ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第36卷 第10期
2015年10月15日

目 次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中$PM_{2.5}$的源贡献分析…… 李莉, 安静宇, 严茹莎(3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季$PM_{2.5}$中二次无机组分的生成机制与来源解析 …… 陈仕意,曾立民,董华斌,朱彤(3554)
成都市大气$PM_{2.5}$中有机磷阻燃剂的污染水平及来源 …… 印红玲,李世平,叶芝祥,杨迎春,梁金凤,游俊杰(3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究 …… 黄帅,黄欣怡,吴水平,胡清华,陈晓秋(3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究 …… 陈一娜,赵普生,何迪,董璠,赵秀娟,张小玲(3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯 …… 郑思灿,陈天虎,刘海波,邹雪华,朱承驻,陈冬(3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素 …… 尹文华,于晓巍,韩静磊,冯桂贤,付建平,杨艳艳,鞠勇明,张素坤(3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析 …… 张妍,王元刚,卢志强,韩萌,商细彬,曹阳,张君(3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子 …… 曹畅,李旭辉,张弥,刘寿东,肖薇,肖启涛,徐家平(3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演 …… 王珊珊,李云梅,王桥,吕恒(3620)
河口盐度梯度下短叶茳芏沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征 …… 杨平,张子川,杜威宁,黄佳芳,仝川(3633)
石家庄市区土壤水分运移的稳定同位素特征分析 …… 陈同同,陈辉,韩璐,邢星,付阳阳(3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素 …… 白薇扬,张成,唐振亚,赵铮,王定勇(3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态 …… 王晓锋,袁兴中,刘红,张磊,尉建军,岳俊生(3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系 …… 王伟颖,吕昌伟,何江,左乐,颜道浩(3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移 …… 李邵龙,陈道毅(3683)
城市道路径流的排污特征 …… 武俊良,任玉芬,王雪梅,王效科,陈利顶,刘刚才(3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征 …… 段圣辉, 赵钰,单保庆,唐文忠,张文强,张淑珍,郎超(3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律 …… 杨哲,孙迎雪,石娜,胡洪营(3706)
天然有机物和电解质对水中C_{60}凝聚行为的影响 …… 方华,荆洁,于江华,王锷蓁(3715)
锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果 …… 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入(3720)
污水管网中无机氮类营养盐迁变规律 …… 金鹏康,焦丁,任武昂(3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究 …… 朱晨,吴昌永,周岳溪,伏小勇,陈学民,邱延波,吴晓峰(3738)
倒置A^2/O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性 …… 王旭东,马亚斌,王磊,杨怡婷,黄丹曦,夏四清(3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响 …… 李祥,崔剑虹,袁砚,黄勇,袁怡,刘忻(3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性 …… 李姜维,杨晓永,胡安谊,于昌平(3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径 …… 宋佳秀,李玲,盛凡凡,郭翠香,张永明,李祖元,王天丽(3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响 …… 杨朋兵,李祥,黄勇,朱亮,崔剑虹,徐杉杉(3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化 …… 鲁磊,信欣,鲁航,朱辽东,谢思建,武勇(3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化 …… 马娟,李璐,俞小军,孙雷军,孙洪伟,陈永志(3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究 …… 刘吉宝,李亚明,吕鑑,魏源送,杨敏,郁达伟(3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响 …… 贾瑞来,刘吉宝,魏源送,才兴(3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征 …… 丁咸庆,马慧静,朱晓龙,陈珊,侯红波,彭佩钦(3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响 …… 祁心,江长胜,郝庆菊,李鉴霖(3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制 …… 吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄(3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响 …… 冯书珍,苏以荣,张伟,陈香碧,何寻阳(3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响 … 沈冰洁,祝贞科,袁红朝,葛体达,王久荣,陈明利,吴晓芙,吴金水(3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险 …… 纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静(3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响 …… 陈永华,张富运,吴晓芙,梁希,袁斯文(3852)
菹草乙酸乙酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定 …… 孙颖颖,苏振霞,浦寅芳,肖辉,王长海(3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险 …… 李昆,赵高峰,周怀东,赵健,张盼伟,刘巧娜,王兴勋,刘晓茹(3866)
生物传感细胞ADP1_pWHlux在水环境急性毒性检测中的应用 …… 唐慧,宋一之,姜博,陈光玉,贾建丽,张旭,李广贺(3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况 …… 高锴,闫佩,檀翠玲,罗彦鹤,孙静,Maria E. Jönsson,Ingvar Brandt,唐运平(3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应 …… 刘林,赵群芬,金凯星,朱帅旗,王小飞,吕佳昀(3884)
黄连根茎浸提物对隆线溞的急性毒性作用 …… 陈亚楠,袁玲(3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性 …… 谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣(3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯 …… 高晨晨,李锋民,卢伦,孙玥(3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析 …… 李志华,张银,韩杏,余科,李汝佳(3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用 …… 丁佳丽,刘锐,郑炜,余卫娟,叶朝霞,陈吕军,张永明(3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展 …… 邓欢,薛洪婧,姜允斌,钟文辉(3926)
《环境科学》征订启事(3553) 《环境科学》征稿简则(3589) 信息(3705,3755,3763,3800)

土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展

邓欢,薛洪婧,姜允斌,钟文辉*
(南京师范大学地理科学学院,江苏省物质循环与污染控制重点实验室,南京 210023)

摘要: 微生物燃料电池(microbial fuel cells, MFCs)是一种利用微生物将有机物的化学能转化为电能的装置. 土壤含有产电细菌和有机质,能够在 MFCs 中产生电流. 运行土壤 MFCs 能实时连续监测土壤污染和环境变化,去除土壤中污染物以及抑制淹水稻田土壤排放甲烷. 实现上述功能不仅不消耗能源,相反还能产生少量电能,也无需向土壤中添加化学药剂. 因此土壤 MFCs 是值得探索的环境友好的污染检测和修复技术以及温室气体减排技术,在环境科学与工程领域具有潜在的应用价值. 由于土壤 MFCs 研究起步较晚,MFCs 领域许多新技术尚未在土壤 MFCs 中得以应用. 本文综述了土壤 MFCs 的相关研究进展,并结合 MFCs 技术的前沿,提出土壤 MFCs 可能的发展方向.

关键词:产电菌; 铁铝土; 土壤修复; 电信号; 温室气体
中图分类号: X382; X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2015)10-3926-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.10.050

Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications

DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, ZHONG Wen-hui*
(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Microbial fuel cells (microbial fuel cells, MFCs) are devices in which micro-organisms convert chemical energy into electrical power. Soil has electrogenic bacteria and organic substrates, thus can generate electrical current in MFCs. Soil MFCs can be operated and applied to real-time and continuously monitor soil pollution, remove soil pollutants and to reduce methane emitted from flooded rice paddy, without energy consumption and the application of chemical reagents to the soil. Instead, the operation of soil MFCs generates small amount of electrical power. Therefore, soil MFCs are useful in the development of environment-friendly technology for monitoring and remediating soil pollution, which have potential value for applications in the domain of environmental science and engineering. However, much of advanced technology hasn't been applied into soil MFCs since the studies on soil MFCs was not started until recently. This paper summarized the research progress in related to soil MFCs combining with the frontier of MFCs technology, and brought forward the possible direction in studies on soil MFCs.

Key words: electrogenic bacteria; ferralosols; soil remediation; electrical signals; greenhouse gas

微生物燃料电池(microbial fuel cells, MFCs)能够将产电微生物分解有机质产生的电子通过阳极搜集,并通过电路传递给阴极电子受体,从而形成电流. 伴随着 MFCs 产电,阳极附近的氧化反应和阴极附近的还原反应耦合进行,促进了物质的转化,形成了独特的环境效应. 对 MFCs 的研究在近十几年中呈现指数增长. MFCs 的燃料来源越来越多样,除了包括含有机质丰富的废水、底泥、土壤、秸秆等[1],还包括经过光合作用分泌大量有机物的植物[2]、藻类[3]和光合细菌[4]等. 多样化的燃料来源有利于实现不同的用途. 除了已有报道利用海底底泥原位发电成功驱动了小型海洋监测浮标[5],MFCs 还具有污染物修复[6]、BOD 和污染物毒性检测[7,8]以及海水脱盐[9]等方面的潜在功能.

土壤中含有多样性的微生物,其中许多已报道具有产电能力,并且借助于 MFCs 装置可以实现土壤产电[10]. 土壤分布广,易获取,有机质和产电菌资源庞大,因此是巨大的产电资源. 采用土壤进行产电的 MFCs 称为土壤 MFCs. 土壤 MFCs 在土壤污染评价和修复方面具有研究价值和应用前景. 采用 MFCs 实现上述功能最大的优势在于不消耗能源,相反还能产生少量电能. 除此之外,在土壤修复过程中无需添加任何化学药剂,因此是一种环境友好的修复技术; 对于土壤污染评价,土壤 MFCs 的产电信号能够对土壤污染状况做出连续实时和在线的监测,相比于只能进行不连续检测的传统微生物学指标(如微生物生物量、活性等),具有明显的优势.

收稿日期: 2015-05-15; **修订日期**: 2015-05-29
基金项目: 国家自然科学基金项目(41301260); 江苏省高校自然科学研究项目(13KJB610009); 南京师范大学高层次人才科研启动基金项目(2013105XGQ0057)
作者简介: 邓欢(1982~),男,博士,副教授,主要研究方向土壤微生物产电,E-mail:hdeng@njnu.edu.cn
* 通讯联系人,E-mail:zhongwenhui@njnu.edu.cn

但是由于针对土壤 MFCs 的研究相对较少，MFCs 研究领域的许多前沿技术尚未用于土壤产电，一定程度上制约了土壤 MFCs 在上述功能方面的技术突破和应用. 本文综述了土壤 MFCs 研究进展，并结合 MFCs 研究的新技术，展望土壤 MFCs 未来的研究方向.

1　土壤 MFCs 产电的基本要素

产电微生物、MFCs 构型，以及电极材料等，是影响 MFCs 产电的主要因素，对于土壤 MFCs 产电来说，还包括土壤类型的因素.

1.1　土壤产电微生物及产电机制

产电微生物是一类能够将胞内代谢产生的电子传递到胞外的微生物. 这种传递通常要通过一系列分布于膜内和膜外的细胞色素来完成[11]. 产电微生物主要为厌氧或兼性厌氧细菌，多分布于变形菌门和厚壁菌门. 另外少数真菌也具有产电功能，如酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)、异常汉逊氏酵母(*Hansenula anomala*). 在 MFCs 中，产电菌能通过分解各种有机物产电，但分解小分子的有机酸或者糖类，尤其是葡萄糖和乙酸盐能获得较好的产电性能[2]. 土壤中存在多种产电菌，在土壤 MFCs 中通过分解土壤有机碳实现产电[10]并因此降低土壤有机碳含量[12]. 由于产电菌需要在厌氧环境中产电，因此运行土壤 MFCs 时，土壤也需要通过淹水或保持较高含水量等办法维持厌氧环境.

产电微生物将分解碳源产生的电子传递给阳极的途径主要有 3 种：①细胞直接和阳极接触，通过细胞色素 c 等蛋白传递电子；②通过电子穿梭体(如 Fe^{2+}/Fe^{3+}、中性红等外源分子或细菌自身产生的绿脓菌素等)的氧化还原反应传递电子[13]；③细胞合成纳米导线并与电极接触. 其中第一条途径，即电极上附着的产电微生物直接将电子转移到电极是产电的主要途径[14]. 但电子穿梭体的作用在土壤产电中也不可忽视，作者研究发现，土壤可溶性铁含量 100 $mg\cdot kg^{-1}$ 左右时产电可达 300 mV，而可溶性铁含量 40 $mg\cdot kg^{-1}$时产电仅为 50 mV.

土壤 MFCs 运行之后，参与产电的土壤微生物逐渐在阳极表面富集. 但由于目前没有针对产电菌的特异引物，因此对于阳极表面产电菌的识别依靠将 16S rRNA 基因测序结果和已知纯培养的产电菌序列进行比对. 或者对阳极表面的微生物进行纯培养，检测其产电性能，也能够确认是否为产电菌. 例如 Borah 等[15]从茶园土壤中分离出 25 株细菌，通过在双室 MFCs 中进行产电后发现，其中的 *Bacillus megaterium* 具有最强的产电能力. 以葡萄糖为唯一碳源时，产电电压为 440 mV，补充酵母提取物(氮源和维生素)之后，电压提升至近 700 mV.

1.2　土壤 MFCs 构型、产电效率及其适用性

已有的 MFCs 构型主要包括双室构型、无膜单室构型和空气扩散阴极构型. 土壤 MFCs 的研究也采用与之相同的构型.

(1)双室构型　双室构型包含的阳极室和阴极室由离子交换膜隔开(图 1). 土壤装入阳极室并需要保持较高的含水量，甚至是淹水. 土壤微生物分解有机质产生电子和质子(H^+)，分别通过导线和离子交换膜到达阴极表面并与电子受体发生还原反应，从而产生电流. 离子交换膜避免阴极室电子受体向阳极室扩散，有利于保持阳极室的厌氧环境. 但是离子交换膜对 H^+ 的迁移形成一定阻碍，增加了内阻，并且膜材料成本较高，不利于大规模应用. 双室构型的特色在于阴极室可以填充各种氧化性较强的物质，如 $K_2Cr_2O_7$ 等，并通过阴极得电子还原，因此该构型可用于修复含强氧化性污染物的土壤.

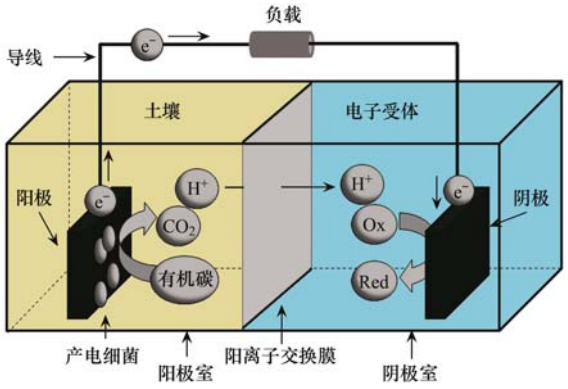

图 1　双室微生物燃料电池

Fig. 1　Dual chamber microbial fuel cell

(2)无膜的单室构型　与双室构型相比，该构型省去了离子交换膜(图 2)，阳极和阴极在一个室中. 采用土壤产电时，阳极被埋入淹水土壤中，阴极浸没在水层中. 电子与 H^+ 到达阴极之后与水中溶解的 O_2 发生还原反应并生成 H_2O，从而形成电流. 无膜单室构型的优势在于省去了离子交换膜，成本大大降低，而且以 O_2 作为电子受体，是一种绿色可持续的产电模式. 不足在于依靠土壤阻隔水中的 O_2 向阳极渗透，因此内阻较高，而且厌氧效果不及双室构型. 在应用方面，该构型由于构造简单，成本低廉，适合于野外产电及土壤中有机污染物的去除，运行时将阳极埋入淹水土壤或底泥，阴极浮在水中，

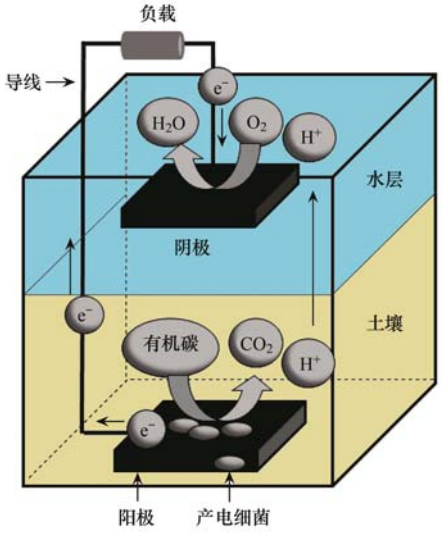

图 2 无膜单室微生物燃料电池

Fig. 2 Membrane free single chamber microbial fuel cell

电极之间以导线连接即可实现产电.

(3)空气扩散阴极构型 阳极室的一面为阳离子交换膜. 另一面贴附空气扩散阴极,以空气中 O_2 为电子受体(图 3). 空气扩散阴极的结构分 3 个层次: ①催化剂层. 该层与膜材料接触,含有催化 O_2 还原的催化剂(如 Pt、活性炭等); ②电极层. 该层为导电材料,并作为催化剂层的载体; ③扩散层. 该层位于空气扩散阴极远离膜的一侧,采用的是多孔、疏水材料,既能防止阳极室中的水渗出膜材料,又能保证空气中的 O_2 扩散进入阴极内部参与阴极反应[16]. 由于阴极贴附在离子交换膜上,因此电极距离较小,内阻也较小. 离子交换膜有利于阳极室保持厌氧. 在应用研究方面,空气扩散阴极构型多以管状形式出现,以提高膜的利用效率(图 4),并适用于修复有机污染土壤.

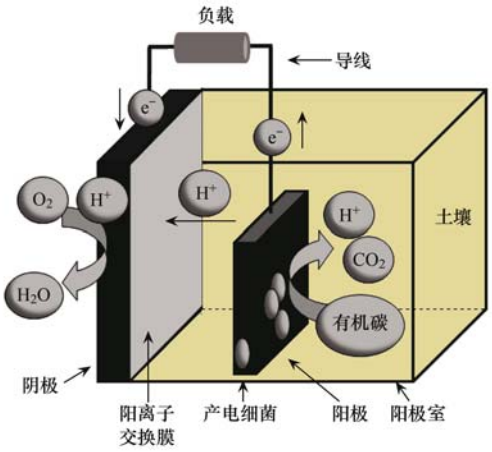

图 3 空气扩散阴极微生物燃料电池

Fig. 3 Air-diffusion cathode microbial fuel cells

1.3 电极材料、膜材料及其性能

采用高效但廉价的电极材料和膜材料能够提高 MFCs 的产电、污染修复效果,以及基于 MFCs 的生物传感器的检测灵敏度,因此是实现 MFCs 应用的重要途径.

(1)阳极材料 土壤 MFCs 目前使用的阳极材料多为未经修饰的传统碳基材料,如石墨毡、石墨棒、碳毡、碳布等,这些材料成本较低但产电较为有限. 通过修饰电极能提高电极的导电性能、增加电极比表面积利于产电菌附着等,从而大幅提高产电,如采用导电聚合物、纳米材料、过渡态金属氧化物以及非金属等进行修饰[17]. 例如李少华等[18]

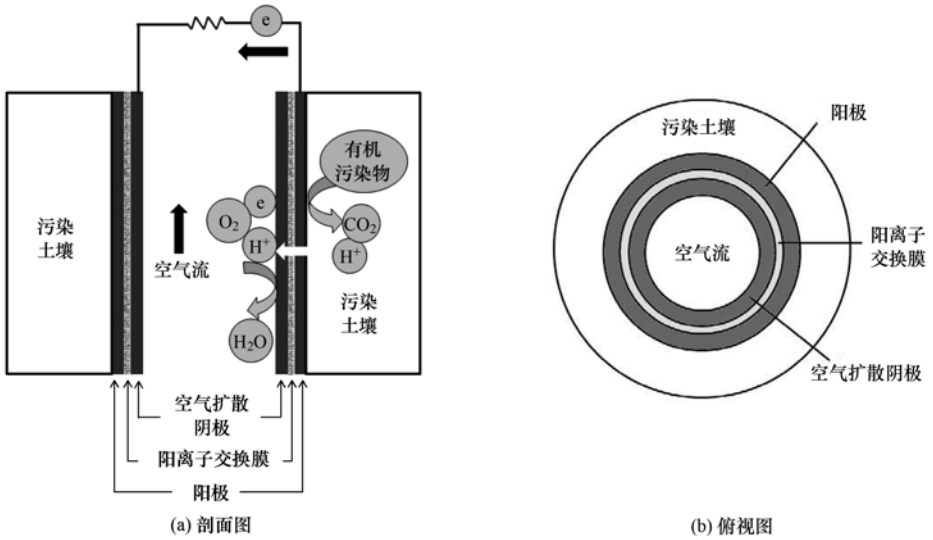

图 4 管状空气扩散阴极微生物燃料电池处理有机污染土壤示意

Fig. 4 Diagram of using tubular air-diffusion cathode microbial fuel cells to remediate soil with organic pollutants

用 $NaVO_3$ 修饰石墨阳极，使 MFCs 最大输出电流从 0.27 mA 提高到 0.58 mA.

(2)阴极材料　以 O_2 作为电子受体时，MFCs 具有较高的理论电压，为 1.2 V(NAD^+ −0.32 V；O_2 +0.816 V)，且反应产物无污染. 因此改进阴极的主要方向是探索高活性的空气阴极催化剂，降低 O_2 还原的活化能. 金属 Pt 是优良的空气阴极催化剂，但是价格昂贵. 一些具有和 Pt 等效的，但价格低廉的催化剂被广泛应用于 MFCs，包括活性炭以及金属氧化物如 PbO_2、MnO_x、TiO_2、铁氧化物等[19,20]. 通过采用修饰阳极和阴极，土壤 MFCs 的产电性能有望得到大幅提高.

(3)膜材料　离子交换膜能够有效阻隔 O_2，但成本高(每平米约 200～300 元人民币)、内阻大，制约了 MFCs 的应用. 许多研究采用多孔分隔材料替代离子交换膜，如玻璃纤维滤膜、膨化聚四氟乙烯膜、尼龙筛网、多孔织布、J-Cloth 等. 这些分隔材料的孔径比离子交换膜大，对 O_2 的阻隔作用较弱，但 H^+ 扩散性能好，内阻低，且价格低廉. 其中的一些分隔材料已在土壤 MFCs 的研究中使用. 研究显示玻璃纤维作为分隔材料的 MFC 产电功率密度为 791 $mW\cdot m^{-2}$，与 J-Cloth 相近，而使用阳离子交换膜的 MFC 最大功率密度仅为 267 $mW\cdot m^{-2}$[21].

1.4　土壤类型

土壤类型的差别直接反映了土壤理化性质的差异. 通常来说，有机质和养分含量越高，产电菌代谢越旺盛；土壤导电物质越多、电导率越高，越有利于电子向阳极传递，如 Domínguez-Garay 等[22]向土壤中添加二氧化硅，促进了产电微生物的电子传递，显著提高了土壤产电；土壤中含有的腐殖酸、Fe^{3+}/Fe^{2+} 和 S^{2-} 等作为电子穿梭体促进间接电子传递[23]，含有这些电子穿梭体的土壤往往产电较高. 间接电子传递较为活跃的土壤包括含腐殖质较多的林地土壤、含铁较多的南方铁铝土(俗称红壤)，以及含 Fe^{2+}、S^{2-} 较多的水稻土等. 产电过程中 H^+ 需要穿过土壤迁移到阴极，因此土壤对阳离子吸附能力越小、H^+ 的迁移越容易. 上述有利于 H^+ 和电子迁移的土壤性质都能降低内阻，有利于提高产电.

2　土壤 MFCs 的应用研究

2.1　提供电能

(1)现状　产电是 MFCs 最基本的功能. 但由于 MFCs 产电较低，以 O_2 为电子受体时的理论最高电压为 1.2 V，再加上过电位和内阻的消耗，实际电压更低，无法为大型设备提供足够电能. 对于土壤 MFCs 而言，土壤颗粒吸附 H^+，阻碍其迁移，导致土壤 MFCs 内阻较高，功率密度较低，仅为 0.72 $mW\cdot m^{-2}$[24]. 提高土壤产电的有效途径除了采用高效的电极材料，还包括将土壤与植物结合起来进行产电. 植物光合作用产生的根系分泌物为土壤产电菌持续提供丰富的有机底物，从而产生较多电能并实现长时间产电[2]. 这类 MFCs 又称为植物 MFCs. 在野外条件下运行的植物 MFCs 都采用无膜单室构型，阳极埋设在根系附近的淹水土壤中，阴极漂浮在水面(图 5)，栽种的植物为湿地植物. 在实验室条件下采用植物产电，功率密度可达 0.22 $W\cdot m^{-2}$[25].

(2)应用前景　无论是成本还是产电能力，MFCs 都不足以取代传统发电技术，无法为生活和工业提供电能. 但在一些用途上，MFCs 产电具有无可比拟的优势. 例如 Tender 等[5]利用海底底泥发电成功驱动了小型海洋监测浮标并实现了长时间自助运行. 土壤 MFCs 虽然产电较低，但也可以长期驱动小型的陆地设备，这是其优势所在. 目前，与淹水土壤类似的湖泊底泥产电取得进展. Zhang 等[26]利用美国密歇根湖的沉积物和湖水来组装电池，在实验室驱动无线温度传感器.

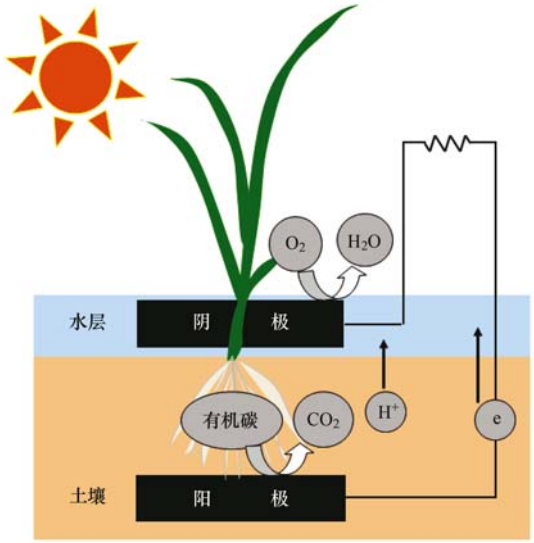

图 5　植物微生物燃料电池

Fig. 5　Plant microbial fuel cells

2.2　构建 MFCs 传感器检测土壤微生物活性和污染毒性

因为 MFCs 产生的电信号(电流、电压、产电量等)与产电菌的代谢活性密切相关，所以 MFCs 常用于指示废水需氧量和毒性变化，并被称为 MFCs 传

感器. 目前基于 MFCs 的传感器多用于水质检测,往往采用纯种产电细菌(如 *Geobacter sulfurreducens* 等)在待检测废水中的产电活性来反映水质状况[27]. 但检测土壤污染的研究较为少见.

2.2.1 土壤产电微生物活性以及污染毒性检测

与检测水质不同,土壤污染毒性的检测是通过土壤中土著产电菌群落的产电功能来反映,而不是某一种纯培养的产电菌. 土壤产电菌的活性会随着环境的变化而改变,土壤 MFCs 的产电信号反映了产电微生物活性乃至土壤污染毒性. Deng 等[24]构建了无膜的单室 MFCs,通过对土壤产电电压进行一个月的实时连续记录,发现电压曲线与气温曲线高度重合. 由于微生物活性与温度也存在极显著关系,表明土壤产电电压或其他产电信号能够指示土壤微生物活性,进一步的用于指示土壤污染. 姜允斌等[28]向含有不同浓度芘的土壤中统一添加 4% 葡萄糖后,装入双室 MFCs 的阳极室进行产电. 结果显示不添加芘的土壤 MFCs 电压峰值(305 mV)显著高于芘污染土壤(240 ~ 270 mV),土壤 MFCs 产电量也随芘浓度增加显著降低. 该研究还对比了产电量与传统指标脱氢酶活性对芘的响应,显示出产电量与酶活性相似的变化趋势. 土壤 MFCs 产电信号还可以指示重金属污染毒性. Deng 等[29]将不同浓度 Cu^{2+} 污染土壤(50 ~ 400 $mg\cdot kg^{-1}$)置于 MFCs 阳极室产电,运行 48 h 产生的电量以及峰电压随 Cu^{2+} 浓度升高而显著下降,下降的趋势也与土壤脱氢酶的趋势一致. Jiang 等[30]进一步确定了土壤产电信号对 Cd^{2+} 污染响应的线性范围在 100 $mg\cdot kg^{-1}$以内. 上述研究初步表明了土壤产电信号对环境变化,以及对重金属和有机污染物的响应都较为灵敏,是一种潜在的土壤污染检测新技术.

2.2.2 土壤 MFCs 传感器检测的优越性和局限性

从检测成本上分析,采集电信号所需装备包括一台电脑和数据采集器,与脱氢酶活性检测所需的分光光度计成本相当. 但与传统检测土壤污染毒性的微生物学指标(土壤酶活性、土壤呼吸、土壤微生物生物量)相比,采用产电信号检测毒性的优势在于可以实时、连续、在线检测. 原因在于土壤产电信号是连续传输至数据采集器中,任何扰动都可以通过产电立刻显现出来. 而传统指标只能检测某个时间点的微生物状态,在监测土壤环境变化和土壤污染毒性变化方面存在严重不足,主要体现在:①取样和检测过程比较耗时,不能及时反映污染的发生. ②依据单个时间点的数据判断污染毒性的变化显得过于单薄,容易因某个数据的波动而误判结果;③不连续的检测极易遗漏两次检测点之间的变化情况,对于不同的研究若检测点的时间跨度不同,则绘制的拟合曲线不可比,结论也可能大相径庭[31]. 即便增加检测次数也不能从根本上解决上述问题,反而增加了操作的繁琐度. 另外,由于一些产电细菌依赖于膜外蛋白(细胞色素 c 等)进行胞外电子传递,土壤污染物无需进入细胞便可抑制产电功能,产电信号因此对污染物具有高度的敏感性. 土壤 MFCs 传感器检测技术也有其局限性,主要体现在任何扰动都会造成产电信号发生波动,然而单从波动无法判断是何种扰动所致. 因此检测的特异性不足. 另外,土壤长期产电会逐渐消耗有机质并可能造成阳极附近的 pH 下降,因此土壤 MFCs 传感器是否适合长期监测土壤环境,仍有待进一步研究.

2.3 污染土壤修复

由于 MFCs 在阳极附近进行氧化反应,在阴极附近进行还原反应,因此可以利用 MFCs 在阳极室去除有机污染物以及低价态、还原性物质,在阴极室还原高价态污染物,降低毒性. 采用 MFCs 修复污染土壤,修复过程不消耗能源,相反还能产生少量电能. 采用 O_2 做电子受体时,产物是 H_2O,因而修复过程是环境友好的.

2.3.1 有机污染修复

大多数有机污染物可以在阳极附近被高效地氧化去除,这是由于有机质分解的产物(电子和 H^+)不断与阴极附近的受体结合、消耗,从而运行 MFCs 能够加速有机质的氧化分解. Huang 等[32]采用管状空气扩散阴极 MFCs 修复酚污染土壤,电池运行 10 d 后,酚浓度降低了 90%. 而未通电的对照土壤酚浓度仅降低了 13%. Wang 等[16]在采用 MFCs 处理石油污染土壤的研究中也发现,运行 MFCs 显著加速了土壤中烷烃和多环芳烃化合物的降解.

在应用上,需要扩大化的 MFCs 以大量处理污染土壤. 但 MFCs 扩大化的瓶颈主要在于成本和内阻增加等问题,而无膜单室构型或采用廉价的膜替代品在成本上有极大优势. Rodrigo 等[33]采用无膜单室 MFCs 修复二苯并噻吩污染土壤,但修复过程保持开路状态,25 d 后二苯并噻吩浓度显著低于不加电极的处理,但高于通路处理. 原因是开路状态下,阳极的作用从转移电子给 O_2 等受体,转变为促进电子传递给协同降解底物的其他微生物,从而也能促进污染物降解.

2.3.2　重金属污染修复

对于氧化性较强的重金属离子，MFCs 的阴极反应能够将其还原成低价低毒物质，并且在 1 d 之内可以达到 90% 以上的去除率. 理论上标准电极电势 >0 的金属都可以被还原，但过电位的存在需要金属具有更高的标准电极电势，如 Cr(Ⅵ) 还原为 Cr(Ⅲ)[17,34]，甚至于 Cu^{2+}[35~37]、Ag^{+}[38]、$AuCl_4^-$[39]、Hg^{2+}[40] 可还原为单质的 Cu、Ag 和 Hg 沉淀在阴极上，从而实现回收. 修复过程不需要添加任何化学物质，不消耗能量，相反还能产生少量电能，值得借鉴并用于修复重金属污染土壤. 对于氧化性较弱的重金属离子，如 Zn^{2+} 等，还可以采用 MFCs 衍生出的微生物脱盐电池 (microbial desalination cells，MDCs)，通过将 Zn^{2+} 迁移出土壤实现修复[9,41]. 土壤的重金属污染目前受到广泛关注，重金属污染土壤的传统修复方式如热解析、玻璃化、电动修复等能耗较高；而淋洗易破坏土壤养分组成并对微生物造成不利影响；加入药剂稳定和固化重金属会引起二次污染；植物修复虽然是绿色的修复方式，但所需时间较长[42]. 而采用 MFCs 进行修复不消耗能源，不使用化学药剂，也不产生二次污染，值得进行深入探索.

在阴极室去除氧化性污染物的同时，阳极室可以采用工业有机废水、生活废水、秸秆和厨余等进行产电，从而实现修复废水或处理有机废弃物与修复重金属污染土壤的耦合修复. Zhang 等[43] 同时实现在阳极室氧化 S^{2-} 和在阴极室还原 V^{5+}，MFCs 运行 72 h 后，S^{2-} 和 V^{5+} 的去除率分别为 82% 和 26%. 耦合修复是提高 MFCs 修复效率的一种途径.

2.3.3　盐离子去除

阳极除了促进有机污染物氧化，还可以促进其他还原性盐离子的氧化. 张海芹等[44] 在稻田土壤中构建 MFCs，其中阳极埋设在淹水土壤中，阴极固定在水面，运行 MFCs 可以降低土壤中 S^{2-} 浓度. 该研究中，修复成本只包括电极和导线，为原位修复提供了一种技术上和应用上的可能性. 除了 S^{2-} 之外，$S_2O_3^{2-}$、SO_3^{2-}、NH_4^+ 等也能在阳极被氧化而得以去除；氧化性较强的盐离子，如 NO_3^-、ClO_4^-、SO_4^{2-} 以及 SeO_3^{2-} 等可以在阴极得电子还原[45~47].

2.3.4　影响修复效果的土壤因素

影响 MFCs 修复效果的因素非常多，包括电极距离、外阻、电极面积、电极材料等等. 本文重点介绍影响修复的土壤因素.

(1) 土壤与电极的距离　微生物主导的直接电子传递的有效距离基本在 100 μm 之内[48,49]. 距离阳极较远的有机质，其电子则需要依靠电子穿梭体进行间接电子传递到达阳极. 因此距离电极越近的土壤，其污染物能够得到越快修复. Wang 等[16] 发现位于阳极 1 cm 距离内的土壤修复程度好于其他位置的土壤，总石油烃的降解速度比对照土壤提高了 120%.

(2) 土壤含水率　较高的土壤含水率有助于保持厌氧环境和产电菌的活性，还会减少传质阻抗，有利于有机质分解过程中产生的 H^+ 向阴极扩散. Wang 等[16] 研究显示土壤含水量 33% 时的产电量和降解效率都高于含水量较低的土壤. 但含水量也并非越多越好. 对于空气扩散阴极构型来说，过多水分占用阳极室空间，减少了污染土壤的处理量；对于无膜单室构型来说，过度淹水会增加阳极与阴极的距离，增大了内阻.

(3) 导体和电子穿梭体　许多复杂有机污染物的降解是由不同的微生物协同实现的. 在降解过程中，电子在不同的微生物之间传递，称为种间直接电子传递 (direct interspecies electron transfer)[50]. 导体或电子穿梭体加速这种传递，或者促进电子向 MFCs 阳极传导，都有助于实现高效降解. 如 Yan 等[51] 向底泥中添加无定形铁加速有机污染物的降解. 许多土壤含有丰富的腐殖质、Fe^{2+}/Fe^{3+}、S^{2-} 等电子穿梭体，而导体 (如各种电极材料) 可以人工向土壤中添加. 另外，在土壤中加入导体或者电子穿梭体的修复方式有望避免 MFCs 扩大化引起的内阻升高和修复效果下降的问题.

2.4　温室气体减排

还有一些研究发现，将 MFCs 阳极埋设进淹水土壤能够减少甲烷的排放. Ishii 等[52] 运行双室 MFC，其中在阳极室填充混有纤维素的土壤，阴极室为通空气的缓冲液. 该 MFC 以纤维素作为碳源，以氧气作为电子受体. 运行 40 d 之后发现甲烷排放和产甲烷细菌都受到抑制. de Rosa[53] 用土壤覆盖阳极并种植水稻. 以水稻根系分泌物为主要有机物进行产电，以空气中的氧气作为电子受体. 作者发现在产电过程中，甲烷排放量比不通电对照减少了 50%. 由于产电菌和产甲烷菌都需要碳源底物分别产电和产甲烷，因此产电细菌和产甲烷菌在阳极附近争夺碳源和电子，造成根系分泌的有机物部分被分解产电，较少参与甲烷的形成. 甚至在低浓度碳源的条件下，可能以产电为主. 一种产电微生物 *Geobacter sulfurreducens* 对于产甲烷底物乙酸的亲和

度(半饱和常数,K_s)为 10 μmol·L^{-1},而产甲烷菌 *Methanosaetaceae* 和 *Methanosarcinaceae* 分别达到 160 μmol·L^{-1}和 3 mmol·L^{-1}[54]. 另一个造成甲烷排放降低的原因是 MFCs 阳极反应产生大量 H^+,导致土壤 pH 降低并抑制产甲烷菌的活性[55]. 尽管如此,Kaku 等[56]在稻田中运行 MFCs,却未观察到甲烷排放减少. Arends 等[54]认为土壤有机质含量较少时才会有减排效果. 而本文作者研究发现,土壤有机质含量较少时,运行 MFCs 能够减少甲烷排放,而土壤中混入较多有机碳并运行 MFCs 反而会增加甲烷排放. 进一步的实验表明,土壤有机质较高时,运行 MFCs 显著降低了淹水土壤中的溶解氧和甲烷氧化菌的数量,可能是导致排放增加的原因. 但其中更多的机制尚待探索. 在稻田中运行 MFCs 的成本只包括电极和导线,为原位减排提供了一种技术上和应用上的可能性. 另外,采用 MFCs 减排的同时可收获少量电能.

3 展望

综上所述,土壤 MFCs 除了产电,还具有污染土壤修复、减排甲烷以及作为生物传感器检测土壤微生物活性和污染毒性的潜力. 土壤 MFCs 执行产电之外的功能具有传统方法所不具备的独特优势,包括:①不消耗能源,相反还能产生少量电能;②以 O_2 为电子受体,可持续运行,且环境友好;③作为生物传感器时,能够实现对污染土壤的连续、实时、在线监测. 因此土壤 MFCs 技术值得深入探索. 另一方面,土壤 MFCs 从实验室研究到应用之间还存在距离. 首先,土壤内阻高、流动性差. 一旦大规模处理污染土壤,土量的增加会扩大电极距离并显著升高土壤 MFCs 的内阻,降低处理效率;土壤流动性差,造成电极附近的污染土壤得到修复,而远离电极的土壤始终得不到修复. 其次,土壤 MFCs 的运行成本较高,主要是电极和离子交换膜价格较高,不利于大规模运行和实际应用. 再次,土壤 MFCs 进行环境监测的研究刚起步,还有许多问题尚待研究,如产电信号响应不同污染物的浓度线性范围等. 针对上述问题,未来值得探索的方向包括:①采用高效、廉价的新型电极材料和膜材料,提高土壤 MFCs 运行效率,降低成本. ②土壤修复方面,探索添加生物炭、活性炭等导体物质,或添加无毒的电子穿梭体[如Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)]等对污染物降解效果的影响. 这种修复途径有助于避免 MFCs 扩大化带来的成本增加和修复效果下降的问题. 还可以借鉴微生物电解池(microbial electrolysis cells, MECs)技术,探索在 MFCs 运行过程中辅以外接电源,进一步扩大电势差,以更有效的促进污染土壤修复. ③土壤 MFCs 作为指示土壤污染的生物传感器,尚需要研究产电信号对更多污染物种类的响应特征、以及产电信号响应污染物浓度的线性范围. 研究扩大线性范围、提高对低浓度污染监测灵敏度、缩短对土壤污染响应时间的方法和条件,实现实时、连续、在线的原位监测.

参考文献:

[1] 黄丽萍, 成少安. 微生物燃料电池生物质能利用现状与展望[J]. 生物工程学报, 2010, **26**(7): 942-949.

[2] Deng H, Chen Z, Zhao F. Energy from plants and microorganisms: Progress in plant-microbial fuel cells [J]. ChemSusChem, 2012, **5**(6): 1006-1011.

[3] Luimstra V M, Kennedy S J, Güttler J, *et al*. A cost-effective microbial fuel cell to detect and select for photosynthetic electrogenic activity in algae and cyanobacteria [J]. Journal of Applied Phycology, 2014, **26**(1): 15-23.

[4] 吴义诚, 邓欢, 肖勇, 等. DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2328-2333.

[5] Tender L M, Gray S A, Groveman E, *et al*. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy [J]. Journal of Power Sources, 2008, **179**(2): 571-575.

[6] Ryu J H, Lee H L, Lee Y P, *et al*. Simultaneous carbon and nitrogen removal from piggery wastewater using loop configuration microbial fuel cell [J]. Process Biochemistry, 2013, **48**(7): 1080-1085.

[7] Di Lorenzo M, Curtis T P, Heada I M, *et al*. A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters [J]. Water Research, 2009, **43**(13): 3145-3154.

[8] Stein N E, Hamelers H V M, van Straten G, *et al*. Effect of toxic components on microbial fuel cell-polarization curves and estimation of the type of toxic inhibition [J]. Biosensors, 2012, **2**(3): 255-268.

[9] Cao X X, Huang X, Liang P, *et al*. A new method for water desalination using microbial desalination cells [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(18): 7148-7152.

[10] Ringelberg D B, Foley K L, Reynolds C M. Electrogenic capacity and community composition of anodic biofilms in soil-based bioelectrochemical systems [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, **90**(5): 1805-1815.

[11] Deng L, Guo S J, Liu Z J, *et al*. To boost c-type cytochrome wire efficiency of electrogenic bacteria with Fe_3O_4/Au nanocomposites [J]. Chemical Communications, 2010, **46**(38): 7172-7174.

[12] Mocali S, Galeffi C, Perrin E, *et al*. Alteration of bacterial

communities and organic matter in microbial fuel cells (MFCs) supplied with soil and organic fertilizer [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, **97**(3): 1299-1315.

[13] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation [J]. Trends in Biotechnology, 2005, **23**(6): 291-298.

[14] Liu H, Cheng S A, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(2): 658-662.

[15] Borah D, More S, Yadav R N S. Construction of double chambered microbial fuel cell (MFC) using household materials and *Bacillus megaterium* isolate from tea garden soil [J]. Advances in Biological Research, 2013, **7**(5): 136-140.

[16] Wang X, Cai Z, Zhou Q X, *et al*. Bioelectrochemical stimulation of petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using u-Tube microbial fuel cells [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, **109**(2): 426-433.

[17] Zhang B G, Feng C P, Ni J R, *et al*. Simultaneous reduction of vanadium (Ⅴ) and chromium (Ⅵ) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology [J]. Journal of Power Sources, 2012, **204**: 34-39.

[18] 李少华, 杜竹玮, 祝学远, 等. *Rhodoferax ferrireducens* 微生物燃料电池中钒化合物的催化性能[J]. 过程工程学报, 2007, **7**(3): 589-593.

[19] Watson V J, Nieto Delgado C, Logan B E. Influence of chemical and physical properties of activated carbon powders on oxygen reduction and microbial fuel cell performance [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(12): 6704-6710.

[20] Wang P, Lai B, Li H R, *et al*. Deposition of Fe on graphite felt by thermal decomposition of $Fe(CO)_5$ for effective cathodic preparation of microbial fuel cells [J]. Bioresource Technology, 2013, **134**: 30-35.

[21] 张潇源. 空气型微生物燃料电池分隔材料、阴极及构型优化[D]. 北京: 清华大学, 2012.

[22] Domínguez-Garay A, Bernú A, Ortiz-Bernad I, *et al*. Silica colloid formation enhances performance of sediment microbial fuel cells in a low conductivity soil [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(4): 2117-2122.

[23] Reimers C E, Tender L M, Fertig S, *et al*. Harvesting energy from the marine sediment-water interface [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(1): 192-195.

[24] Deng H, Wu Y C, Zhang F, *et al*. Factors affecting the performance of single-chamber soil microbial fuel cells for power generation [J]. Pedosphere, 2014, **24**(3): 330-338.

[25] Helder M, Strik D P B T B, Hamelers H V M, *et al*. Concurrent bio-electricity and biomass production in three plant-microbial fuel cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax* [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(10): 3541-3547.

[26] Zhang F, Tian L, He Z. Powering a wireless temperature sensor using sediment microbial fuel cells with vertical arrangement of electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2011, **196**(22): 9568-9573.

[27] Stein N E. A microbial fuel cell-based biosensor for the detection of toxic components in water [D]. Wageningen: Wageningen University, 2011.

[28] 姜允斌, 钟文辉, 薛洪婧, 等. 土壤微生物产电信号评价芘污染毒性的研究[J]. 土壤学报, 2014, **51**(6): 1332-1341.

[29] Deng H, Jiang Y B, Zhou Y W, *et al*. Using electrical signals of microbial fuel cells to detect copper stress on soil microorganisms [J]. European Journal of Soil Science, 2015, **66**(2): 369-377.

[30] Jiang Y B, Deng H, Sun D M, *et al*. Electrical signals generated by soil microorganisms in microbial fuel cells respond linearly to soil Cd^{2+} pollution [J]. Geoderma, 2015, **255-256**: 35-41.

[31] Deng H. A review of diversity-stability relationship of soil microbial community: What do we not know? [J]. Journal of Environmental Science, 2012, **24**(6): 1027-1035.

[32] Huang D Y, Zhou S G, Chen Q, *et al*. Enhanced anaerobic degradation of organic pollutants in a soil microbial fuel cell [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **172**(2-3): 647-653.

[33] Rodrigo J, Boltes K, Esteve-Nuñez A. Microbial-electrochemical bioremediation and detoxification of dibenzothiophene-polluted soil [J]. Chemosphere, 2014, **101**: 61-65.

[34] Wang G, Huang L P, Zhang Y F. Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr(Ⅵ)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells [J]. Biotechnology Letters, 2008, **30**(11): 1959-1966.

[35] Tao H C, Liang M, Li W, *et al*. Removal of copper from aqueous solution by electrodeposition in cathode chamber of microbial fuel cell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(1-2): 186-192.

[36] Tao H C, Zhang L J, Gao Z Y, *et al*. Copper reduction in a pilot-scale membrane-free bioelectrochemical reactor [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(22): 10334-10339.

[37] Zhang L J, Tao H C, Wei X Y, *et al*. Bioelectrochemical recovery of ammonia-copper (Ⅱ) complexes from wastewater using a dual chamber microbial fuel cell [J]. Chemosphere, 2012, **89**(10): 1177-1182.

[38] Tao H C, Gao Z Y, Ding H, *et al*. Recovery of silver from silver (Ⅰ)-containing solutions in bioelectrochemical reactors [J]. Bioresource Technology, 2012, **111**: 92-97.

[39] Choi C, Hu N X. The modeling of gold recovery from tetrachloroaurate wastewater using a microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2013, **133**: 589-598.

[40] Wang Z J, Lim B, Choi C. Removal of Hg^{2+} as an electron acceptor coupled with power generation using a microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(10): 6304-6307.

[41] An Z Y, Zhang H C, Wen Q X, *et al*. Desalination combined with copper (Ⅱ) removal in a novel microbial desalination cell [J]. Desalination, 2014, **346**: 115-121.

[42] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其

修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(3): 409-417.

[43] Zhang B G, Zhou S G, Zhan H Z, *et al*. Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfide and vanadium (V) treatment [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2010, **33**(2): 187-194.

[44] 张海芹, 殷瑶, 吴江, 等. 微生物燃料电池对去除稻田硫离子的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(7): 1355-1360.

[45] Rabaey K, van de Sompel K, Maiqnien L, *et al*. Microbial fuel cells for sulfide removal [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(17): 5218-5224.

[46] Zhao F, Rahunen N, Varcoe J R, *et al*. Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfur pollutants removal [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, **24**(7): 1931-1936.

[47] He Z, Kan J J, Wang W B, *et al*. Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(9): 3391-3397.

[48] Franks A E, Malvankar N, Nevin K P. Bacterial biofilms: the powerhouse of a microbial fuel cell [J]. Biofuels, 2010, **1**(4): 589-604.

[49] Franks A E, Nevin K P, Glaven R H, *et al*. Microtoming coupled to microarray analysis to evaluate the spatial metabolic status of *Geobacter sulfurreducens* biofilms [J]. The ISME Journal, 2010, **4**(4): 509-519.

[50] Lovley D R. Reach out and touch someone: potential impact of DIET (direct interspecies energy transfer) on anaerobic biogeochemistry, bioremediation, and bioenergy [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2011, **10**(2): 101-105.

[51] Yan Z S, Song N, Cai H Y, *et al*. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **199-200**: 217-225.

[52] Ishii S, Shimoyama T, Hotta Y, *et al*. Characterization of a filamentous biofilm community established in a cellulose-fed microbial fuel cell [J]. BMC Microbiology, 2008, **8**: 6.

[53] da Rosa A C. Diversity and function of the microbial community on anodes of sediment microbial fuel cells fueled by root exudates [D]. Marburg: Philipps-Universität, 2010.

[54] Arends J B A, Speeckaert J, Blondeel E, *et al*. Greenhouse gas emissions from rice microcosms amended with a plant microbial fuel cell [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, **98**(7): 3205-3217.

[55] Appels L, Baeyens J, Degrève J, *et al*. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, **34**(6): 755-781.

[56] Kaku N, Yonezawa N, Kodama Y, *et al*. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, **79**(1): 43-49.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 10

Oct. 15, 2015

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology ····· LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)

Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in $PM_{2.5}$ at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer ····· CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, *et al.* (3554)

Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne $PM_{2.5}$ in Chengdu City ····· YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, *et al.* (3566)

Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning ····· HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, *et al.* (3573)

Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing ····· CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, *et al.* (3582)

Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction ····· ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, *et al.* (3590)

Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors ····· YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, *et al.* (3596)

Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kichen Waste in China ····· ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, *et al.* (3603)

Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors ····· CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, *et al.* (3611)

Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images ····· WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, *et al.* (3620)

Porewater Dissolved Methane in *Cyperus malaccensis* Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary ····· YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, *et al.* (3633)

Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City ····· CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, *et al.* (3641)

Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservior ····· BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, *et al.* (3649)

Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR ····· WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, *et al.* (3662)

Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes ····· WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, *et al.* (3674)

Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance ····· LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)

Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater ····· WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, *et al.* (3691)

Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou ····· DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, *et al.* (3697)

Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination ····· YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, *et al.* (3706)

Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C_{60} Nanoparticles in Aquatic Systems ····· FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, *et al.* (3715)

Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers ····· WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (3720)

Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network ····· JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)

Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater ····· ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, *et al.* (3738)

Efficacy of A^2/O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling ····· WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, *et al.* (3743)

Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitritation-ANAMMOX Process with Reflux System ····· LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, *et al.* (3749)

Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures ····· LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, *et al.* (3756)

2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway ····· SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, *et al.* (3764)

Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge ····· YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, *et al.* (3771)

Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage ····· LU Lei, XIN Xin, LU Hang, *et al.* (3778)

Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge ····· MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, *et al.* (3786)

Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes ····· LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, *et al.* (3794)

Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H_2O_2-Alkaline Process ····· JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, *et al.* (3801)

Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain ····· DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, *et al.* (3809)

Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain ····· QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, *et al.* (3816)

Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area ····· WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, *et al.* (3825)

Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China ····· FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, *et al.* (3832)

Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils ····· SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, *et al.* (3839)

Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment ····· JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, *et al.* (3845)

Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants ····· CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, *et al.* (3852)

Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes *Potamogeton crispus* ····· SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, *et al.* (3860)

Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence ····· LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, *et al.* (3866)

Application of Whole-cell Biosensor ADP1_pWHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment ····· TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, *et al.* (3872)

Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring ····· GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, *et al.* (3878)

Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish ····· LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, *et al.* (3884)

Acute Toxicity of *Coptis chinensis* Rhizome Extracts to *Daphnia carinata* ····· CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)

Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions ····· XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, *et al.* (3896)

Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater ····· GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, *et al.* (3906)

Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components ····· LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, *et al.* (3913)

Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment ····· DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, *et al.* (3918)

Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications ····· DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, *et al.* (3926)

《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　刘　毅　汤鸿霄　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）

2015 年 10 月 15 日　第 36 卷　第 10 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 36　No. 10　Oct. 15, 2015

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：120.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国 内 外 公 开 发 行