

• 综 述 •

微生物燃料电池在毒性物质检测中的应用

王洁芙¹, 牛浩¹, 吴文果^{1,2}

1 华侨大学 生物工程与技术系, 福建 厦门 361021

2 华侨大学 生物材料与组织工程研究所, 福建 厦门 361021

王洁芙, 牛浩, 吴文果. 微生物燃料电池在毒性物质检测中的应用. 生物工程学报, 2017, 33(5): 720-729.

Wang JF, Niu H, Wu WG. Detection of toxic substances in microbial fuel cells. Chin J Biotech, 2017, 33(5): 720-729.

摘 要: 微生物燃料电池 (Microbial fuel cell, MFC) 利用微生物整体作为催化剂催化底物将化学能直接转化为电能, 是一种极具应用前景的生物电化学技术。微生物在阳极氧化还原有机物产生电子并传递给阳极, 电子通过外电路传递至阴极后将电子释放给阴极中的氧化剂, 从而产生电流。当有毒物质进入 MFC, 微生物活性降低, 电子传递量变少, 电流降低, 而电流的产生与微生物活性呈线性关系, 据此可检测样品的毒性。本文主要介绍了微生物燃料电池在毒性物质抗生素、重金属离子、有机污染物、酸等方面的研究, 并分析了微生物燃料电池存在的问题及未来研究方向, 以期不久的将来微生物燃料电池能付之使用。

关键词: 微生物燃料电池, 毒性传感器, 抗生素, 重金属离子, 有机污染物

Detection of toxic substances in microbial fuel cells

Jiefu Wang¹, Hao Niu¹, and Wenguo Wu^{1,2}

1 Department of Biological Engineering and Technology, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian, China

2 Institute of Biomaterials and Tissue Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian, China

Abstract: Microbial fuel cells (MFCs) is a highly promising bioelectrochemical technology and uses microorganisms as catalyst to convert chemical energy directly to electrical energy. Microorganisms in the anodic chamber of MFC oxidize the substrate and generate electrons. The electrons are absorbed by the anode and transported through an external circuit to the

Received: September 23, 2016; **Accepted:** February 27, 2017

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 81301290), Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2016J01402), Fujian Province University Outstanding Young Scientific Research Talent Cultivation Plan in 2015, Science and Technology Innovation Program for Young Teachers of Huaqiao University (No. ZQN-PY315), Graduate Research and Innovation Program of Huaqiao University.

Corresponding author: Wenguo Wu. Tel/Fax: +86-592-6162326; E-mail: wuwenguo@hqu.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 81301290), 福建省自然科学基金 (No. 2016J01402), 2015 年福建省高校杰出青年科研人才培育计划, 华侨大学青年教师科技创新资助计划 (No. ZQN-PY315), 华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助。

cathode for corresponding reduction. The flow of electrons is measured as current. This current is a linear measure of the activity of microorganisms. If a toxic event occurs, microbial activity will change, most likely decrease. Hence, fewer electrons are transported and current decreases as well. In this way, a microbial fuel cell-based biosensor provides a direct measure to detect toxicity for samples. This paper introduces the detection of antibiotics, heavy metals, organic pollutants and acid in MFCs. The existing problems and future application of MFCs are also analyzed.

Keywords: microbial fuel cell, toxicity sensor, antibiotics, heavy metal ions, organic pollutants

1 微生物燃料电池的原理与应用

微生物燃料电池 (Microbial fuel cells, MFC) 是一种利用产电微生物将有机物直接转换成电能的装置, 它是一种新型能源回收技术^[1-2]。MFC 最早在 20 世纪 60 年代被研发出来^[3], 分为单室和双室 2 种类型, 单室 MFC 由厌氧室和空气阴极组成, 典型的双室微生物燃料电池由阳极、阴极和质子交换膜构成。它在难降解有机物污水处理^[4-5]、降解生物质产能等方面均有报道^[6]。MFC 具有能量转化率高、燃料多样化、操作条件温和、安全无污染等优点, 主要用于生物修复、废水处理、生物传感器等。其中, MFC 生物传感器利用 MFC 产生的电流或者电压作为电信号对被分析物进行分析测量, 具有灵敏度高、检测速度快、操作简便、可在线连续检测等优点^[7]。自 1977 年 Karube 等^[8]首次报道 MFC 生物传感器以来, 基于 MFC 的生物传感器层出不穷。近十年来已报道的 MFC 生物传感器主要有以下几种。根据 MFC 库仑产量与底物 BOD (Biochemical oxygen demand: 生化需氧量) 质量浓度之间存在的正比关系, 构建的 BOD 传感器^[9-10]。不少学者研究报道了基于 MFC 的 COD 传感器^[11-13], Feng 等^[13]将 MFC 与 ANNs (Artificial neural networks: 人工神经网络) 结合, 提高了 MFC 传感性能的灵敏度及准确度。

有研究者还报道了 MFC 在监测厌氧反应过程中的应用, 如 Liu 等^[14]证实了 MFC 传感器监测 AD (Anaerobic digestion: 厌氧发酵) 过程的可行性, 扩大了 MFC 的应用范围。2014 年 Liu 等^[15]又报道了结合有气体流量计和 pH 计的 MFC 传感器, 根据电信号的变化来监测厌氧发酵过程, 提高了监测的可靠性。另有人报道 MFC 可用来监测 VFAs (Volatile fatty acids: 挥发性脂肪酸) 的浓度, 且 VFAs 浓度与 MFC 电流呈现很好的相关性^[16]。此外还报道的传感器有溶解氧监测传感器^[17], 最近还有人提出了基于 MFC 的低功率温度传感器^[18]。

2 MFC 毒性传感器

随着社会科技的进步, 人类生产生活制造的污染物越来越多, 成分也越来越复杂。如重金属、有机物等持久性有毒物质, 对环境造成严重的污染。砷 (As) 虽然是非金属, 但因其毒性和其他一些性质与重金属相似, 也属于持久性有毒物质。抗生素的滥用越来越严重, 不仅威胁人类的健康、畜产品的安全, 也对环境造成了危害, 大有“谈抗色变”的趋势。因此抗生素也可归为有毒物质的范畴^[19-21]。近年来研究发现, MFC 不仅可以降解难降解有毒污染物, 还可以作为传感器来监测环境中的有毒物质。

微生物燃料电池的作用机制是微生物在阳

极氧化还原有机物产生电子并传递给阳极, 电子通过外电路传递至阴极后将电子释放给阴极中的氧化剂, 从而产生电流, 是一个将生物化学能转化为电能的过程^[22]。而在一定条件下, 微生物燃料电池的产电量或电流与阳极室添加的可代谢底物的浓度及微生物数量成正比^[23], 不同底物对 MFC 阳极微生物的生长与产电量影

响均不同^[24]。当有毒物质进入 MFC 后, 电化学活性菌的代谢受到有毒物质的抑制, 导致输出电流降低, 而电流的下降程度与有毒物质的浓度存在一定的相关性。有毒物质毒性越大, 电流降低幅度越大, 根据有毒物质与电流降低幅度之间的关系可构建不同的毒性传感器^[25-26]。单双室 MFC 毒性传感器原理见图 1。

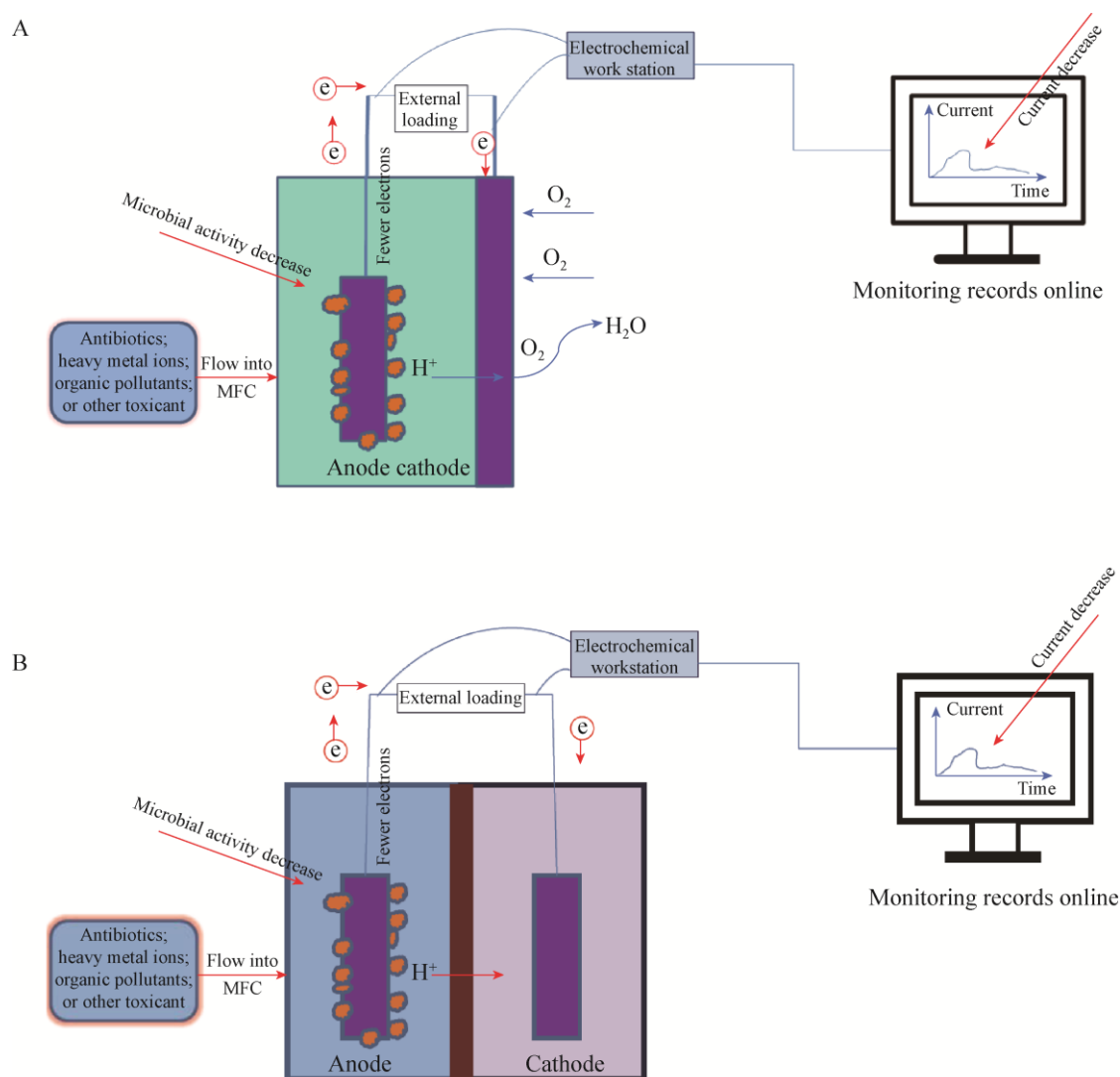


图 1 单 (A) 双 (B) 室 MFC 毒性传感器原理图

Fig. 1 The principle of single (A) and double (B) chambered microbial fuel-cell-based toxicity sensor.

2.1 抗生素监测

研究表明,使用 MFC 传感器检测抗生素是一种快速简便的方法。Wen 等^[27]将头孢曲松钠加入单室 MFC, MFC 电压明显下降后上升,最终达到稳定,且此 MFC 稳定运行了 500 h。Schneider 等^[28]利用 MFC 传感器检测 β -内酰胺类抗生素,分别将金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 和大肠杆菌 *Escherichia coli* ATCC 25922 悬浮液接种到含有 100 mg/mL 的青霉素、氨苄西林、羟基噻吩青霉素、头孢吡肟和 1 mg/mL 的头孢唑啉、头孢呋辛、头孢哌酮、头孢西丁、头孢克洛、亚胺硫霉素的微型双室 MFC 装置中。接种后 3–4 h 就可分析检测结果,而传统的纸片扩散法则需要 24–48 h,这对医生快速决定抗生素的适用量意义重大。

本课题组研究发现纳米材料修饰阳极有助于提高 MFC 的产电性能^[29–31]。在此基础上,构建了基于纳米草结构硼掺杂金刚石薄膜电极的 MFC 毒性传感器,研究不同浓度妥布霉素对希瓦氏菌 *Shewanella loihica* PV-4 产电性能的影响^[32]。随着妥布霉素浓度的增大,电流信号抑制程度越明显,且传感器运行到 12 h 就可以显著区分开来。妥布霉素浓度为 1.0–20.0 $\mu\text{g/mL}$ 时,电流从 3.0 $\mu\text{A/cm}^2$ 降低到 1.3 $\mu\text{A/cm}^2$,且电流抑制率以指数形式从 7.6% 增加到 59.6%。为了便于实际应用,又构建了一种价格低廉基于碳布电极的 MFC 生物传感器^[33],采用从废水中分离获得的混合菌为产电菌,检测妥布霉素。在 0.1–1.9 g/L 浓度范围内,妥布霉素抑制电流的产生,且随着妥布霉素浓度的增加抑制率仍成指数增加。妥布霉素加入瞬间,电流即刻下降,并且妥布霉素浓度越大,电流下降越显著。当妥布霉素的浓度增大至 6 mmol/L 时,被显著抑制的电流经历 6 个周期 (长达 1 800 h) 后仍

然恢复到一个稳定的电流水平。以上结果说明, MFC 生物传感器不仅具有快速灵敏的特点,还有望用于长时在线监测实际环境中的抗生素。

2.2 重金属离子监测

近年来, MFC 在毒性物质监测方面呈现的快速、灵敏^[34]等优点使其有望用于重金属监测。Kim 等^[35]利用微生物燃料电池构建了有毒物质检测系统,能分别检测到 0.04 mg/L Cr^{6+} 、0.03 mg/L Hg、0.04 mg/L Pb^{2+} 及 0.04 mg/L 苯,且加入毒性物质时电流明显下降,反应灵敏。此后相关的研究都得到类似的结果,且电流的降幅与有毒物质的浓度和作用时间成正比,有些还呈现出良好的线性关系^[36–41] (表 1)。Kim 等^[36]发现,浓度为 1 mg/L 的铅、汞对电流输出的抑制率分别为 46% 和 28%。且有毒离子的混合溶液对电流的抑制率更高,例如 1 mg/L Cr^{6+} 和 Pb^{2+} 混合存在于污水中时,抑制率达到了 76%。该系统还用于实际污水处理厂废水毒性物质检测,发现电流下降更为显著。

为研究 MFC 毒性传感器的普遍适用性,Stein 等^[42]设计了结合有酶抑制动力学的电化学模型,选用毒性物质浓度为 0.1 mmol/L 和 2 mmol/L,在 MFC 生物传感器中来描述毒性物质的类型。基于 Hamelers 提出的 Butler-Volmer-Monod (BVM) 模型作者设计了 4 种不同的模型。结果发现,不同模型对同一浓度同一毒性物质的反应均是不同的。因此当毒性物质流入 MFC 装置时,我们可以根据 4 种模型的反应现象来确定毒性物质的类型,或者已知毒性物质的类型来确定选择哪种模型进行毒性监测更为合适。Stein 等^[43]选用浓度分别为 10 mg/L、20 mg/L 和 30 mg/L 的镍作为毒性物质,来探究当电流改变时能否

通过在线评估 MFC 传感器的动力学参数来探测毒性物质的类型。同样基于 Hamelers 提出的 BVM 模型, Stein 等^[43]将相关数据输入被修饰的 BVM-model 证实了以上猜想的可行性。

为探究影响 MFC 毒性传感器灵敏度的因素, Stein 等^[44]将 13.2–187.6 mg/L 镍离子加入双室 MFC 装置中, 研究离子交换膜、电流、电压对 MFC 毒性传感器的影响, 发现离子交换膜对 MFC 传感器灵敏度影响不大但灵敏度随电压的升高而升高, 而电流密度与检测到的最大镍浓度呈负相关。Shen 等^[45]利用 MFC 生物传感器检测实际污水中铜离子, 结果表明低流速、低切

换速率以及对阳极曝氮气等均能提高检测灵敏度。Jiang 等^[46]发现, 可控电压模型与溢流式阳极均可提高 MFC 检测的灵敏度。当将 2 mg/L Cu^{2+} 加入 MFC, 溢流式阳极电流降低幅度为 0.76–1.55 mA, 而平行式电流降低幅度为 0.02–0.06 mA, 灵敏度提高了 15–41 倍。

能否进行长时监测, 是评价 MFC 毒性传感器性能的又一标准。MFC 的自我修复能力使其有望用于长时在线监测^[47]。Stein 等^[37]向稳定运行的 MFC 阳极室中加入铜离子后, MFC 输出电流迅速下降 44.4% 后很快恢复到原来水平, 且保持稳定。Deng 等^[38]将 50–400 mg/kg 铜离子加

表 1 重金属对 MFC 电信号的影响

Table 1 The effect of heavy metals to electrical signals

Biocatalyst	Device configuration	Heavy Metals	Concentrations	MFC responses/voltage, current	Function	Reference
Activated sludge	Dual chamber	Pb	1–10 mg/L	Decreasing	Negative-correlation	Kim ^[36]
Activated sludge	Dual chamber	Hg	1–10 mg/L	Decreasing	Negative-correlation	Kim ^[36]
	Dual chamber	Cu^{2+}	85–0 mg/L	Increasing	Positive-correlation	Stein ^[37]
Soil microorganisms	Dual chamber	Cu^{2+}	50–400 mg/kg	Decreasing	Negative-correlation	Deng ^[38]
Activated sludge ^a	Single-chambered	Cu^{2+}	1.0–10.0 mg/L	Decreasing	Linear relation	Yi ^[39]
Activated sludge ^a	Single-chambered	Ni^{2+}	0.1–1.0 mg/L	Decreasing	Linear relation	Yi ^[39]
Activated sludge ^a	Single-chambered	Cd^{2+}	0.1–1.0 mg/L	Decreasing	Exponential function	Yi ^[39]
Activated sludge ^a	Single-chambered	Cd^{2+} - Ni^{2+}	0.2–1.0 mg/L	Decreasing	Linear relation	Yi ^[39]
Activated sludge ^a	Single-chambered	Acephate- Cu^{2+}	2.0–10.0 mg/L	Decreasing	Linear relation	Yi ^[39]
<i>Enterobacter cloacae</i> ^b	Double-chamber	As^{3+}	0–0.5 mmol/L	Decreasing	Linear relation	Rasmussen ^[40]
<i>Enterobacter cloacae</i> ^b	Double-chamber	As^{5+}	0–0.5 mmol/L	Decreasing	Linear relation	Rasmussen ^[40]
Soil microorganisms ^c	Double-chamber	Cd^{2+}	10–100 mg/kg	Decreasing	Linear relation	Jiang ^[41]

a: all MFCs were inoculated with activated sludge from the anaerobic tank of a municipal wastewater treatment plant (Beijing, China); b: *E. cloacae* (ATCC 39978); c: soil was collected at a depth of 0–20 cm from a broad-leaf forest in the campus of Nanjing Normal University, Nanjing, China.

入 MFC 中,电压下降后仍恢复到一个稳定水平。由此可见, MFC 传感器有望作为长期监测手段来监测环境中重金属离子。

2.3 有机物监测

近年来,有研究表明, MFC 传感器可用来监测甲醛和十二烷基硫酸钠 (Sodium dodecyl sulfate, SDS) 等有机物。

Yang^[47]和 Dávila 等^[48]均以甲醛为毒性物质研究了微型 MFC 毒性传感器性能,这种微型装置的优势是使所有元件(生物膜、阳极、阴极、质子交换膜)之间的距离减到最小,从而使内阻减小,输出功率增大,极大地提高了监测的速度及灵敏度。Dávila 等^[48]设计的微型 MFC 传感器的质子交换膜位于两个微型硅板之间,每个隔间的体积仅有 144 μL 。硅板表面采用真空离子电镀 150 nm 的 Ti/Ni/Au 作为集流器,最大功率密度达到 6.5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,而常规的 MFC 最大功率仅为 4.4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。0.1%水溶液里的甲醛也可引起此微型传感器输出电压明显下降。Yang 等^[47]设计的单极室微型 MFC 毒性传感器更加灵敏,其体积只有 140 μL ,可检测到 0.001%的甲醛,且当去除甲醛时电流逐渐恢复稳定。Patil 等^[49]分别对比考察了基于悬浮细胞的 MFC 和基于生物膜的 MFC 对水体中有毒物质的监测,如磺胺二甲基嘧啶、磺胺嘧啶和氯胺 B 等。研究发现,基于悬浮细胞的 MFC 传感器灵敏度比基于生物膜的 MFC 传感器的灵敏度高。

Stein 等^[50]将 50 mg/L SDS 加入双室 MFC 中,探求外电阻、阳极电势、恒电流这 3 种控制机制对 MFC 毒性传感器的影响。结果发现,低电阻导致很明显的信号改变,从而使传感器更加灵敏,而高电阻使恢复时间缩短。控制阳

极电压, MFC 传感器灵敏度很高;控制阳极电压和电流,阳极 MFC 恢复时间比控制外电阻要长。通过控制这 3 种因素可以很好地对毒性物质进行在线监测。Peixoto 等^[51]利用基于 SMFC (Submersible microbial fuel cell: 可潜水微生物燃料电池)的 BOD 生物传感器在线原位检测生活污水。此 BOD 传感器的感应时间不到 10 h,运行 21 d 之后得到最大稳定电流为 0.27 mA。在 BOD₅浓度为 (17 $\pm$ 0.5) mg O₂/L 到 (78 $\pm$ 7.6) mg O₂/L 时,电流密度与其呈现线性关系。以上结果表明基于 MFC 的 BOD 生物传感器可实行在线实时监测。

2.4 对酸的监测

污水里有毒物质种类多样,酸就是其中之一。Shen 等^[52]利用单室空气阴极 MFC,用盐酸分别将溶液 pH 调到 6、5、4、3、2。当 pH 为 2~4 时, MFC 输出电压迅速下降,随后的一段时间内又恢复稳定,但当 pH 调整到 2 时电压迅速下降后没有再恢复。推测出现以上现象的原因可能为 MFC 阳极室内微生物正常的生长环境受到破坏,从而影响了 MFC 的产电量。本实验中 MFC 展现出了高度的敏感性和快速的恢复性,这正是毒性传感器所应具备的条件,且发现如果降低阳极室的 HRT (Hydraulic retention time: 滞留时间), MFC 的敏感性会进一步得到提升。

3 MFC 生物传感器存在的问题

近年来,有关 MFC 生物传感器的研究虽然取得了令人瞩目的成果,但是仍然存在很多不足。

MFC 毒性传感器的最低检测限不明确。如 Schneider 等^[28]将 100 mg/mL 的青霉素、氨苄西

林、羟基噻吩青霉素、头孢吡肟和 1 mg/mL 的头孢唑啉、头孢呋辛、头孢哌酮、头孢西丁、头孢克洛和亚胺硫霉素加入 MFC 后, 输出电流降低且反应灵敏。Deng 等^[38]将铜离子加入 MFC 阳极室, 证明了 Cu^{2+} 浓度与输出电压呈负相关, Jiang 等^[41]将 10–400 mg/kg Cd^{2+} 加入双室 MFC 中, 证明了 MFC 产生的电信号与 Cd^{2+} 离子呈现良好的线性关系, 但以上实验均未给出明确的最低检测线。

只能对已知单一毒性物质进行检测, 不能定性和定量检测含有多种未知毒性物质的样品。Stein 等^[37]和 Jiang 等^[41]均只研究了铜离子的加入对 MFC 产生电流的影响, 并未定性和定量检测其他重金属离子如 Cr (VI)、Ag (I) 和 Hg (II) 等的影响。Jiang 等^[41]研究了不同浓度 Cd^{2+} 的加入与电荷产生量之间的关系, 同样未进一步检测含有多种未知毒性的样品。Stein 等^[43]建立的 BVM 模型, 只能在底物浓度已知的情况下通过模型参数的变化在线评估毒性物质的类型。

MFC 生物传感器在水质监测中的研究与应用尚处于起步的实验室阶段。Kim 等^[36]将 MFC 用于处理厂实际废水毒性物质检测, 观察到电流下降显著, 但并未深入研究污水中存在何种毒性物质, 以及是何种物质的存在使电流下降。Wu^[33]和 Yang 等^[47]的研究虽然初步证实了 MFC 传感器有望在线实时监测环境及水质, 但 Wu 等^[33]只检测了模拟废水中的妥布霉素, 也没有检测青霉素、卡那霉素等其他常用的抗生素。同样, Yang 等^[47]只是将甲醛注入运行的 MFC 中, 并未研究实际污水中的甲醛, 也没有检测其他毒性物质, 且监测时间只有 1 000 min 左右。

众多制约 MFC 生物传感器在实际应用中的

因素尚未解决。虽然距 2000 年初韩国 Kim 团队报道 MFC 型传感器已近 20 年, 但 MFC 生物传感器仍未实现工程应用。其原因主要为: 1) MFC 产电效率低。MFC 传感器性能与 MFC 性能紧密相连, MFC 产电效率直接影响 MFC 监测的可靠性。阳极微生物是 MFC 电流产生的关键, 而微生物把电子从胞内传递至电极表面的速率很慢。微生物的新陈代谢、对毒性物质的适应能力总是有限的。其产电活性受多种因素的影响, 如电解液及底物的种类、浓度、培养温度、pH 值、物质代谢的产物和溶解氧浓度等。微生物本身存在菌种衰退问题, 因此想要将 MFC 传感器应用于实际, 致力于产电微生物改造的研究不容忽视。2) 检测灵敏度低, 特异性差等。3) MFC 传感器装置构造价格昂贵, 如常用的质子交换膜、离子交换膜和电极催化剂 (Pt) 等。

4 未来研究的努力方向

MFC 虽然具备作为生物传感器的条件, 但离实际应用还差很远, 还存在很多问题没有解决。为促进 MFC 毒性传感器在实际应用中的推广, 未来的研究应关注以下 5 个方面: 1) 提高监测灵敏度。阳极微生物是 MFC 的核心, 其产电性能直接影响 MFC 监测的灵敏度。应结合高通量或稳定性同位素标记等新手段对 MFC 中的微生物代谢网络进一步解析, 彻底弄清其新陈代谢产电机理及电子传递机制。2) 构建特异性 MFC 毒性传感器。如与分子印迹或适配体相结合, 构造出具有特异性的 MFC 毒性传感器, 使 MFC 不仅能够监测已知单一毒性物质, 也能够用来监测未知毒性物质。3) 设计和构建多通道装置, 使 MFC 检测更加快捷方便, 提高其检测

效率。4) 深入探究 MFC 稳定性与恢复能力, 提高 MFC 传感器在实际污水中长时间监测能力。

5) 利用筛选或基因工程的方法, 以期获得产电量高、反应更快、耐受力更强、监测更灵敏、能够降解更多的难降解或新型污染物的产电菌。

REFERENCES

- [1] Abrevaya XC, Sacco NJ, Bonetto MC, et al. Analytical applications of microbial fuel cells. Part I: biochemical oxygen demand. *Biosens Bioelectron*, 2015, 63: 580–590.
- [2] Abrevaya XC, Sacco NJ, Bonetto MC, et al. Analytical applications of microbial fuel cells. Part II: toxicity, microbial activity and quantification, single analyte detection and other uses. *Biosens Bioelectron*, 2015, 63: 591–601.
- [3] Wang YP, Liu XW, Li WW, et al. A microbial fuel cell-membrane bioreactor integrated system for cost-effective wastewater treatment. *Appl Energ*, 2012, 98: 230–235.
- [4] He YH, Liu ZD, Xing XH, et al. Carbon nanotubes simultaneously as the anode and microbial carrier for up-flow fixed-bed microbial fuel cell. *Biochem Eng J*, 2015, 94: 39–44.
- [5] Fernando E, Keshavarz T, Kyazze G. Complete degradation of the azo dye acid orange-7 and bioelectricity generation in an integrated microbial fuel cell, aerobic two-stage bioreactor system in continuous flow mode at ambient temperature. *Bioresour Technol*, 2014, 156: 155–162.
- [6] Liu ZD, He YH, Shen RX, et al. Performance and microbial community of carbon nanotube fixed-bed microbial fuel cell continuously fed with hydrothermal liquefied cornstalk biomass. *Bioresour Technol*, 2015, 185: 294–301.
- [7] Zhang HW, Zheng YW, Wang J, et al. Review of application and development in environmental monitoring with microbial fuel cell-based biosensor. *J Tianjin Polytechn Univ*, 2015, 34(1): 44–49 (in Chinese).
- [8] 张宏伟, 郑雅文, 王捷, 等. 微生物燃料电池生物传感器在环境监测中的应用及其研究进展. *天津工业大学学报*, 2015, 34(1): 44–49.
- [9] Karube I, Matsunaga T, Mitsuda S, et al. Microbial electrode BOD sensors. *Biotechnol Bioeng*, 1977, 19(10): 1535–1547.
- [10] Jiang Y, Liang P, Liu PP, et al. Enhancing signal output and avoiding BOD/toxicity combined shock interference by operating a microbial fuel cell sensor with an optimized background concentration of organic matter. *Int J Mol Sci*, 2016, 17(9): 1392.
- [11] Yamashita T, Ookawa N, Ishida M, et al. A novel open-type biosensor for the *in-situ* monitoring of biochemical oxygen demand in an aerobic environment. *Scient Rep*, 2016, 6: 38552.
- [12] Di Lorenzo M, Thomson AR, Schneider K, et al. A small-scale air-cathode microbial fuel cell for on-line monitoring of water quality. *Biosens Bioelectron*, 2014, 62: 182–188.
- [13] Feng YH, Kayode O, Harper WF Jr. Using microbial fuel cell output metrics and nonlinear modeling techniques for smart biosensing. *Sci Total Environ*, 2013, 449: 223–228.
- [14] Feng YH, Harper WF Jr. Biosensing with microbial fuel cells and artificial neural networks: laboratory and field investigations. *J Environ Manage*, 2013, 130: 369–374.
- [15] Liu ZD, Liu J, Zhang SP, et al. Microbial fuel cell based biosensor for *in-situ* monitoring of anaerobic digestion process. *Bioresour Technol*, 2011, 102(22): 10221–10229.
- [16] Liu ZD, Liu J, Li BM, et al. Focusing on the process diagnosis of anaerobic fermentation by a novel sensor system combining microbial fuel cell, gas flow meter and pH meter. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(25): 13658–13664.
- [17] Kaur A, Kim JR, Michie I, et al. Microbial fuel cell type biosensor for specific volatile fatty acids using acclimated bacterial communities. *Biosens Bioelectron*, 2013, 47: 50–55.

- [17] Zhang YF, Angelidaki I. A simple and rapid method for monitoring dissolved oxygen in water with a submersible microbial fuel cell (SBMFC). *Biosens Bioelectron*, 2012, 38(1): 189–194.
- [18] Khaled F, Ondel O, Allard B. Microbial fuel cells as power supply of a low-power temperature sensor. *J Power Sources*, 2016, 306: 354–360.
- [19] Meire RO, Targino AC, Torres JPM. Bulk atmospheric deposition of persistent toxic substances (PTS) along environmental gradients in Brazil. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20(4): 2046–2053.
- [20] Niu LL. Persistent toxic substances in soils and tree bark across Chinese agricultural regions: residue characteristics and associated health risks[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015 (in Chinese).
牛丽丽. 我国农田土壤和周边树皮中持久性有毒物质的残留特征及健康风险[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [21] Li SQ, Zhou JY, Huang QM, et al. The dangers of abuse of antibiotics and scientific applications. *Chin Livest Breed*, 2014, 10(11): 31–32 (in Chinese).
李水权, 周建业, 黄其敏, 等. 滥用抗生素的危害及科学应用. *中国畜禽种业*, 2014, 10(11): 31–32.
- [22] Zhang QG, Hu JJ, Lee DJ. Microbial fuel cells as pollutant treatment units: research updates. *Bioresour Technol*, 2016, 217: 121–128.
- [23] Jiang HM, Li XP, Luo SJ, et al. Biosensors based on microbial fuel cell technology and their application. *J Central South Univ: Sci Technol*, 2010, 41(6): 2451–2458 (in Chinese).
蒋海明, 李潇萍, 罗生军, 等. 基于微生物燃料电池技术的生物传感器及其应用进展. *中南大学学报: 自然科学版*, 2010, 41(6): 2451–2458.
- [24] Wu WG, Yang F, Liu X, et al. Influence of substrate on electricity generation of *Shewanella loihica* PV-4 in microbial fuel cells. *Microb Cell Fact*, 2014, 13(1): 69.
- [25] Lin XR. Research advance of microbial fuel cells using in the field of environmental monitoring. *J Anhui Agric Sci*, 2015, 43(4): 227–229 (in Chinese).
林秀榕. 微生物燃料电池在环境监测中的研究进展. *安徽农业科学*, 2015, 43(4): 227–229.
- [26] Yang HJ, Zhou MH, Liu MM, et al. Microbial fuel cells for biosensor applications. *Biotechnol Lett*, 2015, 37(12): 2357–2364.
- [27] Wen Q, Kong FY, Zheng HT, et al. Simultaneous processes of electricity generation and ceftriaxone sodium degradation in an air-cathode single chamber microbial fuel cell. *J Power Sources*, 2011, 196(5): 2567–2572.
- [28] Schneider G, Czeller M, Rostás V, et al. Microbial fuel cell-based diagnostic platform to reveal antibacterial effect of beta-lactam antibiotics. *Enzyme Microb Technol*, 2015(73–74): 59–64.
- [29] Wu WG, Bai LL, Liu X, et al. Nanoglass array boron-doped diamond electrode for enhanced electron transfer from *Shewanella loihica* PV-4. *Electrochem Commun*, 2011, 13(8): 872–874.
- [30] Wu WG, Xie RG, Bai LL, et al. Direct electrochemistry of *Shewanella loihica* PV-4 on gold nanoparticles-modified boron-doped diamond electrodes fabricated by layer-by-layer technique. *J Nanosci Nanotechnol*, 2012, 12(5): 3903–3908.
- [31] Niu H, Wu WG. Progress in nanomaterials modified anodes of microbial fuel cell. *Chin J Biotech*, 2016, 32(3): 271–283 (in Chinese).
牛浩, 吴文果. 纳米材料修饰微生物燃料电池阳极的研究进展. *生物工程学报*, 2016, 32(3): 271–283.
- [32] Wu WG, Gu ZX, Liu X, et al. Nanoglass array boron-doped diamond electrode for toxicity sensor with *Shewanella loihica* PV-4 in bioelectrochemical systems. *Sens Lett*, 2014, 12(1): 191–196.
- [33] Wu WG, Lesnik KL, Xu ST, et al. Impact of tobramycin on the performance of microbial fuel cell. *Microbial Cell Factories*, 2014, 13(1): 91.
- [34] Xiao YY, De Araujo C, Sze CC, et al. Toxicity measurement in biological wastewater treatment

- processes: a review. *J Hazard Mater*, 2015, 286: 15–29.
- [35] Kim HJ, Choi DW, Hyun MS, et al. Method and device for detecting toxic material in water using microbial fuel cell: USA, 20050164331-A1. 2005-07-28.
- [36] Kim M, Hyun MS, Gadd GM, et al. A novel biomonitoring system using microbial fuel cells. *J Environ Monit*, 2007, 9(12): 1323–1328.
- [37] Stein NE, Hamelers HVM, Buisman CNJ. Stabilizing the baseline current of a microbial fuel cell-based biosensor through overpotential control under non-toxic conditions. *Bioelectrochemistry*, 2010, 78(1): 87–91.
- [38] Deng H, Jiang YB, Zhou YW, et al. Using electrical signals of microbial fuel cells to detect copper stress on soil microorganisms. *Eur J Soil Sci*, 2015, 66(2): 369–377.
- [39] Yi Y, Li XY, Jiang XH, et al. Assessing the solitary and joint biotoxicities of heavy metals and acephate using microbial fuel cell// International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering. Changsha, China: Atlantis Press, 2015.
- [40] Rasmussen M, Minteer SD. Long-term arsenic monitoring with an *Enterobacter cloacae* microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 2015, 106: 207–212.
- [41] Jiang YB, Deng H, Sun DM, et al. Electrical signals generated by soil microorganisms in microbial fuel cells respond linearly to soil Cd²⁺ pollution. *Geoderma*, 2015, 255–256: 35–41.
- [42] Stein NE, Keesman KJ, Hamelers HVM, et al. Kinetic models for detection of toxicity in a microbial fuel cell based biosensor. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26(7): 3115–3120.
- [43] Stein NE, Hamelers HVM, van Straten G, et al. On-line detection of toxic components using a microbial fuel cell-based biosensor. *J Process Contr*, 2012, 22(9): 1755–1761.
- [44] Stein NE, Hamelers HVM, Buisman CNJ. Influence of membrane type, current and potential on the response to chemical toxicants of a microbial fuel cell based biosensor. *Sens Actuat B Chem*, 2012, 163(1): 1–7.
- [45] Shen YJ, Wang M, Chang IS, et al. Effect of shear rate on the response of microbial fuel cell toxicity sensor to Cu(II). *Bioresour Technol*, 2013, 136: 707–710.
- [46] Jiang Y, Liang P, Zhang CY, et al. Enhancing the response of microbial fuel cell based toxicity sensors to Cu(II) with the applying of flow-through electrodes and controlled anode potentials. *Bioresour Technol*, 2015, 190: 367–372.
- [47] Yang WY, Wei XJ, Fraiwan A, et al. Fast and sensitive water quality assessment: a μ L-scale microbial fuel cell-based biosensor integrated with an air-bubble trap and electrochemical sensing functionality. *Sens Actuat B Chem*, 2016, 226: 191–195.
- [48] Dávila D, Esquivel JP, Sabaté N, et al. Silicon-based microfabricated microbial fuel cell toxicity sensor. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26(5): 2426–2430.
- [49] Patil S, Harnisch F, Schröder U. Toxicity response of electroactive microbial biofilms—a decisive feature for potential biosensor and power source applications. *Chemphyschem*, 2010, 11(13): 2834–2837.
- [50] Stein NE, Hamelers HVM, Buisman CNJ. The effect of different control mechanisms on the sensitivity and recovery time of a microbial fuel cell based biosensor. *Sens Actuat B Chem*, 2012, 171–127: 816–821.
- [51] Peixoto L, Min B, Martins G, et al. *In-situ* microbial fuel cell-based biosensor for organic carbon. *Bioelectrochemistry*, 2011, 81(2): 99–103.
- [52] Shen YJ, Lefebvre O, Tan Z, et al. Microbial fuel-cell-based toxicity sensor for fast monitoring of acidic toxicity. *Water Sci Technol*, 2012, 65(7): 1223–1228.

(本文责编 郝丽芳)