

文章编号:2095-0411(2018)02-0045-08

深红红螺菌在 MFC 中电子传递机制与产电量研究

冯俊生¹, 孙卓¹, 陈曼佳², 刘亮^{1,3}, 李娜¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 广东省生态环境技术研究所, 广东 广州 510650; 3. 常州大学 怀德学院, 江苏 靖江 214500)

摘要:微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)中阳极电子传递过程是决定 MFC 产电量和产电速率的关键因素, 优化微生物燃料电池阳极传递方式是提高 MFC 产电量的重要手段。以聚醚废水为实验基液, 深红红螺菌 397 为 MFC 的催化剂, 构建了阳极包裹型和阳极未包型两种 MFC 来研究其电子传递机制, 结果显示, 此微生物在阳极厌氧处理聚醚废水时通过直接接触机制和电子穿梭机制两种机制进来传递电子, 直接接触机制的产电量是电子穿梭机制的 1.79 倍。此外还对如何提高 MFC 产电量进行了探讨, 构建的 AQDS 型 MFC 优化了 MFC 的性能, MFC 启动时间加快了 4h, 最大输出电流提高了 50%, 产电量提高了 39.5%。

关键词:微生物燃料电池; 深红红螺菌 397; 聚醚废水; 电子传递机制; 产电量

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.02.007

Research on Production Capacity and Electron Transfer Mechanisms of Rhodospirillum Rubrum

FENG Junsheng¹, SUN Zhuo¹, CHEN Manjia², LIU Liang^{1,3}, LI Na¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Huaide College, Changzhou University, Jingjiang 214500, China)

Abstract: The anodic electron transfer process in microbial fuel cell(MFC) is a key factor and the rate limiting step in determining the electricity producing quantity of MFC. Optimizing the transmission mechanism of anodic electron in microbial fuel cell is an important means to improve the electricity producing quantity of MFC. This study uses Rhodospirillum rubrum 397 to treat polyether wastewater, builds coated-MFC, Non-packet-MFC and AQDS-MFC to treat polyether wastewater, and conduct a study on its electronic transmission mechanism, In addition, this paper holds a discussion on how to improve the production of MFC. The results showed, Rhodospirillum rubrum 397

收稿日期: 2017-09-26。

基金项目: 江苏省科技项目(BY2015027-06); 广东省自然科学基金(2015A030313752)。

作者简介: 冯俊生(1963—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 硕士, 副教授。通信联系人: 刘亮(1982—), E-mail: liuliang@cczu.edu.cn

transfer electron in the anode chamber through direct contact mechanism and electronic shuttle mechanism. The direct contact mechanism contributes 1.79 times the contribution of the electronic shuttle mechanism. AQDS MFC optimizes MFC performance, the MFC start-up time accelerates 4h, the maximum output current increases by 50% and electricity production increases by 39.5%.

Key words: MFC; *Rhodospirillum rubrum* 397; polyether wastewater; electron transfer mechanism; production capacity

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是以微生物为催化剂,将有机物中化学能直接转化成电能的装置^[1],具有产电与污染物减排^[2]的双重功效。MFC 产电过程包括:底物(燃料)生物氧化、阳极还原、外电路电子传输、质子迁移与阴极氧化还原 5 个步骤^[3],其中阳极还原机制是决定 MFC 产电性能优良的关键因素与限速步骤。

目前,研究者们提出的阳极电子传递方式共有 4 种^[4-5]:①直接接触机制,这种作用方式下,微生物必须直接接触固体表面^[6],不与固体表面直接接触的微生物则担任电子受体形成菌体团聚体^[7];②“纳米导线”机制,微生物自身合成菌毛或鞭毛来远距离电子传递,但是微生物需要自产较多能量才能合成“纳米导线”^[8];③导电物质介导机制,微生物利用导电物质作为电子供体与电子受体之间的“桥梁”^[9-11]。目前已证实具有这种功能的导电物质有导电性生物炭^[10]、活性炭^[11]或(半)导电性铁氧化物^[12]等;④电子穿梭机制,通过微生物自身分泌的具有氧化还原活性的小分子或者天然存在或人工合成的电子介体物质进行电子传递。电子穿梭机制的优势微生物不需要与胞外电子受体直接接触^[13-14]。微生物燃料电池作为电源应用于实际生产与生活中还比较遥远,主要是产电量远远不能满足实际要求^[15]。本文重点阐述了通过优化 MFC 阳极中电子传递机制来提高 MFC 的产电量。

1 材料与方法

1.1 产电菌株及培养基质

此次研究的微生物燃料电池的催化剂是深红红螺菌 397,细胞大小为长(7~10) μm ×宽(0.8~1.0) μm ,为兼性厌氧菌,在适宜的厌氧环境下能够吸附在碳毡表面,并逐渐形成生物膜。在厌氧环境下,当 pH=6、温度为 27℃时催化降解聚醚废水能力最强。

本次研究的微生物燃料电池的催化剂是深红红螺菌 397,细胞大小为长(7~10) μm ×宽(0.8~1.0) μm ,为兼性厌氧菌,在适宜的厌氧环境下能够吸附在碳毡表面,并逐渐形成生物膜。在厌氧环境下,当 pH=6、温度为 27℃时催化降解聚醚废水能力最强。MFC 阳极液(基质)是 COD 为 1 131 mg·L⁻¹的聚醚废水。

1.2 电池构型

构建阳极未包型、阳极包裹型和 AQDS 型 3 种不同类型的 MFC。此次试验搭建 MFC 的材料为透明有机玻璃(厚 5mm),阳极室和阴极室的几何尺寸均为长 6.5cm×宽 6.5cm×高 7cm,两室间用 Nafion112 膜(Dupont)隔开。两电极间的距离为 6cm,用铜线连接两电极,同时用环氧树脂密封电极与导线的接口,以防漏电。阴阳两极之间连接的是电阻为 1 000 Ω 的恒电阻。阴阳两室内实际液体体积均为 200mL,以 PAN 碳毡(厚度为 3mm)作为阴阳极,碳毡的形状为直径为 6cm 的圆。

在未包型 MFC 中,深红红螺菌 397 催化降解聚醚废水产生的电子可以通过直接接触机制、“纳米导线”机制、导电物质介导机制、电子穿梭机制 4 种胞外电子传递机制传递到阳极碳毡上。实验装置如图

1所示。

在包裹型MFC中,阳极碳毡用 $0.22\mu\text{m}$ 微孔滤膜(海宁市益博过滤器材厂,厚度为 0.2mm)包裹。深红红螺菌397的细胞大小为长 $(7\sim 10)\mu\text{m}\times$ 宽 $(0.8\sim 1.0)\mu\text{m}$,深红红螺菌397无法通过 $0.22\mu\text{m}$ 的微孔滤膜。包裹型MFC中微孔滤膜的作用是防止深红红螺菌397与阳极直接接触,排除直接接触机制与“纳米导线”机制两种因素对电子传递的影响。实验装置如图2所示。

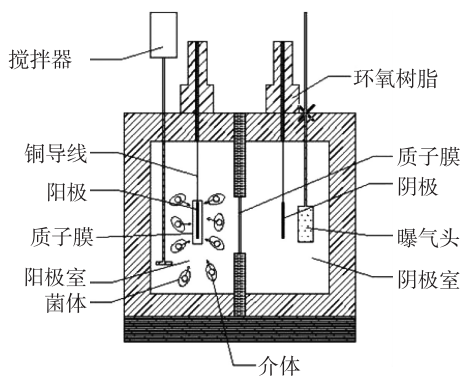


图1 未包型 MFC

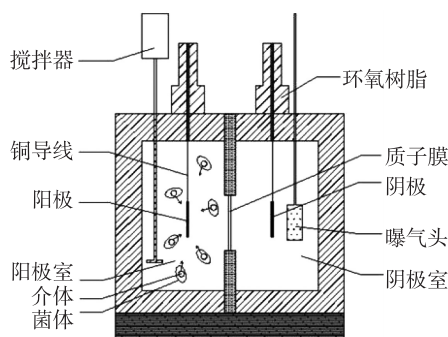


图2 包裹型 MFC

在AQDS型MFC中,阳极室阳极液中加入AQDS(0.1mmol),通过搅拌器的搅拌使AQDS均匀地充满阳极室。此实验装置主要研究的是人工介体AQDS对MFC性能的改变。实验装置如下图3。

反应器及阳极液使用前均需要灭菌,对阳极电极(包裹型、未包型和AQDS型MFC)用 121°C 湿热灭菌后装入反应器^[17],MFC在菌体最适条件(pH 为6,温度为 27°C)下持续运行。为了保证阳极室处于严格的厌氧环境,在实验正式开始之前,对阳极液通入氮气并且持续 20min ^[18]。

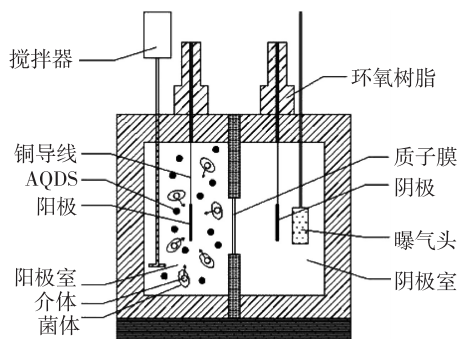


图3 AQDS型 MFC

1.3 测定项目与方法

输出电压由16道通道信号收集器(AD8223,北京瑞博华)自动收集存储,每隔 1.5min 记录1次。电流 I 由欧姆定律 $I=U\cdot R^{-1}$ 计算, R 为外电阻,除绘制极化曲线外 $R=1\,000\Omega$ 。电压输出最大且保持稳定时,通过改变变阻箱阻值来改变外电阻大小($0\sim 90\,000\Omega$),测得MFC不同外电阻时输出电压,根据 $P=U^2\cdot R^{-1}$, $P=IU\cdot A^{-1}$ (A 为阳极面积),分别输出功率、功率密度,绘制功率曲线。由根据欧姆定律知,输出功率最大时内阻等于外电阻,因此电池内阻可通过功率曲线进行估算^[20]。

循环伏安扫描(CV,上海辰华仪器公司):工作电极为玻碳电极,甘汞电极($+0.241\,5\text{V}$)为参比电极,铂电极为辅助电极。取 0h 和 112h 的MFC阳极液于 5°C , $8\,000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速冷冻离心 20min ,上清液用 $0.22\mu\text{m}$ 滤头过滤除去深红红螺菌397,曝 N_2 20min 后进行循环伏安扫描,扫描范围为 $-0.7\sim -0.2\text{V}$,扫描速率为 $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

6B-12型智能消解仪(江苏盛奥华环保科技有限公司):该仪器仍然采用了重铬酸钾氧化消解光度

法测定原理;其测定 COD 原理为在试样中加入已知量的重铬酸钾溶液,在强酸性溶液中,以专用试剂作为氧化剂和催化剂,经 165℃ 恒温消解样品后,使重铬酸钾被水中有机物还原为三价铬,在特定波长处测定三价铬离子含量,通过比色法测定 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 阳极液内电子传递主导机制的确定

2.1.1 阳极电子穿梭机制和直接接触机制的确定

如图 4(a)所示,未包型 MFC 相较于包埋型 MFC 启动迅速。未包型 MFC 启动 50h 后,未包型 MFC 对外电阻($R=1\ 000\Omega$)输出电流达到 0.26mA,并持续保持 10h。未包型 MFC 启动 60h 后,MFC 对外电阻输出电流持续降低。在未包型 MFC 启动后 50h 左右,肉眼观察到阳极碳毡表面有一层的生物膜附着于阳极碳毡表面。包裹型 MFC 在启动后的 0~112h,对外电阻输出电流一直处于较低的状态(0.05mA 左右),包裹型 MFC 启动 112h 后外电阻两端开始有明显的电流增大,约需 153h 左右外电阻两端电流达到最大值(0.19mA),并趋于稳定。原因是深红红螺菌 397 不能通过微孔滤膜($0.22\mu\text{m}$),包裹型 MFC 中的微孔滤膜隔离了深红红螺菌 397 和阳极碳毡,深红红螺菌 397 无法与阳极碳毡直接接触,电子不能通过直接接触机制来传递。由于微孔滤膜的厚度为 0.2mm,电子也无法通过“纳米导线”机制(通过微生物自身合成的具有导电性的菌毛或鞭毛介导远距离电子传递)来传递。包裹型 MFC 的外接电阻($R=1\ 000\Omega$)两端仍然检测到有电流通过且低于通过未包型 MFC 的电流,说明深红红螺菌 397 在降解聚醚废水时,阳极的电子传递至少是通过电子穿梭机制和直接接触机制共同完成。包裹型的 MFC 在 112h 后检测到通过外接电阻的电流呈现快速上升趋势,原因是深红红螺菌在生长过程中逐渐产生并分泌某种可溶性电子穿梭体,它穿梭于深红红螺菌和阳极间以传送电子。

C_t 为时间为 t 的 MFC 阳极液的 COD, C_0 为时间为 0h 时的 MFC 阳极液的 COD($1\ 131\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。图 4(b)中未包型 MFC 在 MFC 启动后的 112h 时的 COD 降解率为 44%,包裹型 MFC 在 MFC 启动后的 112h 的 COD 降解率为 15%。未包型 MFC 启动后 112h 时向未包型 MFC 加入 10mL,COD 为 $10\ 000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的聚醚废水补充阳极液中的 COD,使阳极液中聚醚废水的 COD 再次达到 $1\ 131\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。未包型 MFC 在运行 180h 后的 COD 降解率为 50%。包裹型 MFC 在运行 180h 后的 COD 降解率仅为 33.4%。

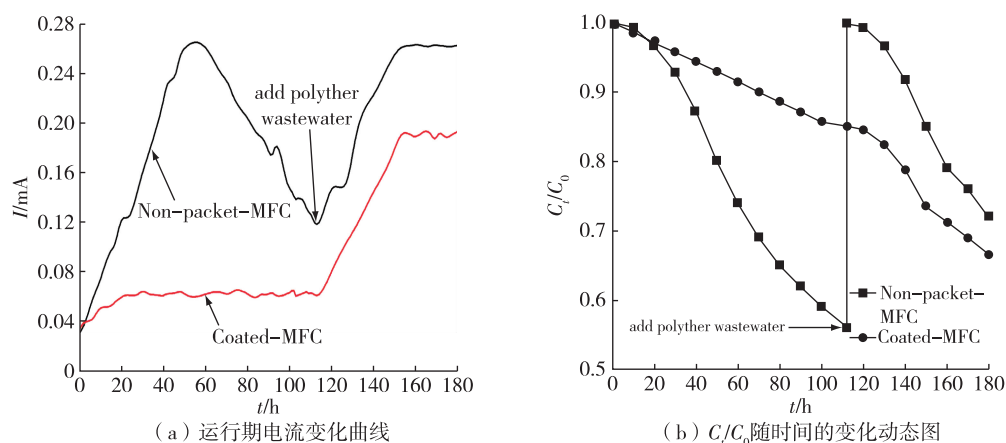


图 4 运行期电流变化曲线和 COD 变化

2.1.2 电子穿梭机制的电化学证据和阳极导电物质介导机制的排除

图5显示,包裹型MFC运行到50h时(对外输出电流最大时),在阳极液中加入0.05mmol的AQDS的MFC比起未加AQDS的MFC的对外输出电流提高了0.04mA左右,提高了15.4%。未加AQDS的MFC运行到大约7h时加入0.05mM的AQDS,其MFC对外输出电压也提高了0.04mA左右。此时,已添加AQDS的MFC再次加入0.13mM的AQDS,MFC的对外输出电流再次提高到0.4mA。证明,认为添加的AQDS能增大深红红螺菌397在处理聚醚废水时的对外输出电流。

对阳极基液(COD为 $1\ 131\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的聚醚废水)进行循环伏安扫描。阳极基液曝 N_2 20min后进行循环伏安扫描,扫描范围为 $-0.7\sim-0.2\text{V}$,扫描速率为 20mV/s 。结果如图6显示,没有出现氧化还原峰,说明阳极基液中没有电化学活性的物质。因此排除了阳极导电物质介导机制。

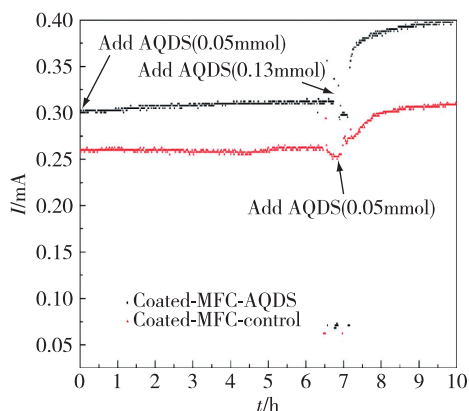


图5 运行期电流变化曲线

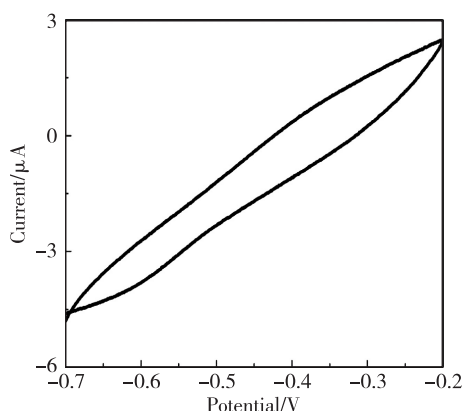


图6 阳极基液的循环伏安曲线

包裹型MFC分别运行0h和112h后,取阳极液置于微孔滤膜($0.22\mu\text{m}$)过滤除去阳极液中深红红螺菌397,除菌阳极液采用循环伏安法扫描。图7比较了0h除菌阳极液与112h除菌阳极液的CV扫描图谱。结果表明,112h的除菌阳极液在 -0.47V 左右(VS甘汞电极 0.2415V)出现了氧化还原峰,0h阳极液扫描未检测到氧化还原峰。说明菌体在繁殖过程V中,产生了某种具有电化学活性的物质。阳极液除去深红红螺菌397后仍然可以产生氧化还原峰,说明这种物质可被菌体分泌至胞外阳极液中起作用。

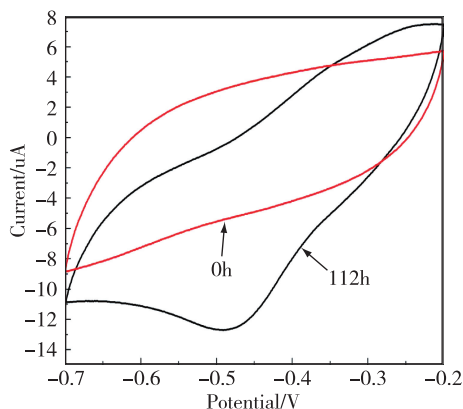


图7 阳极液的循环伏安曲线

2.1.3 直接接触机制的证据

图8为未包裹型MFC运行到180h时阳极碳毡表面形成的生物膜的电镜扫描图。图8中可以清晰的观察到深红红螺菌397密集地排列在一起,证明在阳极碳毡上形成的膜为深红红螺菌397形成的生物膜,证明电子传递过程中存在直接接触机制。

图9(a)为未包裹0h碳毡的电镜扫描图,图9(b)为未包裹型MFC运行到180h时的电镜扫描图,对比图9(a)和图9(b),MFC运行180h时,碳毡表面明显有一层细胞膜,进一步证明了直接接触机制的存在。

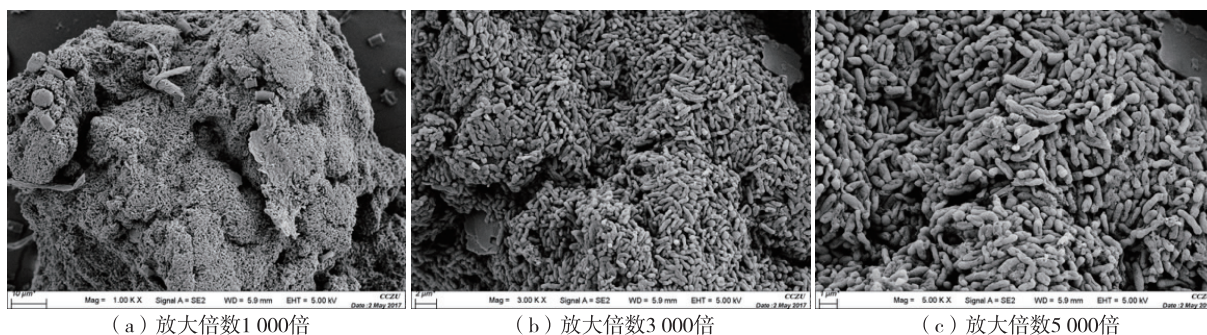


图 8 生物膜的电镜扫描图

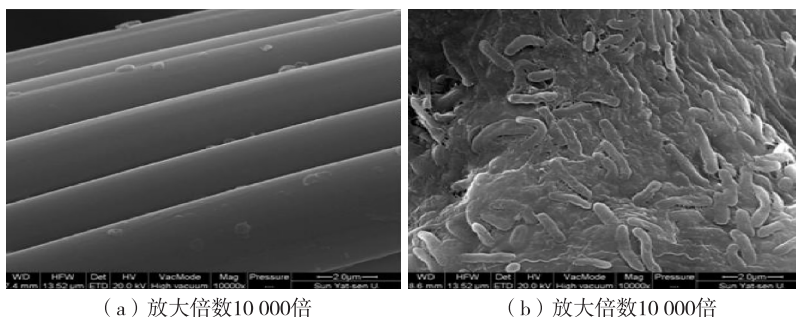


图 9 未包埋碳毡 0 h 和 18 h 的电镜扫描图

2.1.4 直接接触机制和电子穿梭机制对 MFC 产电贡献度大小的研究

图 10 显示出未包型 MFC 持续运行到 50h 时,用干净的碳毡替换未包型 MFC 的阳极碳毡,更换阳极电极后未包裹型 MFC 的对外输出电流突降到 0.06mA 左右,与包裹型 MFC 此时的对外输出电流(0.05mA)大致相同。证明跟换阳极碳毡后,未包型 MFC 阳极液中电子穿梭机制在电子传递过程中占据主导作用,此时的产电量仅为更换碳毡前产电量的 23%。通过 Matlab 模拟计算,112h 内包裹型 MFC 对外输出的电能仅为未包型 MFC 对外输出电能的 35.8%,所以 112h 内生物膜机制在整个电子传递过程中占据着主导作用。以产电量为两种机制对 MFC 产电的贡献度的参照,直接接触机制在 MFC 运行 0~112h 这段时间内贡献度为电子穿梭机制的贡献度的 1.79 倍。

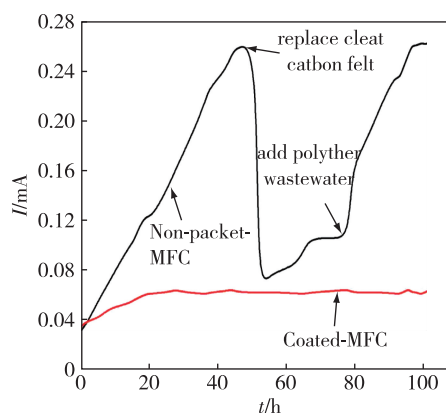


图 10 未包型和包裹型运行期电流变化曲线

2.2 AQDS 型 MFC 对提高 MFC 产电量的验证

在 MFC 启动后的 0~112h 之间,生物膜机制在电子传递过程中的贡献度远大于电子穿梭机制。提高电子穿梭机制在电子传递过程中的贡献度是提高 MFC 产电量的重要手段。构建 AQDS 型 MFC,研究对 MFC 外加人工介体 AQDS 对 MFC 产电量的影响。

未包型 MFC 和 AQDS 型 MFC 在相同运行条件(温度 27℃,pH=6,底物 COD 为 1131mg·L⁻¹ 的

聚醚废水)下运行。AQDS型MFC的启动时间(46h)比未包型MFC的启动时间(50h)加快了4h。AQDS型MFC的最大输出电流(0.39mA)相较于未包型MFC的最大输出电压(0.26mA)提高了0.13mA,提高了50%。通过Matlab软件的模拟,AQDS型MFC112h内产电量比未包型MFC提高了39.5%。

未包型MFC和AQDS型MFC在相同运行条件(温度27℃,pH6,底物为COD为1131mg·L⁻¹的聚醚废水)下运行。AQDS型MFC的启动时间(46h)比未包型MFC的启动时间(50h)加快了4h。AQDS型MFC的最大输出电流(0.39mA)相较于未包型MFC的最大输出电压(0.26mA)提高了0.13mA,提高了50%。通过Matlab软件的模拟,AQDS型MFC112h内产电量比未包型MFC提高了39.5%。

采用稳态放电法测定MFC的表观内阻。首先将外电阻 R 调整到90k Ω 并稳定1h后开始测试,逐渐将外电阻调小,直至10 Ω ,外电阻从90k Ω 下降到10k Ω 步长为20k Ω ,从10k Ω 下降到1000 Ω 步长为1000 Ω ,从1000 Ω 下降到100 Ω 步长为100 Ω ,从100 Ω 到10 Ω 步长为10 Ω ^[20]。

图12显示,未包型的MFC的最大输出功率密度为25.2mW/m²,AQDS型MFC的最大输出功率密度为90.2mW/m²,AQDS型MFC比未包型MFC的最大输出功率提高了3.54倍左右。

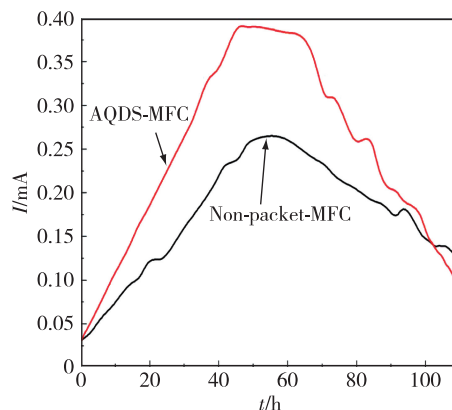


图11 未包型MFC和AQDS型MFC对外电阻输出电流变化曲线

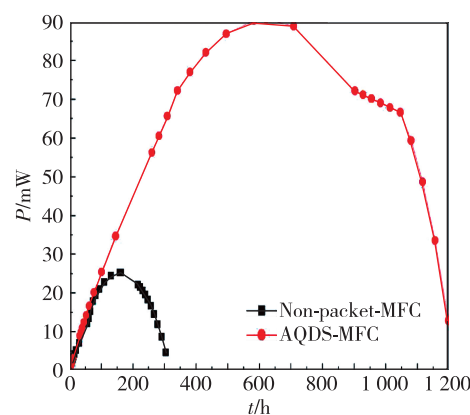


图12 未包型MFC和AQDS型MFC的功率曲线图

3 结 论

1)以深红红螺菌397为阳极催化剂,构建了阳极包埋型MFC反应器。结果表明,深红红螺菌397催化降解聚醚废水阳极电子的传递是由生物膜机制和电子穿梭机制协同完成的。

2)对深红红螺菌397电子传递机制的直接接触机制和电子穿梭机制贡献度大小进行了实验验证。结果表明,以产电量为两种机制对MFC产电的贡献度的参照,直接接触机制在MFC运行0~112h这段时间内贡献度为电子穿梭机制的贡献度的1.79倍。

3)对AQDS型MFC相较于未包型MFC,启动时间加快了4h,最大输出电流提高了50%,产电量提高了39.5%,最大输出功率提高了3.54倍。

参考文献:

- [1]张丽彬,李超,丁丽丽,等. 温度、pH对微生物燃料电池产电的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(4):62-66.
- [2]杨晓双,王凯,冯春华,等. 石墨烯氧化物气凝胶修饰金属阳极促进微生物燃料电池的产电性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4):2598-2606.

- [3]邓丽芳,李芳柏,周顺桂,等.克雷伯氏菌燃料电池的电子穿梭机制研究[J].科学通报,2009(19):2983-2987.
- [4]VON C H, OGAWA J, SHIMIZU S, et al. Secretion of flavins by *Shewanella* species and their role in extracellular electron transfer[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2008, 74(3):615-623.
- [5]BRUTINEL E D, GRALNICK J A. Shuttling happens: soluble flavin mediators of extracellular electron transfer in *Shewanella*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(1):41-48.
- [6]TURICK C E, TISA L S, JR C F. Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(III) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by *Shewanella* algae BrY[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2002, 68(5):24-36.
- [7]SUMMERS Z M, FOGARTY H E, LEANG C, et al. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria[J]. *Science*, 2010, 330:1413-1415.
- [8]KATO S, HASHIMOTO K, WATANABE K, et al. Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(25):10042-10046.
- [9]KAPPLER A, WUESTNER M L, RUECKER A, et al. Biochar as an electron shuttle between bacteria and Fe(III) minerals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(8):339-344.
- [10]CHEN S, ROTARU A E, SHRESTHA P M, et al. Promoting interspecies electron transfer with biochar[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4:5019.
- [11]LIU F, ROTARU A E, SHRESTHA P M, et al. Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(10):8982-8989.
- [12]KATO S, HASHIMOTO K, WATANABE K, et al. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi)conductive iron-oxide minerals[J]. *Environmental Microbiology*, 2011, 14(7):1646-1654.
- [13]HOLMES D E, NEVIN K P, LOVLEY D R. In situ expression of *nifD* in *Geobacteraceae* in subsurface sediments[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2004, 70(12):7251-7259.
- [14]KLAPPER L, MCKNIGHT D M, FULTON J R, et al. Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36:3170.
- [15]冯雅丽, 耿静, 杜竹玮, 等. 无介体微生物燃料电池研究进展[J]. *有色金属工程*, 2005, 57(2):47-50.
- [16]赵金明, 赵云, 黄庆, 等. 单壁碳纳米管在 LB 培养基及生理盐水中的抗菌性研究[J]. *核技术*, 2012, 35(6):477-480.
- [17]崔立勋. 湿热灭菌方法分析[J]. *黑龙江医药*, 2012, 25(1):107-108.
- [18]薄晓, 李鹏, 赵晓峰, 等. 废水微生物燃料电池阳极碳毡的产电特性的研究[J]. *化工新型材料*, 2014(12):126-129.
- [19]郑宇, 李天宏, 周顺桂, 等. pH 值对猪粪废水微生物燃料电池产电性能的影响[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2010(s1):1-9.
- [20]梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 微生物燃料电池表观内阻的构成和测量[J]. *环境科学*, 2007, 28(8):1894-1898.

(责任编辑:李艳)