

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)

南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)

2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)

结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟 郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)

2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析 沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翡 (1662)

移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO₂ 的时空分布 李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)

秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)

连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制 窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)

我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平 于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)

巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响 马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)

京杭大运河(杭州段)典型断面水生生物多样性调查及其与水环境相关性研究 陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)

合肥市区典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)

重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算 潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)

千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价 唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)

九龙江流域潜在病原菌污染分析 侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)

江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响 刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)

鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)

典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)

基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析 席庆, 李兆富, 罗川 (1773)

混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究 孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)

不同波长和强度光照对水体汞还原的影响 李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)

地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响 杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)

溴化铍可见光催化降解高效氯氟菊酯的研究 彭一莱, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)

石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究 常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)

电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)

典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋 甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)

颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制 何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)

石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究 周贵忠, 王兆丰, 王绚, 李文倩, 李少香 (1832)

靛基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用 张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)

FePMo₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究 王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)

实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究 杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)

SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究 龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)

不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响 尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)

黄原酸化废弃污泥吸附 Cu²⁺ 研究 岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)

轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究 薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)

不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能 黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)

北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究 李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)

泰州市区重金属污染的藜袋法与路尘法评价研究 陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)

放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响 王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)

苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响 王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)

重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究 王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)

上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征 奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)

不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³C 连续标记法 谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)

污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究 郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)

石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究 李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)

大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究 虞俊超, 王宝盛, 王亚韡, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)

应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性 周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)

氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究 王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)

吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制 黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立涛, 王惜若 (1974)

牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究 焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)

针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)

城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究 王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)

铈插层黏土负载铁催化剂在 H₂S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究 孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)

脱硫类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征 祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)

固定污染源排气中 PM_{2.5} 采样方法综述 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)

产甲烷微生物研究概况 李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)

《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)

醌基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用

张华雨¹, 许晴¹, 牛春梅¹, 王亚君², 侯正浩¹, 李绍英¹, 陈延明^{2,3}, 廉静², 吴士彬¹, 郭建博^{2*}

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018; 3. 天津北方万峰环保科技有限公司, 天津 300000)

摘要: 非水溶性介体厌氧生物催化技术是目前环境领域研究热点, 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. 以 1,4-萘醌为例, 分别从反应温度、反应物摩尔比来研究其对载体接枝 1,4-萘醌体系的影响, 其中最佳的反应温度为 78℃, 最佳的反应物摩尔比为 1,4-萘醌: 氯甲基聚苯乙烯 = 2: 1. 通过傅里叶红外光谱分析, 醌基团成功地接枝在了大分子骨架氯甲基化聚苯乙烯上. 制备的 5 种醌基材料作为非水溶性氧化还原介体能催化提高生物反硝化速率和偶氮染料脱色, 同时在偶氮染料的生物降解中表现了良好的循环使用性. 此研究开拓了醌基功能材料的制备新路径和介体催化技术新方向.

关键词: Friedel-Crafts 反应; 氯甲基化聚苯乙烯; 氧化还原介体; 脱色; 反硝化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1838-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.05.029

Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater

ZHANG Hua-yu¹, XU Qing¹, NIU Chun-mei¹, WANG Ya-jun², HOU Zheng-hao¹, LI Shao-ying¹, CHEN Yan-ming^{2,3}, LIAN Jing², WU Shi-bin¹, GUO Jian-bo²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. Tianjin Beifang Wanfeng Environmental Protection Science and Technology Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

Abstract: The technology of non-water-soluble mediator anaerobic biological catalysis has attracted more and more attention in the field of environment technology. In this study, five kinds of quinonyl compounds were grafted on the chloromethylation polystyrene macromolecular carrier by Friedel-Crafts reaction. Reaction factors of temperature and molar ratio for the 1,4-naphthoquinone grafting carrier were optimized, and the optimal temperature was 78℃ while the optimal molar ratio of 1,4-naphthoquinone and chloromethylation polystyrene was 2:1. Fourier infrared spectrum analysis confirmed that the quinone groups were successfully grafted on the macromolecular backbone chloromethylation polystyrene. Catalysis using the five kinds of quinonyl materials as non-water-soluble redox mediators enhanced the biological denitrification rate and the decoloration of azo dyes, meanwhile these materials showed good reusability in the biodegradation of azo dye. This study developed a new method for the preparation of quinonyl materials and revealed a new field in the technology of mediator catalysis.

Key words: friedel-crafts reaction; chloromethylation polystyrene; redox mediators; decoloration; denitrification

染料废水和含氮硝酸盐废水都是较难处理的废水, 处理方法大多集中在生物法上^[1~4], 但是此方法处理时间较长效率低. 人们发现某些醌基结构的氧化还原介体可加速废水中污染物厌氧生物降解的速度, 缩短降解时间. 厌氧条件下细菌利用氧化还原介体如黄素类化合物黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)、黄素单核苷酸(FMN)和核黄素, 及醌类化合物葱醌-2-磺酸(AQS)、葱醌-2,6-二磺酸(AQDS)和 2-羟基-1,4-萘醌降解偶氮染料^[5~10]. 醌类化合物能够加速电子供体与电子受体间的电子传递速率, 使污染物还原/氧化速率提高一到几个数量级, 加速污染物的氧化还原速率^[11,12]. 氧化还原介体被认为可能起到类似辅酶作用, 加速电子传递过程^[13]. 醌类的氧化

还原介体对难降解的污染物也有很好的生物加速降解效果, 如重金属铬(Cr)^[14]、苯酚和四氯化碳^[15]、亚硝酸盐^[16]. 所以醌类氧化还原介体的研究正逐步升温.

水溶性的醌类氧化还原介体需要的量较少却能产生较好的催化效果, 但是实际生产中存在着二次污染及连续投加成本增加的问题. 因此研究重点集

收稿日期: 2013-09-06; 修订日期: 2013-11-16

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0127); 河北省杰出青年科学基金项目(E2012208012); 河北省高校重点学科建设项目; 国家自然科学基金项目(51208170); 河北省高校百名优秀创新人才支持计划(II)项目(BR2-211)

作者简介: 张华雨(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子功能材料, E-mail: 329273809@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jianbguo@163.com

中在非水溶性氧化还原介体上. Cervantes 等^[17]将醌类介体吸附在阴离子交换树脂(AER)上,制备固定化介体材料,采用简单的物理吸附方法,随之循环使用醌类介体逐渐流失,所以对污染物生物降解加速效果也会逐步减小. Yuan 等^[18]以无机陶粒为载体,采用化学共价法将 AQS 成功固定,并考察了其对于偶氮染料厌氧生物脱色的加速作用,但是无机陶粒本身脆,长期使用易碎,在实际的工业推广中循环使用会带来一定的安全隐患. 高分子材料以其良好的机械性能和强度受到广泛关注,将醌基固定在高分子载体上制备非水溶性氧化还原介体具有重要意义.

本研究以 1% 二乙烯苯(DVB)交联的氯甲基化聚苯乙烯为载体,通过傅里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应将多种醌化合物接枝至载体上,制备了醌基修饰功能材料,并分析了其在偶氮染料废水和硝酸盐废水生化处理中的实际应用.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

1% DVB 交联的氯甲基化聚苯乙烯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;对苯醌(BQ),天津市精细化工有限公司;1,4-萘醌(NQ),上海迈瑞尔化学技术有限公司;蒽醌(AQ),上海市四赫维化工有限公司;2,5-二甲基苯醌(DMBQ),东京化成工业株式会社;2-甲基蒽醌(MAQ),上海迈瑞尔化学技术有限公司.

1.2 醌基氯甲基化聚苯乙烯的制备

以氯甲基化聚苯乙烯为载体,以氯化锌为催化剂,二氯乙烷为溶剂,通过 Friedel-Crafts 反应将不同的含醌基基团化合物接枝在载体上,制备出醌基高分子功能材料^[19,20]. 反应式如图 1.

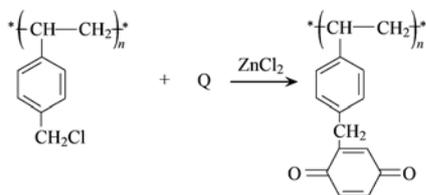


图 1 醌与载体反应方程式

Fig. 1 Reaction equations of quinone and carrier

将 35 mL 二氯乙烷加入到 100 mL 四口圆底磨口烧瓶中,开始搅拌升温,冷凝回流. 当达到设定温度 80℃ 后,加入氯甲基化聚苯乙烯-1% DVB,使其充分溶胀后,加入催化剂氯化锌 0.16 g. 称取一定量

的醌基化合物,用适量的二氯乙烷将其溶解. 然后分 3 次将其缓慢滴加入四口烧瓶中. 反应过程中将产生的 HCl 气体导出溶于水中,继续反应 8 h 后停止. 冷却至室温,然后分别用二氯乙烷和蒸馏水冲洗四口瓶数次,进行抽滤. 抽滤完成后,将得到的粗产品用索氏提取器以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂对共聚物进行提纯,将提取后的物质放置于 105℃ 干燥箱烘干备用. 实验将从反应温度和反应物摩尔比考察其对醌基材料特性的影响.

此方法分别制备出含有苯醌、1,4-萘醌、蒽醌、2,5-二甲基苯醌、2-甲基蒽醌的氯甲基化聚苯乙烯.

1.3 醌基氯甲基化聚苯乙烯加速偶氮染料和硝酸盐生物降解

采用海藻酸钙包埋法将制备的醌基材料固定,具体操作详见文献[21].

偶氮染料的生物降解过程中,首先在 LB 培养基^[22]中转接菌种 GYZ,在 35℃、120 r·min⁻¹ 的恒温摇床中好氧培养 4 h 左右,待细菌生长至 660 nm 波长下吸光度为 0.3 左右,菌液混合,加入一定浓度的酸性红 B 染料,调节 pH 值,加入 20 mL 包埋的小球,反应体系放置于 35℃ 生化培养箱中厌氧培养,每隔 1 h 取样,离心,测量上清液染料浓度.

硝酸盐的生物降解是将单菌 GW1 接入扩大培养基^[23]中扩大培养 12 h,然后再续接到 7 瓶每瓶装有 250 mL 反硝化培养基^[23]的锥形瓶中培养,每瓶的接入量约 12 mL,待菌的浊度达到 0.3 左右后,加入硝酸盐储备液使混合后溶液中硝酸盐氮的浓度为 200 mg·L⁻¹,每瓶分别加入 20 mL 的小球,然后放入培养箱,每隔 2 h 取一次样,离心,测其上清液硝酸盐氮的含量.

1.4 分析方法

采用 KBr 压片法,傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR27 型号,德国布鲁克光谱仪器公司)测试醌基接枝前后氯甲基化聚苯乙烯的结构.

实验中硝酸盐的测定采用紫外分光光度法^[24],利用硝酸根离子在 220 nm 波长处的吸收而定量测定硝酸盐氮. 溶解有机物在 220 nm 处也会有吸收,而硝酸根离子在 275 nm 处没有吸收. 测定硝酸盐氮在 220 nm 和 275 nm 下的吸光度;硝酸盐氮的含量按公式 $A_{\text{校}} = A_{220} - 2A_{275}$ (A 为吸光度)计算,最后用标准曲线计算出所测水样浓度.

偶氮染料浓度的测定是以去离子水为参比,通过 VIS7220 分光光度计在最大吸收峰 514 nm 下测量吸光度,然后用标准曲线计算出染料的浓度.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对醌基材料特性的影响

由于反应发生时伴随着 HCl 气体的产生,通过导出的 HCl 溶入水中 pH 的变化,来描述反应的程度. 本实验使用的溶剂二氯乙烷的沸点为 83.5℃,所以反应温度必须为 83.5℃ 以下. 当反应温度为 70℃ 时,反应进行 1 h 后,体系的 pH 值不发生变化,说明当 70℃ 时几乎不反应. 在 73、78、80、83℃ 时,测试反应体系的 pH 值.

不同温度下稳定时的氢离子的浓度如表 1 所示. 随着温度的升高,稳定时 H^+ 浓度增加在 78℃ 时达到最大,随后减少. 反应温度为 78℃ 时, H^+ 离子的浓度最大说明此时反应产生的 HCl 气体最多,证明此时醌与氯甲基化聚苯乙烯-1% DVB 载体反应更充分,接枝在载体上面的醌基含量也最大. 因此确定 78℃ 为最佳的反应温度.

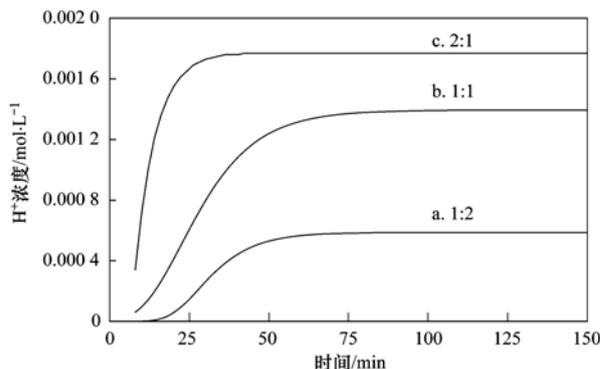
表 1 温度对稳定时的氢离子的浓度的影响

Table 1 Effect of temperature on the stable concentration of hydrogen ions

温度/℃	73	78	80	83
稳定时 H^+ 浓度/ $mmol \cdot L^{-1}$	1.03	1.77	1.4	1.38

2.2 反应物摩尔比对醌基材料特性的影响

其它条件不变,改变反应物配比,考察不同反应物配比对结果的影响. 本实验 1,4-萘醌与氯甲基聚苯乙烯摩尔配比分别为 1:2、1:1 和 2:1. 不同反应物配比的条件下,根据氢离子浓度与 pH 之间的关系式: $pH = -\lg[H^+]$, 分别作出氢离子浓度与时间的关系曲线,如图 2.



图中 a、b、c 为 1,4-萘醌与氯甲基聚苯乙烯的摩尔比

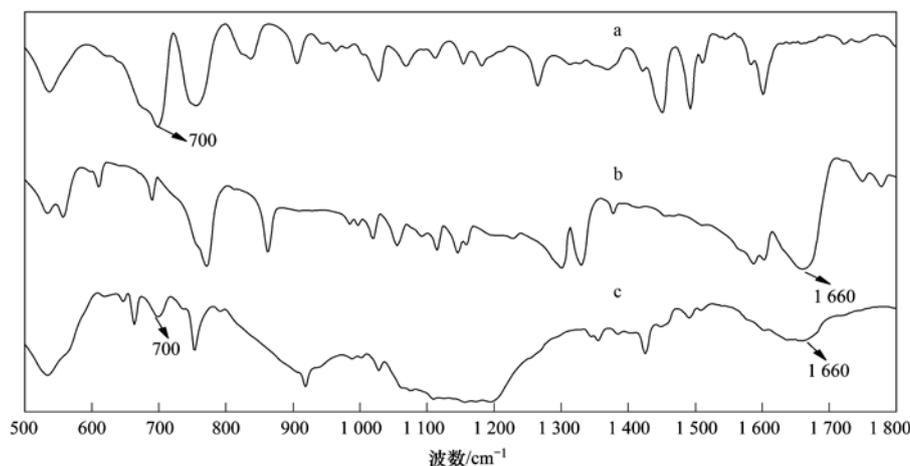
图 2 不同反应物摩尔比对氢离子浓度的影响

Fig. 2 Effect of different reactant molar ratio on the hydrogen ions concentration

图 2 为不同的反应物配比条件下氢离子的浓度与时间的关系,其中显示了稳定时氢离子浓度大小关系依次为 $a > b > c$,当反应物 1,4-萘醌:氯甲基聚苯乙烯 = 2:1 时,体系稳定时氢离子的浓度最高为 $1.77 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时 1,4-萘醌过量,萘醌与载体反应较完全. 当提高反应物摩尔配比时(数据没有给出),氢离子浓度增加不明显,从经济因素考虑确定 1,4-萘醌:氯甲基聚苯乙烯 = 2:1 为该反应较优的反应物配比.

2.3 红外光谱分析

载体、1,4-萘醌、醌基载体的红外光谱图如图 3 所示, 700 cm^{-1} 峰归属于 CH_2Cl 中 C—Cl 的伸缩振动,在 c 中此峰的强度减弱,这是由于醌基接枝反应发生在氯甲基上,一个醌基取代了一个 Cl 原子位置. b 中波数为 1660 cm^{-1} 处的吸收峰代表羰基基团(C=O)的伸缩振动,而 a 中无此基团存在, c 中



a. 载体; b. 1,4-萘醌; c. 醌基载体

图 3 傅里叶红外光谱图

Fig. 3 Fourier infrared spectra

出现此峰,证明醌基基团已经成功地接枝在了大分子载体上.

2.4 生化应用研究

本实验使用醌的种类为对苯醌(BQ)、1,4-萘醌(NQ)、蒽醌(AQ)、2,5-二甲基苯醌(DMBQ)和2-甲基蒽醌(MAQ),并将其接枝在氯甲基化聚苯乙烯载体上,得到5种醌基氯甲基化聚苯乙烯PBQ、PNQ、PAQ、PDMBQ、PMAQ.取相同量的5种醌基大分子和相同量的载体加入到厌氧锥形瓶中,并设置了一组空白对照,并对其作为氧化还原介体加速硝酸盐和偶氮染料生物降解方面进行了研究.

不同醌基氯甲基化聚苯乙烯对硝酸盐废水生物降解的加速效果如图4所示,醌基大分子对硝酸盐废水生物降解都具有非常明显加速效果.其中加速微生物降解硝酸盐快慢顺序:PDMBQ > PMAQ > PBQ > PAQ > PNQ,10 h时PDMBQ体系的硝酸盐氮去除率是空白反应体系的1.48倍.

不同醌基大分子加速偶氮染料废水的生物降解如图5(a)所示.醌基大分子对偶氮染料废水的生

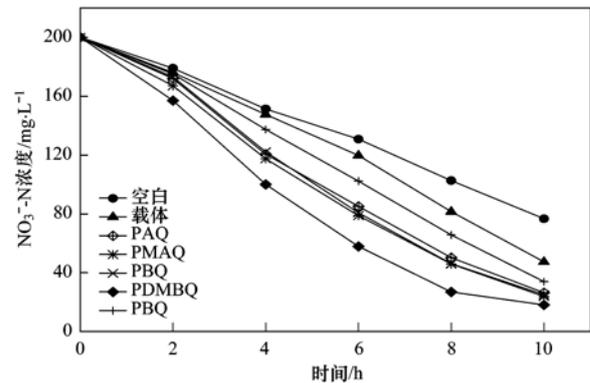


图4 5种醌基氯甲基化聚苯乙烯加速硝酸盐废水生物降解
Fig. 4 Acceleration of nitrate wastewater biodegradation by the five kinds of quinonyl chloromethylation polystyrene

物降解都具有很明显加速的效果.加速快慢顺序为:PNQ > PMAQ > PBQ > PDMBQ > PAQ.生物体系反应8 h时,空白体系、PBQ体系、PDMBQ体系、PNQ体系、PAQ体系、PMAQ体系的酸性红B去除率分别为61.1%、71.1%、68.4%、93.4%、61.6%、71.9%,PNQ体系的酸性红B去除率是空白反应体系的1.53倍.

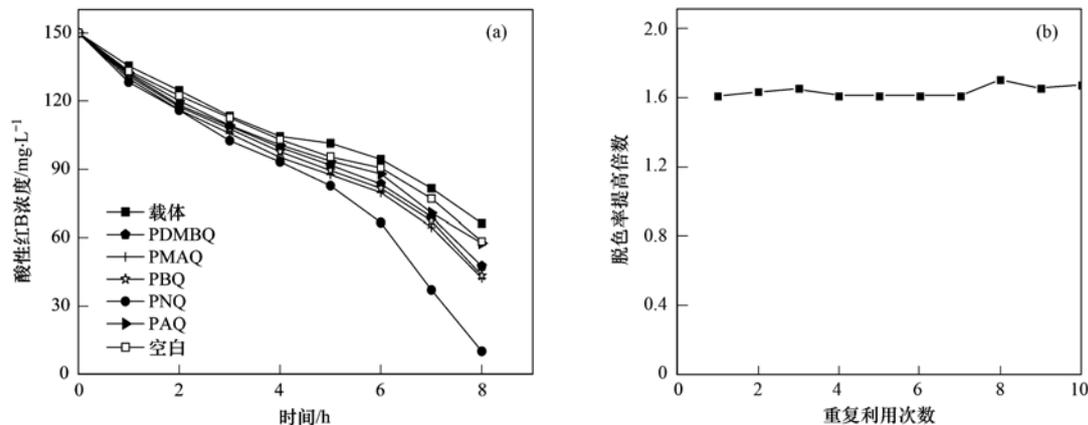


图5 5种醌基氯甲基化聚苯乙烯加速偶氮染料生物降解及其重复性

Fig. 5 Acceleration of azo dye biodegradation by the five kinds of quinonyl chloromethylation polystyrene and its repeatability

用1,4-萘醌接枝的氯甲基化聚苯乙烯对偶氮染料生物降解进行了循环使用的实验,如图5(b)所示,脱色率的计算参照文献[25].从中可以看出,重复循环使用10次过程中,随着循环次数的增加,偶氮染料的脱色率并未下降,说明在循环使用的过程中,醌基大分子化学性质稳定,也没有发生化学键断裂现象,醌基也没有流失,同时也说明了醌基大分子与乙酸纤维素有很好的结合性.

3 结论

(1)醌基氯甲基化聚苯乙烯合成的最佳工艺条

件:反应温度为78℃,反应物的摩尔配比为1,4-萘醌:载体=2:1.

(2)通过傅里叶红外光谱分析,小分子醌类化合物已经成功接枝在氯甲基化聚苯乙烯-1% DVB骨架上.

(3)5种醌基氯甲基化聚苯乙烯对偶氮染料和硝酸盐废水具有良好的生物加速作用.其中在10 h时PDMBQ体系的硝酸盐氮去除率比空白提高1.48倍,8 h时PNQ体系的酸性红B去除率比空白反应体系提高1.53倍.在对偶氮染料的重复实验中,循环使用10次脱色率没有下降,表现了良好的循环使

用性.

参考文献:

- [1] 郭建博,周集体,王栋,等.耐盐菌群对高含盐染料模拟废水的脱色实验研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(12):31-36.
- [2] 王瑜瑜,张春晓,郭建博,等.耐盐基因工程菌降解偶氮染料特性研究[J].河北科技大学学报,2010,31(5):483-486.
- [3] Ahn Y H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(8): 1709-1721.
- [4] 姚厚霞.生物脱氮技术的研究[J].贵州化工,2007,32(3):25-27.
- [5] 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.
- [6] Rau J, Knackmuss 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.
- [7] 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.
- [8] Dos Santos A B, 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.
- [9] Dos Santos A B, De Madrid M P, Stams A J M, et al. Azo dye reduction by mesophilic and thermophilic anaerobic consortia [J]. Biotechnology Progress, 2005, 21(4): 1140-1145.
- [10] Encinas-Yocupicio A A, Razo-Flores E, Sánchez-Díaz F, et al. Catalytic effects of different redox mediators on the reductive decolorization of azo dyes [J]. Water Science and Technology, 2006, 54(2): 165-170.
- [11] 苏妍彦,王竞,周集体,等.萘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.
- [12] 张隆,王竞,周集体,等.酸性偶氮染料还原产物强化偶氮染料生物脱色[J].中国环境科学,2008,28(3):237-241.
- [13] Field J A, Cervantes F J, Van der Zee F P, et al. Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review [J]. Water Science and Technology, 2000, 42(5-6): 215-222.
- [14] Liu G F, Yang H, Wang J, et al. Enhanced chromate reduction by resting *Escherichia coli* cells in the presence of quinone redox mediators [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8127-8131.
- [15] Alvarez L H, Jimenez-Bermudez L, Hernandez-Montoya V, et al. Enhanced dechlorination of carbon tetrachloride by immobilized fulvic acids on alumina particles [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2012, 223(4): 1911-1920.
- [16] 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.
- [17] 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]. Environment Science and Technology, 2010, 44(5): 1747-1753.
- [18] Yuan S Z, Lu H, Wang J, et al. Enhanced bio-decolorization of azo dyes by quinone-functionalized ceramsites under saline conditions [J]. Process Biochemistry, 2012, 47(2): 312-318.
- [19] Kun K A. Macroreticular redox polymers. I. Hydroquinone-quinone redox polymers [J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965, 3(5): 1833-1843.
- [20] Kun K A. Macroreticular redox polymers. II. further synthesis and properties of some redox polymers [J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1966, 4(4): 847-857.
- [21] 康丽,郭建博,廉静,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): 1060-1065.
- [22] 王彬彬,熊丽,郑永良,等.甲基对硫磷高效降解菌的分离鉴定及降解酶基因的克隆表达 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 1969-1975.
- [23] 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.
- [24] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.
- [25] 周冕,柳广飞,周集体,等.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): 1810-1817.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjinghu Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, Ma Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-fu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FePMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LI Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seafood from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行