DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.014

菲对沉积型微生物燃料电池电能输出及 污染物去除的影响*

游晓伟 李秀芬** 华兆哲 任月萍 王新华

(江南大学环境与土木工程学院,环境生物技术室,无锡,214122)

摘 要 结合极化曲线和全电池电化学交流阻抗测试,研究了菲对沉积型微生物燃料电池(Sediment Microbial Fuel Cell, SMFC)体系电能输出和 COD 去除率的影响.结果表明,当菲浓度为 0、0.5、1.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹时,体系输出电压峰值分别为 186.1、283.4、136.7、112.7、74.7 mV, COD 去除率分别为 30.8%、39.4%、26.7%、23.5%和 22.0%,库伦效率则为 5.4%、7.1%、4.1%、2.7%和 2.1%.SMFC 体系的电能输出、污染物 去除和库伦效率随菲浓度升高,先促进后抑制,0.5 mg·L⁻¹菲可促进电能输出.电化学交流阻抗谱测试结果表明,0.5 mg·L⁻¹菲体系的欧姆内阻、活化内阻和浓差极化内阻均最小,分别为 20.79 Ω、14.94 Ω 和 106.8 Ω,其 表观内阻主要由扩散或浓差极化内阻构成,其次为欧姆内阻,阳极氧化反应和阴极还原反应的活化内阻所占 比例最小.

关键词 菲, 沉积型微生物燃料电池, 产电.

Effect of phenanthrene on the electricity generation and pollutant removal of sediment microbial fuel cell

YOU Xiaowei LI Xiufen^{**} HUA Zhaozhe REN Yueping WANG Xinhua (Lab of Environmental Biotechnology, School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China)

Abstract: Combining polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the effect of phenanthrene on the electricity generation and COD removal of sediment microbial fuel cell (SMFC) was investigated in this work. The results showed that the peak voltages of SMFCs were 186.1, 283.4, 136.7, 112.7 mV and 74.7 mV with phenanthrene of 0,0.5, 1.0, 5.0 mg·L⁻¹ and 10.0 mg·L⁻¹. COD removals were 30.8%, 39.4%, 26.7%, 23.5% and 22.0%. Coulombic efficiencies were 5.4%, 7.1%, 4.1%, 2.7% and 2.1%. With the increase in phenanthrene concentration of SMFC systems, the electricity generation, COD removal and coulombic efficiency were first enhanced and then suppressed. SMFC performance was improved with 0.5 mg·L⁻¹ phenanthrene. EIS revealed that SMFC reactor with 0.5 mg·L⁻¹ phenanthrene exhibited the lowest ohmic resistance (20.79 Ω), activation resistance (14.94 Ω) and diffusion resistances, and then the ohmic one. The activation resistances of the anode and cathode had minor influence. **Keywords**: phenanthrene, sediment microbial fuel cell (SMFC), electricity generation.

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs)具有熔点和沸点高,疏水性强,蒸气压小,辛醇-

²⁰¹⁴年3月11日收稿.

^{*}国家自然科学基金项目(21076097,21206058);水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-013-04);中央高校基本科研业 务费专项资金资助(JUSRP111A09)资助.

^{**}通讯联系人,Tel:0510-85326516;E-mail:xfli@jiangnan.edu.cn

水分配系数高等特点,难溶于水,属具有"三致效应"的难降解有机物,其在水环境中的半衰期为7— 60 d,在土壤中的半衰期为2个月—2年,在水底沉积物中的半衰期为8个月—6年^[1],对人类健康和生态环境具有极大危害,美国环保局早在上一世纪80年代初就已将16种未带分支的PAHs确定为环境 中的优先污染物^[2],我国也已将其列入环境优先监测的污染物黑名单.菲因具有独特的化学结构成为 PAHs研究中的典型化合物,它具有熔点高、沸点高、疏水性强(在水中的溶解度较小,约在0.71— 2.67 mg·L⁻¹之间)、蒸气压小、辛醇-水分配系数高、难生物降解等特点,同时具有一定的生物毒性,并存 在其浓度"低促高抑"的生物效应,近年来受到越来越多的关注.夏颖等研究了菲对土壤微生物和酶活性 的影响,发现低浓度菲即能对土壤产甲烷菌表现出急性毒性作用,不同浓度的菲对土壤脱氢酶都具有毒

沉积型微生物燃料电池(Sediment Microbial Fuel Cell, SMFC)由埋于厌氧底泥的阳极和悬于上方好 氧水体的阴极构成,其结构简单,成本低廉,具有较好的实践价值^[4].研究表明,利用葡萄糖作底物时,添 加较低浓度的呋喃衍生物或酚类化合物,即会对微生物燃料电池(MFC)体系的产电性能产生明显抑 制^[5].张翠萍发现吡啶的加入会影响 MFC 阳极室中微生物对葡萄糖的利用率,进而对体系的输出电压 产生影响^[6].然而,有关菲对 MFC 体系产电及污染物去除的影响研究鲜见.Yan 等^[7]利用 SMFC 对淡水 湖泊沉积物中菲和芘的降解进行了研究,发现 SMFC 运行 240 d 后体系的平均输出电压为 17.1± 3.8 mV,菲和芘的去除率分别达 96.14%±1.28%和 92.13%±3.29%.

性作用,特别在高浓度菲处理土样中,这一表现更为明显[3].

本文以处理菲的 SMFC 为研究体系,考察了菲浓度对输出电压、极化曲线和功率密度曲线、内阻及 其分布、阴极和阳极电势等的影响,可为 MFC 降解去除 PAHs 的相关研究提供有益参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,为无介体沉积型 MFC(Sediment MFC, SMFC)系统,其主体为直径 13 cm、高 20 cm 的玻璃容器,有效容积为 2.6 L.阴极和阳极均为圆形石墨毡(Ø100 mm×5 mm,北京三业碳素),投影面积为 78.5 cm²,电极间距为 8 cm,阴极和阳极经钛丝与外电路相连,外阻为 500 Ω.新电极用 HCl (1 mol·L⁻¹)溶液浸泡 1 h,再用 NaOH(1 mol·L⁻¹)浸泡 1 h,最后用去离子水浸泡冲洗,60 ℃下烘干 备用.



Fig.1 Schematic of MFC

1.2 实验方法

接种污泥为实验室处理生活污水的膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)剩余污泥,混合液悬浮固体浓度(MLSS)=5.2 g·L⁻¹,混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)/MLSS 为 0.75,污泥体积指数 (SVI)为 100.营养液为含 1 g·L⁻¹乙酸钠、12.5 mL·L⁻¹微量元素液和 5 mL·L⁻¹维生素液的 50 mmol·L⁻¹磷酸盐缓冲溶液(PBS)缓冲溶液, pH = 7.0±0.5,缓冲溶液由 4.58 g·L⁻¹ Na₂HPO₄、2.45 g·L⁻¹ NaH₂PO₄、 0.31 g·L⁻¹ NH₄Cl 和 0.13 g·L⁻¹ KCl 组成^[8].将配制好的 800 mL 营养液与 800 mL MBR 剩余污泥混合均

匀,倒入 SMFC 反应器中,自然沉降后,阳极碳毡距烧杯底部 2 cm,阴极碳毡上表面则曝露于空气中.启 动 SMFCs 装置,当输出电压稳定在 50 mV 以下 5 h 后,添加 1 g·L⁻¹固体乙酸钠,搅拌均匀后继续运行, 重复上述过程 5 次后(约 30 d),将装置中的混合液倒弃,更换新鲜营养液,并分别添加 0.5、1.0、5.0、 10.0 mg·L⁻¹菲(TCI,梯希爱化成工业发展有限公司),空白对照,序批式运行,水力停留时间为 300 h, 室温.

1.3 分析测试项目及方法

数据采集器(RBH8223h型,北京瑞博华)采集电压U(V),记录频率为1次·h⁻¹.电流I(A)由欧姆定 律I = U/R计算得到,其中, $R(\Omega)$ 为外阻.电流密度J和功率密度P分别由I/A和IU/A计算而得,其中, $A(m^2)$ 为阳极投影面积.极化曲线和功率密度曲线采用稳态放电法获得.库伦效率采用文献[9]的计算 方法得到.以饱和甘汞电极(0.242 V vs. NHE)为参比电极,测定阴阳极电势^[10].采用两电极体系,即 SMFCs 阳极为工作电极,阴极为辅助电极和参比电极,利用电化学工作站(CHI600D,上海辰华仪器有限 公司)对 SMFCs 进行全电池电化学交流阻抗测试(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS),起始电 压为开路电压,扫描频率为 0.05—100000 Hz,振幅为 0.01 V^[11].

进出水 COD 浓度等采用国家标准方法测定^[12].

2 结果与讨论

2.1 电压和功率密度

运行稳定后,菲对 SMFCs 体系输出电压的影响如图 2 所示.可见,0.5 mg·L⁻¹的菲有利于系统的电压 输出,其峰电压值为 283.4±6.4 mV,而空白实验的峰电压值为 186.1±5.6 mV;1.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹的菲 则抑制产电,其峰电压值分别为 136.7±8.8、112.7±10.6 mV 和 74.7±25.9 mV,且菲的浓度越高,抑制作用 越明显,电压越低.为进一步考察菲对 SMFCs 体系电能输出的影响,进行了极化特性分析,极化曲线和功 率密度曲线如图 3 所示.







图 3 SMFCs 体系的(a)极化曲线和(b)功率密度曲线 Fig.3 Polarization (a) and power density curves (b) of SMFCs

由图 3 可知,5 个体系的开路电压由高到低的顺序为:463 mV(0.5 mg·L⁻¹)>415 mV(空白)> 375 mV(1.0 mg·L⁻¹)>314 mV(5.0 mg·L⁻¹)>270 mV(10.0 mg·L⁻¹),最大功率密度顺序相同,即 13.91 mW·m⁻²(0.5 mg·L⁻¹)>10.43 mW·m⁻²(空白)>8.14 mW·m⁻²(1.0 mg·L⁻¹)>4.37 mW·m⁻² (5.0 mg·L⁻¹)>1.54 mW·m⁻²(10.0 mg·L⁻¹).再次说明,0.5 mg·L⁻¹的菲可促进系统产电,但当其浓度高 于 1.0 mg·L⁻¹,SMFCs 体系的电能输出受到抑制.

2.2 内阻及其分布

图 4 给出了 SMFCs 全电池 EIS 测试的 Nyquist 曲线.可见,各体系全电池的阻抗复平面图形状相似, 均呈现高频区、中频区半圆及低频区半圆几部分.其中,高频区阻抗值为欧姆内阻,中高频区半圆直径为 阳极氧化反应和阴极还原反应的活化内阻,低频区半圆为有限扩散步骤控制的阻抗^[13].采用 R₁(R₂Q₂) (R₃Q₃)等效电路拟合,拟合结果良好(表1),其中,*R*₁为反应器的欧姆内阻,*R*₂为活化内阻,*R*₃和 *Q*₃元件 为有限扩散过程.结合图 4 和表 1 可知,0.5 mg·L⁻¹菲的 SMFC 体系欧姆内阻、活化内阻和浓差极化内阻 均最小,分别为 20.79 Ω、14.94 Ω 和 106.80 Ω,其表观内阻为 142.53 Ω.而 10.0 mg·L⁻¹菲的 SMFC 体系欧 姆内阻、活化内阻和浓差极化内阻均为最大,分别为 38.11 Ω、29.92 Ω 和 191.70 Ω.系统内阻的变化规律 与电能输出规律呈负相关.此外,从内阻分布看,SMFCs 产电系统的表观内阻主要由扩散或浓差极化内 阻构成,其次为欧姆内阻,而阳极和阴极反应的活化内阻所占比例最小.



图 4 全电池电化学阻抗图谱 Nyquist 曲线 Fig.4 Nyquist curves of the electrochemical impedance spectroscopy

	Table I Sim	nulated values of equivalen	t circuits	
菲浓度/(mg·L ⁻¹)	R_1/Ω	R_2/Ω	R_3/Ω	$R_{ m inx}/\Omega$
空白	23.95	15.72	137.70	177.37
0.5	20.79	14.94	106.80	142.53
1.0	26.12	16.81	152.50	195.43
5.0	30.67	21.75	165.19	217.61
10.0	38.11	29.92	191.70	259.73

表1	全电池等效电路电阻拟合
	T 818 1 1 8 8 8 8 8 8 1 1

2.3 阴极和阳极电势

阴极和阳极电势随菲浓度的变化如表 2 所示.可见,0.5 mg·L⁻¹菲的 SMFC 体系阴极电势最高,为 -163 mV,10.0 mg·L⁻¹菲的阴极电势最小,为-215 mV,空白对照、1.0、5.0 mg·L⁻¹体系的阴极电势分别为 -173、-183 mV 和-198 mV.相反,0.5 mg·L⁻¹菲的 SMFC 体系阳极电势最低,为-392 mV,而 10.0 mg·L⁻¹ 菲的阳极电势最高,为-282 mV.

菲等多环芳烃为高分子化合物,较难进入细胞内部氧化降解,但其降解菌可将氧化酶分泌到细胞膜 外侧或细胞外,从而降解菲等芳香环化合物.研究表明,当所培养菌株加入到含菲的无机盐培养基中培 养后,多酚氧化酶活性在菲诱导下迅速上升^[14],多酚氧化酶在降解以菲为代表的芳香环化合物过程中 起着重要作用.显然,这一作用可加快 SMFC 体系阳极有机物的氧化反应速度,降低体系阳极活化内阻 和电势,并为阴极还原反应提供较多电子,因此也可降低体系阴极活化内阻,增大阴极电势.此外,如阴 极存在充足的电子受体 O,,可加快阴极 H*消耗,增大阴极和阳极的 H*浓度梯度,使 H*由阳极向阴极快 速迁移,从而避免氧化有机物产生的酸在阳极积累,阳极区 pH 值保持稳定有利于微生物的生长繁殖, 增强微生物的活性,进一步促进菲的降解和阳极电势的降低以及阴极电势的增加,提高产电效率.

但当菲的浓度较高时,多酚氧化酶活性反而降低[14],说明微生物对菲有一定的耐受限值.本研究结 果表明,对于 SMFC 产电体系,当菲浓度大于 1.0 mg·L⁻¹时,产电性能降低.

Table 2	Effect of phenanthrene on cathodic and anodic potentials of SMFCs		
菲浓度/(mg·L ⁻¹)	阴极电势/mV	阳极电势/mV	
空白	-173	-371	
0.5	-163	-392	
1.0	-183	-356	
5.0	-198	-326	
10.0	-215	-282	

表 2 菲对 SMFCs 体系阴极和阳极电势的影响

2.4 COD 去除率

图 5 揭示了 SMFCs 体系 COD 去除率随菲浓度的变化情况.与体系电能输出规律相似,随菲浓度增 大,COD 去除率先增加后降低,并在 0.5 mg·L⁻¹处取得最大值,为 39.4%,空白实验以及菲浓度为 1.0、 5.0、10.0 mg·L⁻¹体系的 COD 去除率分别为 30.8%、26.7%、23.5%和 22.0%,低浓度菲有利于 COD 去除, 而高浓度则产生抑制作用.

在有其他碳源和能源存在的条件下,微生物酶活性增强,降解非生长基质的效率提高,称为共代谢 作用[15].共代谢作为一种代谢机制,不仅有助于更加准确地认识环境中存在共代谢情况下的生物降解, 而且为寻求生物降解技术提供了新思路.利用共代谢原理,在厌氧反应器中添加初级基质,可提高含氯 酚废水的处理效率^[16].向土壤中加入 PAHs 的代谢中间产物水杨酸等有机物,能提高微生物酶的活性, 促进芘共代谢降解过程的进行^[17].本研究 SMFC 体系中,除有不同浓度的菲外,还含有1g·L⁻¹的乙酸 钠,有利于菲及系统 COD(主要为乙酸钠)的降解去除,同样存在共代谢作用. 2.5 库伦效率

图 6 为体系库伦效率随菲浓度的变化情况.从图 6 可以看出,0.5 mg·L⁻¹的菲不仅可提高阴极电势, 降低阳极电势,促进体系有机物去除和电能输出,而且还可提高电子回收率和库伦效率(7.1%±0.7%). 但总体来看,SMFC 体系的库伦效率较低,COD 去除是多种微生物代谢综合作用的结果.



3 结论

(1) SMFC 体系的电能输出、污染物去除和库伦效率随菲浓度升高,先促进后抑制.0.5 mg·L⁻¹的菲 有利于 SMFC 体系产电和污染物去除,较高浓度的菲不利于 SMFC 系统产电,且菲浓度越高,产电抑制 作用越明显.当菲浓度为 0.5 mg·L⁻¹时,体系输出电压、功率密度峰值、COD 去除率和库伦效率分别为 283.4 mV、13.91 mW·m⁻²、39.4%和 7.1%,处理效果最好.

(2) 菲浓度与体系内阻大小及其构成密切相关.0.5、10.0 mg·L⁻¹菲的 SMFC 体系欧姆内阻、活化内 阻和浓差极化内阻分别为 20.79 Ω、14.94 Ω、106.8 Ω 和 38.11 Ω、29.92 Ω、191.7 Ω.SMFCs 产电系统的表 观内阻主要由扩散或浓差极化内阻构成,其次为欧姆内阻,而阳极氧化反应和阴极还原反应的活化内阻 所占比例最小.

参考文献

- [1] 刘莉,陈玉成,于萍萍.多环芳烃微生物降解的研究进展[J].安徽农业科学,2006,34(23):6289-6291
- [2] Yan J, Wang L, Fu P P, et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list[J]. Mutat Res, 2004, 557(1): 99-108
- [3] 夏颖. 多环芳烃菲对微生物生态毒理研究、菲降解菌的分离鉴定及降解基因克隆与表达[D]. 杭州:浙江大学生命科学学院博士 学位论文, 2004
- [4] Sajana T, Ghangrekar M, Mitra A. Effect of presence of cellulose in the freshwater sediment on the performance of sediment microbial fuel cell[J]. Bioresource technology, 2014, 155: 84-90
- [5] Catal T, Fan Y, Li K, et al. Effects of furan derivatives and phenolic compounds on electricity generation in microbial fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(1): 162-166
- [6] 张翠萍,刘广立,张仁铎,等. 喹啉和吡啶共存条件下的 MFC 产电特性研究[J]. 环境科学学报,2010,30(7):1372-1376
- [7] Yan Z, Song N, Cai H, 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: 217-225
- [8] Adam J, Hutchinson, Justin C, et al. Analysis of carbon fiber brush loading in anodes on startup and performance of microbial fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(22): 9213-9219
- [9] Logan B E.微生物燃料电池[M].冯玉杰,王鑫等译.北京:化学工业出版社,2009:46-50
- [10] 吴瑾妤,赵娟,李秀芬,等.基于 pH 值调控的沉积型微生物燃料电池(SMFC)运行特性[J].环境化学,2011,30(6):1162-1167
- [11] Zhen He, Norbert Wagner, Shelley D, Minteer, et al. An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy[J]. Environmental science & technology. 2006, 40(17): 5212-5217
- [12] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M]. 第4版.北京:中国环境科学出版社,2002:210-216
- [13] 殷瑶,周枫,唐波,等.稳恒磁场作用下微生物燃料电池的产电特性和电化学阻抗谱分析[J].环境工程学报,2012,6(11): 3965-3969
- [14] 李钠,章骥,闵航,等.菲和其他芳香族化合物降解菌多酚氧化酶的变化研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2006,32 (5):495-499
- [15] Jensen H L. Carbon nutrition of some microorganisms decomposing halogen-substituted aliphatic acids[J]. Acta Agriculturae Scandinavica, 1963, 13: 404-412
- [16] Puhakka J A, Wen K. Chlorophenol degradation under oxic and anoxic conditions [J]. Water Science and Technology, 1992, 25(1): 147-152
- [17] 巩宗强,李培军,王新,等.芘在土壤中的共代谢降解研究[J].应用生态学报,2001,12(3):447-450