

· 专论与综述 ·

微生物燃料电池型传感器在 BOD 检测中的应用进展

佟萌^{1,2}, 杜竹玮¹, 李顶杰^{1,2}, 李浩然¹

(1. 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100190;

2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:介绍了微生物燃料电池型 BOD 传感器的原理与构建方式, 分析了影响响应时间、电池转化率、稳定性等性能的因素, 指出微生物燃料电池型 BOD 传感器响应时间短, 适用范围广, 稳定性好, 操作简单, 能实现 BOD 实时在线检测, 提出构建低成本、高性能的微生物燃料电池型 BOD 传感器与 BOD 在线检测装置是该领域研究的重要方向。

关键词:微生物燃料电池; 生化需氧量; 生物传感器

中图分类号: X835 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006 - 2009(2008)06 - 0007 - 06

The Development of Application for BOD Detection by Microbial Fuel Cells Biosensor

TONG Meng^{1,2}, DU Zhu-wei¹, LI Ding-jie^{1,2}, LI Hao-ran¹

(1. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The principle and structure were described about the microbial fuel cell of BOD sensor. The factors were analyzed on the response time, the battery conversion and stability of the fuel cell. The microbial fuel cell was applied to BOD on-line monitoring for its fast response, good stability and easy to operation. The important direction of research in the field was to build low cost, high-powered BOD sensor of microbial fuel cell and device of BOD on-line detection.

Key words: Microbial fuel cell; Biochemical oxygen demand; Biosensor

生化需氧量 (Biochemical Oxygen Demand, BOD) 是水质监测的重要指标。我国现行标准采用 BOD₅ 测定法, 有些国家为了避免周末检测而采用 BOD₇ 测定法, 检测过程繁琐, 耗时长, 重现性较差, 不能用于实时在线检测^[1-2]。

微生物电极法是目前广泛使用的 BOD 快速测定法。大多数微生物电极由溶氧电极和微生物固定化膜构成^[1,3], 酵母菌^[4-5]、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)^[6]、粘质沙雷氏菌 (*Serratia marcescens*)^[7] 等均可用于制作微生物固定化膜。单一菌种微生物对样品的代谢能力有限, 可以使用混合菌种或活性淤泥制作微生物固定化膜, 以扩大微生物的底物利用范围^[8-9]。虽然微生物电极法可缩短测定时间, 但微生物固定化膜的制作工艺复杂且容易污染, 同时单一菌种底物利用范围有限, 在一定

程度上限制了微生物电极的使用^[10]。

微生物燃料电池 (Microbial Fuel Cell, MFC) 是另一种可用于 BOD 快速检测的工具。早在 1977 年, Karube 就利用产氢微生物 *Clostridium butyricum* 构建了微生物燃料电池, 并用于污水 BOD 检测^[11-12]。近年来, 人们利用从污水和活性淤泥中富集的电化学活性微生物, 构建了多种有介体或无介体微生物燃料电池^[13-19], 同时发现电池的库仑产量与底物 BOD 质量浓度之间存在正比关系, 可用于 BOD 检测。

收稿日期: 2007 - 12 - 05; 修订日期: 2008 - 08 - 22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20576137)

作者简介: 佟萌 (1982—), 女, 北京人, 硕士, 研究方向为微生物燃料电池。

1 微生物燃料电池型 BOD 传感器的原理

微生物燃料电池是以微生物为催化剂,将化学能直接转化为电能的装置^[20-25]。典型的微生物燃料电池由阳极室和阴极室构成,见图 1。两个极室由质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)隔开,阳极室保持厌氧环境,阴极室保持好氧环境,阴阳两极通过外电路连接。在阳极室中,微生物将有机物催化分解为碳氧化物(如 CO₂),同时释放电子和质子,电子直接或间接传递至阳极,然后经外电路传递至阴极,质子经质子交换膜传递至阴极,并与来自外电路的电子和阳极室的 O₂ 反应生成水。在此过程中,微生物降解有机物,并将储存在有机物中的化学能转化为电能。

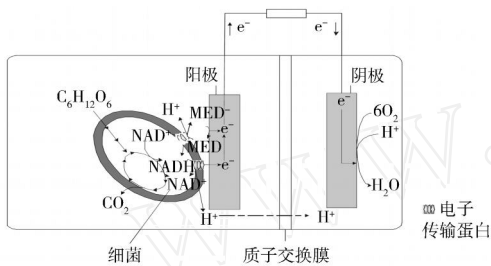


图 1 微生物燃料电池结构示意图^[26]

近年来研究表明,在通常情况下,微生物燃料电池的转化率一定,电池的库仑产量即电流对时间的积分面积与底物 BOD 质量浓度成正比。在贫氧条件下,当有机物含量低于某临界值时,微生物燃料电池的最大电流与底物 BOD 质量浓度成正比,此时可利用最大电流测定 BOD^[10]。底物加入后,电池电流可在短时间内上升至最大值,在贫氧条件下,可利用最大电流对底物 BOD 质量浓度实时检测^[10,27]。BOD 质量浓度与最大电流、库仑产量相关曲线见图 2,电流与响应时间的关系见图 3。

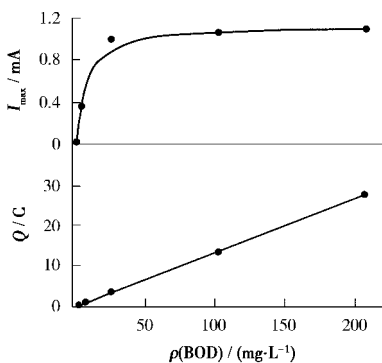


图 2 BOD 质量浓度与最大电流、库仑产量相关曲线^[10]

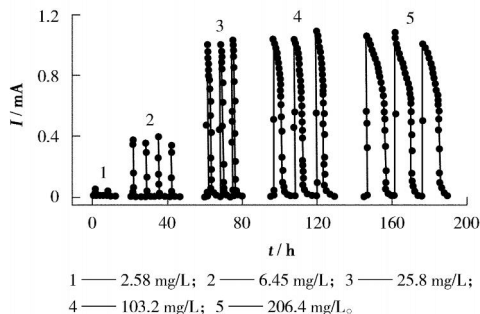


图 3 电流与响应时间的关系^[10]

2 微生物燃料电池型 BOD 传感器的构建

2.1 纯培养微生物燃料电池型 BOD 传感器

2.1.1 产氢微生物燃料电池型 BOD 传感器

早期的微生物燃料电池型 BOD 传感器大多利用铂电极和产氢微生物构建,见图 4。在厌氧条件下,产氢微生物催化分解有机物产生氢气及甲酸、乙酸、乳酸等发酵产物,氢气和发酵产物可被铂电极氧化并产生电流^[24,28-29],电池的稳态电流与底物 BOD 质量浓度成正比^[11]。

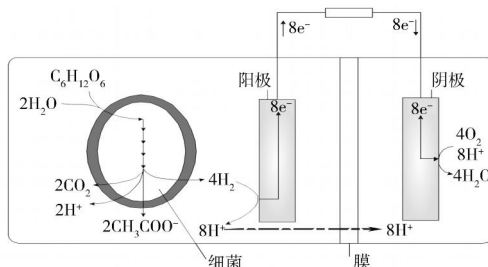


图 4 产氢微生物燃料电池示意^[30]

1977 年, Karube 用凝胶将产氢微生物 *Clostridium butyricum* 固定于铂电极表面,构建了微生物燃料电池型 BOD 传感器^[11-12]。由于氢气和甲酸积累,电池的初始电流较高,随着氢气和甲酸被铂电极氧化,电池的输出电流逐渐降低并趋于稳定,即达到稳态电流,此时氢气扩散是电化学反应的限速步骤。电池电流与时间关系曲线见图 5,样品缓冲液为 200 mL 0.1 mol/L 磷酸缓冲液。

当 BOD 质量浓度 < 300 mg/L 时,电池的稳态电流与 BOD 质量浓度成正比,电流达到稳态所需的时间为电池的响应时间。Karube 利用该传感器测定了屠宰场、食品厂和酒精厂废水中的 BOD,与 BOD₅ 法测定结果的相对误差 < 10%。稳态电流与 BOD 质量浓度关系曲线见图 6,样品为 200 mL

含葡萄糖 (2.5 mg ~ 400 mg) 和谷氨酸 (2.5 mg ~ 400 mg) 的 0.1 mol/L 磷酸缓冲液^[11]。

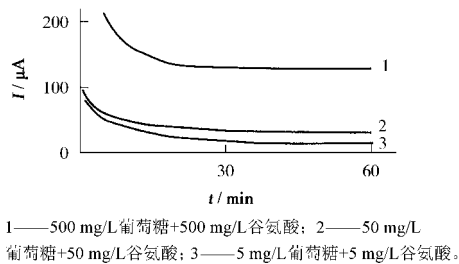


图 5 电池电流与时间关系曲线

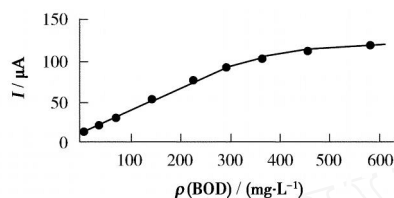


图 6 稳态电流与 BOD 质量浓度关系曲线

1980 年, Matsunaga 利用固定化 *Clostridium butyricum*、气体透过性 Teflon 膜、铂电极构建了微生物燃料电池型甲酸传感器^[31]。当甲酸质量浓度为 10 mg/L ~ 1 000 mg/L 时, 电池稳态电流与其成正比; 当质量浓度为 200 mg/L 时, 传感器平均相对误差为 5%; 30 次重复实验标准偏差为 3.4 mg/L; 传感器响应时间为 20 min, 可稳定运行 20 d。

2.1.2 有介体微生物燃料电池型 BOD 传感器

在微生物燃料电池中, 氧化还原介体可加速阳极电子传递并提高电池转化率。以劳氏紫为介体, 利用 *Proteus vulgaris* 或 *E. coli* 构建的有介体微生物燃料电池, 其转化率可达 50% 以上, 且电池的库仑产量与底物浓度有关^[32-33], 说明该电池可用于构建 BOD 传感器。但由于介体通常对微生物有毒害作用, 因而有介体微生物燃料电池难以保持长期稳定运行。

2.1.3 无介体微生物燃料电池型 BOD 传感器

Shewanella putrefaciens, *Rhodospirillum rubrum*, *Geobacter metallireducens* 等电化学活性微生物能将电子直接传递至阳极, 可用于构建无介体微生物燃料电池。无介体微生物燃料电池有较好的稳定性, 更适合作为 BOD 传感器。

Kim 等利用 *Shewanella putrefaciens* 构建了无介体微生物燃料电池^[34-36], 并将其作为乳酸传感器,

当乳酸浓度为 2 mmol/L ~ 25 mmol/L 时, 电流的升高速率与乳酸浓度成正比 ($R^2 = 0.84$)^[37]。

2.2 混合菌种微生物燃料电池型 BOD 传感器

除纯培养电化学活性微生物外, 混合菌种电化学活性微生物也可用来构建微生物燃料电池型 BOD 传感器。与单一菌种相比, 混合菌种微生物燃料电池型 BOD 传感器有更好的稳定性及更广的适用范围, 可以对 BOD 样品实时在线检测^[38]。

Kim 等以污水为燃料, 从活性淤泥中富集电化学活性微生物并构建了微生物燃料电池^[18]。该电池可长期连续工作, 在贫氧条件下, 可利用最大电流对 BOD 样品实时连续检测。

2003 年, Chang 等^[38] 利用活性淤泥富集电化学活性微生物, 以富含葡萄糖和谷氨酸的人造废水为燃料, 构建了微生物燃料电池型 BOD 传感器, 并实现了对 BOD 样品的连续检测。当进样流量为 0.35 mL/min 且样品中 BOD 质量浓度 < 100 mg/L 时, 电池的输出电流与 BOD 质量浓度成正比, 相对误差 < 10%。改变样品质量浓度后, 60 min 电流可重新达到稳定。如果待测样品质量浓度较高, 可降低进样流量, 或对样品适当稀释。

Kim 等^[39] 将微生物燃料电池型 BOD 传感器应用于污水处理厂, 以验证其原位、实时、在线检测能力。污水流经澄清池后进入电池阳极, 电池的输出电流迅速升高, 且库仑产量与污水 BOD 质量浓度成正比 ($R^2 = 0.97$)。电池可长期保持高灵敏度和操作稳定性, 样品测定时间为 45 min。

Kim 等^[40-41] 利用微生物燃料电池构建了浸入式实时 BOD 传感器, 由双室微生物燃料电池、预处理装置、防雨防尘装置、浮标、可调节尾翼、铅坠及数据采集和传输装置构成。该传感器可漂浮在水面上某一固定位置, 水体流经预处理装置后进入电池阳极室, 电池的输出电压在数据采集和传输装置的作用下被远程传输到数据处理系统, 数据处理系统可根据电压信号输出 BOD 质量浓度值。

3 微生物燃料电池型 BOD 传感器的性能影响因素

3.1 响应时间的影响因素

微生物燃料电池型 BOD 传感器的响应时间与 BOD 质量浓度有关, 质量浓度越高, 响应时间越长^[10]。当 BOD 质量浓度为 206.4 mg/L 时, 电池的响应时间约为 10 h; 当 BOD 质量浓度分别为

2.58 mg/L 和 6.45 mg/L 时, 电池的响应时间 < 30 min。因此, 可通过稀释样品来缩短响应时间。

利用微生物燃料电池的最大电流测定样品 BOD 时, 虽然电流能在样品加入后较短时间内达到最大值, 但电流降为基线需要一段时间。将厌氧生物反应器与微生物燃料电池连用可大幅缩短响应时间, 厌氧生物反应器中的活性淤泥可为电池连续提供稳定的微生物种群。Kumlanghan 等^[42]用该方法构建了微生物燃料电池型快速 BOD 检测系统, 测定样品前将 100 mL 活性淤泥泵入微生物燃料电池的阳极室, 电流升至最大值后即可更换活性淤泥并开始新一轮检测, 样品测定时间仅需 3 min ~ 5 min。

外电阻也是微生物燃料电池响应时间的影响因素之一。外电阻越大, 电池的输出电流越小, 响应时间越长。当外电阻为 10 Ω 时, BOD 质量浓度为 400 mg/L 的样品可使电池的输出电流迅速升高至 1 mA, 并在 15 h 内下降到基线; 当外电阻为 1 000 Ω 时, 同一样品可使电池的输出电流在 0.2 mA 维持 40 h^[43]。

3.2 转化率的 影响因素

转化率是影响微生物燃料电池型 BOD 传感器性能的重要因素, 呼吸抑制剂、外电阻、微生物种群、阳极电解质、阴极电子受体等均可影响电池的转化率。

Chang 等^[44]利用叠氮化物和氰化物作为呼吸抑制剂, 提高了微生物燃料电池的转化率。叠氮化物和氰化物可抑制异化硝酸盐还原作用的硝酸盐还原酶活性, 以及好氧呼吸末端氧化酶细胞色素氧化酶活性, 既消除了阳极室中硝酸盐、氧气等高氧化性电子受体的负面影响, 又不影响输出电流, 从而提高了电池的转化率。

Gil 等^[43]研究表明, 降低外电阻, 向阳极室通入氮气, 使用含有 NaCl 的中性磷酸盐缓冲液, 可有效提高电池转化率。降低电池的外电阻可减少非电极反应所消耗的电子; 以适当的流量向阳极室通入氮气, 可使阳极室保持严格的厌氧环境, 减少氧气从阴极室向阳极室扩散; 使用含有 NaCl 的中性磷酸盐缓冲液为电解质, 可使电池在运行过程中维持电极液的 pH 值在中性水平。Liu 等^[45]使用 Fe() NTA 或 $K_3Fe(CN)_6$ 代替 O_2 作为阴极电子受体, 也可提高电池的转化率。

Kim 等^[19]在富集电化学活性微生物时使用 2

- 溴乙烷磺酸钠 (BES), 抑制了产甲烷微生物的生长繁殖, 将电池的转化率由 40% 提高至 70%。

3.3 稳定性的影响因素

待测样品中的有毒物质可严重影响微生物燃料电池的稳定性。当有毒物质进入电池阳极室时, 电化学活性微生物的代谢速率减慢, 从而引起电流骤减, 同时降低电池的库仑效率。一定浓度的 Hg、Cr()、Pb、苯酚、有机磷化合物、多氯联苯等都可抑制电化学活性微生物的代谢速率。Kim 等^[46-47]根据有毒物质浓度与电流骤减幅度之间的关系, 利用微生物燃料构建了有毒物质检测系统, 虽然不能用于定量分析, 但可用于有毒物质的原位、在线检测, 并具有快速报警、长期稳定、操作简单等优点。

质子交换膜污染也会影响微生物燃料电池型 BOD 传感器的稳定性。Chang 等^[38-39]利用相同质量浓度的 BOD 样品检验微生物燃料电池的稳定性, 发现随着运行时间的延长, 电池的最大输出电流由于膜污染而逐渐降低。

另外, 稳定的操作条件是保证微生物燃料电池型 BOD 传感器稳定运行的前提。因此, 在微生物燃料电池的运行过程中, 应保持温度、气体流量、电解质 pH 值等操作条件稳定。

4 微生物燃料电池型 BOD 传感器的优点

几种 BOD 传感器的主要性能比较见表 1。

表 1 BOD 传感器的主要性能比较^[10]

生物学组分	传感器	测定范围 ($mg \cdot L^{-1}$)	误差范 围 / $\pm\%$	稳定 性
<i>Clostridium butyricum</i>	微生物燃料电池	<300	10	40 d
富集微生物种群	微生物燃料电池	<206	12	>5 a
<i>Trichosporon cutaneum</i>	溶氧电极	4 ~ 100	3.3	48 d
<i>Bacillus subtilis</i>	溶氧电极	2 ~ 22	5	30 d
<i>B. subtilis</i> (灭活)	溶氧电极	<80	3.4	140 d
<i>Pseudomonas putida</i>	溶氧电极	0.5 ~ 10	10	10 d
多菌种培养物	溶氧电极	0 ~ 45	12.4	20 d
活性淤泥	溶氧电极	<60	5	很短

微生物燃料电池型 BOD 传感器的优点主要表现在以下几个方面:

(1) 响应时间短, 可以实现 BOD 实时在线检测。与传统的 BOD₅ 测定法相比, 微生物燃料电池型 BOD 传感器的响应时间较短, 通常可在几分钟到几小时内完成测定, 且电池的响应时间与样品

BOD 质量浓度成正比,所以可根据需要稀释样品,缩短响应时间。同时,微生物燃料电池可配合信号收集、传输、转换系统,从而实现 BOD 样品的实时在线检测。

(2)适用范围广。微生物燃料电池型 BOD 传感器多使用混合菌种的电化学活性微生物,与利用单一菌种的微生物电极相比,有更广泛的使用范围和线性范围,能够在较大浓度范围内测定多种样品或复杂成分样品。

(3)稳定性好。微生物燃料电池型 BOD 传感器可连续运行几年之久^[10],与微生物电极法和 BOD₅ 测定法相比有更好的稳定性。

(4)操作简单。使用微生物燃料电池型 BOD 传感器,只需进行简单的进样操作,即可通过直接读取电池的输出电流(电压)或计算电池的库仑产量的方式,得到待测样品的 BOD 质量浓度。

5 问题与展望

现有的微生物燃料电池型 BOD 传感器多停留在实验室研究阶段,仍需进一步改进与完善。如现有的微生物燃料电池型 BOD 传感器均使用双室微生物燃料电池,即用质子交换膜隔开阴极室和阳极室,成本很高,且微生物的代谢产物会堵塞质子交换膜孔道,造成膜污染,影响电池性能,因而需要定期更换及清理维护。同时,氧气可通过质子交换膜渗透到阳极,影响电池稳定性,降低电池转化率。此外,电池的外电阻、电极缓冲液浓度、质子交换膜面积、电极面积、阳极室 pH 值、阴极室溶解氧浓度等操作条件均会影响传感器的性能^[43,45,48]。因此,构建低成本、高性能的微生物燃料电池型 BOD 传感器是该领域研究的重要方向。

目前,人们研究微生物燃料电池型 BOD 传感器时多使用人造废水,成分简单,不能真实反映传感器性能。因此,为了将其应用于实际环境监测,还需要使用实际水体验证传感器性能。为了实现 BOD 实时在线检测,微生物燃料电池型 BOD 传感器还应与进样装置、输出信号检测系统、反馈处理系统相结合,共同构建 BOD 在线检测装置,并在环境监测中实际应用^[49]。

[参考文献]

- [1] LU J, MATTIASSON B. Microbial BOD sensors for wastewater analysis[J]. *Water Res*, 2002, 36(15): 3786 - 3802.
- [2] 安立超, 曾彬, 张平奇. 生化需氧量智能生物检测仪在废水控制分析中的应用[J]. *环境监测管理与技术*, 1995, 7(6): 32 - 34.
- [3] 庄韶华, 陈萍, 夏琴. 微生物电极法快速测定 BOD[J]. *环境监测管理与技术*, 2003, 15(4): 28 - 29.
- [4] HIKUMA M, SUZUKI H, YASUDA Y, et al Amperometric estimation of BOD by using living immobilized yeasts[J]. *Appl Microbiol Biot*, 1979, 8(4): 289 - 297.
- [5] YANG Z, SUZUKI H, SASAKI S, et al Comparison of the dynamic transient and steady-state measuring methods in a batch type BOD sensing system[J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 1997, 45(3): 217 - 222.
- [6] RIEDEL K, RENNEBERG R, KÜHN M, et al A fast estimation of biochemical oxygen demand using microbial sensors[J]. *Appl Microbiol Biot*, 1988, 28(3): 316 - 318.
- [7] KM M N, KWON H S Biochemical oxygen demand sensor using *Serratia marcescens* LSY 4[J]. *Biosens Bioelectron*, 1999, 14(1): 1 - 7.
- [8] LU J, BJORNSSON L, MATTIASSON B. Immobilised activated sludge based biosensor for biochemical oxygen demand measurement[J]. *Biosens Bioelectron*, 2000, 14(12): 883 - 893.
- [9] TAN T C, LIF, NEOH K G Measurement of BOD by initial rate of response of a microbial sensor[J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 1993, 10(2): 137 - 142.
- [10] KM B H, CHANG I S, GL G C, et al Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell[J]. *Biotechnol Lett*, 2003, 25: 541 - 545.
- [11] KARUBE I, MATSUNAGA T, MITSUDA S, et al Microbial electrode BOD sensors[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1977, 19(10): 1535 - 1547.
- [12] KARUBE I, MATSUNAGA T, TSURU S, et al Biochemical fuel cell utilizing immobilized cells of *Clostridium butyricum* [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1977, 19(11): 1727 - 1733.
- [13] MN B, KM J R, OH S E, et al Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. *Water Res*, 2005, 39(20): 4961 - 4968.
- [14] RABAEY K, BOON N, SCLIANO S D, et al Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer[J]. *Appl Environ Microb*, 2004, 70(9): 5373 - 5382.
- [15] MOON H, CHANG I S, KM B H. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Bioresour Technol*, 2006(97): 621 - 627.
- [16] MN B, LOGAN B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(21): 5809 - 5814.
- [17] ZHANG E, XU W, DIAO G, et al Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(2): 820 - 825.
- [18] KM B H, PARK H S, KM H J, et al Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electro-

- chemical cell[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2004, 63(6): 672 - 681.
- [19] KM J R, M N B, LOGAN B E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production[J]. *Appl Microbiol Biot*, 2005, 68(1): 23 - 30.
- [20] RABAEY K, VERSTRAETE W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation[J]. *Trends Biotechnol*, 2005, 23(6): 291 - 298.
- [21] ZHANG X C, HALME A. Modelling of a microbial fuel cell process[J]. *Biotechnol Lett*, 1995, 17(8): 809 - 814.
- [22] DU Z, LI H, GU T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy[J]. *Biotechnol Adv*, 2007, 25(5): 464 - 482.
- [23] NOLL K. Microbial fuel cells[M]//NIGEL S. Fuel cell technology reaching, towards commercialization. London: Springer, 2006: 277 - 296.
- [24] BULLEN R A, ARNOT T C, LAKEMAN J B, et al. Biofuel cells and their development[J]. *Biosens Bioelectron*, 2006, 21(11): 2015 - 2045.
- [25] DAVIS F, HIGSON S P J. Biofuel cells—recent advances and applications[J]. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22(7): 1224 - 1235.
- [26] LOGAN B E, HAMELES B, ROZENDAL R, et al. Microbial fuel cells methodology and technology[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5181 - 5192.
- [27] 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]. *Biotechnol Lett*, 2003, 25: 1357 - 1361.
- [28] NIESSEN J, SCHRODER U, SCHOLZ F. Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation—a bacterial fuel cell operating on starch[J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(9): 955 - 958.
- [29] PARK H S, KM B H, KM H S, et al. A novel electrochemically active and Fe()-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell[J]. *Anaerobe*, 2001, 7(6): 297 - 306.
- [30] LOVLEY D R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms[J]. *Nature Rev Microbiol*, 2006(4): 497 - 508.
- [31] MATSUNAGA T, KARUBE I, SUZUKI S. A specific microbial sensor for formic acid[J]. *Appl Microbiol Biot*, 1980, 10(3): 235 - 243.
- [32] STIRLING J L, BENNETTO H P, DELANEY G M, et al. Microbial fuel cells[J]. *Biochem Soc Trans*, 1983(11): 451 - 453.
- [33] THURSTON C F, BENNETTO H P, DELANEY G M, et al. Glucose metabolism in a microbial fuel cell: stoichiometry of product formation a thionine-mediated *Proteus vulgaris* fuel cell and its relation to coulombic yields[J]. *J Gen Microbiol*, 1985(131): 1393 - 1401.
- [34] KM B H, KM H J, HYUN M S, et al. Direct electrode reaction of Fe()-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*[J]. *J Microbiol Biotechnol*, 1999, 9(2): 127 - 131.
- [35] KM 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 Microb Tech*, 2001, 30(2002): 145 - 152.
- [36] VENKATA M S, SARAVANAN R, RAGHAVULU S V, et al. Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microflora: effect of catholyte[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(3): 596 - 603.
- [37] KM J H, HYUN M S, CHANG I S, et al. A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*[J]. *J Microbiol Biotechnol*, 1999, 9(3): 365 - 367.
- [38] CHANG I S, JANG J K, GL G C, et al. Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor[J]. *Biosens Bioelectron*, 2004, 19: 607 - 613.
- [39] KM M, YOUN S M, SHIN S H, et al. Practical field application of a novel BOD monitoring system[J]. *J Environ Monit*, 2003(5): 640 - 643.
- [40] KM M, HYUN M S, GADD G M, et al. A novel biomonitoring system using microbial fuel cells[J]. *J Environ Monit*, 2007(9): 1323 - 1328.
- [41] NAM S H, KM H J, KM M A, et al. Dipping sensor for real-time biochemical oxygen demand monitoring of water. Korea, KR 2004023170 - A[P]. 2004 - 03 - 18.
- [42] KUMLANGHAN A, LU J, THAVARUNGKUL P, et al. Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter[J]. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22(12): 2939 - 2944.
- [43] GL G C, CHANG I S, KM B H, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Biosens Bioelectron*, 2003, 18: 327 - 334.
- [44] 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]. *Biosens Bioelectron*, 2005, 20: 1859 - 1865.
- [45] LU Z D, LI H R. Effects of bio- and abio-factors on electricity production in a mediatorless microbial fuel cell[J]. *Biochem Eng J*, 2007, 36(3): 209 - 214.
- [46] KM H J, CHO I D W, HYUN M S, et al. Detection of toxic materials in water comprises determining electrochemical signals generated from microbial fuel cell including electrochemically active microorganism: Korea, KR 2003084486 - A[P]. 2003 - 11 - 01.
- [47] KM M, PARK H S, JIN G J, et al. A novel combined biomonitoring system for BOD measurement and toxicity detection using microbial fuel cells[C]. Korea: 5th IEEE Conference on Daegu, 2007: 1247 - 1248.
- [48] OH S E, LOGAN B. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells[J]. *Appl Microbiol Biot*, 2006, 70(2): 162 - 169.
- [49] 胡冠九, 刘建琳, 邹公伟. 生物传感器在环境监测中的应用[J]. *环境监测管理与技术*, 1999, 11(2): 14 - 18.