

刘晓晓, 赵明杰, 王紫璇, 等. 微生物燃料电池传感器在水质毒性监测中的应用与发展[J]. 净水技术, 2022, 41(8):23-30.
LIU X X, ZHAO M J, WANG Z X, et al. Application and development of microbial fuel cell sensors in water toxicology monitoring[J].
Water Purification Technology, 2022, 41(8):23-30.



扫我试试?

微生物燃料电池传感器在水质毒性监测中的应用与发展

刘晓晓^{1,2}, 赵明杰^{1,2}, 王紫璇³, 栗勇田^{1,2}, 叶菲^{3,*}

(1. 秦皇岛天大环保研究院有限公司, 河北秦皇岛 066000; 2. 河北省河道水质净化及生态修复重点实验室, 河北秦皇岛 066000; 3. 燕山大学环境与化学工程学院, 河北秦皇岛 066000)

摘要 微生物燃料电池传感器是一种将微生物水处理与电化学传感相结合的新型分析检测技术, 具有无需外加电源和信号转换装置即可实现自发连续监测的特点, 在水质在线监测方面表现出巨大的应用前景。文中从微生物燃料电池传感器的工作原理入手, 主要关注该技术在水体毒性检测领域的研究进展, 重点解析了单/双室反应器构型和恒定外阻/恒定阳极电势运行模式的优势和不足, 概述了微生物燃料电池传感器正常运行所需的最适溶解氧(DO)、温度以及溶液 pH 这些环境条件。进而着重介绍了响应时间、检出限、恢复速率以及信号重现性这些反映传感器灵敏度和稳定性的重要指标, 探讨了优化传感器构型和运行模式、缩短水力停留时间、提升微生物活性对上述指标的积极影响, 旨在获得提升微生物燃料电池传感器在毒性监测方面性能的有效方法, 展望该技术在水质监测领域的前景及发展方向。

关键词 微生物燃料电池 生物传感器 水质监测 毒性 性能优化

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)08-0023-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.08.004

Application and Development of Microbial Fuel Cell Sensors in Water Toxicology Monitoring

LIU Xiaoxiao^{1,2}, ZHAO Mingjie^{1,2}, WANG Zixuan³, LI Yongtian^{1,2}, YE Fei^{3,*}

(1. Qinhuangdao Tianda Environmental Protection Research Institute Co., Ltd., Qinhuangdao 066000, China;
2. Key Laboratory of River Water Purification and Ecological Restoration in Hebei Province, Qinhuangdao 066000, China;
3. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract As a new analysis and detection technology combining microbial water treatment and electrochemical sensing, microbial fuel cell (MFC) sensor has the characteristics of self-sustainable monitoring without additional power supply and signal conversion device. Thus, it shows great application potential during online water quality monitoring. This review starts with the working principle of MFC sensor, mainly introduced the research progress of this technology in water toxicant detection field, and focused on the advantages and disadvantages of single/two-chamber reactor configuration and constant external resistance (CER)/constant anode potential (CAP) operation mode. Moreover, the optimal environmental conditions such as dissolved oxygen (DO), solution temperature and pH value for the normal operation of MFC sensors are summarized. And then, those important indices reflect the sensitivity and stability of sensor, such as response time, detection limit, recovery rate and signal reproducibility are focused on, and the positive influence of optimizing sensor configuration and operating mode, reducing hydraulic retention time (HRT), on promoting the aforementioned indicators are also discussed, which is aiming to obtaining effective methods to promote toxicant detection property of MFC sensors. Finally, the prospective strategies and development direction of this technology in the field of water quality monitoring are prospected.

[收稿日期] 2021-12-20

[基金项目] 河北省重点研发计划(19273905D); 2021年国家级大学生创新创业训练计划(202110216045); 河北省产业创新创业团队(215A7608D)

[作者简介] 刘晓晓(1988—), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为水污染防治技术, E-mail: 1002460738@qq.com。

[通信作者] 叶菲(1992—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为水污染防治技术, E-mail: yefei@ysu.edu.cn。

Keywords microbial fuel cell (MFC) biosensors water quality monitoring toxicity performance optimization

水质毒物监测是了解水体污染现状的重要手段。传统的水质毒物监测工作大多依托离线的物化分析技术展开,虽然可以精确测试水体中毒性物质的总浓度,但该类方法需要复杂的仪器设备作为支撑,且样品前处理过程步骤繁琐、对操作人员专业性要求较高,更重要的是检测结果明显延迟,并不能及时地反应毒物对人类健康及水环境安全的真实影响^[1]。因此,开发出能满足水质在线预警需求、受冲击后能实时响应的传感系统尤为重要。近年来,基于微生物传感技术的毒物监测方法是根据微生物受到毒物刺激时,其新陈代谢或生长速度发生变化而实现对水体污染的实时预警^[2-4]。但是由于缺乏转换器,这类生物传感器并不能将生物信号转化为电信号,进而缺乏定量监测毒物具体浓度的能力。基于上述分析,满足水质毒物在线监测要求的新型传感器应该兼具实时和定量监测的特点。

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)传感器可在厌氧条件下利用小分子的羧酸、醇等有机物作为底物^[5],为阳极微生物提供碳源,将化学能转化为电能,进而通过观察引入毒物后电压、电流以及输出功率等电信号的抑制情况直观反映水质状况,具有无需外部供能、额外添加信号转换器、操作简单、易于携带等特点,在实时定量毒物监测方面表现出巨大的应用潜力^[6-9]。自 MFC 传感器问世以来,相关研究人员围绕该技术在重金属和抗生素等污染水体监测方面开展了大量研究工作,尽管取得了一定的研究进展,但 MFC 传感器在监测过程中普遍存在的灵敏度低、响应时间长、检出限高以及线性范围窄等问题并没有从根本上得到改善^[10-11]。因此,深入挖掘影响 MFC 传感器性能指标的潜在因素,并提出合理的解决方案以进一步优化 MFC 传感检测性能尤为重要。

基于上述分析,本文从 MFC 电化学传感技术的基本原理入手,综述了 MFC 传感器在重金属及抗生素等典型毒物监测领域的研究进展,重点解析了调整反应器结构、优化运行模式、改变布水方式及缩短水力停留时间等策略对提升 MFC 传感器灵敏度、缩短响应时间、降低检出限等方面的积极影响,旨在获得提升 MFC 传感器性能参数的有效方法,从而为推

动 MFC 传感技术的发展及其在水质监测领域的推广提供理论依据。

1 MFC 传感器的工作原理、运行模式及影响因素

1.1 MFC 传感器工作原理

MFC 传感器是基于微生物电化学技术发展起来的一种便捷的传感检测装置,通常由生物阳极、非生物阴极、外电路和数据采集系统 4 个部分构成(图 1)。当 MFC 传感器正常运行时,附着在生物阳极表面的厌氧产电菌可通过催化氧化过程将有机物分解产生电子,进而将生成的电子传递到阳极并经外电路迁移到非生物阴极与 O₂、铁氰化钾、六价铁酸盐等电子受体发生还原反应,并产生电流,从而实现化学能到电能的转化^[12]。而当 MFC 传感器暴露于毒性目标物时,由于阳极微生物的活性受到抑制,会直接损害整个装置的产电性能。利用这一性质,将电活性微生物作传感元,通过在目标毒物的浓度与 MFC 传感器的电信号如电压、电流、电功率等变化(ΔU 、 ΔI 、 ΔP)以及抑制率(IR)间建立线性关系,以此来表征传感元与目标物之间的识别过程,即可达到实时定量监测预警的目的^[13-15]。基于上述描述可知,不同于 MFC 在其他领域的应用,MFC 传感器更关注的是燃料电池在不同条件下输出电信号的变化量,而不是一味地追求高的输出功率。这也在一定程度上弥补了由于输出功率不足制约 MFC 技术在实际应用中的进一步发展,使得 MFC 技术在传感检测领域表现出更大的应用前景。

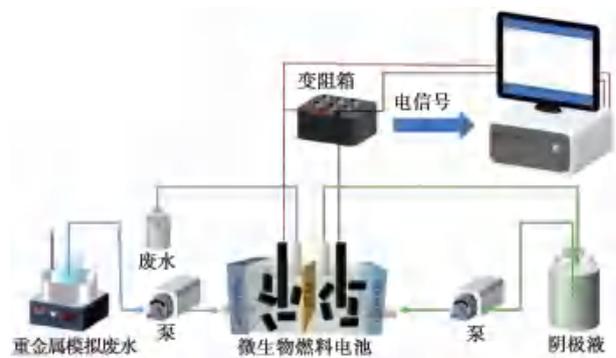


图 1 MFC 传感检测装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of MFC Sensor Detection Device

1.2 MFC 传感器的构型及运行模式

1.2.1 MFC 传感器构型

应用于水体毒物监测的 MFC 传感器,根据是否引入阳离子交换膜,可将其划分为由隔膜分离的双室 MFC 传感器^[16]、不含隔膜的单室 MFC 传感器^[17]以及膜与气体扩散电极(阴极)形成膜电极组(membrane electrode assembly, MEA)的单室 MFC 传感器^[18]3 类(图 2)。双室 MFC 传感器因具有结构简单、易于组装、阴阳极材料及电子受/供体可分别调控等特点而被广泛研究,是最为常见的一类 MFC 传感器。然而,阳离子交换膜的引入也会带来一定的负面影响:一方面,由于现有的阳离子交换膜并不能完全隔离氧气,当 MFC 传感器的阴极以氧气作电子受体时,难免会有一部分氧气从阴极室扩散到阳极室,这部分氧气不但会抑制厌氧产电菌的活性,还会与阳极竞争电子,进而影响整个装置的产电效率,

使其输出电信号变弱^[11];另一方面,由于阳离子交换膜不仅能传递质子,也能传递 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等其他阳离子,而在 MFC 的基质液中,这部分阳离子的浓度要比质子浓度高出 4~5 个数量级。因此,为维持 MFC 传感器正常运转,阳极室中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等迁移到阴极室对内电流的贡献度要远高于质子,造成厌氧微生物代谢产生的质子在阳极室不断积累,阳极室 pH 降低;而阴极室中,质子不断被消耗又不能及时得到补充,会造成 pH 逐渐升高,最终导致阴阳室间形成较大的 pH 梯度,抑制了 MFC 传感器的性能^[19]。相较于双室 MFC 传感器,无隔膜的单室 MFC 传感器不存在跨膜 pH 梯度的问题,反应器内部溶液搅拌也更加充分,但阴阳极之间相互干扰现象严重:一方面,阴极的溶解氧(DO)扩散到阳极会影响厌氧微生物活性;另一方面,阳极有机物扩散到阴极与 DO 共同促进异氧微

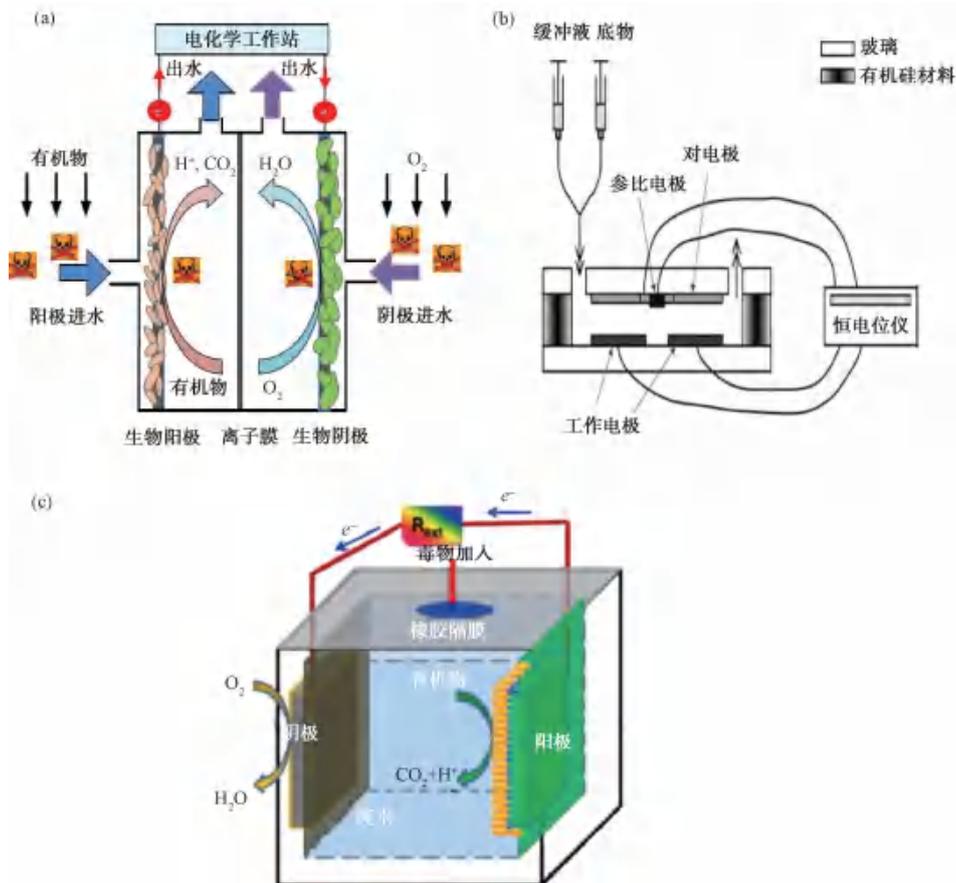


图 2 (a) 双室 MFC 传感器示意图^[16], (b) 单室 MFC 传感器示意图^[17], (c) 带有膜电极组的单室 MFC 传感器示意图^[18]

Fig. 2 (a) Two-Compartment MFC Sensor^[16], (b) Single-Compartment MFC Sensor^[17], (c) Single-Compartment MFC Sensor with Membrane Electrode Group^[18]

生物的繁殖,使得系统的产电性能降低。为了保留单室 MFC 传感器结构简便的优势,同时克服其中存在的阴阳极互相干扰的不足,具有 MEA 结构的单室 MFC 传感器应运而生^[20]。由于上述 3 类 MFC 传感器各具特色,在实际应用中应根据具体监测需求来选择反应器的构型。

1.2.2 MFC 传感器运行模式

按照运行模式的差异,可将用于毒物监测的 MFC 传感器划分为恒定外阻 (constant external resistance, CER)^[21] 和恒定阳极电势 (constant anode potential, CAP)^[22] 2 种运行模式 (图 3)。在 CER 模式下,首先需借助极化曲线测出装置的内阻,然后参考内阻阻值在其附近选取外阻值,使 MFC 传感器的输出功率最高、性能最优,最后通过数据采集系统监测外阻两端电压 (或通过欧姆定律转化为电流) 的变化实现对毒物的监测。该模

式的优势在于操作简单、运行成本低 (避免了恒电位仪和参比电极的使用); 不足之处在于阳极电势不恒定、传感器的信号稳定性差,当毒物进入阳极抑制微生物活性打破原有平衡后,该模式会通过增加阳极电势的形式抵消这种变化,进而影响传感器对毒物的灵敏度^[23]。CAP 模式是借助电化学工作站在三电极模式下向阳极表面施加适合厌氧产电菌生长的恒定电势,同时记录电流信号的变化实现传感监测。与 CER 模式相比,CAP 模式提升了传感器的灵敏度及稳定性^[22-24]。然而,工作站和参比电极的引入在一定程度上制约了 MFC 传感器的小型化应用。此外,在阳极表面施加恒电位后,电化学过程在传感检测过程中发挥的作用不容忽视,并且加电模式也在一定程度上掩盖了 MFC 传感器无需外加电源便可输出电信号这一固有优势。

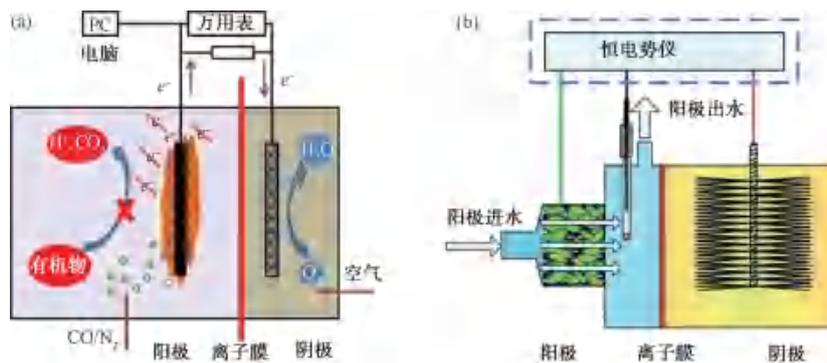


图 3 (a) 恒定外阻 (CER) 的 MFC 传感器示意图^[21], (b) 恒定阳极电势 (CAP) 运行模式的 MFC 传感器示意图^[22]
 Fig. 3 (a) MFC Sensor Schematic of Constant External Resistance (CER)^[21], (b) MFC Sensor Schematic of Constant Anode Potential (CAP)^[22]

1.3 影响 MFC 传感器电信号的环境因素

根据 MFC 传感器的工作原理可知,在水体毒物监测过程中,阳极厌氧产电菌活性的高低是决定其传感监测性能优劣的关键。因此,影响厌氧微生物代谢活性的环境因素,如 DO、微量元素、环境温度以及溶液 pH 等都会影响最终 MFC 传感器的性能^[25-26]。

在 MFC 传感器中,发挥产电作用的微生物大多是厌氧或兼性厌氧菌,因此,DO 的存在会对厌氧产电菌的活性造成不同程度的抑制,进而对 MFC 传感器的性能产生不利影响。Yang 等^[27]考察了阳极基质液曝气处理对 MFC 传感器电信号恢复速度的影响,发现曝气去除 DO 后,MFC 传感器电信号恢

复周期明显缩短,充分说明在 MFC 传感器运行过程中去除 DO 的必要性。另一方面,某些金属元素,如钙和铁等是微生物生长所必需的微量元素,可分别作为蛋白酶的激活剂促进细胞膜的形成以及作为细胞色素和新陈代谢的载体在电子传递过程中发挥重要作用^[28-30]。因此,在配置阳极基质液时,往往需要添加适当比例的多种微量元素,以保证微生物营养均衡。此外,环境温度和溶液 pH 也是影响微生物活性的重要因素,研究表明,温度主要影响微生物的活性,进而影响生物膜的形成速率及装置的输出功率^[31]。厌氧产电菌的最适生长温度在 35~38℃,因此,MFC 传感器适用的环境温度也大多控制在 35~38℃。而关于微生物生长最适 pH 的研究,

不同体系得出的结论也略有差异。例如, He 等^[32]研究表明, 在偏碱性条件下 (pH 值 = 8~10), 厌氧微生物产电性能更佳; 而 Mohan 等^[33] 和 Jadhav 等^[34] 研究却发现适当降低溶液 pH 会降低 MFC 传感器的内阻, 从而提高其产电性能。因此, 在构建 MFC 传感器时, 需根据所接种的微生物菌种的差异, 近中性范围内筛选出最适的 pH 条件, 以保证 MFC 在最优外界环境下运行。

2 MFC 传感器的性能评价指标及优化策略

当 MFC 传感器应用于水体毒物监测时, 灵敏度和稳定性往往是反映其监测性能的重要指标。灵敏度低和稳定性差是阻碍其实际应用的重要瓶颈^[35]。灵敏度主要通过响应时间、检出限等参数反映。响应时间越短、检出限越低, 说明 MFC 传感器对毒物越灵敏; 而稳定性则通过恢复速率以及信号重现性等参数体现, MFC 传感器受毒物冲击后, 恢复时间越短、信号重现性越好, 说明其稳定性越强, 越能满足长时间运行的要求。为了提升 MFC 传感器的相关性能, 需了解各指标的内涵及其关键影响因素, 从而有针对性地制定优化策略。

(1) 响应时间

MFC 传感器受到毒物冲击后, 最直观的表现是在电信号受抑制上。因此, 相关研究人员常将从毒物进入传感器开始到其电信号达到或接近最低点所经历的时间定义为响应时间。尽管不同传感器在装置结构、运行模式、毒物浓度以及阳极微生物状态等方面均存在差异, 相关文献中报道的各传感器应用于毒物监测时的响应时间也各不相同, 具体表现在变化从几分钟至数个小时不等^[35-37]。但对于缩短传感器响应时间、提升其监测灵敏度的调控方法, 仍有规律可循。

在 MFC 传感器中, 阳极厌氧产电菌的活性是决定其响应时间的关键因素。单位时间内, 微生物接触到毒物的浓度越高, 其信号被抑制并达到稳定的时间越短。因此, 缩小反应器的体积和加快水流速度都是缩短响应时间的有效方法。然而, 上述 2 种方法在缩短响应时间的机理方面存在明显差异, 前者是通过增加毒物在阳极微生物附近的暴露浓度使其活性受抑制; 而后者是加快毒物到生物阳极的传质效率缩短微生物对毒物的响应时间。相应地,

Moon 等^[38] 将 MFC 传感器阳极室的体积从 25 mL 缩小到 5 mL 后, 发现传感器对毒物的响应时间明显缩短 (从 36 min 左右缩短至 5 min 左右); Di 等^[39] 研究也得到了类似的结论, 当 MFC 传感器阳极室的体积减至原体积的 1/4 时, 其响应时间与原来相比减少了 80%。而在另一项研究中, Ayyaru 等^[40] 通过提升进水流速 (从 0.26 mL/min 升至 0.73 mL/min), 也达到了缩短响应时间的目的 (从 240 min 降至 79 min)。此外, 优化外电路连接情况也是缩短响应时间的有效办法, 该方法可通过控制电路中电子传递速度实现对阳极微生物活性的调节, 进而影响传感器的响应时间。例如, 适当缩小 CER 模式下外接电阻阻值是实现这一目标的简单途径, 然而, 当 MFC 传感器的外阻过小时, 难以保证信号的稳定性。

(2) 检出限

当 MFC 传感器应用于水质监测时, 其对毒性物质的检出限应该尽可能低, 以保证水体中这些毒物浓度一旦超标, MFC 传感器能够及时做出响应。然而, 目前大多数 MFC 传感器的检出限达不到世界卫生组织饮用水水质标准中对毒性物质的浓度限值要求, 差距从几倍至几个数量级不等。因此, 了解制约其检出限的因素并寻求合理的解决方案尤为必要。

研究表明, 与浮游状态的微生物相比, 当这些微生物附着在阳极表面并形成生物膜后, 这些微生物对毒性物质的敏感性要降低 10~600 倍^[41]。分析原因可知, 生物膜状态的细胞周围会形成大量的胞外聚合物, 而正是这部分胞外聚合物的屏障作用, 阻碍了毒物从水体到微生物细胞的传质过程, 导致 MFC 传感器的检出限普遍偏高。基于上述分析, 优化阳极表面生物膜的结构无疑是促进毒物与微生物细胞接触, 从而降低 MFC 传感器检出限的重要途径。为了实现上述目标, 相关研究人员主要从电极结构优化和布水方式调控 2 个方面开展研究, 并取得了一定的研究成果。例如, Xu 等^[42] 利用水流的冲刷剪切作用, 在阳极表面控制生长出一层孔隙率高、胞外聚合物少、密度低的生物膜, 明显提升了生物阳极对低浓度 Cu^{2+} 的响应能力; 蒋永^[22] 通过优化流态分布, 构建了水流垂直穿透式生物阳极。与常规的水流从电极表面平行流过 (侧流式生物阳极) 相比, 垂直穿透式阳极的流态分布更加均匀、毒物在生物膜内部的传质效率更快, 使得该传感器对 2

mg/L 的 Cu^{2+} 的响应信号明显增强 (ΔI 从 0.02 ~ 0.06 mA 提升至 0.76 ~ 1.55 mA), 灵敏度提高了 15~41 倍。

(3) 恢复性能及重现性

MFC 传感器性能稳定是确保其长时间原位在线运行的前提。微生物活性易受环境因素影响, 导致以之为传感元的 MFC 传感器性能上存在极大隐患。因此, 在受到毒物冲击后传感器的信号能否恢复至原始状态以及对相同浓度毒物冲击后能否得到接近的信号抑制率是使用过程中关注的重要指标。

在实际应用中, 当生物阳极受到毒物冲击并超过一定限度时, 会对其性能造成不可逆的损伤。相关研究人员常用 MFC 传感器受毒物冲击并经恢复阶段后, 新输出的电信号与毒物冲击前所输出的电信号的比值——恢复率, 来反映其恢复性能, 而恢复性能的好坏也在一定程度上决定了其基态信号能否重现。此外, 关于传感器输出电信号重现性的研究更多的关注点还是集中在受到毒物冲击后, 其输出电信号受抑制情况是否与之前批次相同。由此可见, 研究 MFC 传感器信号重现性需要有良好的恢复性作保障, 而其恢复性能又与微生物活性密切相关。多种影响微生物活性的因素, 如毒物毒性、浓度、暴露时间以及微生物自身对毒物毒性的抵抗能力等, 都会对其造成影响。理论上, 毒物的毒性越大、浓度越高、阳极微生物暴露在毒物介质的时间越长, 毒物对微生物的损伤越大, 导致 MFC 传感器越不容易恢复到原始状态。Lee 等^[43] 研究发现, 同样是甲醛作目标毒物, 0.001% 的甲醛不会对 MFC 传感器的恢复性能造成影响, 而当甲醛质量分数达到 0.1% 时, 该传感器的恢复率仅有 85%; Li 等^[44] 发现以硫还原地杆菌 (*Geobacter sulfurreducens*) 为阳极微生物构建的 MFC 传感器在甲醛刚从反应器冲走时信号恢复率仅为 60%, 延长恢复时间至 36 h 信号才能完全恢复。说明微生物在受到毒物冲击后具有一定的自我修复能力, 但需要保证有足够的调整时间。而一项研究提供了一条通过优化 MFC 传感器运行模式来提升其恢复性能的有效途径, 研究指出与 CAP 模式相比, CER 模式为阳极微生物提供了灵活可变的电势条件, 使其能够通过充分调动自身代谢活动来提升修复效率^[24, 45]。基于此, 相关研究人员通过利用数学模型模拟信号变化趋势、引入多组平行备用反应器替代中毒装置以及优化运行模式等多种手段,

减少 MFC 传感器在毒物中的暴露时间, 保证其具有较好的信号稳定性和重现性, 以满足连续在线监测需求。

3 MFC 传感器的发展趋势

MFC 传感器作为一种新型的水质监测工具, 具有直接利用水中有有机物产电, 并通过电信号的增减情况判断水体受污染程度的性质, 在环境工程及传感监测等相关领域得到了广泛关注。经历了数十年的发展, MFC 传感器在 DO 和 BOD_5 监测方面已取得一定进展, 如韩国 Korbi 公司开发的 HABS-2000 在线 BOD 分析仪以及 Lovley 等^[46] 研发的地下微生物活性实时监测技术 (subsurface microbial activity in real time, SMART) 实现了 MFC 传感技术的商业化应用。而当 MFC 应用于毒物监测时, 由于 MFC 传感器在灵敏度、稳定性、构型及成本等方面存在较大的局限性, 使得这方面的研究大多仍停留在实验室阶段。克服上述不足是 MFC 毒物传感器发展的必然趋势, 也是相关研究人员努力的方向。

为满足水质毒物在线监测需求, 未来 MFC 传感器应具备以下特征。

(1) 原位监测。为了实时监测水质状况, 未来 MFC 传感器需具备原位监测能力。不同于实验室模拟废水所提供的理想条件, 自然水体水质复杂程度更高, 有机物、DO 以及水温等往往达不到厌氧产电菌的最适工作条件, 因此, 需配备完善的补给保障设施以及自动化采样、混合、进样设备以实现原位在线运行。

(2) 快速检测, 性能稳定。高灵敏性和稳定性是保障 MFC 传感器在线运行的基础, 而微生物活性以及传感器的构型是影响上述性能的重要因素。筛选耐受性强、活性高的特异性菌种是未来 MFC 毒物传感器领域要攻克的重要难关; 而小型化和多组平行的反应器构型, 因具有缩短响应时间、保障微生物中毒后及时恢复以及连续稳定运行等优势, 也是未来 MFC 毒物传感器发展的必然趋势。此外, 得益于纳米技术的飞速发展, 开发生物相容性高、导电性好的纳米材料改善生物阳极性能、同时提升阴极反应效率也是进一步提升 MFC 传感器性能的重要手段。

(3) 智能化与模型化。MFC 毒物传感器主要通过电信号抑制程度反映水体污染情况, 随着计算机技术的发展, 需要借助其在毒物毒性与 MFC 电信号

抑制率间建立相应的数学模型, 以便实现准确预警。

(4) 成本低廉。为了推动 MFC 传感器的商业化, 降低成本是必然趋势。而质子交换膜和电极材料占据了 MFC 传感器的主要开销, 开发廉价高效且耐用的交换膜及电极材料, 推动空气阴极和生物阴极的应用是未来研究的重要方向。

参考文献

- [1] JIANG Y, YANG X F, LIANG P, et al. Microbial fuel cell sensors for water quality early warning systems: Fundamentals, signal resolution, optimization and future challenges [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 292-305. DOI: 10.1016/j.rser.2017.06.099.
- [2] 翟俊峰, 余登斌, 董绍俊. 水体总毒性在线检测仪器的研制 [J]. *分析化学*, 2017, 45(9): 1415-1419.
- [3] 钱俊, 李久铭, 只金芳, 等. 基于大肠杆菌的全细胞微生物传感器的构建及其在急性生物毒性检测中的应用 [J]. *分析化学*, 2013, 41(5): 738-743.
- [4] 吴立冬, 刘玲, 李丹, 等. 基于亚甲基蓝的水体急性毒性快速检测方法研究 [J]. *分析化学*, 2016, 44(9): 1354-1358.
- [5] 孙奇, 韩严和, 齐蒙蒙. 微生物燃料电池应用及性能优化研究进展 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(7): 6-11.
- [6] ADEKUNLE A, VIDALES A G, WOODWARD L, et al. Microbial fuel cell soft sensor for real-time toxicity detection and monitoring [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(10): 12792-12802.
- [7] YU D B, ZHANG H, BAI L, et al. Visual detection of the toxicity of wastewater containing heavy metal ions using a microbial fuel cell biosensor with a Prussian blue cathode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 302: 127177. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127177.
- [8] 金磊, 黄佳, 陈蕾, 等. 水质生物综合毒性仪检测水体重金属 [J]. *净水技术*, 2019, 38(s1): 15-18.
- [9] DO M H, NGO H H, GUO W S, et al. Microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring wastewater quality: A critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 135612. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135612.
- [10] ZHOU T Y, HAN H W, LIU P, et al. Microbial fuels cell-based biosensor for toxicity detection: A review [J]. *Sensors*, 2017, 17(10): 2230. DOI: 10.3390/s17102230.
- [11] HERNÁNDEZ-FLORES G, POGGI-VARAILO H M, SOLORZA-FERIA O, et al. Characteristics of a single chamber microbial fuel cell equipped with a low cost membrane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(48): 17380-17387.
- [12] 李中坚. 基于微生物电化学系统的废水处理技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [13] DO M H, NGO H H, GUO W S, et al. Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: A mini review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 910-920. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.136.
- [14] MODIN O, AULENTA F. Three promising applications of microbial electrochemistry for the water sector [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3(3): 391-402.
- [15] ABREVAYA X C, SACCO N J, BONETTO M C, et al. Analytical applications of microbial fuel cells. Part I: Biochemical oxygen demand [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 63: 580-590. DOI: 10.1016/j.bios.2014.04.034.
- [16] JIANG Y, LIANG P, LIU P P, et al. A novel microbial fuel cell sensor with biocathode sensing element [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 94: 344-350. DOI: 10.1016/j.bios.2017.02.052.
- [17] AHN Y, SCHRODER U. Microfabricated, continuous-flow, microbial three-electrode cell for potential toxicity detection [J]. *BioChip Journal*, 2015, 9(1): 27-34.
- [18] LIU B C, LEI Y, LI B K. A batch-mode cube microbial fuel cell based "shock" biosensor for wastewater quality monitoring [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 62: 308-314. DOI: 10.1016/j.bios.2014.06.051.
- [19] ROZENDAL R A, HAMELERS H V M, BUISMAN C J N. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5206-5211.
- [20] FANG Y H, BARR W, HARPER W F. Neural network processing of microbial fuel cell signals for the identification of chemicals present in water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 120: 84-92. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.01.018.
- [21] ZHOU S F, HUANG S B, LI Y, et al. Microbial fuel cell-based biosensor for toxic carbon monoxide monitoring [J]. *Talanta*, 2018, 186: 368-371. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.04.084.
- [22] 蒋永. 基于微生物电化学技术的水质预警系统研究 [D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [23] WEI J C, LIANG P, CAO X X, et al. A new insight into potential regulation on growth and power generation of *Geobacter sulfurreducens* in microbial fuel cells based on energy viewpoint [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3187-3191.
- [24] STEN N E, HAMELERS H V M, BUISMAN C N J. The effect of different control mechanisms on the sensitivity and recovery time of a microbial fuel cell based biosensor [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 171: 816-821. DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.076.
- [25] TREMOULI A, MARTINOS M, LYBERATOS G. The effects of salinity, pH and temperature on the performance of a microbial

- fuel cell[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2017, 8(6): 2037–2043.
- [26] LI M, ZHOU M H, TIAN X Y, et al. Microbial fuel cell (MFC) power performance improvement through enhanced microbial electrogenicity[J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(4): 1316–1327.
- [27] YANG S, VERDAGUER-CASADEVALL A, ARNARSON L, et al. Toward the decentralized electrochemical production of H₂O₂: A focus on the catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 4064–4081. DOI: 10.1021/acscatal.8b00217.
- [28] ZHANG L H, ZHANG M S, YOU S J, et al. Effect of Fe³⁺ on the sludge properties and microbial community structure in a lab-scale A²O process[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780(3): 146505. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146505.
- [29] FITZGERALD L A, PETERSEN E R, GROSS B J, et al. Aggrandizing power output from *Shewanella oneidensis* MR-1 microbial fuel cells using calcium chloride[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2012, 31(1): 492–498.
- [30] BADEA S L, ENACHE S, TAMAIA R, et al. Enhanced open-circuit voltage and power for two types of microbial fuel cells in batch experiments using *Saccharomyces cerevisiae* as biocatalyst[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019, 49(1): 17–26.
- [31] GADKARI S, FONTMORIN J M, YU E, et al. Influence of temperature and other system parameters on microbial fuel cell performance: Numerical and experimental investigation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124176. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124176.
- [32] HE Z, HUANG Y L, MANOHAR A K, et al. Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell[J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 74(1): 78–82.
- [33] MOHAN A V, SARAVANAN R, RAGHAVULU A V, et al. Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microlora: Effect of catholyte[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3): 596–603.
- [34] JADHAV G S, GHANGREKAR M M. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 717–723. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.041.
- [35] 余登斌, 江岚, 王沛, 等. 碳纳米材料修饰阳极电极对微生物燃料电池传感器水体毒性检测灵敏度的影响[J]. *分析化学*, 2018, 46(7): 1032–1038.
- [36] DI L M, THOMSON A R, SCHNEIDER K, et al. A small-scale air-cathode microbial fuel cell for on-line monitoring of water quality[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 62: 182–188. DOI: 10.1016/j.bios.2014.06.050.
- [37] XING F, XI H B, YU Y, et al. A sensitive, wide-ranging comprehensive toxicity indicator based on microbial fuel cell[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134667. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134667.
- [38] MOON H, CHANG I S, KANG K H, et al. Improving the dynamic response of a mediator-less microbial fuel cell as a biochemical oxygen demand (BOD) sensor[J]. *Biotechnology Letters*, 2004, 26(22): 1717–1721.
- [39] DI L M, CURTIS T P, HEAD M I, et al. A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters[J]. *Water Research*, 2009, 43(13): 3145–3154.
- [40] AYYARU S, DHARMALINGAM S. Enhanced response of microbial fuel cell using sulfonated poly ether ether ketone membrane as a biochemical oxygen demand sensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 818: 15–22. DOI: 10.1016/j.aca.2014.01.059.
- [41] XU Z H, LIU B C, DONG Q C, et al. Flat microliter membrane-based microbial fuel cell as "on-line sticker sensor" for self-supported in situ monitoring of wastewater shocks[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 244–251. DOI:10.1016/j.biortech.2015.08.081.
- [42] XU Y S, ZHENG T, YONG X Y, et al. Trace heavy metal ions promoted extracellular electron transfer and power generation by *Shewanella* in microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 542–547. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.144.
- [43] LEE H, YANG W, WEI X, et al. Microelectromechanical systems[C]. Bengaluru: Proceedings of the 28th IEEE international conference, 2015.
- [44] LI F F, ZHENG Z W, YANG B, et al. A laminar-flow based microfluidic microbial three-electrode cell for biosensing[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 199: 45–50. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.138.
- [45] STEIN N E, HAMELERS H M V, VAN S G, et al. On-line detection of toxic components using a microbial fuel cell-based biosensor[J]. *Journal of Process Control*, 2012, 22(9): 1755–1761.
- [46] LOVLEY D R, NEVIN K. Smart (subsurface microbial activity in real time) technology for real-time monitoring of subsurface microbial metabolism: US 20160230206A1[P]. 2016.