [87] MAYARA C, FRANCISCO S B, DOS SANTOS A, et al. Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquinone dye reduction[J]. Quimica Nova, 2012, 35(3): 4040-4043.
- [88] 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.
- [89] WANG Jing, LI Lihua, ZHOU Jiti, et al. Enhanced bio-decolorization of azo dyes by electropolymerization-immobilized redox mediator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2): 1098-1104.
- [90] SU Yanyan, ZHANG Yanfang, WANG Jing, et al. Enhanced bio-decolorization of azo dyes by co-immobilized quinone-reducing consortium and anthraquinone[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(5): 2982-2987.
- [91] CHEN B Y, CHEN Shanyu, LIN Mengyi, et al. Exploring bio-augmentation strategies for azo-dye decolorization using a mixed consortium of *Pseudomonas luteola* and *Escherichia coli* [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(7): 1574-1581.
- [92] MOUTAOUAKKIL A, ZEROUAL Y, DZAYRI F Z, et al. Purification and partial characterization of azoreductase from *Enterobacter agglomerans* [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2003, 413(1): 139-146.
- [93] CUI Daizong, LI Guofang, ZHAO Dan, et al. Effect of quinoid redox mediators on the aerobic decolorization of azo dyes by cells and cell extracts from *Escherichia coli* [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(6): 4621-4630.

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2015-04-30)