



基于微生物电化学技术的 BOD 传感器的研究进展

廖承美, 仲子涵, 刘思炎, 李 田, 王 鑫

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

[摘要] 生化需氧量(BOD)是判断水体受污染程度、指导污水处理工艺设计的重要指标。近年来基于微生物电化学技术开发的 BOD 传感器因能快速、准确地测定 BOD 而成为极具应用前景的方法。总结了微生物电化学 BOD 传感器的工作元件及其原理,并对不同类型的微生物电化学 BOD 传感器进行了对比;在此基础上重点分析了微生物燃料电池(MFC)型 BOD 传感器的发展历程、传感原理、反应器构型以及产品化应用;进一步讨论了各种新兴技术给 MFC 型 BOD 传感器带来的发展契机,提出了将其商品化的发展见解;最后对微生物电化学 BOD 传感器的发展进行了总结与展望,以期开发快速高效的微生物电化学 BOD 传感器技术奠定基础,为推动水生态环境监测技术的创新发展提供思路。

[关键词] 生化需氧量;微生物传感器;微生物燃料电池;微生物电化学技术

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0010-12

Research advances on BOD sensor based on microbial electrochemical technology

LIAO Chengmei, ZHONG Zihan, LIU Siyan, LI Tian, WANG Xin

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Biochemical oxygen demand (BOD) is an important indicator to determine the degree of pollution of water and guide the design of wastewater treatment processes. In recent years, the development of BOD sensors based on microbial electrochemical technology has become a promising method for the rapid and accurate determination of BOD. This review summarized the working components and principles of microbial electrochemical BOD sensors, and compared different types of microbial electrochemical BOD sensors. On this basis, the development history, sensing principle, reactor configuration and product application of microbial fuel cell(MFC)-type BOD sensors are analyzed. Further, the development opportunities of MFC-type BOD sensors brought by various emerging technologies were discussed, and the insight of commercialization was proposed. Finally, the development of electrochemical BOD microbial sensors was summarized and prospected, laying the foundation for the development of fast and efficient microbial electrochemical BOD sensor technology, and promoting the innovative development of water ecology and environment monitoring technology.

Key words: biochemical oxygen demand; microbial sensors; microbial fuel cells; microbial electrochemical technology

工业迅猛发展造成的严重水污染使得水安全问题日益突出,碳中和对水质监测以及水污染治理都提出了更高的要求。一些水质参数的测定不仅能够提供污水处理过程和处理效率的重要信息,也是衡量和监控出水水质达标与否的主要参数。其中,生化需氧量(BOD)是判断水体受污染程度、指导污水处理工艺设计的重要指标。因此,BOD的测定对水

体污染的预警和控制具有非常重要的意义,成为了我国重要的水质监测指标。

常规的 BOD 检测方法为 5 日呼吸法(BOD₅法),通过测定微生物在特定温度(通常为 20 °C)下代谢有机化合物维持自身生长 5 d 所需的氧气量来估算样品中有机物的浓度^[1]。该方法虽被广泛使用,但因耗时长、劳动强度大和维护成本高等局限性,越来

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(52100048);中国博士后科学基金项目(2020M680866)

越不适用于即时反馈实时监控和过程控制监测系统的需求^[1-2]。一些BOD₅法的改进方法,如测压法、升温法、活性污泥快速法等^[3-4],也无法实现BOD的原位实时在线监测,更不能满足污水处理过程中有机碳源的实时调控需求。因此,亟需一种操作简便、节约时间、普适性强的新技术来实时监测水样中的BOD。

微生物电化学技术测定BOD是一种新型的水质监测方法。微生物的代谢活性随着生存环境(有机物浓度、有毒成分、温度等)的变化而即时反馈^[5],水样中有机物浓度的变化可以实时影响电话性微生物的代谢活性,进而反馈到其产电性能。基于此原理,将微生物电化学技术应用于BOD传感器,可实现对有机化合物的实时预警和在线监测。笔者梳理了基于微生物电化学技术的BOD传感器的发展历程及其最新研究进展,介绍了微生物电化学BOD传感器的工作原理及基本类型,围绕常用的微生物燃料电池(MFC)型BOD传感器展开重点论述,以期今后该领域的研究发展提供新见解。

1 微生物电化学BOD传感器概述

根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的定义,任何将物理化学传感器与能够识别生物衍生分子的元件相结合的分析设备都被定义为生物传感器^[1]。电化学生物传感器以电极作为转换元件和固定载体,将生物敏感物质如抗原、抗体、酶、激素或者生物本身作为敏感元件固定在电极上,利用电极充当电子供体或受体模拟生物体系电子传递机理和代谢过程。电化学生物传感器通过生物分子间的特异性识别和电化学分析方法的灵敏度,并结合两者的实时检测性,将目标分子与其反应信号转化成电信号,如电容、电流、电位、电导率等,从而实现对目标分析物的定性或定量检测。依据敏感元件的不同,电化学生物传感器可分为电化学免疫传感器、电化学酶电极传感器、电化学DNA传感器、组织或细胞器电极传感器以及微生物电化学传感器等。在微生物电化学BOD传感器中,生物衍生分子通过识别有机化合物浓度的突然变化,并将识别过程以信号的形式发送,经进一步放大、处理和存储后,转化为电信号输出。微生物电化学传感器的主要核心部件是生物识别元件和换能器。

1.1 微生物电化学传感器的组成

1.1.1 生物识别元件

生物识别元件也称生物敏感膜或生物功能膜,通常为酶、细胞、有机物分子等生物活性单元^[6],是微生物电化学传感器的核心器件^[2]。分子识别能力越高,生物传感器的选择性和灵敏度也越高,传感器的性能越好^[7]。BOD传感器要求生物识别元件对各种有机物具有低选择性和高生物氧化活性,以便监测不同来源的废水^[8]。目前,应用在BOD传感器中最多的生物识别元件是酶和微生物细胞。以固定化酶作为生物识别元件的BOD传感器灵敏度较高、专一性较强,但提取纯化酶的难度大,酶的保存期限较短,极易失活^[6]。而以微生物细胞为生物识别元件的BOD传感器没有严格的运行条件限制,具有较长的保存期限,同时也避免了昂贵的酶纯化成本,其本质是固定化微生物细胞接触分析物后,利用其体内的酶或代谢系统来识别和测定相应底物^[9]。

近年来,研究人员对一些已被证明具有胞外电子传递能力的电话性微生物能否作为传感器生物识别元件进行了广泛研究,其中研究和应用较多的电话性菌是2株革兰氏阴性菌: *Geobacter* 和 *Shewanella*^[10]。A. S. COMMAULT等^[11]提出了一种新型BOD传感器,该传感器首次将以乙醇为唯一碳源培养的 *Geobacter* 为主的生物膜作为生物识别元件,与以乙酸作为唯一碳源培养的微生物膜传感元件相比,具有更广泛的底物用途,可用于监测乳制品废水或饮料工业废水的有机物浓度。M. W. A. SPURR等^[12]以 *Geobacter* 和 *Porphyromonadaceae* 驯化阳极生物膜,将3个反应器串联得到多级BOD传感器,其BOD线性响应上限扩展至720 mg/L。M. C. HSIEH等^[13]将 *Shewanella frigidimarina* 与其他菌种混合培养制备BOD传感器,其BOD在8~240 mg/L范围内呈现良好的线性响应。

1.1.2 换能器

在微生物电化学BOD传感器中,换能器根据分析物的浓度将微生物反应转换为电信号或数字信号并对信号进行处理和分析。换能器分析电信号主要有3种方法:(1)将传感器的最大电流输出作为分析信号^[14];(2)将最大开路电压作为分析指标^[15-17];(3)将库仑产率(CY)作为分析信号。与前2种方法相比,库仑产率法表现出显著的线性相关性和准确性。Yangyang GAO等^[18]将部分库仑产率作为一种

新的BOD计算方法,取电压下降率最大的点作为数据采集点计算相应的BOD,与传统库仑率分析方法相比,该方法可以避免模糊的实验尾部数据,具有更高的准确性($R^2=0.999$),且响应时间缩短为 $(0.99\pm0.18)\sim(18.08\pm0.58)$ h。采用的信号处理方式不同,所用到的换能器设备也不同。目前,Medge Tech电压记录仪、多通道电化学分析仪等多种仪器都被广泛用于传感器构建中。

1.2 微生物电化学BOD传感器的原理

最传统的微生物电化学BOD传感器是利用氧电极完成生物信号转化为电信号或数字信号的氧电极型传感器。1956年,L. C. CLARK将与透氧膜连接的铅作为阴极,银作为阳极,0.1 mol/L的KCl作为支持电解质,组装了Clark溶解氧探针。缓冲溶液中的溶解氧通过透氧膜与生物膜接触,此时微生物因细胞呼吸会消耗部分溶解氧,Clark电极可监测剩余的溶解氧。测量开始时,溶解氧的扩散与微生物的内源呼吸速率达到平衡,此时可测到一个稳定的电流值;含有机物的待测水样进入测量室后,微生物在分解有机物的过程中会继续消耗溶解氧^[7],导致水中溶解氧下降^[2,19],Clark电极的电流逐渐下降,直至达到新的平衡后,电流呈现新的稳定值^[7]。Clark电极独特的探头设计提高了传感器的灵敏度^[20-21],但由于受到电解质溶液消耗和阳极氧化的限制,这种探针使用寿命有限且存在不稳定性。

与此同时,越来越多的研究利用氧化还原介体代替分子氧作为监测微生物分解代谢的最终电子受体。通常利用铁氰化钾、二茂铁等可逆氧化还原物质代替溶解氧促进微生物发生生化反应、进行电子转移、实现电信号的转化。媒介型BOD传感器因中介物质的氧化还原性能较强,可提高反应速率,响应更为迅速^[22]。胡磊等^[23]将二茂铁通过缩合反应接枝到大分子介孔材料SBA-15的表面,用作微生物生化反应传递电子的介体,与微生物混合后通过聚乙烯醇固定在玻碳电极上,制得的传感器线性范围在2~300 mg/L,精密度为4.2%。Jingfang HU等^[24]利用铁氰化物作为中介体制得的传感器线性范围在4~60 mg/L,BOD检出限为1.8 mg/L。

表1对比了几种不同类型微生物电化学BOD传感器的响应时间和响应范围。

随着对电活性微生物研究的不断深入,直接利用微生物的电子传递特性将有机物中的化学能转化

表1 不同类型微生物电化学BOD传感器的对比

Table 1 Comparisons of BOD sensors based on different types of microbial electrochemical technology

类型	微生物类型	响应时间/ min	动态响应范围/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
氧电极型	酵母	—	10~50	[25]
氧电极型	酵母	—	1~45	[26]
氧电极型	丁香假单胞菌 (<i>Pseudomonas syringae</i>)	3~5	5~100	[27]
氧电极型	恶臭假单胞菌 (<i>Pseudomonas putida</i>)	13~17	0.5~10	[28]
介质型	酵母	—	2~100(谷氨酸)	[29]
光纤型	费氏弧菌 (<i>Vibrio fischeri</i>)	—	3~200	[30]
光纤型	地衣芽孢杆菌(<i>B. licheniformis</i>), 马氏芽孢杆菌 (<i>D. maris</i> 和 <i>M. marinus</i>)	3.2	0.2~40	[31]
光纤型	海水提取的 混菌体系	27~32	4~200	[32]
光纤型	荧光假单胞菌 (<i>Pseudomonas fluorescens</i>)	—	14~176	[33]

为电能的传感器也逐渐受到学者的关注,这种传感器直接利用微生物作为催化剂促进特定氧化还原反应的进行。电活性微生物通过新陈代谢可以向阳极释放电子,也可以从阴极接受电子,其电子转移的机制可分为3种不同的类别^[34]:(1)直接通过膜外的细胞色素;(2)直接穿过纳米线;(3)间接穿过分解物。第1种是最常见的机制,因为这种方式消耗的能量更低。目前阳极电活性微生物膜已被广泛运用到实际水体BOD监测中,阳极电活性微生物对供其呼吸的基质非常敏感,当水样有机物浓度增加时,微生物电子传递产生的电流会相应增加,直到达到阈值^[34]。基于该原理的BOD传感器响应时间短、适用范围广、稳定性好且操作简便^[22]。

1.3 微生物电化学BOD传感器的类型

微生物电化学BOD传感器的类型多种多样,根据传感元件所用微生物的纯度可以划分为单一菌种BOD传感器和混合菌种BOD传感器;根据是否需要外加电源可分为微生物电解池(MEC)型BOD传感器和微生物燃料电池(MFC)型BOD传感器;根据输出电信号指标的不同可划分为电流型、电压型以及库仑量型BOD传感器等。

1.3.1 单一菌种和混合菌种BOD传感器

根据所用微生物是否为纯菌,可把微生物电化学BOD传感器分为单一菌种BOD传感器和混合菌

种BOD传感器。通常采用单一菌种作生物识别元件的传感器测量稳定性良好且使用寿命较长,但广谱性较差,不能作为处理所有类型废水的理想装置。近期报道的单一菌种BOD传感器中,常用的菌株有铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)^[35]、嗜水气单胞菌(*Aeromonas hydrophila*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)等。Jingfang HU等^[36]基于聚中性红和铜绿假单胞菌修饰的微电极阵列构建了一种新型BOD传感器,在5~100 mg/L范围内得到稳定的线性关系曲线;在50 mg/L的BOD标准溶液中进行稳定性测验时,1 d后电流响应只下降了2.5%,10 d后也仅下降16%。M. RAUD等^[8]将嗜水气单胞菌和荧光假单胞菌构成的BOD传感器进行了比较研究,其中嗜水气单胞菌构建的电化学BOD传感器处理含脂肪废水可维持110 d的使用寿命和90 d的稳定周期,但其线性范围的上限仅有45 mg/L。

多种微生物的组合元件具有较高的生物量密度和活性,因此灵敏性和广谱性更高,响应范围也更宽。Yue YI等^[37]比较分析了混合菌种和单一罗氏希瓦氏菌PV-4(*Shewanella loihica* PV-4, *S. loihica* PV-4)构建的BOD传感器,混菌传感器体系可得到稳定输出电压的BOD范围为0~65.25 mg/L,而单一*S. loihica* PV-4构建的传感器可稳定输出电压的BOD范围为43.50~65.25 mg/L。但由于不同微生物之间存在竞争或捕食关系,这种组合元件的精密度和稳定性较低,优化混合菌种组分或采用巧妙的固定化方式可解决精密度和稳定性的问题。S. RASTOGI等^[38]从污水样品分离出*Enterobacter cloaca*、*Citrobacter amalonaticus*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Yersinia enterocolitica*、*Klebsiella oxytoca*、*Enterobacter sakazaki*和*Serratia liquefaciens*共7种菌株,并探究出pH为6.8、温度为4℃条件下的微生物膜稳定性好、生存力强;这种混合菌BOD传感器具有180 d的稳定性,可重复使用约200个循环,适用于含低、中、高可生物降解有机物工业废水BOD的测定。V. A. ARLYAPOV等^[39]报道了一种新的混菌BOD传感器,将从活性污泥中分离的叶式副球菌(*Paracoccus yeei*)、维氏假单胞菌(*Pseudomonas veronii*)和溶蛋白芽孢杆菌(*Bacillus proteolyticus*)通过逐层沉积技术形成多层识别元件,这种新型逐层固定方式提高了细菌细胞基生物传感器的敏感性,将检出限降至0.5 mg/L(以O₂计)。

1.3.2 MEC型和MFC型BOD传感器

MEC型BOD传感器需要外部电源供能,Yue YI等^[40]首次提出了一种利用电化学活性细菌同时测定水中BOD和硝酸盐的方法,研究了*S. loihica* PV-4的双向胞外电子转移能力,基于*S. loihica* PV-4生物膜的亲阴性,建立了BOD和硝酸盐的双检测MEC传感器。Huan LÜ等^[41]采用原位培养MEC型传感器快速测定了海水BOD,海水原位培养的微生物能够耐受高盐浓度,提高了传感器在极端条件下的生存能力和稳定性。MEC型BOD传感器原理见图1。

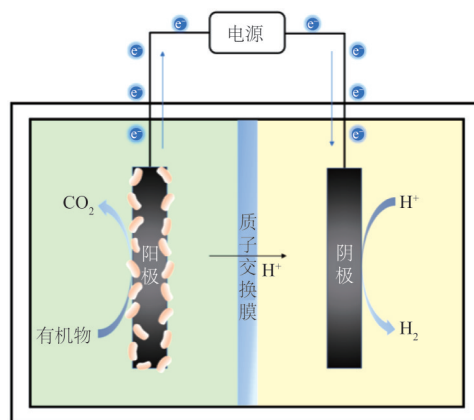


图1 MEC型BOD传感器原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of MEC-type BOD sensor

MFC型传感器是最常用的BOD传感器,通常由质子交换膜隔开的阳极室和阴极室组成,利用微生物在厌氧条件下分解有机物,产生的电子经外电路流到阴极与分解产生的质子和空气中的氧气反应生成水,过程中产生电能。笔者后续也将重点介绍该类型的BOD传感器。

表2对2种类型的传感器进行了详细的比较说明。

2 微生物燃料电池(MFC)型BOD传感器

2.1 发展历程

1977年,I. KARUBE等^[47]首次制作了以固定化土壤菌群与铂电极构成的MFC型BOD传感器,在37℃下该传感器能监测到产生电流的下降,并在30~40 min内达到稳定状态,当BOD<300 mg/L时,电流与BOD成正比;利用该传感器对屠宰场、食品厂和酒精厂废水进行BOD测定,结果与5日生化稀释接种法测定结果的相对误差<10%;该传感器具有检

表2 MEC型与MFC型BOD传感器的对比

Table 2 Comparison of BOD sensors based on MEC and MFC

类型	微生物类型	检测范围/ (mg·L ⁻¹)	阳极材料	阴极材料	质子交换膜	运行模式	主要工况条件	参考文献
MEC型	污水中的混合微生物	0~130	石墨纤维刷	不锈钢编织网	—	—	22.1℃, pH≈7.2	[42]
MEC型	<i>S. loihica</i> PV-4	0~435	碳布	铂	—	3 mL/min 连续流	22℃	[40]
MEC型	海水原位培养的微生物	1.0~8.0	溶解氧探针	溶解氧探针	—	3.5 mL/min 连续流	37℃	[41]
MFC型	污水中的混合微生物	100~300	碳毡	碳纤维刷	Nafion 117	0.3~1 mL/min 连续流	25~33℃	[43]
MFC型	污水中的混合微生物	10~50	碳毡	碳毡	Nafion 117	20 mL/min 连续流	—	[44]
MFC型	污水中的混合微生物	0~350	碳布	碳纸	Nafion 117	0.12~1.5 mL/min 连续流	小体积单室MFC, 19~23℃	[45]
MFC型	运行1a并正常产电的 MFC阳极液	5~50	碳毡	负载MnO ₂ 的 碳布	以阳离子交换 膜替代	序批式	30℃	[46]

测时间短的明显优势,但寿命非常短^[46]。此后,学者们开展了对MFC型BOD传感器的研究探索。J. L. STIRLING等^[48]在1983年制作了含氧化还原介体的MFC型BOD传感器,氧化还原介体有促进电子传递的作用,因此可以提高MFC的转化率;但是氧化还原介体对微生物具有毒害作用,导致该MFC型BOD传感器无法长期稳定运行^[49];同时,由于氧化还原介体的不断流逝,该传感器还不能实现实时在线检测^[50]。2002年H. J. KIM等^[51]报道了一种利用*Shewanella putrefaciens*制作的无介体MFC型BOD传感器,这种电活性微生物能够使降解产生的电子快速地转移到阳极上,从而实现无介体的电子传递;在BOD为20~206 mg/L时,该传感器的电流与BOD呈现明显的线性关系($R^2=0.99$);由于该传感器是利用自然富集的电活性微生物为传感元件的无介体传感器,因此它比之前的传感器具有更高的准确性^[52]。自从无介体的MFC型传感器问世后,国内外学者纷纷构建了不同类型的BOD传感器。K. H. KANG等^[52]从地表水中富集寡营养型微生物构建了一种BOD传感器,通过增强阴极反应、降低阳极室中氧的扩散,实现了针对低BOD的检测;这是有关寡养型电活性微生物的首次报道,为降低MFC传感器的检测限奠定了基础。近年来,国内外学者的研究方向聚焦到了对传感器参数的优化,包括流体模式的改进、传感器容积的缩小、电极材料的改良等,以构建性能更好的MFC型BOD传感器。

2.2 工作原理

MFC是利用电活性微生物将废水中有机物的

化学能转化为电能的一种装置,阳极的电活性微生物通过呼吸代谢作用产生电子,电子经外电路从阳极转移到阴极,从而产生电流。研究发现,在一定条件下MFC的电流和转移的电荷量等电信号输出强度与底物中BOD成正比,这为MFC型BOD传感器的研发提供了基础^[53],但这种正比关系只在一定浓度范围内才成立,当有机物浓度达到饱和时,电信号强度就不会再增大。可以使用莫诺德方程来描述阳极微生物膜氧化有机底物时的速率变化^[54]:

$$r_{ut} = q_{max} X_f L_f \frac{S}{K_{s,app} + S}$$

式中: r_{ut} ——单位面积的底物利用速率(以COD计),
g/(m²·d);

q_{max} ——单位VSS最大底物利用速率(以COD计),
g/(g·d);

X_f ——电活性微生物的质量浓度(以VSS计),
g/m³;

L_f ——生物膜厚度,m;

$K_{s,app}$ ——表观底物半饱和常数(以COD计),g/m³;

S ——底物质量浓度(以COD计),g/m³。

一般来讲,电信号可用3种方法分析^[54]。第1种是以电流输出作为分析信号,该方法通常以单位阳极面积上的最大输出电流为分析量^[55]。电流测量的是阳极微生物对有机物的氧化速率^[56],根据莫诺德方程,当有机物浓度较低时,电流强度与有机物浓度成正比关系;当有机物浓度饱和时,电流也会趋于饱和,不再增加^[57]。

第2种是以MFC传感器中的库仑量作为分析信号。库仑量,即电荷量,是通过电流对时间的积分得

到的可以表示转换成电流的有机物的量^[56]。如果需要更大的线性浓度范围,以库仑量为分析信号比以电流输出为分析信号具有更大的优势,这是因为当反应速率达到饱和后,反应时间的长短仍然可以反映有机物浓度。此外,因为不同有机物被微生物降解的速率不同,使用库仑量分析混合有机底物也具有优势。因此,在检测总体有机物浓度参数(如COD)时,使用库仑量为分析信号的效果优于使用输出电流的效果^[54]。

少量的研究还以电压作为分析信号。M. H. DO等^[43]在研究中发现当BOD在100~300 mg/L时,电压与有机物浓度呈现良好的线性关系,而当BOD超过300 mg/L时,两者没有相关性。W. LOGRONO等^[16]以最大开路电压作为分析信号对有机物浓度进行监测,然而该方法仅得出2个有效BOD,以最大开路电压为分析信号的有效性有待进一步研究。

2.3 反应器构型

2.3.1 单室MFC型BOD传感器

单室MFC型BOD传感器的优势在于避免了曝气、再生和阴极液回收等复杂繁琐的操作步骤^[58],显著降低了运行成本。吴峰等^[46]以廉价的 MnO_2 为阴极催化剂,采用价格相对低的阳离子交换膜代替价格昂贵的质子交换膜构建了单室型BOD传感器,其构建成本低、结构简单,最低检出限为0.2 mg/L,与标准 BOD_5 法检测结果的相对误差在4.0%以内,实现了BOD的实时监测。除此之外,单室中阴极良好的供氧效率也可以扩展BOD传感器的检测范围。M. DI LORENZO等^[45]通过设计一种简单紧凑的单室MFC作为BOD生物传感器,首次开创了废水中挥发性有机物的检测,与双室传感器相比,该单室传感器的动态监测范围增大133%,同时重现性很好。M. DI LORENZO等^[45, 59]设计的单室传感器变异系数在0.53%,明显高于以往的MFC型BOD传感器。G. M. TARDY等^[60]采用单室型空气阴极MFC对含有悬浮物和胶体有机物(如玉米淀粉、牛奶)等的实际废水进行了BOD监测,得到了 $R^2 > 0.97$ 的线性相关性,证明了使用MFC型BOD传感器对含悬浮物和胶体的底物有良好的检测效果。单室型空气阴极MFC只需要很少的维护,且容易通过电压信号完成自动化工作,进一步证明了MFC型BOD传感器的可应用性。然而,单室传感器的明显不足是其响应时间比双室传感器长^[45],学者们尝试通过减小反应器

体积、控制进水流速^[61]等方法缩短单室传感器响应时间。

2.3.2 双室MFC型BOD传感器

双室MFC型传感器具有稳定性强、库仑效率高等优点,是目前BOD监测应用中最常用的构型^[62]。I. S. CHANG^[63]等构建了双室无介体MFC作为BOD传感器,所测的BOD与电池电量之间的线性相关系数高达0.99,每单元最大发电功率比之前报道的无介体单室MFC高60倍以上;这是首次报道的连续长时间产电的MFC传感器,自此国内外学者不断优化双室MFC型BOD传感器的性能。M. H. DO等^[43]设计了一种无介体双室MFC传感器,当电池在外部电阻为1 000 Ω 的条件下运行时,可以在30 d内产生稳定的功率;BOD检测范围更广,最高可达300 mg/L。田帅等^[44]首次添加L-半胱氨酸作为阳极室的吸氧剂并在阴极室采用循环曝气供氧,建立了双室型MFC传感器,研究显示BOD检测值与真实值的相对误差小于15%;同时该传感器稳定运行了半年,也验证了双室型MFC传感器具有运行稳定、使用寿命长的优势。

单室和双室MFC型BOD传感器机理示意图见图2。

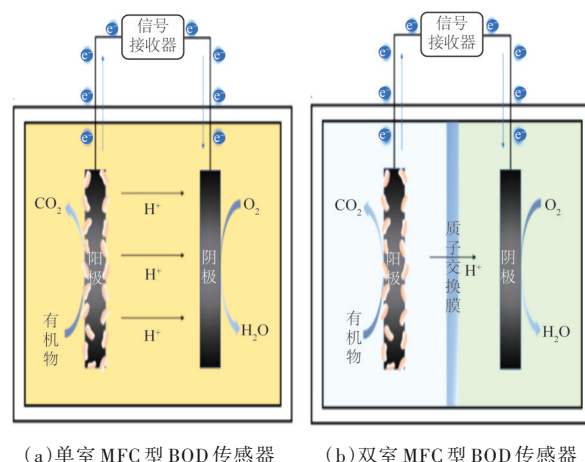


图2 MFC型BOD传感器原理示意

Fig. 2 Schematic diagram of MFC-type BOD sensor

2.3.3 流体模式

流体模式是影响传感器灵敏度的关键因素,增大生物膜表面的传质,传感器的灵敏度将大大提高。通过简单地调节流量和剪切速率,同时优化生物膜结构(如EPS、孔隙度和密度),就可以有效促进

传质,提高传感器的敏感性^[64]。穿透流是指强迫检测水样穿过多孔阳极的一种流体模式,通过提高阳极的传质过程提高传感器的灵敏度^[54]。蒋永^[54]制作了一种穿透电极构型的MFC型传感器,并发现该传感器相对于侧流进水模式灵敏度提高了15~41倍。除此之外,有借鉴意义的是,Yong JIANG等^[65]还制作了一种MFC毒性传感器,使用穿透流的电流是使用侧流进水模式的2~14倍。序批式和连续式进水也是MFC常用的流体模式。M. W. SPURR等^[66]将序批式MFC传感器运行了848 d,在此期间对其进行校准,发现大部分点落在Hill模型的95%预测带上,MFC中膜电极组件更换、阳极生物膜老化等并没有对校准范围产生明显影响,这个发现表明该传感器的维护需求很小,对BOD传感器的商业化应用具有一定意义。然而,实际应用中更需要连续性操作^[67]。M. W. SPURR等^[66]将连续流MFC传感器运行了757 d,发现其与序批式传感器具有相同的稳定性,观察到了相同的重新校准行为,非线性回归 R^2 在0.883~0.959之间,与校准结果相比基本没有偏移。虽然这依赖于操作和环境条件保持稳定,即介质组成、外部阻力和其他操作条件(温度、流量等)的稳定,但MFC型BOD传感器仍然展现出稳定的响应能力,这对MFC型BOD传感器的商业化应用具有很高的价值。

除此以外,流速对传感器的性能也有一定影响。Nan XIAO等^[68]经过研究得出当待测样液流速较低($<10 \mu\text{L}/\text{min}$)或者较高($>70 \mu\text{L}/\text{min}$)时,微型MFC型BOD传感器的底物分布不均,生物膜边缘微生物的生长和代谢被削弱;最佳流速为 $50 \mu\text{L}/\text{min}$ 时,乙酸钠(NaAc)的有效检测范围为 $0.1\sim 0.7 \text{ g/L}$,相当于 $50\sim 490 \text{ mg/L}$ 的BOD。

2.3.4 反应器体积

反应器的体积越小,单位面积上的传质通量越大,反应器的欧姆损失越小^[69],因此,可以通过减少反应器体积提高传感器的电流、减少响应时间。H. MOON等^[61]已经成功验证当BOD在 $50\sim 100 \text{ mg/L}$ 时,将阳极室体积从 25 mL 降至 5 mL 可以使响应时间从 $(36\pm 2) \text{ min}$ 降至 $(5\pm 1) \text{ min}$ 。M. DI LORENZO等^[45]也通过将反应器体积从 50 mL 降至 12.6 mL ,减少了77.3%~83.3%的反应时间。然而,在这些研究中,响应时间的缩短往往导致相应检测浓度范围的

缩小,高BOD并不能实现相应的高电流响应,因而这些装置在实际废水的监测中并不适用^[70],这也成为了未来实际应用中必须关注的问题。

近年来,研究人员将微流体的概念引入MFC传感器的研究中。微流体MFC是指总细胞体积在 $1\sim 200 \mu\text{L}$ 的微型MFC^[71],微流管内的层流有助于边界层厚度的减少^[72],微尺寸的MFC具有更大的比表面积、更小的电极间距和更短的响应时间等优势。Yang YANG等^[73]在研究中发现,微流体MFC通过调节入口条件可以很容易地控制微生物的生长状态;同时,由于体积小,微流体MFC的检出限也很小,尤其适用于待测物质浓度较低的情况。H. LEE等^[74]发现微小的气泡会对微生物的生长和传感器的电子转移效率产生负面影响,因此他们设计了一种微型气泡捕集器用于捕集流体中的气泡,该方法具有测量可控、灵敏度高的特点,展现了微尺寸MFC的优势。虽然后续相关研究并不多,但随着微流控的研究向着高速、低消耗、小型化和自动化的方向发展,微流控会在MFC传感器中得到更多的发展和应用^[72,74]。

2.3.5 电极材料

碳是MFC型BOD传感器最常用的电极材料,碳电极的形式主要有碳棒、碳布、碳毡、碳刷、石墨颗粒填充电极等。相比碳棒、碳布等比表面积较小的电极材料,比表面积较大的碳毡、碳刷等的接触损耗会更少^[75]。S. K. CHAUDHURI等^[76]研究发现,在同一反应器中,使用碳毡作为电极的电流产量是使用碳棒的3倍。碳刷是一种将碳纤维缠绕在导电金属棒上制成的电极,它同样能起到降低欧姆损耗的作用,而且可以显著增加电极的比表面积。根据B. LOGAN等^[77]的研究,相同条件下与碳布电极相比,碳刷的电极性能提高了2.5倍。I. RABAEY等^[78]采用石墨颗粒填满阳极室,电极的面积显著增加,电极间距降低;当阳极室COD负荷为 $1 \text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,库仑效率和能量转换效率分别为50.3%和26.0%。与之类似,M. DI LORENZO等^[59]以用石墨颗粒填充层设计的阳极来改善BOD传感器的性能,当颗粒层厚度为 1 cm 、外部电阻为 500Ω 时,响应时间比使用碳布阳极的MFC传感器减少了约65%。通过增大阳极的表面积,可以有效改善待测溶液与生物膜的接触,从而增强系统的动态响应能力。L. T. B. NGOC等^[79]采用填充床生物反应器对西贡食品公司

的污水处理厂进行BOD监测,其结果与常规的5天检测法结果基本一致。

另外,为了提高导电性和催化活性,研究者们也常采用催化剂对电极进行化学修饰^[80]。D. H. PARK等^[81]在碳毡电极上覆盖电子介体构建传感器,以 Mn^{2+} 为电子介体进行改良的MFC的电流高于已有报道的3个数量级。M. ROSENBAUM等^[82]以碳化钨涂层覆盖碳电极,MFC的功率提高了2倍。Tian ZHANG等^[83]在石墨电极上涂覆聚四氟乙烯(PTFE),改变了石墨内部表面的润湿性,有助于细菌细胞的吸附与固定化,从而起到提高MFC功率的效果。除此之外,氨处理被证明是另一种有效提高阳极石墨反应活性的方法,Shaoan CHENG等^[84]使用氨气对碳布阳极进行处理,发电量提高了48%。

2.4 新技术的应用

近年来各种新兴技术的兴起,给MFC传感器带来了新的发展契机,尤其针对微型MFC传感器,新兴技术有利于更精确地微加工。D. ZAWADZKI等^[85]报道了一种使用3D打印技术,以高冲击聚苯乙烯为MFC涂层材料、钢棉为阳极、污水厂污泥为接种源的MFC传感器,结果显示MFC运行非常稳定,3D打印技术有很大潜力应用于简单快速地制备MFC。下一步的研究需要聚焦在通过结构改造(如内部孔隙度)来提高MFC的性能,以及找到能抵抗腐蚀性介质、对微生物安全并能长时间使用的最佳热塑性材料。Nan XIAO等^[70]首次报道了使用X射线照相技术将碳布、铂等电极和离子交换膜整合到一个器件中构成的微型MFC传感器,体积为 $0.72\ \mu\text{L}$ 的传感器具有较高的灵敏度,而体积为 $4.5\ \mu\text{L}$ 的传感器具有更宽的BOD检测范围($50\sim 490\ \text{mg/L}$);该传感器与宏观尺度传感器相比,具有更短的响应时间、更宽的线性范围。这种自动、快速测量BOD的方式有潜力应用于实际污水的检测,然而,较高的造价阻碍了这种技术的实际应用。A. FRAIWAN等^[86]报道了一种纸基MFC,其具有成本低的明显优势,可以作为一种一次性诊断生物传感器应用于实际污水的检测。

3 商品化应用

韩国Korbi公司的HATOX-2000监测系统以及HABS-2000在线BOD分析仪是应用比较成功的商用MFC型BOD传感器^[54]。此外,C. D. WARDMAN等^[87]针对地下水环境监测开发了一种通过监测地

下微生物活性实时监测有机污染物迁移过程的技术。同类型的微生物电化学传感器产品在国内市场凤毛麟角,已知国内唯一一家形成同类型锥形产品的企业为重庆中科德馨环保科技有限公司开发的BOD-Q水质BOD测定仪,其BOD传感器产品主打对BOD的精准测定。

利用MFC传感器监测BOD,虽然展现了不俗的应用潜力,但是在应用过程中有如下问题尚未解决:(1)MFC阴极材料的腐蚀和破坏会影响传感器的性能;(2)MFC的阳极微生物群落变化大,不同批次生产的微生物电化学传感器无法标准化,长期使用误差明显;(3)功能单一,无法满足同时对不同污染物的监测与区分。

4 结语和展望

基于微生物电化学技术的BOD传感器因其安全绿色、快速高效的优点,为快速测定废水中的可生化降解有机物提供了技术支撑。微生物种群的筛选和优化、电极结构的改进使微生物电化学BOD传感器具有更强的应用性能,在现有基础上发展传感器的信号处理模式,也有助于提高BOD传感器的准确性。虽然现阶段在新型BOD传感器的研究上已经有了一定的成果,但微生物的抗干扰能力、稳定性、持久性、特异性仍是制约其投入实际应用的关键因素。微生物电化学传感器仍有进一步发展的空间:

(1)优化微生物群落的组分及比例,创新微生物的固定方式,提高传感器监测多组分有机物废水的准确性和灵敏度,改进换能器结构,使微生物电化学BOD传感器更可靠。

(2)筛选培育具有电化学活性的功能菌,将酶传感器和细胞传感器结合,提高传感器监测单一目标组分的特异性。现有的BOD传感器在监测具体有机物方面仍较为薄弱,今后的研究仍需围绕改善微生物的专一性、优化酶与微生物的协调运作开展。现有的空气阴极MFC一般需要进行曝气,运行成本较大,因此筛选新型微生物,实现缺氧条件下的稳定运行也是未来的研究重点^[88]。

(3)优化传感器的结构设计,将传感元件标准化,降低维护传感器的复杂度。受微生物对环境选择性及自身生长周期的影响,现有的BOD传感器需定时维护,同时维护所消耗的时间及经济成本仍较高,因此开发便于维护的BOD传感器是今后研究的

重点之一。

(4) 开发更经济的膜、电极等传感器元件以及数据采集设备,降低传感器的研制和运行成本,今后需围绕解决昂贵的催化剂、降低反应器成本和推广3D打印技术开展研究。

参考文献

- [1] SONAWANE J M, EZUGWU C I, GHOSH P C. Microbial fuel cell-based biological oxygen demand sensors for monitoring wastewater: State-of-the-art and practical applications[J]. ACS Sensors, 2020, 5(8): 2297-2316.
- [2] 王建龙, 章一心. 生物传感器BOD快速测定仪的研究进展[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1066-1082.
WANG Jianlong, ZHANG Yixin. Research advances in biosensor for rapid measurement of biochemical oxygen demand (BOD) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(7): 1066-1082.
- [3] 崔建升, 张静, 魏复盛. 生化需氧量(BOD)测定技术进展[J]. 中国环境监测, 2006, 22(3): 85-87.
CUI Jiansheng, ZHANG Jing, WEI Fusheng. Development in biochemical oxygen demand determination[J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(3): 85-87.
- [4] 李国刚, 王德龙. 生化需氧量(BOD)测定方法综述[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 54-57.
LI Guogang, WANG Delong. Review on determination methods of biological oxygen demand (BOD) [J]. Environmental Monitoring in China, 2004, 20(2): 54-57.
- [5] RATHEESH A, ELIAS L, ABOOBAKAR SHIBLI S M. Tuning of electrode surface for enhanced bacterial adhesion and reactions: A review on recent approaches[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(8): 5809-5838.
- [6] 彭莉. 生物传感器在环境监测中的应用[J]. 能源与环境, 2013, (2): 97-98.
PENG Li. Application of biosensor in environmental monitoring[J]. Energy and Environment, 2013, (2): 97-98.
- [7] 叶裕才, 王建龙, 普利锋. 生物传感器快速测定生化需氧量的研究[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 405-410.
YE Yucui, WANG Jianlong, PU Lifeng. Biosensors for rapid estimation of biochemical oxygen demand[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(3): 405-410.
- [8] RAUD M, TENNO T, JÖGI E, et al. Comparative study of semi-specific *Aeromonas hydrophila* and universal *Pseudomonas fluorescens* biosensors for BOD measurements in meat industry wastewaters [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2012, 50 (4/5): 221-226.
- [9] 张静, 吕雪飞, 邓玉林. 基因工程微生物传感器及其应用研究进展[J]. 生命科学仪器, 2019, 17(1): 11-16.
ZHANG Jing, LÜ Xuefei, DENG Yulin. Application research of genetically engineered microbial biosensors [J]. Life Science Instruments, 2019, 17(1): 11-16.
- [10] 张鹏. 电化学活性微生物胞外电子传递过程的强化及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
ZHANG Peng. Enhanced microbial extracellular electron transfer process of electrochemical active bacteria and mechanism analysis [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [11] COMMAULT A S, LEAR G, BOUVIER S, et al. *Geobacter*-dominated biofilms used as amperometric BOD sensors [J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 109: 88-95.
- [12] SPURR M W A, YU E H, SCOTT K, et al. Extending the dynamic range of biochemical oxygen demand sensing with multi-stage microbial fuel cells [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(12): 2029-2040.
- [13] HSIEH M C, CHUNG Y C. Measurement of biochemical oxygen demand from different wastewater samples using a mediator-less microbial fuel cell biosensor [J]. Environmental Technology, 2014, 35(17): 2204-2211.
- [14] DO M H, NGO H H, GUO Wenshan, et al. Performance of mediator-less double chamber microbial fuel cell-based biosensor for measuring biological chemical oxygen [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 276: 111279.
- [15] LIU Bingchuan, LEI Yu, LI Baikun. A batch-mode cube microbial fuel cell based "shock" biosensor for wastewater quality monitoring [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 62: 308-314.
- [16] LOGROÑO W, GUAMBO A, PÉREZ M, et al. A terrestrial single chamber microbial fuel cell-based biosensor for biochemical oxygen demand of synthetic rice washed wastewater [J]. Sensors, 2016, 16(1): 101.
- [17] XU Zhiheng, LIU Bingchuan, DONG Qiuchen, et al. Flat microliter membrane-based microbial fuel cell as "on-line sticker sensor" for self-supported in situ monitoring of wastewater shocks [J]. Biore-source Technology, 2015, 197: 244-251.
- [18] GAO Yangyang, YIN Fengjun, MA Weiqi, et al. Rapid detection of biodegradable organic matter in polluted water with microbial fuel cell sensor: Method of partial coulombic yield [J]. Bioelectrochemistry, 2020, 133: 107488.
- [19] KIM M N, PARK K H. Immobilization of enzymes for *Klebsiella* BOD sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 98(1): 1-4.
- [20] 温广明. Clark氧电极生物传感器的研究及分析应用[D]. 太原: 山西大学, 2008.
WEN Guangming. Research and application of biosensor based on Clark oxygen electrode [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2008.
- [21] 范振英. Clark氧电极工作原理研究[C]//天津市生物医学工程学会第29届学术年会暨首届生物医学工程前沿科学研讨会论文集. 天津: 天津市生物医学工程学会, 2009: 84.
FAN Zhenying. Study on working principle of Clark oxygen electrode [C]//Proceedings of the 29th Annual Conference of Tianjin Biomedical Engineering Society and the First Frontier Science Symposium of Biomedical Engineering. Tianjin: Tianjin Biomedical Engineering Society, 2009: 84.

- [22] 李一锦,夏善红. BOD微生物传感器关键技术及其发展[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(7): 5-10.
- LI Yijin, XIA ShanHong. Key techniques of BOD microbial sensor and its development[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2015, 34(7): 5-10.
- [23] 胡磊,李轶. 接枝二茂铁介体微生物传感器对污水BOD的快速测定[J]. 净水技术, 2012, 31(3): 49-53.
- HU Lei, LI Yi. Rapid determination of biochemical oxygen demand (BOD) in wastewater with ferrocene (Fc) grafted mediator microbial sensor[J]. Water Purification Technology, 2012, 31(3): 49-53.
- [24] HU Jingfang, LI Yueqi, GAO Guowei, et al. A mediated BOD biosensor based on immobilized *B. subtilis* on three-dimensional porous graphene-polypyrrole composite[J]. Sensors, 2017, 17(11): 2594.
- [25] CHEN Dandan, CAO Yibin, LIU Baohong, et al. A BOD biosensor based on a microorganism immobilized on an Al_2O_3 sol-gel matrix[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 372(5/6): 737-739.
- [26] LI Yourong, CHU Ju. Study of BOD microbial sensors for waste water treatment control[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1991, 28(1): 855-863.
- [27] KARA S, KESKINLER B, ERHAN E. A novel microbial BOD biosensor developed by the immobilization of *P. syringae* in microcellular polymers[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, 84(4): 511-518.
- [28] CHEE G J, NOMURA Y, IKEBUKURO K, et al. Optical fiber biosensor for the determination of low biochemical oxygen demand[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2000, 15(7/8): 371-376.
- [29] TROSOK S P, DRISCOLL B T, LUONG J H. Mediated microbial biosensor using a novel yeast strain for wastewater BOD measurement[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56(3/4): 550-554.
- [30] SAKAGUCHI T, KITAGAWA K, ANDO T, et al. A rapid BOD sensing system using luminescent recombinants of *Escherichia coli*[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 19(2): 115-121.
- [31] LIN Ling, XIAO Lailong, HUANG Sha, et al. Novel BOD optical fiber biosensor based on co-immobilized microorganisms in ormosils matrix[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2006, 21(9): 1703-1709.
- [32] DAI Yuanjing, LIN Ling, LI Peiwei, et al. Comparison of BOD optical fiber biosensors based on different microorganisms immobilized in ormosil matrixes[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2004, 84(8): 607-617.
- [33] YOSHIDA N, MCNIVEN S J, YOSHIDA A, et al. A compact optical system for multi-determination of biochemical oxygen demand using disposable strips[J]. Field Analytical Chemistry & Technology, 2001, 5(5): 222-227.
- [34] SIMOSKA O, GAFFNEY E M, MINTEER S D, et al. Recent trends and advances in microbial electrochemical sensing technologies: An overview[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2021, 30: 100762.
- [35] HU Jingfang, GAO Guowei, XIA ShanHong. Development of a mediator-type bioelectrochemical sensor based on polypyrrole immobilized ferricyanide and microorganisms for biochemical oxygen demand fast detection[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(11): 9695-9705.
- [36] HU Jingfang, GAO Guowei, XIA ShanHong. A mediated BOD microsensor based on poly(neutral red) and bacteria modified interdigitated ultramicroelectrode array[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(7): 6387-6402.
- [37] YI Yue, XIE Beizhen, ZHAO Ting, et al. Comparative analysis of microbial fuel cell based biosensors developed with a mixed culture and *Shewanella loihica* PV-4 and underlying biological mechanism[J]. Bioresource Technology, 2018, 265: 415-421.
- [38] RASTOGI S, KUMAR A, MEHRA N K, et al. Development and characterization of a novel immobilized microbial membrane for rapid determination of biochemical oxygen demand load in industrial wastewaters[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18(1): 23-29.
- [39] ARLYAPOV V A, YUDINA N Y, MACHULIN A V, et al. A biosensor on the basis of microorganisms immobilized in layer-by-layer films for determination of biochemical oxygen demand[J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2021, 57(1): 95-104.
- [40] YI Yue, ZHAO Ting, XIE Beizhen, et al. Dual detection of biochemical oxygen demand and nitrate in water based on bidirectional *Shewanella loihica* electron transfer[J]. Bioresource Technology, 2020, 309: 123402.
- [41] LÜ Huan, YANG Qian, CHEN Yiliang, et al. Determination of seawater biochemical oxygen demand based on in situ cultured biofilm reactor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 903: 115872.
- [42] YUAN Pengyi, KIM Y. Accurate and rapid organic detection by eliminating hysteresis in bioanode sensor applications[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(5): 905-910.
- [43] DO M H, NGO H H, GUO Wenshan, et al. Performance of mediator-less double chamber microbial fuel cell-based biosensor for measuring biological chemical oxygen[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 276: 111279.
- [44] 田帅,张盼月,梁英梅,等. 双室微生物燃料电池型BOD传感器性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2626-2632.
- TIAN Shuai, ZHANG Panyue, LIANG Yingmei, et al. Performances of double-chamber microbial fuel cell-based BOD sensor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(6): 2626-2632.
- [45] DI LORENZO M, CURTIS T P, HEAD I M, et al. A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters[J]. Water Research, 2009, 43(13): 3145-3154.
- [46] 吴锋,刘志,周顺桂,等. 低成本单室微生物燃料电池型BOD传感器的研制[J]. 环境科学, 2009, 30(10): 3099-3103.
- WU Feng, LIU Zhi, ZHOU Shungui, et al. Development of a low-cost single chamber microbial fuel cell type BOD sensor[J]. Environmental Science, 2009, 30(10): 3099-3103.

- ronmental Science, 2009, 30(10): 3099-3103.
- [47] KARUBE I, MATSUNAGA T, MITSUDA S, et al. Microbial electrode BOD sensors (Reprinted from Biotechnology and Bioengineering, vol XIX, pg 1535-1547, 1977) [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2009, 102(3): 660-672.
- [48] STIRLING J L, BENNETTO H P, DELANEY G M, et al. Microbial fuel cells [J]. Biochemical Society Transactions, 1983, 11(4): 451-453.
- [49] 田帅. 微生物燃料电池型 BOD 传感器研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- TIAN Shuai. Study on microbial fuel cell-based BOD biosensor[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013.
- [50] 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[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(6): 2451-2458.
- JIANG Haiming, LI Xiaoping, LUO Shengjun, et al. Biosensors based on microbial fuel cell technology and their application [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(6): 2451-2458.
- [51] KIM H J, PARK H S, HYUN M S, et al. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 30(2): 145-152.
- [52] KANG K H, JANG J K, PHAM T H, et al. A microbial fuel cell with improved cathode reaction as a low biochemical oxygen demand sensor [J]. Biotechnology Letters, 2003, 25(16): 1357-1361.
- [53] 王梅玉. 基于活性炭空气阴极的 MFC 型低成本 BOD 传感器的研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- WANG Meiyu. Study on low cost BOD sensors basing on activated carbon-air cathode microbial fuel cell [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [54] 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.
- JIANG Yong. Study on microbial electrochemical technology for water alert system [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
- [55] 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.
- [56] MODIN O, WILÉN B M. A novel bioelectrochemical BOD sensor operating with voltage input [J]. Water Research, 2012, 46(18): 6113-6120.
- [57] PEIXOTO L, MIN B, MARTINS G, et al. In situ microbial fuel cell-based biosensor for organic carbon [J]. Bioelectrochemistry, 2011, 81(2): 99-103.
- [58] FAN Yanzhen, HU Hongqiang, LIU Hong. Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 348-354.
- [59] DI LORENZO M, CURTIS T P, HEAD I M, et al. A single chamber packed bed microbial fuel cell biosensor for measuring organic content of wastewater [J]. Water Science and Technology, 2009, 60(11): 2879-2887.
- [60] TARDY G M, LÓRÁNT B, GYALAI-KORPOS M, et al. Microbial fuel cell biosensor for the determination of biochemical oxygen demand of wastewater samples containing readily and slowly biodegradable organics [J]. Biotechnology Letters, 2021, 43(2): 445-454.
- [61] 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.
- [62] TRONT J M, FORTNER J D, PLÖTZE M, et al. Microbial fuel cell biosensor for in situ assessment of microbial activity [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2008, 24(4): 586-590.
- [63] CHANG I S, MOON H, JANG J K, et al. Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20(9): 1856-1859.
- [64] SHEN Yujia, WANG Meng, CHANG I S, et al. Effect of shear rate on the response of microbial fuel cell toxicity sensor to Cu(II) [J]. Bioresource Technology, 2013, 136: 707-710.
- [65] JIANG Yong, LIANG Peng, ZHANG Changyong, 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 [J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 367-372.
- [66] SPURR M W, YU E H, SCOTT K, et al. No re-calibration required? Stability of a bioelectrochemical sensor for biodegradable organic matter over 800 days [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 190: 113392.
- [67] CHENG Shaoan, LIU Hong, LOGAN B E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(7): 2426-2432.
- [68] XIAO Nan, WANG Bing, HUANG J J. Hydrodynamic optimization for design and operating parameters of an innovative continuous-flow miniaturized MFC biosensor [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 235: 116505.
- [69] ELMKAWY A, HEGAB H M, DOMINGUEZ-BENETTON X, et al. Internal resistance of microfluidic microbial fuel cell: Challenges and potential opportunities [J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 672-682.
- [70] XIAO Nan, WU Rong, HUANG J J, et al. Development of a xurographically fabricated miniaturized low-cost, high-performance microbial fuel cell and its application for sensing biological oxygen demand [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 304: 127432.
- [71] ABREVAYA X C, SACCO N J, BONETTO M C, et al. Analytical applications of microbial fuel cells. Part II: Toxicity, microbial activity and quantification, single analyte detection and other uses [J].

- Biosensors & Bioelectronics, 2015, 63: 591–601.
- [72] QI Xiang, WANG Shuyi, LI Tian, et al. An electroactive biofilm-based biosensor for water safety: Pollutants detection and early-warning[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 173: 112822.
- [73] YANG Yang, YE Dingding, LI Jun, et al. Microfluidic microbial fuel cells: From membrane to membrane free[J]. Journal of Power Sources, 2016, 324: 113–125.
- [74] LEE H, YANG W, WEI X, et al. A micro-sized microbial fuel cell based biosensor for fast and sensitive detection of toxic substances in water[C]//2015 28th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). Estoril: IEEE, 2015: 573–576.
- [75] AELTERMAN P, VERSICHELE M, MARZORATI M, et al. Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8895–8902.
- [76] CHAUDHURI S K, LOVLEY D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells[J]. Nature Biotechnology, 2003, 21(10): 1229–1232.
- [77] LOGAN B, CHENG Shaoan, WATSON V, et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(9): 3341–3346.
- [78] RABAEY I, OSSIEUR W, VERHAEGE M, et al. Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity[J]. Water Science and Technology, 2005, 52(1/2): 515–523.
- [79] NGOC L T B, TU T A, HIEN L T T, et al. Simple approach for the rapid estimation of BOD₅ in food processing wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(16): 20554–20564.
- [80] PHAM T H, AELTERMAN P, VERSTRAETE W. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: Recent improvements and prospects[J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(3): 168–178.
- [81] PARK D H, ZEIKUS J G. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(1): 58–61.
- [82] ROSENBAUM M, ZHAO Feng, SCHRÖDER U, et al. Interfacing electrocatalysis and biocatalysis with tungsten carbide: A high-performance, noble-metal-free microbial fuel cell[J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2006, 45(40): 6658–6661.
- [83] ZHANG Tian, CUI Changzheng, CHEN Shengli, et al. A novel mediatorless microbial fuel cell based on direct biocatalysis of *Escherichia coli* [J]. Chemical Communications, 2006(21): 2257–2259.
- [84] CHENG Shaoan, LOGAN B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(3): 492–496.
- [85] ZAWADZKI D, PĘDZIWIATR P, MICHALSKA K. A novel microbial fuel cell with exchangeable membrane: Application of additive manufacturing technology for device fabrication[J]. Acta Innovations, 2018(28): 20–31.
- [86] FRAIWAN A, LEE H, CHOI S. A multianode paper-based microbial fuel cell: A potential power source for disposable biosensors[J]. IEEE Sensors Journal, 2014, 14(10): 3385–3390.
- [87] WARDMAN C D, NEVIN K P, LOVLEY D R. SMART(subsurface microbial activity in real time) technology for real-time monitoring of microbial metabolism in anaerobic soils and sediments[C]//Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology. Boston: 114th General Meeting of the American-Society-for-Microbiology, 2014: 404.
- [88] 郑金阁, 牛莎莎, 王鹏鹏, 等. 微生物燃料电池反应器结构与功能特性综述[J]. 工业水处理, 2019, 39(7): 4–9.
- ZHENG Jin'ge, NIU Shasha, WANG Pengpeng, et al. Summary of structure and functional characteristics of microbial fuel cell reactor[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(7): 4–9.
- [作者简介] 廖承美(1989—), 博士, 助理研究员。电话: 13920778397, E-mail: lchmei@nankai.edu.cn。通讯作者: 王鑫, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: xinwang1@nankai.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-03-14(修改稿)