

· 综 述 ·

微生物电化学呼吸管的原理、结构及其在污染环境治理中的应用

连英丽^{1,2}, 余勇江^{1,2}, 陈胜锋^{1,3}, 李建军¹, 曹渭⁴, UGO Marzocchi⁵, 杨永刚^{1,5*}

1 佛山大学 生命科学与工程学院, 广东 佛山 528000

2 广东海大集团股份有限公司, 广东 广州 511400

3 广东省普通高校动物干细胞工程技术研究中心, 广东 佛山 528225

4 佛山市环境健康与安全评价研究中心, 广东 佛山 528000

5 Center for Electromicrobiology, Department of Biology, Aarhus University, Aarhus 8000, Midtjylland, Denmark

连英丽, 余勇江, 陈胜锋, 李建军, 曹渭, UGO Marzocchi, 杨永刚. 微生物电化学呼吸管的原理、结构及其在污染环境治理中的应用[J]. 生物工程学报, 2024, 40(10): 3460-3470.

LIAN Yingli, YU Yongjiang, CHEN Shengfeng, LI Jianjun, CAO Wei, UGO Marzocchi, YANG Yonggang. Microbial electrochemical snorkels: principle, structure, and applications in environmental amelioration[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2024, 40(10): 3460-3470.

摘 要: 微生物电化学技术(microbial electrochemical technology, MET)是一种跨学科新兴技术, 在环境保护、节能减碳、新能源等新兴产业中具有重要应用价值。微生物电化学呼吸管(microbial electrochemical snorkels, MES)是众多 MET 中结构最为简单的一种, 且具有成本低、应用方式灵活的优势, 目前已在欧洲和美洲的多个国家的生物环保产业中成功应用。相对于 MES 技术近几年的快速发展, 国内外关于 MES 的综述较为缺乏。本文对 MES 技术的微生物电化学原理、结构、环境保护功能及其实际应用案例等进行了归纳和分析, 并对该技术发展面临的挑战和未来研究方向进行了总结和展望, 可为 MES 及相关 MET 技术的研究提供参考, 并推动和拓展该类技术在环境保护、节能减碳等领域中的应用。

关键词: 微生物电化学技术; 生物电化学呼吸管; 污染物降解; 金属回收

资助项目: 广东省重点领域研发计划(2020B1111380003); 国家自然科学基金(32370111, 31970110); 广东省科技计划(2022A0505030006)

This work was supported by the KeyArea Research and Development Program of Guangdong Province (2020B1111380003), the National Natural Science Foundation of China (32370111, 31970110), and the Guangdong Provincial Program for Science and Technology Development (2022A0505030006).

*Corresponding author. E-mail: yangyg@fosu.edu.cn

Received: 2023-12-13; Accepted: 2024-01-22; Published online: 2024-03-07

Microbial electrochemical snorkels: principle, structure, and applications in environmental amelioration

LIAN Yingli^{1,2}, YU Yongjiang^{1,2}, CHEN Shengfeng^{1,3}, LI Jianjun¹, CAO Wei⁴, UGO Marzocchi⁵, YANG Yonggang^{1,5*}

1 School of Life Science and Engineering, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China

2 Guangdong HAID Group Co., Ltd., Guangzhou 511400, Guangdong, China

3 Guangdong Provincial Engineering Research Center for Animal Stem Cells of Ordinary Universities, Foshan 528225, Guangdong, China

4 Foshan Center for Environmental Health and Safety Assessment, Foshan 528000, Guangdong, China

5 Center for Electromicrobiology, Department of Biology, Aarhus University, Aarhus 8000, Midtjylland, Denmark

Abstract: Microbial electrochemical technology (MET) represents a novel approach demonstrating promising application prospects in emerging strategic industries such as environment protection, energy saving, and sustainable energy production. Among different METs, microbial electrochemical snorkels (MES) are praised for the simple design, high flexibility, and low costs. Several pilot MESs have been employed to mitigate environmental issues in European and American countries. Despite the rapid development, only one review article on MES has been published so far. Here we review the latest achievements in this field and introduce the principles, structures, functions, and applications of MESs. Moreover, we summarize the key challenges and the future research areas in this field, aiming to give insights into the research on MESs and other METs and improve the applications of such technologies.

Keywords: microbial electrochemical technology; microbial electrochemical snorkel; pollutant degradation; metal recovery

微生物电化学技术(microbial electrochemical technology, MET)是以微生物胞外电子传递过程(extracellular electron transfer, EET)作为主要驱动力的节能环保技术。MET 最早可追溯到1911年英国科学家 Potter 关于微生物在燃料电池产电的报道,即最早的微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)^[1]。近20多年来, MET 迅速发展成为微生物、环境、能源、材料等多个领域共同关注的跨学科研究热点。多种不同结构、不同功能的 MET 被陆续报道,如 MFC、微生物电解池(microbial electrolysis cell, MEC)、微生物脱盐池、微生物电化学呼吸管(microbial electrochemical snorkel, MES)等^[2-4]。近几年,越

来越多的 MET 在环境修复、水质监测和能量回收等领域实现了示范应用^[4-7],国内外 MET 研发的企业及相关技术产品逐渐出现^[6]。

MES 被认为是结构最简单的 MET (图 1A),由 Erable 等基于 MFC 的原理于 2011 年提出并验证^[8]。与人类潜水使用的呼吸管功能类似, MES 是将空间分离的微生物氧化-还原反应(呼吸)连通起来的一个导电结构,如碳棒、不锈钢管或导电颗粒填充层^[9]。MES 的结构简单灵活、成本低、电子传递效率高,在污染环境修复和废水处理中已表现出独特优势。近年来, MES 的研究逐渐受到关注,其功能也从早期的废水处理拓展到水土环境修复、贵金属回收等领域,并普

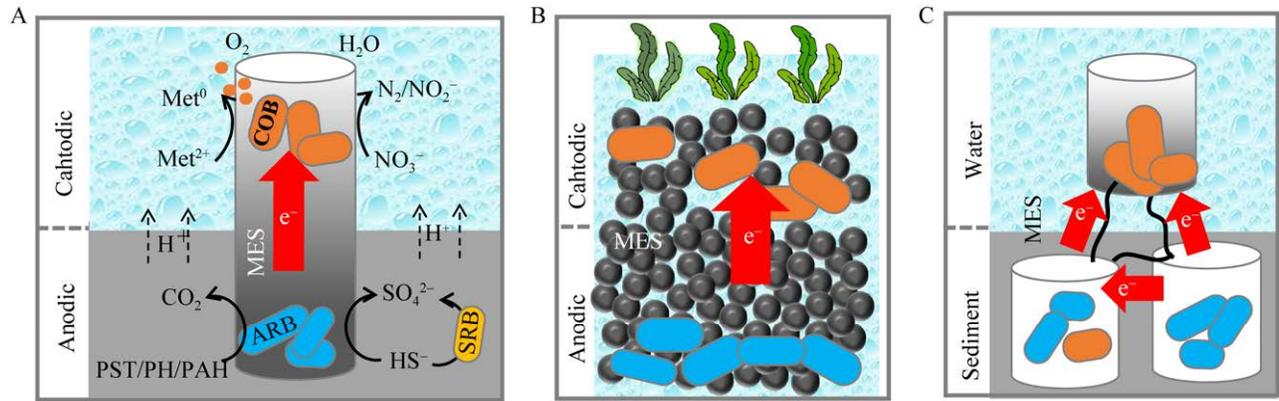


图 1 三种典型的 MES 结构 A: 基于石墨棒的典型 MES 及相关污染物转化过程. B: 导电颗粒 MES 与人工湿地组合而成的 METlands. C: 分散式 MES 系统. PST: 农药; PH: 石油烃; PAH: 多环芳烃; MET: 金属; ARB: 阳极还原菌; COB: 阴极氧化菌; SRB: 硫酸盐还原菌

Figure 1 The structure of three typical MES. A: Typical carbon rod-based MES and its functions. B: METlands combining conductive particles MES and artificial wetland. C: Distributed MES containing three units. PST: Pesticide; PH: Petroleum hydrocarbons; PAH: Polycyclic aromatic hydrocarbons; MET: Metal; ARB: Anode-reducing bacteria; COB: Cathode oxidizing bacteria; SRB: Sulfate reducing bacteria.

遍表现出比 MFC 或其他对照处理技术更好的效果^[9-12]。此外, 研究者们还将 MES 与人工湿地、生物炭强化降解、毛细扩散等技术或过程结合形成更多新型的 MET, 并已在西班牙、丹麦、阿根廷等多个国家成功地进行了实际应用^[13-16]。但是, 相对于 MES 技术的快速发展和突出的应用价值, 目前国际上关于 MES 的综述较少^[9], 国内尚未见报道。本文对 MES 及类似技术的原理、结构、环境功能及实际应用情况进行了较为系统的总结和讨论, 并对其目前存在的问题和近期的发展前景进行分析和展望, 以期对相关研究者提供参考, 推动该技术更好地服务于绿色环保产业发展。

1 MES 的原理与结构

1.1 原理

MES 本质上是短路的 MFC, 但其结构和原理具有明显的独特之处。典型的 MES 由长条状的导电材料构成, 可以连通污染环境中微生物

的电子供体氧化反应(即阳极反应)和电子受体的还原反应(即阴极反应)^[9]。MES 的电子和质子传递过程与 MFC 类似: 在厌氧环境中, 具有 EET 功能的电活性微生物将氧化底物(如硫化物、脂肪酸和有机污染物等)获得的电子通过 c 型细胞色素、电子媒介或纳米导线等 EET 途径传递给 MES 的阳极端, 在阴阳极氧化还原电位差的驱动下, 阳极端电子向阴极端传递, 并将阴极端的电子受体(如溶解氧、硝酸盐及氧化态金属离子等)还原。同时, 质子通过扩散过程从阳极环境传递至阴极端^[9]。与产电的 MFC 和耗电的 MEC 不同, MES 既不产生可回收的电能也不消耗电能, 但具有比 MFC 更小的电子传递阻力。本课题组利用脱色希瓦氏菌(*Shewanella decolorationis*) S12 证实了电活性菌在 MES 阳极端比在 MFC 阳极具有更快的细胞繁殖和底物降解速度, 但其外膜细胞色素 c 的表达却低于在 MFC 阳极, 可能是由于 MES 的氧化还原电位较高的原因^[17]。疏松多孔的碳基导电材料作为

MES 时,除了电子进行自下而上的传递,其内部微观结构的毛细作用对废水中其他离子和有机小分子的向上迁移和去除也发挥了重要作用^[13,17]。最近, Hoareau 等^[13]计算评估了碳毡 MES 毛细作用对化学耗氧量(chemical oxygen demand, COD)去除的显著贡献,认为这一过程与植物的营养运输和蒸腾过程类似,并据此提出了“电化学微生物树”(electrochemical microbial tree)的概念^[13,18]。

在运行过程中, MES 稳定后的氧化还原电位一般在 -0.15 V 左右(相对标准氢电极,下同),因此 MES 阳极端可能会发生硫化物及一些电子媒介的化学氧化(氧化还原电位: $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^0$, -0.27 V ; $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_3^{2-}$, -0.17 V ; FMN/FMNH_2 , 0.22 V),而阴极端则可能发生氧气($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, 0.82 V)、硝酸盐($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, 0.42 V)以及一些金属离子($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$, 1.0 V ; Ag^+/Ag^0 , 0.78 V ; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, 0.34 V)的生物或化学还原^[10,14,19-22]。与此同时, MES 作为持久型电子受体还可以显著促进阳极端厌氧环境中微生物的生长并特异性地富集多种功能的微生物。根据已有报道, MES 阳极端对具有 EET 功能的电活性微生物、硫氧化还原功能微生物及有机污染物降解功能菌等具有普遍富集效果,如地杆菌科(Geobacteriaceae)、伯克氏菌科(Burkholderiaceae)、脱硫杆菌科(Desulfobulbaceae)等,从而加速阳极端的碳、硫等元素循环和电子传递^[11,14,23]。阴极端则会根据电子受体不同富集一些好氧菌如芽孢杆菌(*Bacillus*)或反硝化功能菌如陶厄氏菌(*Thauera*)等^[19,23]。

1.2 结构

不同于其他 MET 系统, MES 的阴阳极之间没有明确的物理界限。早期的 MES 大多使用单根或多根石墨棒阳极端插入活性污泥或沉积物中,阴极端暴露于废水或上覆水中(图 1A)^[8-9,17],

这种结构较为简单且容易操作。为了进一步提高阴极或阳极端的反应效率,碳刷以及一些催化剂修饰的导电材料也被用于 MES。为了进一步扩大 MES 的作用范围及污染物降解效率,一些研究者在 MES 的阳极或阴极区域分别使用生物炭或水生植物并实现强化处理的效果。Rogińska 等^[14]和 Aguirre-Sierra 等^[24]将 MES 原理与人工湿地技术结合,使用导电的焦炭或生物炭颗粒构建水平流和垂直流的生物滤层,并与水生植物组合构建了一种复合系统,即 METlands (图 1B)^[14,24]。在该体系中,导电颗粒滤层不仅可以吸附截留污染物,为植物提供基底和营养,还可以发挥类似生物地电池(biogeobattery)的作用强化体系中的电子和离子传递效率,从而加速污水净化^[25]。

为了测试 MES 阳极和阴极两端之间的电子传递效率及影响因素,一些研究者构建分布式的 MES 并使用导线连接(即短路 MFC),从而利用电化学分析仪器连接进行测试(图 1C)^[8,24]。此外,这种分布式的 MES 也具有潜在的环境应用价值。Erable 等^[26]最近发现,沉积物中位于不同位置的导电材料之间也会自发形成电流,可能是由不同位置氧化还原环境或电子供体/受体的异质性造成的。因此,可以根据污染环境中氧化还原分布特征构建分散但连通的 MES 网络,从而偶联协同不同区域间的氧化还原过程^[26]。

2 MES 的环境污染治理功能

2.1 易降解有机污染物处理

在 Erable 等首次提出 MES 的研究发现使用相同材料制成的 MES 在 3 个批次的处理过程中对 COD 的去除效率可以达到 60%–75%,而连接 $1\ 000\ \Omega$ 电阻的 MFC 的去除率约为 50%,显著低于 MES^[8]。在此之后,多个使用人工配水或实际污水的研究都普遍发现了 MES 具有比不

同对照处理方法更高的 COD 降解效率,进一步证实了 MES 在废水处理中的优越性。Aguirre-Sierra 等首次将导电焦炭颗粒构成的 MES 与水平流人工湿地技术结合构成 METland 系统,该系统运行了 525 d,对 COD 和生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD₅)的去除效率比常规砂石填料分别提高了 3 倍和 4.5 倍,该研究还比较了不同填充比例和水力停留时间的影响^[24]。Ramírez-Vargas 等发现 METland 对养猪废水 COD 的降低效果显著优于 BOD₅,表明 MES 对一些难以生物降解的污染物具有更好的降解效果^[27]。他们进一步的研究发现,在 METland 体系中种植植物并不能进一步促进 COD 和 BOD₅ 的去除,但对氨氮和磷酸根的去除具有明显作用,可能是由于植物根系营养吸收和泌氧等行为的影响^[28]。进而,他们使用 Biolog[®] EcoPlate 技术探究了不同处理中生物膜的降解谱和空间分布特征,发现没有植物的焦炭填料生物膜对降解碳水化合物和复杂结构底物的降解活性高于植物组;而植物组生物膜更倾向于利用羧酸、氨基酸和乙酸等,生物膜对碳水化合物和羧酸的代谢活性空间分布则呈现下强上弱的趋势^[28]。这些发现对于 MES 结构和功能模块的优化组合都具有重要参考价值。

近期的研究还表明,对包含 MES 模块的人工湿地/生物过滤系统中的导电材料进行优化可以显著提升其对污染物的降解效率。Pun 等使用导电性更好的焦炭材料构建的 MES-人工湿地系统实现了对 13 种常用的药物(包括氨基安替比林、对乙酰氨基酚、咖啡因等)的强化降解,出水急性生物毒性(大型蚤和藻类测试)也显著降低^[29]。Yang 等制备的 Fe_xO/FeNC 改性活性炭具有良好的导电性和氧还原活性,填充了该材料的升流式生物滤塔对混合污水的总有机碳(total organic carbon, TOC)去除效率比改性前活

性炭提升了 15%以上,且对消毒副产物产生一定的抑制作用^[30]。

2.2 难降解有机污染物处理

在难降解有机污染物方面,研究最多的是沉积物石油烃的强化降解。Viggi 等最早将 MES 用于促进沉积物石油烃的降解,他们发现单根或者 3 根碳棒 MES 可以实现 12%和 21%的石油烃降解,而自然降解对照组则没有明显降解^[11]。与之对应, MES 组沉积物的生物量、氧气消耗速率和 CO₂ 生成量也显著高于对照组,证明了 MES 为厌氧沉积物中微生物利用氧气进行呼吸提供了有效的长距离电子传递通道^[11]。微生物群落分析发现沉积物中优势微生物主要为脱硫杆菌科(Desulfobacteraceae, 19.6%)、脱硫盒菌科(Desulfarculaceae, 10%)和厌氧绳菌科(Anaerolineaceae, 10%)。而在 MES 表面具有趋磁特性的脱硫棒菌科(Desulfobulbaceae)和硫氧化功能的红螺菌科(Rhodospirillaceae)的丰度最高^[31]。有趣的是,研究人员还发现类似电缆细菌(cable bacteria, 一种可以进行长距离电子传递的长线状硫氧化细菌)的长线状微生物吸附在 MES 表面,但这些微生物的分类信息及能否与 MES 发生直接电子传递尚不明晰^[31]。本课题组进一步探索了 MES 与电缆细菌在沉积物石油烃降解中的协同互作关系^[32],研究发现, MES 与电缆细菌同时存在时对石油烃的降解率(54%)几乎是二者单独作用时的降解率之和(MES: 24%; 电缆细菌: 25%)。而且, MES 可以延长电缆细菌的生存周期,而电缆细菌可以缓解硫化物对石油烃降解菌的毒性,促进石油烃降解^[32]。上述研究虽然并未证明 MES 与电缆细菌之间的电子传递,但证实了二者在 C、S 元素循环中的互惠关系,为开发基于电缆细菌的污染环境修复技术提供了重要依据。

持久性有机污染物在深海环境中也普遍存

在, 而由于低温、高压等因素, 微生物在深海环境中对污染物的降解能力普遍下降。本课题组评估了 MES 在深海高压条件下对石油污染的强化修复效果, 发现即使在压力为 10 MPa (相当于深度 1 000 m) 条件下, MES 运行 7 周后的总石油烃降解率和烷烃降解率也分别比自然降解提高 13% 和 18%, 虽然低于常压条件下的降解效果(40% 和 35%), 但仍然证明了该技术在深海高压环境下的适用性^[33]。

为了突破 MES 作用范围小的局限, Viggi 等在沉积物中添加生物碳以强化沉积物中的电子传递网络, 扩大 MES 作用范围^[34], 研究发现, 不论是否添加生物碳, 在 200 d 后 MES 对石油烃的降解都提升了 20% 左右。而对于多环芳烃的降解, MES 与生物碳联合作用效果最好, 单独使用生物碳对蒽、菲等 10 种多环芳烃的 200 d 降解效果比单独使用 MES 的更好, 一方面可能是由于生物碳对沉积物整体电子传递网络的强化优于 MES; 另一方面生物碳可以有效提升沉积物的氧化还原电位、孔隙率和溶解氧浓度^[34]。

Yu 等在促进酸性橙降解的研究中对 MES 的材料和结构都进行了进一步的优化, 他们合成了负载零价铁的多孔碳材料 Fe@KSC, 该材料构建的 MES 系统具有更好的阴极氧还原速率和污染物毛细管迁移速率, 从而将酸性橙的降解速率提高了 40% 以上(相对于 1 000 Ω 外阻的 MFC)^[18]。

除了用于废水、沉积物和地表水的污染物降解, MES 还可用于解决土壤农药污染的问题。Domínguez-Garay 等使用研究 MES 对淹水土壤中 ¹⁴C 标记阿特拉津的矿化效率, 结果表明, MES 在 20 d 后对阿特拉津的矿化率为 3% (基于 CO₂ 的产生量计算), 高于 MFC (5 Ω 外阻) 和自然降解的 1%, 降解产物分析表明这 3 种条件

下的降解途径类似。基于羊角月芽藻 (*Pseudokirchneriella subcapitata*) 的毒性测试表明, MES 处理后的土壤提取物毒性比自然降解降低约 13% (30% vs. 43%)^[12]。这些研究表明 MES 在污染土壤修复、水稻田原位修复中都具有较好的潜在应用价值。

2.3 氮元素转化

氮元素的氧化还原是最为复杂的生物地球化学过程之一, 也是污水达标排放和自然水体安全最主要的指标之一。理论上, MES 阳极可作为氨氧化过程的电子受体, 而阴极可以作为硝酸盐、亚硝酸盐还原的电子供体。因而, MES 可以通过多种途径加速水环境中氮元素的转化和脱除。

2016 年 Aguirre-Sierra 等首次用导电焦炭构建 METland, 并发现该系统在水平流模式下对城镇污水氨氮和总氮的去除效果分别是 97% 和 69%, 而传统的砂石填料的去除率分别为 71% 和 51%^[24]。该团队进而比较了水流方向和植物对系统的影响, 发现降流式 METland 对污水的氨氮和总氮脱除效率分别为 98% 和 37%, 高于使用相同材料的升流式系统^[23]。适宜的溶解氧浓度和地杆菌属 - 硫杆菌属 (*Geobacter-Thiobacillus*) 之间的互作是该系统高效脱氮的主要原因^[23]。Ramírez-Vargas 等进一步发现 METland 中种植植物(灯芯草)对养殖废水中的氨氮、总氮和磷酸盐的去除率分别提升 13.0%、9.0% 和 8.3%, 可能是由于植物根部的吸收利用以及根系泌氧加速氨氧化脱除等原因^[27]。Yang 等使用铁棒构建的 MES 可以促进沉积物上覆水的硝酸盐还原为氮气脱除; 在该过程中, 铁棒表面出现针铁矿和铁锈, 并显著富集了赖氨酸芽孢杆菌 (*Lysinibacillus* sp.)、苍白杆菌 (*Ochrobactrum* sp.)、假单胞菌 (*Pseudomonas* sp.) 和气单胞菌 (*Aeromonas* sp.) 等电活性菌和反硝化菌^[35]。由此可见, 该铁棒 MES 表面可能同步

发生了铁氧化-硝酸盐还原的化学过程和 MES 作为介导的微生物反硝化过程。

2.4 硫元素转化

硫元素在水环境中也有复杂多样的形态和价态,与微生物呼吸和 C、N、Fe、Mn 等关键元素的循环过程密切相关。MES 的阳极端可以作为电子受体加速沉积物中硫化物的化学或微生物氧化,生成单质硫或硫酸盐。这一过程不仅有利于沉积物黑臭问题的解决,还可促进硫酸盐还原依赖型的污染物降解和厌氧甲烷氧化。与此同时, MES 的阳极硫氧化过程产生的电子通过长距离电子传递驱动阴极端的反硝化或氧还原过程,从而将沉积物的硫循环和上覆水的 N 循环过程偶联^[32,36]。

Viggi 等发现 MES 可以提升石油污染沉积物中硫酸根离子的浓度,且与 MES 数量正相关^[11]。该体系的沉积物中脱硫杆菌科(Desulfobacteraceae, 19.6%)和脱硫棒杆菌科(Desulfobulbaceae, 13.5%)的丰度最高,这两个科的细菌均具有氧化硫化物或单质硫为还原胞外电子受体的能力。而 MES 表面红螺菌科(Rhodospirillaceae)丰度最高,该类紫色细菌同样具有硫氧化能力,但其是否能进行胞外电子传递尚不清楚。MES 表面红螺菌科的富集可能是造成 MES 表面呈红色的原因^[31]。本课题组发现电缆细菌与 MES 在硫元素循环的机制类似,而且二者可以相互促进。比如,二者共同作用时沉积物中硫化氢去除率和硫酸根生成率都显著高于单独作用时,且 pH 酸化和游离二价铁释放也进一步加剧。此外,在没有 MES 时,电缆细菌的特征功能(产电硫氧化)仅可以维持 2 周左右,而 MES 的加入可以使电缆细菌的功能维持 7 周甚至更长时间^[32]。与 Matturro 等的研究类似^[31],本课题组的研究也发现附着于 MES 表面的电缆细菌,进一步表明电缆细菌与 MES 之间

潜在的电子交互过程^[32]。

2.5 金属还原与回收

已有较多研究表明 MET 在回收重金属如 Ag(I)、Au(III)、Cr(VI)、Co(III)、Cu(II)、Hg(II)和 V(V)等过程中具有低能耗、低成本、低污染的特点^[37-38]。尽管 MES 具有结构简单、电子传递效率高的特点,但利用 MES 进行贵金属回收的研究直到近两年才开始。Mitov 等率先将 MES 用于 CuSO₄ 溶液中铜离子的还原和回收 [$E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.339\text{ V}$],并表明该技术的回收率比双室 MFC 提高 10%以上,回收产物以 Cu⁺和 Cu⁰ 的混合形式沉积于 MES 表面^[22]。随后, Mitov 等又对 AgNO₃ 和 [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ 溶液中的银离子进行了还原和回收 [$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.78\text{ V}$], 10 h 后单质银的回收效率可以达到 78.9%^[10]。Hubenova 等最近发现 MES 还可以对 HAuCl₄ 溶液中的金以单质形态回收并沉积于 MES 表面,回收效率可以达到 94.5% (24 h),回收效率显著高于相同电极材料的双室 MFC (87.7%)^[20]。

上述研究表明 MES 在废水贵金属的氧化还原和回收过程中具有明显的优势和较好的应用潜力。而 MES 在自然环境修复或废水处理过程中对 Fe、Mn、As、Cd 等常见或有毒金属离子的氧化还原功能尚缺乏不清楚,有待进一步的研究。

3 MES 的实际环境应用

基于 MES 和人工湿地的 METland 系统已在西班牙、丹麦、阿根廷和墨西哥等国家进行了实际应用,并取得了较为理想的效果^[16]。位于西班牙的 METland 系统占地近 96 m²,由 4 个单元组成,主要填料包括焦炭、生物炭和砂石,用于处理约 200 人的社区生活污水,水力停留时间为 30 min,每天处理废水 25 m³;该系统对实际生活污水中的固体悬浮物(suspended solids,

SS)、COD、BOD₅ 的去除效率分别为 92%、86% 和 94%，出水可满足欧盟城市污水标准 (91/271/EEC)^[16]。在丹麦的 METland 处理系统占地 20 m²，同样为约 200 人的社区服务；该系统除了对 SS (98%)、COD (81%) 有较好的处理效果，对氨氮(68%)、硝酸盐(52%)、总磷(85%)等主要污染物也有显著的去除效果，其出水也可满足欧盟城市污水标准(91/271/EEC)^[16]。目前 METland 技术主要应用于城镇居民生活污水的处理，其对于其他类型污水的处理效果以及抗冲击能力、长期运行成本等参数尚有待评估。

4 展望

近年来，MET 技术的发展日趋成熟，在水环境治理、水质监测等领域得到了越来越广泛的商业化应用(表 1)。作为 MET 系列的一种，MES 的起步相对较晚，但由于其结构简单、成本低、应用形式多样的突出优势，MES 在多种环境治理和污染物降解中表现出较高的效率和较好的实用性，并已在全球多个国家进行了成功的推广应用。但是，MES 的合理和高效应用还需要解决多个重要难题。

表 1 MES 的组成材料及污染物去除效果
Table 1 Removal of contaminants by MES

Environments	Materials	Contaminants	Removal efficiency (%)	Time	References
Active sludge	Carbon felt	COD	75.0	1 d	[8]
Active sludge	Carbon felt	COD	25.0	25 h	[21]
Bacterial culture	Carbon plate	Lactate	46.0	5 d	[17]
Landfill leachate	Fe-modified activated carbon	TOC	90.0	210 d	[30]
Sediment	Carbon felt	Cu ²⁺	42.4	10 d	[22]
Sediment	Iron rod	Nitrate	98.0	16 d	[35]
Sediment	Carbon	Ag ⁺	78.9	10 d	[10]
Sediment	Carbon rod	PHs	21.0	200 d	[11]
Sediment	Carbon rod	PHs	40.0	49 d	[33]
Sediment	Carbon felt	Alkane	35.0		
Sediment	Carbon felt	Au ³⁺	94.5	1 d	[20]
Sediment	Carbon felt	PHs	36.0	286 d	[31]
Sediment	Carbon rod	PHs	54.0	49 d	[32]
		H ₂ S	40.0		
		AVS	47.0		
Sediment	Stainless steel	NO ₃ ⁻	19.0	7 d	[14]
Soil	Carbon	PHs	85.0	450 d	[34]
	Brush/biochar	PAHs	80.0		
Soil	Carbon felt	Atrazine	3.0	20 d	[12]
Wastewater	Coke	BOD ₅	99.0	525 d	[24]
		COD	83.0		
		NH ₃ ⁻	97.0		
		Total N	69.0		

(待续)

(续表 1)

Environments	Materials	Contaminants	Removal efficiency (%)	Time	References
Wastewater (synthetic)	Fe-modified biochar	Acid orange-7	98.0	1 d	[18]
Wastewater (synthetic)	Carbon brush	COD	100.0	12 h	[39]
Wastewater (synthetic)	Coke	NO ₃ ⁻	100.0	200 d	[29]
		COD	92.0		
		NH ₃ ⁻	70.0		
		4-AA	99.0		
		4-AAA	78.7		
		4-DAA	67.2		
		4-FAA	34.3		
		PAR	68.1		
		ATE	98.0		
		CAF	99.0		
		CBZ	100.0		
		COT	64.7		
		KET	85.5		
		NPR	94.0		
PXA	100.0				
SMX	100.0				

PHs: Petroleum hydrocarbons; 4-AA: Ampyrone; 4-AAA: N-acetyl-4-aminoantipyrine; 4-DAA: Aminophenazone; 4-FAA: N-formyl-4-aminoantipyrine; PAR: Acetaminophen; ATE: Atenolol; CAF: Caffeine; CBZ: Carbamazepine; COT: Cotinine; KET: Ketoprofen; NPR: Naproxen; PXA: Paraxanthine; SMX: Sulfamethoxazole.

未来几年, MES 在作用机制和技术发展方面需要解决的问题主要包括: (1) MES 系统中的微生物组学特征。MES 表面生物膜及周围的微生物组成、功能及空间分布规律是其执行功能的基础。而 MES 的物理特性(如阴阳极一体、介导不同环境间的电子转移等)决定了其独特的微生物组特征, 比如 MES 与电缆细菌的相互促进作用, 以及 MES 表面生物膜内物种组成的梯度变化等。但目前 MES 微生物组特征及潜在时空变化规律等相关信息还较为缺乏。(2) MES 的材料及结构需要进一步优化。传统的碳棒等 MES 在环境中的效应范围有限, 而以 METland 为代表的新型 MES 结构突破了这一局限。此外, 导电材料构成的二维栅栏、三维网格等结构都具有较好的实用性。结合环保和催化材料的新进展, MES 的电子传递和污染物降解效率都有待进一步提高。(3) MES 的功能和应用环境

需要进一步拓展。MES 与其他 MET 技术具有类似的电极反应原理, 因而 MES 在生物电合成、温室气体减排等方面也具有较好的应用潜力, 但目前相关研究较少。此外, 尽管目前以 METland 为代表的 MES 技术已在生活污水处理中实现了应用, 但该类技术在其他实际污染环境中的应用效果还有待研究。随着相关机理、材料、结构和功能进一步完善拓展, MES 有望在不同的领域和更多的实际环境中发挥更大应用价值。

REFERENCES

- [1] POTTER MC. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series B, Containing Papers of a Biological Character, 1911, 84(571): 260-276.
- [2] LU WD, SONG YN, LIU CQ, DONG H, LI HY, HUANG YH, LIANG Z, XU HY, WU HB, LI PS, SUN DZ, XU KN, DANG Y. Microbial electrochemical CO₂ reduction and *in-situ* biogas upgrading at various pH conditions[J]. Fermentation, 2023, 9(5): 444.

- [3] LOGAN BE, RABAEY K. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 686-690.
- [4] 章恒, 许玫英, 罗建中, 朱春节, 杨永刚. 沉积物微生物燃料电池中的微生物电子传递过程[J]. *中国科学: 技术科学*, 2019, 49(12): 1461-1472.
ZHANG H, XU MY, LUO JZ, ZHU CJ, YANG YG. Microbial electron transfer processes in sediment microbial fuel cells[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2019, 49(12): 1461-1472 (in Chinese).
- [5] 罗帝洲, 许玫英, 杨永刚. 微生物燃料电池串并联研究及应用[J]. *环境化学*, 2020, 39(8): 2227-2236.
LUO DZ, XU MY, YANG YG. Research progress of series and parallel stack of microbial fuel cells[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(8): 2227-2236 (in Chinese).
- [6] 哨兵在线-用微生物感知水质[EB/OL]. [2023-12-12] <http://www.wetestenv.com/sentry>.
- [7] ZHOU CY, FU YB, ZHANG HS, CHEN W, LIU Z, LIU ZH, YING M, ZAI XR. Structure design and performance comparison of large-scale marine sediment microbial fuel cells in lab and real sea as power source to drive monitoring instruments for long-term work[J]. *Ionics*, 2018, 24(3): 797-805.
- [8] ERABLE B, ETCHEVERRY L, BERGEL A. From microbial fuel cell (MFC) to microbial electrochemical snorkel (MES): maximizing chemical oxygen demand (COD) removal from wastewater[J]. *Biofouling*, 2011, 27(3): 319-326.
- [9] HOAREAU M, ERABLE B, BERGEL A. Microbial electrochemical snorkels (MESs): a budding technology for multiple applications. A mini review[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 104: 106473.
- [10] MITOV M, CHORBADZHIYSKA E, BARDAROV I, KOSTOV KL, HUBENOVA Y. Silver recovery by microbial electrochemical snorkel and microbial fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 408: 139941.
- [11] VIGGI CC, PRESTA E, BELLAGAMBA M, KACIULIS S, BALIJEPALLI SK, ZANAROLI G, PAPINI MP, ROSSETTI S, AULENTA F. The "Oil-Spill Snorkel": an innovative bioelectrochemical approach to accelerate hydrocarbons biodegradation in marine sediments[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 881.
- [12] DOMÍNGUEZ-GARAY A, QUEJIGO JR, DÖRFLER U, SCHROLL R, ESTEVE-NÚÑEZ A. Bioelectroventing: an electrochemical-assisted bioremediation strategy for cleaning-up atrazine-polluted soils[J]. *Microbial Biotechnology*, 2018, 11(1): 50-62.
- [13] HOAREAU M, ETCHEVERRY L, CHAPLEUR O, BUREAU C, MIDOUX C, ERABLE B, BERGEL A. The electrochemical microbial tree: a new concept for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140295.
- [14] ROGIŃSKA J, PERDICAKIS M, MIDOUX C, BOUCHEZ T, DESPAS C, LIU L, TIAN JH, CHAUMONT C, JORAND FPA, TOURNEBIZE J, ETIENNE M. Electrochemical analysis of a microbial electrochemical snorkel in laboratory and constructed wetlands[J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 142: 107895.
- [15] YUAN Y, ZHOU LH, HOU R, WANG Y, ZHOU SG. Centimeter-long microbial electron transport for bioremediation applications[J]. *Trends in Biotechnology*, 2021, 39(2): 181-193.
- [16] iMETland: A new generation of Microbial Electrochemical Wetland for effective decentralized wastewater treatment [EB/OL]. [2024-04-15] <https://cordis.europa.eu/project/id/642190/es>.
- [17] YANG Y, GUO J, SUN G, XU MY. Characterizing the snorkeling respiration and growth of *Shewanella decolorationis* S12[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128: 472-478.
- [18] YU XF, FU W, JIANG MH, LIU GM, ZOU Y, CHEN SL. Automatic microbial electro-fenton system driven by transpiration for degradation of acid orange 7[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138508.
- [19] ROGIŃSKA J, PHILIPPON T, HOAREAU M, JORAND FPA, BARRIÈRE F, ETIENNE M. Challenges and applications of nitrate-reducing microbial biocathodes[J]. *Bioelectrochemistry*, 2023, 152: 108436.
- [20] HUBENOVA Y, CHORBADZHIYSKA E, KOSTOV KL, MITOV M. Efficient gold recovery by microbial electrochemical technologies[J]. *Bioelectrochemistry*, 2023, 149: 108311.
- [21] HOAREAU M, ETCHEVERRY L, ERABLE B, BERGEL A. Oxygen supply management to intensify wastewater treatment by a microbial electrochemical snorkel[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 394: 139103.
- [22] MITOV M, BARDAROV I, CHORBADZHIYSKA E, KOSTOV KL, HUBENOVA Y. First evidence for applicability of the microbial electrochemical snorkel for metal recovery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 122: 106889.
- [23] AGUIRRE-SIERRA A, BACCHETTI-de GREGORIS T, SALAS JJ, de DEUS A, ESTEVE-NÚÑEZ A. A new concept in constructed wetlands: assessment of aerobic electroconductive biofilters[J]. *Environmental Science:*

- Water Research & Technology, 2020, 6(5): 1312-1323.
- [24] AGUIRRE-SIERRA A, BACCHETTI-de GREGORIS T, BERNÁ A, SALAS JJ, ARAGÓN C, ESTEVE-NÚÑEZ A. Microbial electrochemical systems outperform fixed-bed biofilters in cleaning up urban wastewater[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2016, 2(6): 984-993.
- [25] PRADO A, RAMÍREZ-VARGAS CA, ARIAS CA, ESTEVE-NÚÑEZ A. Novel bioelectrochemical strategies for domesticating the electron flow in constructed wetlands[J]. Science of the Total Environment, 2020, 735: 139522.
- [26] ERABLE B, BYRNE N, ETCHEVERRY L, ACHOUAK W, BERGEL A. Single medium microbial fuel cell: stainless steel and graphite electrode materials select bacterial communities resulting in opposite electrocatalytic activities[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(41): 26059-26067.
- [27] RAMÍREZ-VARGAS CA, ARIAS CA, CARVALHO P, ZHANG L, ESTEVE-NÚÑEZ A, BRIX H. Electroactive biofilm-based constructed wetland (EABB-CW): a mesocosm-scale test of an innovative setup for wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2019, 659: 796-806.
- [28] RAMÍREZ-VARGAS CA, ARIAS CA, ZHANG L, BRIX H. Microbial community function in electroactive biofilm-based constructed wetlands[J]. Biogeoscience Discussions, 2018: 1-28.
- [29] PUN Á, BOLTES K, LETÓN P, ESTEVE-NÚÑEZ A. Detoxification of wastewater containing pharmaceuticals using horizontal flow bioelectrochemical filter[J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 7: 100296.
- [30] YANG HK, XU L, LI YJ, LIU HY, WU X, ZHOU P, GRAHAM NJD, YU WZ. FexO/FeNC modified activated carbon packing media for biological slow filtration to enhance the removal of dissolved organic matter in reused water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 457: 131736.
- [31] MATTURRO B, VIGGI CC, AULENTA F, ROSSETTI S. Cable bacteria and the bioelectrochemical snorkel: the natural and engineered facets playing a role in hydrocarbons degradation in marine sediments[J]. Frontiers in Microbiology, 2017, 8: 952.
- [32] MARZOCCHI U, PALMA E, ROSSETTI S, AULENTA F, SCOMA A. Parallel artificial and biological electric circuits power petroleum decontamination: the case of snorkel and cable bacteria[J]. Water Research, 2020, 173: 115520.
- [33] AULENTA F, PALMA E, MARZOCCHI U, CRUZ VIGGI C, ROSSETTI S, SCOMA A. Enhanced hydrocarbons biodegradation at deep-sea hydrostatic pressure with microbial electrochemical snorkels[J]. Catalysts, 2021, 11(2): 263.
- [34] VIGGI CC, TUCCI M, RESITANO M, MATTURRO B, CROGNALE S, FEIGL V, MOLNÁR M, ROSSETTI S, AULENTA F. Passive electrobioremediation approaches for enhancing hydrocarbons biodegradation in contaminated soils[J]. Science of the Total Environment, 2022, 845: 157325.
- [35] YANG QZ, ZHAO HZ, LIANG HH. Denitrification of overlying water by microbial electrochemical snorkel[J]. Bioresource Technology, 2015, 197: 512-514.
- [36] HUANG HB, YANG YG, YANG S, YANG XN, HUANG YD, DONG MJ, ZHOU SF, XU MY. Filamentous electroactive microorganisms promote mass transfer and sulfate reduction in sediment microbial electrochemical systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143214.
- [37] PRIYADARSHINI M, AHMAD A, DAS S, GHANGREKAR MM. Application of microbial electrochemical technologies for the treatment of petrochemical wastewater with concomitant valuable recovery: a review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(41): 61783-61802.
- [38] KAUSHIK A, SINGH A. Metal removal and recovery using bioelectrochemical technology: the major determinants and opportunities for synchronic wastewater treatment and energy production[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 270: 110826.
- [39] 洪臻. 微生物电化学通气管的自启动及其污染物去除和监测研究[D]. 南昌: 江西师范大学硕士学位论文, 2020.
- HONG C. Self-startup of microbial electrochemical snorkel and its application for pollutant removal and monitoring[D]. Nanchang: Master's Thesis of Jiangxi Normal University, 2020 (in Chinese).

(本文责编 郝丽芳)