

研究论文

利用微生物燃料电池同步降解沼液和三苯基氯化锡

顾冬燕^{1,2}, 贾红华^{1,2}, 伍元东^{1,2}, 周俊^{1,2}, 吴夏芜^{1,2}, 郑涛³, 雍晓雨^{1,2}

(¹南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816; ²南京工业大学生物能源研究所, 江苏 南京 211816;
³中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 微生物燃料电池 (MFC) 作为一种同步产电和除污的新型电化学装置, 为有效处理难降解有机污染物提供了一种途径。基于阴极 Fenton 反应, 提出了一种耦合典型双室 MFC 中阳极沼液产电及阴极降解有机锡的新方法。结果表明, 阳极产电生物膜驯化后 MFC 的最高电压提高了 50.32%, 而且电压稳定时间延长了 1 倍。MFC 运行结束后, 阳极沼液 COD、总氮、总磷的去除率分别为 85.35%±1.53%、59.20%±5.24%、44.98%±3.57%。阴极三苯基氯化锡 (TPTC) 的降解率随其初始浓度增加而降低。在添加 100 μmol·L⁻¹ TPTC 时, MFC 的最高输出电压为 280.2 mV, 最大功率密度为 145.62 mW·m⁻²。TPTC 在 14 d 后完全降解, 降解效率为 91.88%, 降解速率约为 0.273 μmol·L⁻¹·h⁻¹。研究结果可为利用 MFC 同步处理阳极有机废水和阴极有机污染物的实际应用提供基础支持。

关键词: 微生物燃料电池; 产电; 降解; 沼液; 三苯基氯化锡; 电化学; 生物过程

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151527

中图分类号: TM 911.45

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 05—2056—08

Synchronously degradation of biogas slurry and triphenyltin chloride in microbial fuel cell

GU Dongyan^{1,2}, JIA Honghua^{1,2}, WU Yuandong^{1,2}, ZHOU Jun^{1,2}, WU Xiayuan^{1,2},
ZHENG Tao³, YONG Xiaoyu^{1,2}

(¹School of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China;

²Bioenergy Research Institute, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; ³Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: As a novel electrochemical apparatus for synchronous electricity generation and decontamination, microbial fuel cell (MFC) provides a way to effectively deal with the refractory pollutant. A new method of electricity production by anodic biogas slurry coupling with cathodic triphenyltin chloride degradation was proposed based on the cathodic “Fenton” reaction in a typical dual-chamber MFC. The results showed that the maximum voltage was 50.32% higher and the stable time of the voltage was 2 times longer after biofilms domestication. In the end of the operation, the removal efficiency of COD, Total N and Total P of the biogas slurry were 85.35%±1.53%, 59.20%±5.24% and 44.98%±3.57%, respectively. Besides, the triphenyltin chloride (TPTC) degradation efficiency decreased with increasing initial concentration. In addition, when 100 μmol·L⁻¹

2015-10-09 收到初稿, 2015-11-18 收到修改稿。

联系人: 雍晓雨。第一作者: 顾冬燕 (1990—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB733904); 江苏省自然科学基金项目 (BK20130932); 江苏省高校自然科学基金项目 (13KJB530009); 中国科学院环境与应用微生物重点实验室专项研究基金计划 (KLEAMCAS201503)。

Received date: 2015-10-09.

Corresponding author: YONG Xiaoyu, yongxiaoyu@njtech.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2013CB733904), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20130932), the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (13KJB530009) and the Special Research Fund Project of Key Laboratory of Environmental and Applied Microbiology of CAS (KLEAMCAS201503).

TPTC was added to the cathodic chamber, the highest output voltage and the maximum power density of the MFC arrived at 280.2 mV and 145.62 mW · m⁻², respectively. TPTC was removed after 14 d with the degradation of 91.88% and a rate of about 0.273 μmol · L⁻¹ · h⁻¹. This study provided the foundational supports for simultaneously decomposing anodic organic effluent and cathodic organic pollution by MFC.

Key words: microbial fuel cell; electricity generation; degradation; biogas slurry; triphenyltin chloride; electrochemistry; bioprocess

引 言

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是利用产电微生物的分解代谢将贮存在有机物中的化学能转化为电能的生物电化学装置^[1-3]。产电菌分解底物生成的电子经外电路传递到阴极, 被阴极的电子受体 (如 O₂) 消耗, 从而产生电流^[4]。

前期 MFC 的研究主要致力于提高其产电性能, 包括电池的构型设计^[1]、产电微生物筛选^[5]、底物优化^[6]、阴阳极材料合成^[5]等。近年来, MFC 的应用愈发受到关注, 如有机废水处理、微生物电化学合成有机小分子和微生物传感器等^[5], 其中大部分废水处理的研究是在阳极室中进行。生产、生活及其他各类废水中含有丰富的有机物 (主要是蛋白质和糖类化合物), 利用废水作为 MFC 的阳极接种物^[7-8]既能保证 MFC 有充足的原料来源, 满足日益增长的能源需求, 同时又能有效处理各类污染物, 有利于环境治理。我国是一个农业大国, 近年来为实现农业生产和农民生活的循环发展, 节约农村能源, 沼气产业发展迅速。沼液作为沼气厌氧发酵后的残余物, 含有大量有机质、丰富的氨基酸及各种生长激素和维生素, 而且含有厌氧发酵菌 (anaerobic fermentative bacteria)、厌氧纤维素分解菌 (anaerobic cellulose-decomposing bacteria)、硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria) 和产甲烷菌 (methanogens) 等多种微生物菌群^[9], 是 MFC 产电的有效原料。曹琳等^[8]以沼液为原料对单室 MFC 产电降解特性进行研究, 结果表明 MFC 在利用沼液产电的同时对沼液中的有机物、氮、磷等物质有一定的降解能力。

然而截至目前对利用 MFC 阴极反应降解污染物鲜有报道。有研究表明 Fenton 反应对一些难降解污染物有较好的降解效果^[10-11], 如蒋胜韬等^[12]利用 Fenton 反应对硝基苯化工废水进行降解, 废水中硝基苯的去除率为 94.1%, COD_{Cr} 和 TOC 的去除率分别为 78.6% 和 60.5%, 证明了 Fenton 反应去除污染物的高效性。本研究尝试将 Fenton 反应与 MFC 相结合, 即 MFC 通过电解反应生成 H₂O₂, 结合阴

极电极上产生的 Fe²⁺ 构成 Fenton 试剂。H₂O₂ 能迅速与 Fe²⁺ 反应生成 ·OH 和 Fe³⁺, 利用 ·OH 无选择性的强氧化能力达到高效降解有机物的目的。

本研究拟利用典型双室 MFC 阳极沼液产电, 同时激活阴极 Fenton 反应, 从而同步降解阳极沼液和阴极三苯基氯化锡 (triphenyltin chloride, TPTC), 为利用 MFC 阴阳极耦合处理污染物的实际应用提供基础支持。

1 实验材料和方法

1.1 材料和装置

沼液来自南京工业大学生物质能源研究所沼气工程, 使用前保存在 4℃ 冰箱中。驯化生物膜所用培养基成分 (1 L) 为: Na₂HPO₄ · 12H₂O 11.53 g, NaH₂PO₄ · 2H₂O 2.77 g, KCl 0.13 g, NH₄Cl 0.31 g, 葡萄糖 1 g, 调节 pH 为 7.0。阴极液为 2% NaCl 水溶液, 用 1 mol · L⁻¹ 盐酸调 pH 为 3。实验使用的甲醇、乙腈、冰乙酸为色谱纯试剂。三苯基氯化锡 (TPTC) 购自国药集团化学试剂有限公司。其他试剂如无特殊说明均为分析纯。

双室微生物燃料电池由阴极室和阳极室两个电极室构成, 中间由质子交换膜 (3.0 cm × 3.0 cm, Nafion-117, DuPont, USA) 分隔开, 每个电极室装液体积均为 30 ml, 阴极室利用空气泵持续通入空气。使用的电极材料为石墨毡 (阴、阳极电极大小均为 1.5 cm × 2 cm, 厚 5 mm)。石墨毡使用前用 4 mol · L⁻¹ 盐酸浸泡 24 h, 重复 4 次以除去其表面可能存在的原始催化物^[13]。阳极直接以石墨毡为电极, 阴极电极按 1.2 节所述方法进行修饰。外电阻 (ZX94A, 上海正阳仪表厂) 用钛丝 (φ0.5 mm, 南京华嘉化学试剂有限公司) 连接, 阻值为 2 kΩ。保持实验在 30℃ 条件下进行。当电池电压降到 50 mV 以下时停止运行。

1.2 复合阴极的制备

称取 0.3 g FeCl₃ · 6H₂O, 溶于 100 ml 去离子水, 得 FeCl₃ 溶液; 称取 0.6 g NaBH₄, 溶于 40 ml 去离

子水, 得 NaBH_4 溶液。将阴极电极置于装有 Fe^{3+} 溶液的锥形瓶中, 超声 20 min。缓慢滴加 NaBH_4 溶液, 使 Fe^{3+} 还原为铁。最后将制备的复合阴极用去离子水充分漂洗至溶液澄清, 并在 50°C 真空干燥箱中干燥至恒重^[13]。

1.3 MFC 的运行

为提高 MFC 的产电能力, 对阳极生物膜进行驯化, 将沼液与培养基依次按 2:1、2:1、2:1、1:1、1:1 (体积比) 的比例混合后添加到 MFC 的阳极, 阴极电极为修饰过的复合阴极。当电池电压下降到 50 mV 以下时更换阴极液和阳极液, 按下一比例驯化, 直至电压不再明显升高。随后, 将 100% 新鲜沼液分别接种到未驯化和驯化后的 MFC 阳极, 比较驯化前后 MFC 的产电情况。

后续以驯化好的阳极进行研究, 主要分为 4 部分讨论, 编号为 A~D, 4 部分在同一批电池中进行。除非另有说明, 实验的初始条件如 1.1 节所述, 而且阳极均接种 100% 新鲜沼液, 阴极分别添加不同浓度的 TPTC。实验 A、B、D 同时进行。实验 A 是为检测 MFC 对沼液的生物降解情况, 分别对 MFC 运行前后的阳极沼液取样测定其化学需氧量 (COD)、总氮含量、总磷含量。实验 B 是为检测 MFC 对阴极 TPTC 的降解情况, 分别对 TPTC 的 4 个不同浓度 (100 、 200 、 300 、 $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行研究, 从电池运行 0 min 开始, 每隔 2 d 取电池阴极液, 测定 TPTC 的浓度。实验 C 是对 MFC 的电化学性能进行检测, 在更换新鲜阴阳极液后, 以阴极未经修饰的 MFC 为对照, 分别测定 MFC 的极化曲线、功率密度曲线及循环伏安曲线 (CV)。实验 D 是进一步对 MFC 阴极 TPTC 的降解效果进行评价, 以实验 B 为基础, 以添加相同浓度 TPTC 的开路 MFC 为对照, 探究初始添加浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 TPTC 的降解效果。

TPTC 的添加方式^[14]: 称取一定量的 TPTC, 用少量甲醇溶解, 待甲醇挥发尽, 在容器底部形成一层薄膜, 然后加入阴极液, 超声 20 min 使其充分混合。

1.4 反应后 TPTC 样品的处理

取出待测的电池阴极液 (30 ml), 用甲醇润洗电池内壁, 重复洗 2 次至 HPLC 检测不到 TPTC, 将 2 次洗液合并, 并用甲醇将溶液定容至 10 ml (溶液 a), 进行液相分析。用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸将阴极液的 pH 调至 2, 加入 10 ml 乙酸乙酯萃取, 剧烈振荡使其充分混合, 然后静置 30 min 使其分层, 收集上

层乙酸乙酯有机相。再加入 10 ml 乙酸乙酯萃取, 重复上述过程, 萃取 3 次, 合并 3 次萃取所得有机相, 并加入一定量的无水 Na_2SO_4 除去有机相中的水分。在 40°C 恒温水浴下进行旋转蒸发, 将有机相蒸干, 最后用甲醇将样品从瓶中洗出, 定容至 5 ml (溶液 b), 萃取所得下层液体用去离子水定容至 50 ml (溶液 c), 分别进行高效液相色谱检测。上述 3 种液体 (溶液 a、b、c) 计算得到的浓度之和为 TPTC 的浓度^[15]。

对照组 TPTC 剩余率 X 的计算公式

$$X = \frac{c_i}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

TPTC 去除率 Y 的计算公式

$$Y = \left(1 - \frac{c_i/c_0}{X_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_i 为经 1.4 节所述方法处理后计算得到的 TPTC 浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_0 为初始添加的 TPTC 浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; X_0 为空白组 TPTC 的剩余率。

1.5 检测方法

(1) 输出电压 U : 用数据采集卡每隔 2 min 记录一次电池两端电压 (单位为 mV), 制成时间-电压曲线图。

(2) 化学需氧量 (COD)、总氮含量、总磷含量: 测定方法分别为重铬酸钾法 (GB 11914—89)、碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ 636—2012 代替 GB 11894—89)、钼酸铵分光光度法 (GB 11893—89)。

(3) 极化曲线及功率密度曲线: 待电池运行稳定后, 将其在开路状态下维持数小时或过夜, 使输出电压稳定不变, 记录此时开路电压值。从大到小改变外电阻阻值 ($100 \sim 0.25 \text{ k}\Omega$), 在各阻值下运行 5~10 min 或更久, 使电池电压在 1 min 内变化少于 2 mV, 用数据采集卡记录当时的电压值 U 。根据式 (3) 计算出电流密度 I , 根据式 (4) 计算出功率密度 P , 制成极化曲线及功率密度曲线。

$$I = \frac{U}{RA} \quad (3)$$

$$P = UI = \frac{U^2}{RA} \quad (4)$$

式中, R 为外电阻, 变化范围为 $0.25 \sim 100 \text{ k}\Omega$; A 为阳极有效表面积, 该实验中为 3 cm^2 ; U 为某阻值下的输出电压, mV; I 为电流密度, $\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$; P 为功率密度, $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(4) 循环伏安曲线 (CV): 当电池电压达到最大并趋于稳定时测定。打开电化学工作站

(PGSTAT302N, Metrohm) 及软件, 断开 MFC, 以铂丝电极作对电极、甘汞电极作参比电极, 扫描的电压范围为 $-1.1 \sim 0.4 \text{ V}$, 扫描速率为 $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行扫描。

(5) HPLC 法测定 TPTC 的含量^[16]: 使用的色谱柱为 SinoChrom ODS-BP C18 反相色谱柱, 样品的紫外检测波长为 257 nm , 操作温度为 25°C , 流速为 $0.6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。进样前样品用 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 每次进样量为 $20 \mu\text{l}$ 。HPLC 的流动相的配比为乙腈:冰乙酸:水 = $65:12:23$ (体积比), 另添加 0.05% 三乙胺 ($\text{pH} = 3.0$), 流动相在使用前进行超声脱气处理。

2 实验结果与讨论

2.1 生物膜的驯化

产电微生物通过降解代谢有机质产生电子并随外电路流入阴极, 因此对生物膜进行驯化以提高 MFC 的产电能力是降解污染物的首要条件, 而且本研究用沼液经过了厌氧产沼气发酵, 有机质总量已有部分降解, 属于低强度废水, 需驯化以提高产电菌的活性。图 1 显示在驯化第 1 次周期中 MFC 产电较低, 最高电压约为 64.4 mV 。在之后的驯化过程中电池的最高电压逐渐增加, 达到最高电压所需的时间越来越少, 表明沼液中的产电菌开始富集, 逐步形成生物膜^[17-18], 能较快利用沼液中的营养成分产电。到驯化第 5 周期, 电池电压维持稳定, 从而结束驯化。该驯化过程中未添加活性污泥等外源菌株, 简化了电池的驯化和启动过程。

从图 2 可以看到, 驯化前后 MFC 产电的总体变化趋势一致, 但驯化后的 MFC 最高电压为 280.2 mV , 较驯化前 (最高电压为 186.4 mV) 提高了

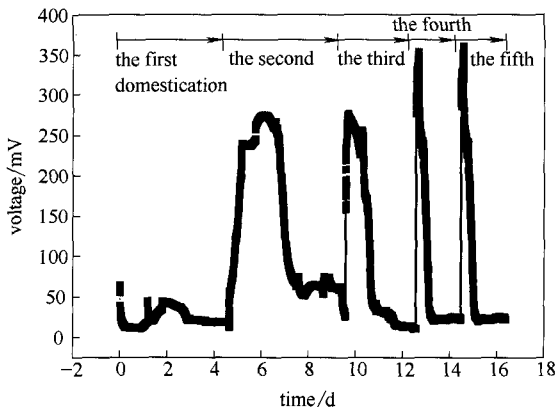


图 1 MFC 产电的驯化过程

Fig.1 Domestication process of electricity generation

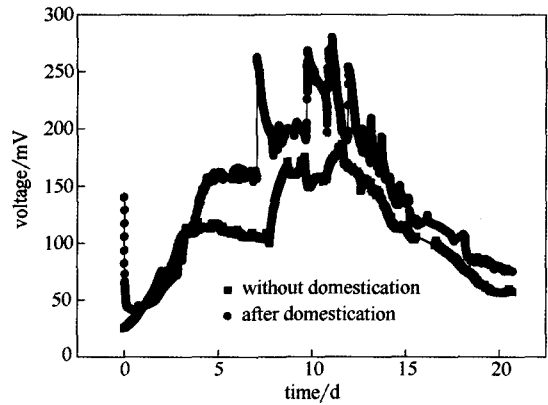


图 2 驯化前后 MFC 产电的对比

Fig.2 Comparison of voltages before and after domestication

50.32% ; 而且电压在 $150 \sim 280.2 \text{ mV}$ 范围内维持了 236.64 h , 约是驯化前 (118.08 h) 的 2 倍。MFC 的阳极直接参与氧化反应, 吸附在电极表面的产电菌细胞密度越大, 产电量越高^[19-20], 而阳极生物膜经过驯化后产电菌富集吸附在电极上, 反应产生大量电子, 所以产电性能得到较大提高。

2.2 沼液中 COD、N、P 的去除情况

以沼液作为阳极接种物, 待 MFC 电压降至 50 mV 以下时, 对阳极室中的沼液进行取样检测, 观察电池运行前后沼液中 COD、总氮、总磷的变化(表 1)。MFC 运行结束后, COD、总氮、总磷的去除率分别为 $85.35\% \pm 1.53\%$ 、 $59.20\% \pm 5.24\%$ 、 $44.98\% \pm 3.57\%$ 。隋倩雯等^[21]利用氨吹脱工艺对猪场沼液进行处理, 通过对初始氨氮浓度、 pH 、气液比、温度等参数的优化, 氨氮和总磷的最高去除率分别达 81.84% 和 97.44% , 但 COD 去除率仅为 30.13% , 而且该工艺能耗较大; 马焕春等^[22]研究了电化学法处理沼液的效果, 通过对极电压、反应时间、极板间距、初始 pH 及不同电化学反应条件进行优化, COD 和总磷的最优去除率分别达 59% 和 46.58% , 但因需外接电源, 同样增大了能耗。在本研究中, MFC 阳极的产电菌产电会消耗沼液提供的有机质底物及其他营养物质。传统的生物脱氮主要通过微生物的硝化和反硝化作用完成, 硝化菌在好氧条件下将氨氮

表 1 反应前后沼液中 COD、总氮、总磷的含量变化

Table 1 COD, Total N and Total P changes in biogas slurry before and after reaction

Items	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
before operation	4169.23 ± 136.13	537.51 ± 32.12	211.50 ± 18.73
after operation	610.72 ± 60.28	219.33 ± 19.37	116.37 ± 9.12
removal efficiency/%	85.35 ± 1.53	59.20 ± 5.24	44.98 ± 3.57

转化为硝态氮，再在厌氧条件下将硝态氮还原成气态氮 (N₂) 或 N₂O、NO；生物除磷主要是通过好氧和厌氧条件下的聚磷菌摄磷和放磷作用完成^[8]。本实验由于 MFC 阳极处于厌氧状态，可能主要依靠沼液中的相关厌氧微生物生长繁殖或反硝化聚磷菌^[23-24]的作用消耗氮、磷，因此对总氮、总磷的去除能力一般。但该系统对 COD 降解效果较好，证明了 MFC 同步产电除污的可行性。

2.3 阴极 TPTC 降解潜力分析

TPTC 在水中溶解度较低，因此考察了阴极对不同浓度的 TPTC 的降解效率。如图 3 所示，在前 5 d 中 TPTC 去除率变化较慢，之后去除速度明显加快，添加 100 μmol · L⁻¹ TPTC 的 MFC 在 14 d 后已检测不到 TPTC。这可能是因为在实验初始 MFC 产生的电压较低，传递到阴极的电子较少，从而生成的 H₂O₂ 浓度较低，由 Fenton 反应形成的 ·OH 浓度较低，因此 TPTC 降解较慢，而当电压上升后 ·OH 浓度随之增加，TPTC 去除率变化明显加快。从图 3 还可以看到，随着 TPTC 初始浓度的增加，最终 TPTC 去除的时间从 10 d 增加到 20 d。这表明 TPTC 的初始添加浓度对其去除效果有较大影响，正如 Tao 等^[25]利用 BES-Fenton 系统降解对硝基苯酚时降解率随其初始浓度增加而减小。因此，通过对降解效果的研究，TPTC 的最佳初始浓度为 100 μmol · L⁻¹。

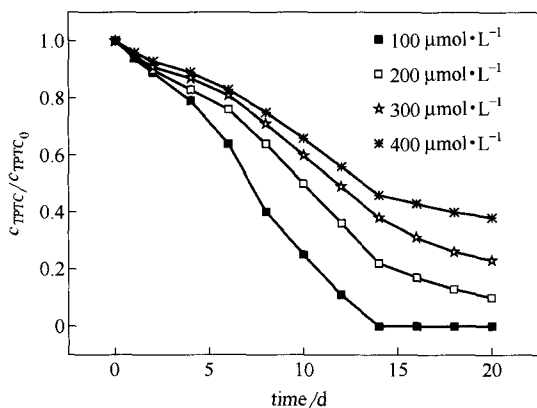


图 3 不同初始浓度的 TPTC 去除率的比较

Fig.3 Comparison of TPTC removal efficiency with different initial concentrations

2.4 电化学性能的测定

为形成阴极 Fenton 反应，按 1.2 节所述利用 FeCl₃ · 6H₂O 和 NaBH₄ 反应对阴极电极进行修饰。记阴极未经修饰的对照 MFC 为 MFC-1，复合阴极 MFC 为 MFC-2。图 4 显示了 MFC-1 和 MFC-2 的极

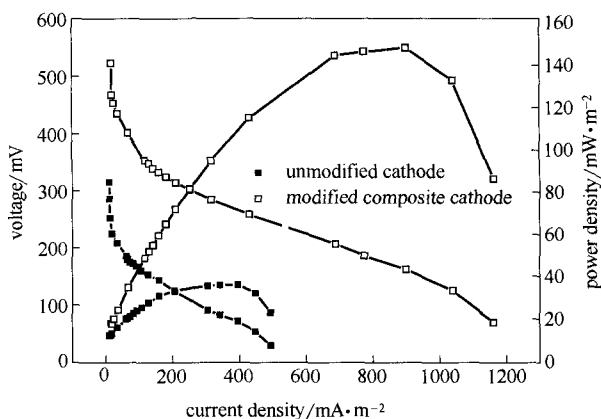


图 4 MFC-1 和 MFC-2 的极化曲线和功率密度曲线
Fig.4 Polarization and power density curves of MFC-1 and MFC-2

化曲线及功率密度曲线。与 MFC-1 相比，MFC-2 的开路电压 (open-circuit voltage, OCV)、输出电压 U 和功率密度 P 更高。MFC-2 的开路电压为 610 mV，比 MFC-1 (OCV = 425 mV) 高 43.53%。而且 MFC-2 产生的最大功率密度为 145.62 mW · m⁻²，比 MFC-1 (28.16 mW · m⁻²) 高 417.12%，此时对应的 MFC-2 的电流密度为 899.44 mA · m⁻²，电压为 161.9 mV。这说明阴极电极经修饰后对产电有一定的促进作用^[26]。此外，从极化曲线还可以得到 MFC-2 的内阻约为 0.6 kΩ。本研究的产电效果不低于其他类似的研究，如 Wang 等^[27]利用阴极 Fenton 反应降解亚砷酸盐，使用有效容积为 75 ml、电极大小为 4.4 cm × 4.4 cm 的 MFC，产生的电流密度为 0.563 A · m⁻²，最大功率密度达 135.3 mW · m⁻²。但本实验中 MFC 初始电压上升较慢，后续将就迅速提高 MFC 电压输出进行相关研究。

从 CV 结果 (图 5) 可以看到，在 -1.1 ~ 0.4 V 扫描范围内，MFC-2 在 -0.363 V、-0.022 V (氧化) 和 -0.278 V、-0.537 V (还原) 处有 2 对明显的氧化还原峰，说明了 MFC-2 中电化学活性性体的存在。这 2 对氧化还原峰是在复合阴极上通过两电子还原溶解氧生成 H₂O₂ 产生的，而在 MFC-1 中没有观察到相应的峰，表明这两个电极上过电位的差异，电极经修饰后促进了两电子的氧气还原反应，导致较大的电流响应，氧气还原反应在修饰过的复合阴极上更易发生^[28]。

2.5 MFC 阴极 TPTC 的降解

记开路的空白 MFC 为 MFC-3，闭路 MFC 为 MFC-4，而且阴极均添加 100 μmol · L⁻¹ TPTC。当电压降至低于 50 mV 时，MFC-3 和 MFC-4 同时运行结束，将 2 组电池的阴极液按 1.4 节所述方法处

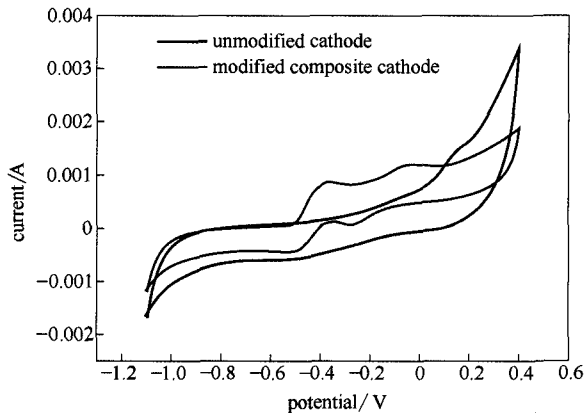


图5 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时未修饰阴极和复合阴极 MFC 的 CV 曲线

Fig.5 Cyclic voltammeters of MFCs with unmodified and modified electrodes at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

理, 分别进行液相分析。据式(1)计算得 MFC-3 的 TPTC 的剩余率为 91.88%, 而 MFC-4 在运行 14 天后已检测不到 TPTC。据式(2)得 MFC-4 的 TPTC 的去除率约为 91.88%, 降解速率约为 $0.273 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

有机锡化合物因具有化学稳定性高、抗水解以及延迟催化活性等特点, 在生产生活中应用广泛, 也因此对环境造成了严重污染。目前, 有机锡降解的方法有化学法^[29]、紫外催化降解法^[30]、微生物法^[31], 主要是 Sn-C 键发生断裂、锡原子上连接的有机基团逐步脱去的过程, 即 $\text{R}_4\text{Sn} \rightarrow \text{R}_3\text{SnX} \rightarrow \text{R}_2\text{SnX}_2 \rightarrow \text{RSnX}_3 \rightarrow \text{SnX}_4$ 。由于化学法和紫外催化降解法对化学品和能量的要求使成本较大, 目前众多科研都致力于微生物法降解有机锡的研究。但由于 TPTC 结构复杂且在水中溶解度较低, 单纯的微生物降解性能并不理想, 需额外添加表面活性剂或其他有机锡分解因子使 TPTC 乳化, 从而降低其表面张力, 增强与微生物的亲合力^[32]。据报道, Soderquist 等^[33]利用光催化作用降解三苯基锡, 其降解率达 97.4%, 但降解速率非常慢, 仅为 $0.003 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Ye 等^[34]利用 *Brevibacillus brevis* 降解 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 三苯基锡, 5 d 后去除率达 60%, 溶液中相关金属离子浓度增加后去除率提高了 15%~25%, 可得降解速率约为 $0.009 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。本研究采用 MFC 阴极 Fenton 反应降解 TPTC, $\cdot\text{OH}$ 的强氧化能力使降解速率大大提高。该方法为有效降解有机锡化合物提供了一种新思路。后续将致力于研究该方法降解 TPTC 的具体过程, 对 TPTC 的降解产物进行分析, 并进一步提高 TPTC 的降解速率。

3 结 论

(1) 实验研究了生物膜驯化前后 MFC 产电的变化。结果表明, 驯化之后 MFC 的最高电压提高了 50.32%, 而且电压在 150~280.2 mV 范围内维持的时间延长了 1 倍。

(2) MFC 产电的同时对阳极沼液有降解效果, 其 COD、总氮、总磷去除率分别达 $85.35\% \pm 1.53\%$ 、 $59.20\% \pm 5.24\%$ 、 $44.98\% \pm 3.57\%$ 。

(3) 当 MFC 以沼液为阳极接种物、 O_2 为阴极电子受体、外接 $2 \text{ k}\Omega$ 电阻时, 最高输出电压为 280.2 mV, 内阻约为 $0.6 \text{ k}\Omega$, 最大功率密度为 $145.62 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(4) 利用 MFC 产电激活阴极 Fenton 反应可以降解 TPTC, 当 TPTC 添加浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 14 d 后完全降解, 降解速率约为 $0.273 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

References

- [1] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, *et al.* Microbial fuel cells: methodology and technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (17): 5181-5192. DOI: 10.1021/es0605016.
- [2] YONG X Y, FENG J, CHEN Y L, *et al.* Enhancement of bioelectricity generation by cofactor manipulation in microbial fuel cell [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, **56**: 19-25. DOI: 10.1016/j.bios.2013.12.058.
- [3] YONG X Y, SHI D Y, CHEN Y L, *et al.* Enhancement of bioelectricity generation by manipulation of the electron shuttles synthesis pathway in microbial fuel cells [J]. *Bioresour. Technology*, 2014, **152**: 220-224. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.086.
- [4] SHEN H B, YONG X Y, CHEN Y L, *et al.* Enhanced bioelectricity generation by improving pyocyanin production and membrane permeability through sophorolipid addition in *Pseudomonas aeruginosa*-inoculated microbial fuel cells [J]. *Bioresour. Technology*, 2014, **167**: 490-494. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.093.
- [5] 王维大, 李浩然, 冯雅丽, 等. 微生物燃料电池的研究应用进展 [J]. *化工进展*, 2014, **33** (5): 1067-1076. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2014.05.001.
- [6] WANG W D, LI H R, FENG Y L, *et al.* Research and application advances in microbial fuel cell [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33** (5): 1067-1076. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2014.05.001.
- [7] 刘晶晶, 孙永明, 孔晓英, 等. 微生物燃料电池中底物的研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2011, **34** (6): 104-108. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2011.06.023.
- [8] LIU J J, SUN Y M, KONG X Y, *et al.* Research advance on substrates in microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34** (6): 104-108. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2011.06.023.
- [9] PANT D, VAN BOGAERT G, DIELS L, *et al.* A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production [J]. *Bioresour. Technology*, 2010, **101** (6): 1533-1543.

- DOI: 10.1016/j.biortech.2009.10.017.
- [8] 曹琳, 雍晓雨, 周俊, 等. 以沼液为原料的微生物燃料电池产电降解特性 [J]. *化工学报*, 2014, **65** (5): 1900-1905. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.05.049.
- CAO L, YONG X Y, ZHOU J, *et al.* Electrical and degradation characteristics of microbial fuel cell using biogas slurry as substrate [J]. *CIESC Journal*, 2014, **65** (5): 1900-1905. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.05.049.
- [9] 夏大平, 王振, 苏现波, 等. 生物甲烷气实验的外加菌源(沼液)中厌氧菌群测定 [J]. *高校地质学报*, 2015, **21** (1): 168-171. DOI: 10.16108/j.issn.1006-7493.2014057.
- XIA D P, WANG Z, SU X B, *et al.* Determination of anaerobic bacterial consortia in added microbial sources (biogas slurry) for biogenic methane experiment [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2015, **21** (1): 168-171. DOI: 10.16108/j.issn.1006-7493.2014057.
- [10] NEYENS E, BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **98** (1/2/3): 33-50. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- [11] PERA-TITUS M, GARCÍA-MOLINA V, BAÑOS M A, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47** (4): 219-256. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010.
- [12] 蒋胜韬, 祝建中, 管玉江, 等. 非均相类 Fenton 法降解硝基苯化工废水的效能及其机制 [J]. *化工学报*, 2014, **65** (4): 1488-1494. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.04.045.
- JIANG S T, ZHU J Z, GUAN Y J, *et al.* Performance of heterogeneous Fenton-like system for degradation of nitrobenzene-containing wastewater [J]. *CIESC Journal*, 2014, **65** (4): 1488-1494. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.04.045.
- [13] LI J P, AI Z H, ZHANG L Z. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **164** (1): 18-25. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.109.
- [14] GRAUPERA E, LEAL C, GRANADOS M, *et al.* Determination of tributyltin and triphenyltin in sediments by liquid chromatography with fluorimetric detection assessment of spiking procedures [J]. *J. Chromatogr. A*, 1999, **846** (1/2): 413-423. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)01033-4.
- [15] 晏云鹏, 全学军, 葛淑萍, 等. 垃圾渗滤液生化出水絮凝-纳滤处理及过程机理 [J]. *化工学报*, 2015, **66** (6): 2280-2287. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150099.
- YAN Y P, QUAN X J, GE S P, *et al.* Flocculation-nanofiltration treatment of biologically treated leachate and process mechanism [J]. *CIESC Journal*, 2015, **66** (6): 2280-2287. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150099.
- [16] 于振花, 荆淼, 王小如, 等. 液液萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱同时测定海水中的多种有机锡 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29** (10): 2855-2859. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2855-05.
- YU Z H, JING M, WANG X R, *et al.* Simultaneous determination of multi-organotin compounds in seawater by liquid-liquid extraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29** (10): 2855-2859. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2855-05.
- [17] REGUERA G, NEVIN K P, NICOLL J S, *et al.* Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, **72** (11): 7345-7348. DOI: 10.1128/AEM.01444-06.
- [18] LEDEZMA P, GREENMAM J, IEROPOULOS I. Maximising electricity production by controlling the biofilm specific growth rate in microbial fuel cells [J]. *Bioresour. Technol.*, 2012, **118**: 615-618. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.05.054.
- [19] 孟瑶, 付玉彬, 梁生康, 等. 石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (8): 3080-3085. DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.08.048.
- MENG Y, FU Y B, LIANG S K, *et al.* Effects of oil pollutants on the performance of marine benthic microbial fuel cells and its acceleration of degradation [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (8): 3080-3085. DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.08.048.
- [20] KANG C S, EAKTASANG N, KWON D Y, *et al.* Enhanced current production by *Desulfovibrio desulfuricans* biofilm in a mediator-less microbial fuel cell [J]. *Bioresour. Technol.*, 2014, **165**: 27-30. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.148.
- [21] 隋倩雯, 董红敏, 朱志平, 等. 提高猪场沼液净化处理效果的氨吹脱控制参数 [J]. *农业工程学报*, 2012, **28** (11): 205-211. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.11.033.
- SUI Q W, DONG H M, ZHU Z P, *et al.* Ammonia stripping control parameters for improving effluent treatment effect in anaerobic digesters of piggery wastewater [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, **28** (11): 205-211. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.11.033.
- [22] 马焕春, 陈玉成, 陈瑶. 电化学法预处理沼液的研究 [J]. *中国沼气*, 2014, **32** (2): 26-29. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1166.2014.02.007.
- MA H C, CHEN Y C, CHEN Y. Pretreatment of biogas slurry by electrochemical process [J]. *China Biogas*, 2014, **32** (2): 26-29. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1166.2014.02.007.
- [23] 余鸿婷, 李敏. 反硝化聚磷菌的脱氮除磷机制及其在废水处理中的应用 [J]. *微生物学报*, 2015, **55** (3): 264-272. DOI: 10.13343/j.cnki.wsxb.20140329.
- YU H T, LI M. Denitrifying and phosphorus accumulating mechanisms of denitrifying phosphorus accumulating organisms (DPAOs) for wastewater treatment—a review [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2015, **55** (3): 264-272. DOI: 10.13343/j.cnki.wsxb.20140329.
- [24] 王聪, 王淑莹, 张淼, 等. 多因素对反硝化除磷过程中 COD、N 和 P 的去除分析 [J]. *化工学报*, 2015, **66** (4): 1467-1475. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141549.
- WANG C, WANG S Y, ZHANG M, *et al.* Analysis of COD, N and P in denitrifying phosphorus removal under multivariate condition [J]. *CIESC Journal*, 2015, **66** (4): 1467-1475. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141549.
- [25] TAO H C, WEI X Y, ZHUANG L J, *et al.* Degradation of *p*-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **254**: 236-241. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.061.
- [26] ZHUANG L, ZHOU S G, LI Y T, *et al.* In situ Fenton-enhanced cathodic reaction for sustainable increased electricity generation in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195** (5): 1379-1382. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.011.
- [27] WANG X Q, LIU C P, YUAN Y, *et al.* Arsenite oxidation and removal driven by a bio-electro-Fenton process under neutral pH conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **275**: 200-209. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.003.
- [28] LI Y, LU A H, DING H R, *et al.* Microbial fuel cells using natural

- pyrrhotite as the cathodic heterogeneous Fenton catalyst towards the degradation of biorefractory organics in landfill leachate [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, **12** (7): 944-947. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.04.027.
- [29] STANG P M, LEE R F, SELGMAN P F. Evidence for rapid, nonbiological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine-grained sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26** (7): 1382-1387. DOI: 10.1021/es00031a016.
- [30] HOCH M. Organotin compounds in the environment: an overview [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16** (7): 719-743. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00067-6.
- [31] SUN G X, ZHOU W Q, ZHONG J J. Organotin decomposition by pyochelin, secreted by *Pseudomonas aeruginosa* even in an iron-sufficient environment [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, **72** (9):6411-6413. DOI: 10.1128/AEM.00957-06.
- [32] HUANG J, YE J S, MA J W, *et al.* Triphenyltin biosorption, dephenylation pathway and cellular responses during triphenyltin biodegradation by *Bacillus thuringiensis* and tea saponin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **249**:167-173. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.110.
- [33] SODERQUIST C J, CROSBY D G. Degradation of triphenyltin hydroxide in water [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1980, **28** (1): 111-117. DOI: 10.1021/jf60227a015.
- [34] YE J S, YIN H, PENG H, *et al.* Biosorption and biodegradation of triphenyltin by *Brevibacillus brevis* [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **129**: 236-241. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.076.