应用红外光谱技术快速检测 ABS 废水中 特征污染物的分解转化

赖 波^{1,2} 秦红科^{1,3} 周岳溪¹ 庞翠翠^{1,3} 许吉现³ 廉 雨^{1,3}

张 胜³ 周继红³

¹中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心,北京 100012[、] ²北京师范大学水科学研究院,北京 100875

³河北工程大学城市建设学院,河北 邯郸 056038

摘要 为了分解转化丙烯腈-苯乙烯-丁二烯的聚合物(ABS)树脂生产废水中的有毒难降解污染物并提高废水的可 生化性,采用铁炭微电解法对该废水进行预处理的研究,并利用傅里叶红外光谱(FTIR)检测分析了废水中特征污 染物的分解转化。结果表明在进水 pH 值为 4.0 的条件下,微电解法能够高效地分解转化废水中的苯乙烯、二苯异 丙醇、苯乙酮、2-氰基乙醚及双(2-氰基乙基)胺等主要特征污染物,生成不饱和脂肪酸、醇类及酰胺类易生化处理的 小分子有机物。经微电解处理后,废水的 BOD/COD 值由 0.32 提高至 0.71,极大地提高了废水的可生化性。 关键词 ABS 废水;傅里叶红外光谱术;微电解;特征污染物;可生化性 中图分类号 X783.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0230001

Rapid Detection of the Degradation of the Typical Pollutants from ABS Wastewater Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Lai Bo^{1,2} Qin Hongke^{1,3} Zhou Yuexi¹ Pang Cuicui^{1,3} Xu Jixian³ Lian Yu^{1,3} Zhang Sheng³ Zhou Jihong³

¹Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China

² College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

³ College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China

Abstract In order to decompose and transform the toxic refractory typical pollutants from ABS resin wastewater, this wastewater was pretreated by the micro-electrolysis. The decomposition and transformation of the typical pollutants from ABS wastewater was detected by Fourier transform infrared (FTIR). The results show that those typical pollutants, such as acrylonirile, styrene, alpha, alpha-dimethyl-benzenemethanol, acetophenone, 3,3'-oxybis-propanenitrile and 3,3'-iminobis-propanenitrile, could be decomposed and transformed by the micro-electrolysis under the condition of the influent pH value of 4.0. The degradation products of those typical pollutants were small molecule organic compounds such as unsaturated fatty acids, alcohols or acylamides. And the BOD/COD ratio of ABS resin wastewater was increased from 0.32 to 0.71 after the treatment of micro-electrolysis, in other words, the biodegradability of ABS resin wastewater was increased significantly.

Key words ABS wastewater; Fourier transform infrared spectroscopy; micro-electrolysis; typical pollutant; biodegradability

OCIS codes 300.6250; 300.6300; 040.3060

收稿日期: 2010-07-20; 收到修改稿日期: 2010-09-13

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)资助课题。

作者简介:赖 波(1981—),男,博士研究生,主要从事水污染控制工程技术研究。E-mail: lingyun012@163.com **导师简介:**周岳溪(1963—),男,博士,研究员,主要从事水污染控制工程技术方面的研究。

E-mail: zhouyuexi@263.net(通信联系人)

1引 言

随着我国家电和汽车工业的不断发展,丙烯腈-苯乙烯-丁二烯的聚合物(ABS)树脂在国内的需求 呈现快速增长的趋势,目前我国已经成为世界最大 的 ABS 树脂生产和消费国家之一,其生产废水的处 理问题已引起人们广泛的关注^[1~3]。国内 ABS 树 脂生产企业主要采用乳液接枝本体 SAN 掺混生产 工艺^[4]进行生产,其产生的废水主要来源于3个方 面^[5]:1)丁二烯聚合工段(B区)间歇性排放的高浓 度清胶废水:2)乳液接枝工段(C区)间歇性排放的 高浓度清胶废水;3)ABS凝聚干燥工段(E区)连续 性排放的酸洗废水,这个阶段水量高达 60 m³/L,占 总废水排放量的 80%以上。ABS 树脂生产废水多 为乳化状的废水,含苯乙烯、2-氰基乙醚、双(2-氰基 乙基)胺、二苯异丙醇和苯乙酮等有毒有害物质,具 有水量大、悬浮物含量高、有毒难降解有机物含量高 和可生化性较差等特点,是工业中难处理的几种废 水之一[6]。

目前,对废水中有机腈类和芳香类污染物的定 性检测分析主要是采用液质联用色谱和气质联用色 谱等^[7],但是这些检测方法的前处理步骤繁琐,并且 很难保证前处理的过程中不造成样品中有效成分的 流失。采用紫外可见光谱和荧光光谱法能够高效地 分析检测污染物的腈基(C \equiv N)及苯环(含 $\pi^* - \pi$ 共轭双键)等特征官能团,但是不能够检测到饱和烷 烃和 CH₂ 基团。而傅里叶红外光谱(FTIR)能够同 时检测饱和烷烃、CH₂ 基团、腈基(C \equiv N)及苯环 (含 $\pi^* - \pi$ 共轭双键)等特征官能团^[8~10],FTIR 能 更全面高效地检测分析污染物主要官能团在废水处 理过程中的变化。FTIR 技术具有灵敏度高、操作 简单、样品用量少且不破坏样品结构的优点,很适合 用于有机化合物的检测分析^[11~16]。

本文采用铁炭微电解技术对 ABS 树脂生产废 水进行预处理,利用 FTIR 技术检测分析 ABS 树脂 生产废水中有机腈类和芳香类特征污染物在铁炭微 电解反应器的分解转化过程,并研究分析污染物的 分解转化产物。

2 实验材料与方法

2.1 实验仪器和化学试剂

实验仪器采用承德市华通环保有限公司 CTL-12型化学需氧量速测仪; OxiTop IS 12型自动 BOD 分析仪(德国 WTW Com); Spectrum 100型傅 里叶变换红外光谱仪(美国珀金埃尔默公司);TOC-V_{CPH}型 TOC 测定仪(日本岛津公司)。

化学药剂采用粒径为 5~8 mm 的海绵铁与煤 质颗粒状活性炭(北京巩义建明科技有限公司);实 验中所用到的其他试剂均为分析纯或者色谱纯。

2.2 ABS 树脂生产废水的水质特征

实验以国内某石化厂 ABS 树脂生产废水为样品,该废水的 TOC 为 397.3 mg/L、COD 为 1069.5 mg/L、BOD₅ 为 343.0 mg/L、BOD/COD 值为 0.32。

2.3 实验装置

如图 1 所示,铁炭微电解系统主要是由进水池 和圆柱状(Φ10 cm×50 cm)的铁炭反应池组成。所 填充的海绵铁和活性炭体积比为 1:1,铁炭颗粒在 柱状反应器中填充高度为 40 cm。





2.4 实验方法

铁炭微电解主要通过活性炭的吸附作用和海绵 铁的电化学的氧化还原作用分解转化废水中的有机 污染物。因此,为了研究铁炭微电解系统的工作原 理,建立了2个对照实验:1)活性炭对照实验,2)海 绵铁对照实验。铁炭微电解系统中海绵铁和活性炭 的体积比为1:1,对照实验所用的海绵铁和炭的使 用量与铁炭微电解系统的使用量保持一致。反应装 置的进水 pH 值均为4.0。水力停留时间为2h,连 续运行 30 天,每天取样一次,进行 TOC、COD 测 试。系统稳定之后,对各个反应器出水进行 FTIR 和 BOD₅ 测试。

2.5 分析方法

采用 spectrum 100型 FTIR 光谱仪进行傅里叶 红外光谱检测。首先,称取 300 mg 研磨成粉末的 KBr 放入压片机的模子里,然后利用以 10 t 的压力 压制 1 min,制成空白 KBr 压片,再用红外光谱及其 软件测定计算红外光谱背景值。取经过0.45 μm膜 过滤后的 ABS 废水水样 10 ml,在 40 ℃的干燥箱中 烘干,水样烘干后残留的固体样品与 300 mg 的 KBr 粉末混合均匀,然后压片进行红外色谱分析。

COD 测定采用重铬酸钾法(为了防止亚铁离子 对测定的影响,测定之前先通过调节 pH 值絮凝沉 淀去除水样中的亚铁离子);BOD。测定采用稀释接 种法;TOC 的测定采用 TOC-V_{CPH}型 TOC 测定仪 测定;pH 值采用电极法测定。

3 结果与讨论

3.1 铁炭微电解对 ABS 废水的降解

图 2 为铁炭微电解系统及对照实验的出水 TOC 去除率随运行时间变化的曲线。可以看出活 性炭对照实验出水的 TOC 去除率在最初的 15 天逐 渐降低至 20%以下,然后一直保持在 15%~20%之 间。这说明在运行的前期活性炭主要采用物理吸附 作用去除 ABS 树脂生产废水中的有机污染物,但是 随着运行时间的增加,活性炭逐渐吸附饱和,导致其 对废水 TOC 的去除率逐渐降低。在连续运行一段 时间后活性炭对照实验中出现了大量的丝状微生 物,在酸性厌氧条件下驯化出来的丝状真菌类微生 物可能对 ABS 树脂生产废水中的芳香类化合物有 一定的降解能力^[17,18],从而使活性炭对照实验在后 期一直保持 15%~20%的 TOC 去除率。





在铁炭微电解和海绵铁的对照实验中均未发现 类似的丝状微生物,这可能是铁炭的电化学作用和 较高浓度的亚铁离子抑制了微生物的生长。在连续 运行的 30 天中,海绵铁对照实验的出水 TOC 去除 率一直维持在 10%左右,这说明实验中所使用的海 绵铁对 ABS 树脂生产废水没有较好物理吸附作用, 仅能通过其自身的微观电池反应分解转化废水中的 部分有机污染物。铁炭微电解反应器出水 TOC 去 除率在运行的 30 天中均一直保持在 40%~60%之 间,并且在连续稳定运行 15 天以后,铁炭微电解出 水的 TOC 去除率远高于活性炭对照实验,则说明 铁炭微电解系统中确实存在电化学氧化还原作用, 而活性炭对有机污染物的去除以物理吸附作用为 主。铁炭微电解系统对废水中有机污染物的去除率 约为海绵铁对照实验的 4 倍,则说明海绵铁和活性 炭表面之间的宏观电池反应在有机污染物去除过程 中占主导作用。

3.2 FTIR 分析

如表1所示,为国内外文献中关于主要红外吸 收带的解析^[19,20],研究中参考表1的解析结果对所 测样品的红外谱图进行分析。

表1 主要红外吸收带的解析

Table 1 Interpretation of the main FTIR adsorption bands

Wavenumber /cm ⁻¹	Assignment
	O-H stretching of phenols,
3100~3500 3000~3100	alcohols and carboxylic groups;
	N-H stretching;
	hydrogen-bonded OH
	Stretching of aromatic C-H
	C-H stretching in
	aliphatic structures
	(fatty acids, waxes and other
2850~3000	long-chain structures);
	Methylene C $-H$ assymmetric/
	symmetric stretching
$2240 \sim 2260$	$C \equiv N$ stretching in fatty nitriles
	C=O stretching of aldehydes,
$1700 \sim 1740$	ketones and carboxyls
	C=O stretching of amide
	groups (amide $[$ band),
1620~1700	C=O stretching of H-bonded
	conjugated ketones,
	acid and/or quinones
1600~1640	Conjugated $C=C-C=C$ or
	C = C - C = O
$1450\!\sim\!1600$	Aromatic $C = C$ skeletal vibrations
$1400\!\sim\!1420$	C-N stretching
900~1300	C-H vibration and OH
	deformation in carboxyls;
	C-O of ethers on an aromatic
680~880	ring and the N-H amides II
	Aromatic O–H out-of-plane
	bending vibration

如图 3 中的曲线 d 所示,为进水的 FTIR 光谱 图。从图中可以发现芳环的指纹区(680~ 880 cm⁻¹)和特征区(1450~1600 cm⁻¹和 3000~ 3100 cm⁻¹)均存在吸收峰,则说明该废水中含有芳 香族化合物。该情况和薛慧峰等^[6]检测出苯乙烯、 二苯异丙醇和苯乙酮的结果相吻合,并且在 1681 cm⁻¹处存在代表共轭酮的特征吸收峰,进一步 的验证了苯乙酮的存在。在 2251 cm⁻¹处的 C=N 特征吸收峰表明废水中有机腈类物质的存在,该情 况薛慧峰等^[6]检测出的 2-氰基乙醚和双(2-氰基乙 基)胺相一致。2850~3000 cm⁻¹之间的峰代表了饱 和脂肪族结构中 CH 基团的存在。胺的特征区 (1000~1350 cm⁻¹和 3100~3500 cm⁻¹)均存在特 征吸收峰,说明存在有机胺,即验证了双(2-氰基乙 基)胺的存在。



图 3 进水及处理出水在 400~4000 cm⁻¹之间的 傅里叶红外光谱图 Fig. 3 FTIR spectra of the 400~4000 cm⁻¹ region of influent and effluent

如图 3 中的曲线 c 所示,为活性炭对照实验出 水的 FTIR 光谱图。从图中可以发现芳环的指纹区 和特征区中吸收峰的数量减少并且吸收峰强度也明 显降低,则说明活性炭对照实验中的丝状微生物能 够分解转化废水中的芳香类化合物。而 2850~ 3000 cm⁻¹之间代表饱和烷烃和 CH₂ 基团的峰基本 没有变化。可明显观察到在 798 cm⁻¹ 处出现一新 峰,则说明丝状微生物只是破坏了芳香类化合物的 苯环结构,而没有进行彻底矿化作用,进一步解释了 活性炭对照实验中的丝状微生物仅能破坏苯环,不 能彻底矿化芳香类化合物的现象。在 2251 cm⁻¹处 代表有机腈类物质中 C≡N 键的特征吸收峰以及胺 的特征区(1000~1350 cm⁻¹和 3100~3500 cm⁻¹) 中的特征吸收峰强度均未发生较大变化,则说明丝 状微生物对有机腈类及胺类物质没有分解转化作 用。同时也可以解释活性炭对照试验在运行稳定之 后,其对废水 TOC 的去除率仅为 $15\% \sim 20\%$ 的 原因。

如图 3 中的曲线 b 所示,为铁对照实验出水的

FTIR 光谱图。从图中可以发现代表芳烃及有机腈 类物质的特征吸收峰基本都没发生较大变化,仅在 2251 cm⁻¹处代表有机腈类物质的特征吸收峰的强 度有略微的降低,则说明海绵铁对照实验对该废水 中的有机污染物的去除效果差,和前面的废水 TOC 去除率仅为 10%的检测结果相对应。

如图 3 中的曲线 a 所示,进水 pH 值为 4.0 的 条件下,铁炭微电解系统处理后出水的 FTIR 光谱 图。从图中可以发现在 680~880 cm⁻¹,1450~ 1600 cm⁻¹和 3000~3100 cm⁻¹处代表芳环的特征 区和指纹区的吸收峰已经基本不存在,则说明铁炭 微电解系统能够有效地分解转化废水中的苯乙烯、 苯乙酮及二苯异丙醇等芳香类化合物。在 2251 cm⁻¹ 处代表有机腈类物质的特征吸收峰的峰 强度被极大地削弱,则说明铁炭微电解系统能够高 效地分解转化废水中的 2-氰基乙醚、双(2-氰基乙 基)胺等有机腈类污染物。在 2850~3000 cm⁻¹之 间代表饱和烷烃和 CH。基团的特征吸收峰和 3100~3500 cm⁻¹之间代表酚类,醇类和羧基上的 O-H伸缩振动, 胺及酰胺上的 N-H伸缩振动的 特征吸收峰的强度和数量基本没有变化。并且在 618 cm⁻¹处出现一新的宽峰,则说明铁炭微电解主 要是破坏分解废水中芳香类及有机腈类化合物的苯 环和 C≡N 结构,把它们转化为更小的分子结构,但 是不能进一步的矿化分解这些小的分子结构。这也 解释了铁炭微电解系统对废水的 TOC 去除率不高 (仅约为50%),但是能够分解转化难降解有机物为 易生物降解的小分子化合物,并提高废水可生化性 的特点。从图中还可以发现,在1636 cm⁻¹处产了 一个新的特征吸收峰,该特征峰主要代表具有C= C-C=C 或 C=C-C=O 共轭体系的有机化合物 或者酰胺类物质的 C = O 伸缩振动;并且在 1737 cm⁻¹处出现一个代表醛、酮及羧酸 C=O 伸缩 振动的特征吸收峰。1636 cm⁻¹ 与 1737 cm⁻¹ 处的 特征吸收峰表明苯环破解后生成少量具有共轭体系 的不饱和脂肪酸。在 3430 cm⁻¹和 1117 cm⁻¹处存 在代表胺 N-H 伸缩振动的特征吸收峰,在 1636 cm⁻¹处存在可能代表酰胺基 C=O 伸缩振动 的特征吸收峰,则表明出水中存在酰胺类物质,则说 明废水中 2-氰基乙醚和双(2-氰基乙基)胺被铁炭微 电解分解转化而产生的丙烯酰胺类中间产物。

通过铁炭微电解和 2 个对照实验出水的 FTIR 谱图的对比分析,可以发现铁炭微电解能够高效地 分解转化废水中的芳香类和有机腈类特征污染物, 并且生成了不饱和脂肪酸、醇类及酰胺类等可生化 性较好的小分子有机物,有利于提高该废水的可生 化性。

3.3 废水可生化性的提高

ABS 树脂生产废水的 BOD/COD 比值为 0.32, 经过铁炭微电解系统处理之后其 BOD/COD 比值 达到了 0.71。这说明铁炭微电解系统能有效地分 解转化废水中有毒难降解有机污染物,从而提高废 水的可生化性,同时验证了 FTIR 检测分析结果的 正确性。

4 结 论

1) 在进水 pH 值为 4.0 条件下,铁炭微电解系 统对废水 TOC 去除率均在 40%~60%之间变化, 其主要依靠海绵铁和活性炭表面之间的宏观电池反 应分解转化废水中的有机污染物,使废水的 BOD/ COD 值由 0.32 提高到 0.72,极大地提高了废水的 可生化性。

2)通过 FTIR 检测分析发现铁炭微电解能够高效地分解转化废水中的苯乙烯、二苯异丙醇、苯乙酮、2-氰基乙醚及双(2-氰基乙基)胺等主要特征污染物,其分解产物主要为不饱和脂肪酸、醇类及酰胺类等易生化处理的小分子有机物。

参考文献

- 1 Qian Bozhang. Development status of ABS resin in China[J]. New Chemical Materials, 2008, **36**(5): 7~8 钱伯章. 中国 ABS 树脂发展概况[J]. 化工新型材料, 2008,
- 36(5): 7~8
 2 Xu Fabu, Han Qiang. Global market status and prospective analysis of ABS resin [J]. China Plastics Industry, 2006, 34: 13~25

徐发部,韩 强. ABS 树脂国内外市场状况及前景分析[J]. 塑 料エ业, 2006, **34**: 13~25

3 Lin Zhiyong, Zhang Xingying, Fu Yu *et al.*. Retrospect and prospect of ABS resin in domestic market [J]. *China Elastomerics*, 2007, **17**(2): 81~84

林志勇,张欣颖,付 愉等. ABS 树脂国内市场回顾与展望[J]. 弹性体,2007,**17**(2):81~84

4 Wang Bin. Status quo and development trend of ABS resin production process[J]. Refining and Chemical Industry, 2008, 19(2): 11~14

王 彬. ABS 树脂生产工艺现状及发展趋势[J]. 炼油与化工, 2008, **19**(2): 11~14

5 Su Hong, Zhang Xiaojie, Wang Deyi *et al.*. Practice of treating wastewater for productiong of ABS resin [J]. *Environmental Engineering*, 2004, **22**(4): 91~92

苏 宏,张晓杰,王德义等. ABS 树脂生产废水处理工程实践 [J]. 环境工程,2004,22(4):91~92

6 Xue Huifeng, Zhao Jialin, Zhao Xutao *et al.*. Qualitative analysis of organic matter from ABS resin wastewater[A]. [in] Chemical Chromatography Professional Committee of Gansu province. First Academic Exchange Cum of Chromatography and Exhibition in Central and Western Regions of China[C]. Guangzhou: Journal of Instrumental Analysis, 2006. 63~67

- 薛慧峰,赵家林,赵旭涛等. ABS 树脂生产废水里的有机物的 定性分析[A].[in]甘肃省化学会色谱专业委员会. 首届中国中 西部地区色谱学术交流会暨仪器展览会论文集[C]. 广州:分析 测试学报,2006. 63~67
- 7 Anna Serra, Xavier Domènech, Conchita Arias *et al.*. Oxidation of a-methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light [J]. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, 2008, **89**(1-2): 12~21
- 8 Shi Youming, Liu Gang, Liu Jianhong *et al.*. Identification of auricularia auricula from different regions by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27 (1): 129~132

时有明,刘 刚,刘剑虹等.不同产地黑木耳的傅里叶变换红外 光谱鉴别[J]. 光学学报,2007,**27**(1):129~132

9 Liu Gang, Xing Da, Wang Haimin et al.. Study of protein in human gallstones by Fourier transform infrared spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2002, 22(4): 441~446

刘 刚,邢 达,王海珉等.胆结石中蛋白质的傅里叶变换红外 光谱和表面增强拉曼光谱研究[J].光学学报,2002,**22**(4): 441~446

10 Feng Fengqin, Zhang Hui, Wang Li et al.. Rapid detection of the quality indicators in glycerol monolaurate products using Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(2): 326~330

冯凤琴,张 辉,王 莉等.应用红外光谱技术快速检测月桂酸 单甘油酯的品质指标[J].光学学报,2008,28(2):326~330

11 Zhao Jiewen, Zhang Haidong, Liu Muhua. Preprocessing methods of near-infrared spectra for simplifying prediction model of sugar content of apples[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(1): 136~140 赵杰文,张海东,刘木华. 简化苹果糖度预测模型的近红外光谱

赵杰文,张海东,刘木华. 简化苹果糖度预测模型的近红外光谱 预处理方法[J]. 光学学报,2006,**26**(1):136~140

- 12 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(1): 67~70 网瑞峰,刘文清,张玉钧等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. 光学学报, 2006, 26(1): 67~70
- 13 Lan Tiange, Xiong Wei, Fang Yonghua et al.. Study on passive detection of biological aerosol with Fourier-transform infrared spectroscopic technique[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(6): 1656~1661

兰天鸽,熊 伟,方勇华等.应用被动傅里叶变换红外光谱技术 探测生物气溶胶研究[J].光学学报,2010,**30**(6):1656~1661

14 Zhao Jianhua, Zhao Chongwen, Wei Zhoujun et al.. Study on monitoring multi-component toxic gases based on near-infrared spectroscopic method [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30 (2): 567~573

赵建华,赵崇文,魏周君等.基于近红外光谱技术的多组分毒性 气体检测研究[J].光学学报,2010,**30**(2):567~573

15 Wang Di, Zhang Aili, Meng Qingfan *et al.*. Application of near infrared spectroscopy on rapid determination of essential components for cordyceps militaris[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(10): 2795~2799

王 迪,张媛莉,孟庆繁等.近红外光谱在快速测定蛹虫草有效成分含量中的应用[J].光学学报,2009,**29**(10):2795~2799

16 Sun Guangming, Liu Fei, Zhang Fan et al.. Fast determination of proline in herbicide-stressed oilseed rape leaves based on near infrared spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30 (4): 1192~1196

孙光明,刘 飞,张 帆等.基于近红外光谱技术检测除草剂胁 迫下油菜叶片中脯氨酸含量的方法[J].光学学报,2010,**30**(4): 1192~1196

- 17 Zhou Cheng, Wen Xianghua. Degradation of acid blue 45 in a white-rot fungi reactor operated under (Nonsterile) conditions [J]. Environmental Science, 2009, 30(6): 1798~1802 周 成, 文湘华. 非灭菌条件下酸性蓝 45 在白腐真菌反应器中的降解特性[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1798~1802
- 18 Couto S. R., Rosales E., Sanroman M. A.. Decolourization of synthetic dyes by Trametes hirsuta in expanded-bed reactors[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(9): 1558~1563
- 19 Droussi Z., Dorazio V., Provenzano M. R. et al.. Study of the

biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 1281~1285

20 Champagne P., Li C.. Enzymatic hydrolysis of cellulosic municipal wastewater treatment process residuals as feedstocks for the recovery of simple sugars[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5700~5706