

微生物燃料电池对磺胺间甲氧嘧啶的降解研究

杨玉蓉, 蒋瑾, 刘小红, 司友斌

引用本文:

杨玉蓉, 蒋瑾, 刘小红, 等. 微生物燃料电池对磺胺间甲氧嘧啶的降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 612–620.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1262>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

植物修复重金属和抗生素复合污染 土壤微生物数量和酶活性的变化

周显勇, 刘鸿雁, 刘艳萍, 刘青栋, 涂宇, 顾小凤, 吴龙华

农业环境科学学报. 2019, 38(6): 1248–1255 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0029>

水力停留时间对猪粪厌氧发酵残留物中磺胺类抗生素分布的影响

许彩云, 靳红梅, 杜静, 常志州, 黄红英, 周立祥

农业环境科学学报. 2016, 35(11): 2187–2194 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0488>

猪粪中温厌氧消化中磺胺类抗生素的降解和吸附特征

靳红梅, 许彩云, 黄红英, 徐跃定

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1884–1892 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0296>

3种磺胺类兽药单一及复合污染对不同作物根尖细胞的微核效应研究

金彩霞, 毛蕾, 司晓薇

农业环境科学学报. 2015(4): 666–671 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.04.009>

抗生素对雌二醇降解菌JX-2降解性能的影响

刘静娴, 刘娟, 孙敏霞, 高彦征, 李舜尧, 凌婉婷

农业环境科学学报. 2016, 35(8): 1488–1497 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0620>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨玉蓉, 蒋 瑾, 刘小红, 等. 微生物燃料电池对磺胺间甲氧嘧啶的降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 612–620.

YANG Yu-rong, JIANG Jin, LIU Xiao-hong, et al. Effects of microbial fuel cells on sulfamonomethoxine degradation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 612–620.

微生物燃料电池对磺胺间甲氧嘧啶的降解研究

杨玉蓉, 蒋 瑾, 刘小红, 司友斌*

(农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室, 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要:为探究微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)对抗生素磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM)的降解效果及MFCs的产电性能,通过构建单室MFCs,比较不同电极材料、菌种种类、抗生素初始浓度以及腐植酸存在条件下MFCs对SMM的降解效果及其产电性能。结果表明:3种阳极材料下MFCs对SMM的降解率及产电性能的高低为碳毡>碳纸>石墨棒;在SMM初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,以*Shewanella putrefaciens*为菌种的MFCs对SMM的降解率达到58.92%,高于*Shewanella oneidensis* MR-1的降解率46.48%,MFCs的最大输出功率前者比后者约高 $6.51\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$;随着抗生素初始浓度的增加,SMM的降解效果逐渐减弱,MFCs的电压输出逐渐降低;随着腐植酸浓度增加,SMM的降解率逐渐提高,MFCs的产电性能逐渐增强。研究表明,MFCs可以利用SMM作为燃料,在实现降解的同时输出电能,这为水体环境中磺胺类抗生素的高效低耗处理提供了科学依据。

关键词:微生物燃料电池;*Shewanella putrefaciens*;磺胺间甲氧嘧啶;生物降解;产电性能

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)03-0612-09 doi:10.11654/jaes.2019-1262

Effects of microbial fuel cells on sulfamonomethoxine degradation

YANG Yu-rong, JIANG Jin, LIU Xiao-hong, SI You-bin*

(Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Microbial fuel cells (MFCs) can exploit the metabolic activities of microorganisms to yield electricity from substrate oxidation; thus, they have attracted a huge amount of interest in areas from fundamental theory to environmental remediation. It is well documented that many factors impact the electrical performance of MFCs and its application in contaminant degradation, including electrode materials, microbial source, contaminant concentration, and humic acid. In this study, the potential utilization of MFCs for the degradation of sulfamonomethoxine (SMM) was investigated, along with electrical output. The results showed that for three anode materials tested, the degradation rate of SMM and the electrical performance of MFCs were in the following order: carbon felt>carbon paper>graphite rod. At the initial SMM concentration of $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the degradation rate of SMM by *Shewanella putrefaciens* in MFCs reached 58.92%, higher than 46.48% by *Shewanella oneidensis* MR-1, and the maximum output power of MFCs from *S. putrefaciens* was approximately $6.51\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ higher than that from *S. oneidensis* MR-1. As the SMM concentration increased, the output voltage of MFCs and the SMM degradation rate decreased. With an increase in humic acid, the degradation efficiency of SMM and the electrical performance of MFCs were enhanced. The anode performance of MFCs affected the degradation of SMM. In conclusion, MFCs could degrade SMM as fuel to output electrical energy, thereby providing a method for the realization of efficient and low-consumption treatment of sulfonamide antibiotics in the environment.

Keywords: microbial fuel cells; *Shewanella putrefaciens*; sulfamonomethoxine; biodegradation; electrical performance

收稿日期:2019-11-16 录用日期:2020-01-02

作者简介:杨玉蓉(1995—),女,安徽巢湖人,硕士研究生,主要研究方向为环境生物技术。E-mail:yyr0272@163.com

*通信作者:司友斌 E-mail:youbinsi@ahau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41471405);安徽省自然科学基金项目(1908085MD111)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41471405); Natural Science Foundation of Anhui Province(1908085MD111)

磺胺类抗生素(Sulfonamides, SAs)是一类以对氨基苯磺酰胺为母体结构的药品总称,因其具有广谱抗菌性和便于长期保存的特性,而被广泛应用于人类医疗、畜牧水产养殖等行业^[1]。研究表明,抗生素在进入人和动物体内后不能全部被机体吸收,会有40%~90%以原药或初级代谢产物的形式随粪便和尿液排出体外^[2]进入环境。进入环境的抗生素不仅会造成严重的化学污染,还会诱导环境中的微生物产生耐药性,生成抗性基因,以此加速在环境中的扩散和传播,从而危害人类健康,对生态系统造成潜在威胁^[3]。目前,处理抗生素残留的方法包括高级氧化法、活性炭吸附法、低温等离子体技术、膜处理法^[4]和生物处理等^[5]。但这些方法存在成本高、管理复杂、处理不完全等缺点^[6]。

利用微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)技术处理有机污染物,可以同时实现污染物治理和电能的产生^[7]。MFCs具有可利用多种有机底物、操作条件温和、无二次污染、污染物利用率高等特点^[8],越来越成为污染治理研究中的一个重要方向。Miran等^[9]采用磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMX)驯化培养MFCs,通过制备不同浓度SMX的废水,对MFCs在发电和SMX降解中的性能进行评价,结果表明,生物降解是去除SMX的主要过程。宋虹^[10]通过构建双室方型MFCs,采用MFCs处理磺胺模拟废水,研究了以葡萄糖和磺胺混合溶液作为阳极底物条件下,MFCs处理磺胺废水的效果及产电性能,结果表明磺胺的去除率可达到90%,且MFCs的产电性能良好。Wang等^[11]从MFCs操作、降解产物、反应机理等方面探讨了MFCs中磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SDZ)的去除,结果表明SDZ对反应器微生物的活性有很大影响,在MFCs中对SDZ进行生物降解需要长时间的驯化,MFCs在24 h内对初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磺胺嘧啶的降解率达到80%。

在磺胺类抗生素中,近年来畜禽养殖生产中使用量最大的磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM)^[12]研究较少。本文构建了单室微生物燃料电池,通过改变电极材料、菌种条件、抗生素浓度以及腐植酸含量,探究MFCs对溶液中SMM的降解效果及其产电性能的变化。为实现水体环境中磺胺类抗生素的高效低耗处理及MFCs产电性能的提高提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 MFCs装置构造

试验装置如图1所示,反应液的总体积为120

mL,将 $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠作为电子供体溶于磷酸盐缓冲液(Phosphate buffer solution, PBS)。磷酸盐缓冲液由 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $10.32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $3.32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NH_4Cl $0.31 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 KCl $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及微量元素和维生素^[13-14]组成。阳极采用面积为 22.5 cm^2 的碳材料(碳毡、碳纸、石墨棒),用电极夹固定,参比电极为 Ag/AgCl ,阴极为铂丝对极,外接电阻 1000Ω 。

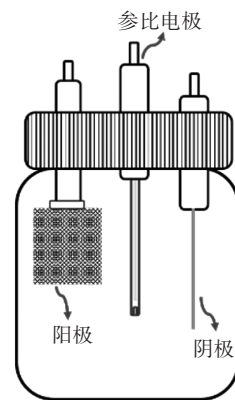


图1 MFCs装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the microbial fuel cell

1.2 试验材料与仪器

磺胺间甲氧嘧啶(SMM),纯度大于99%;腐植酸(Humic acid, HA),纯度大于90%;DL-乳酸钠溶液(60%水溶液)购自美国阿拉丁试剂公司。

试验菌种为 *Shewanella putrefaciens* 和 *Shewanella oneidensis* MR-1,购自中国海洋微生物菌种保藏管理中心(MCCC),菌种保藏编号分别为 ATCC 8071 和 ATCC 700550。

MFCs的阳极用电极夹(JJ 110,上海越磁)固定,参比电极为 Ag/AgCl (CHI 111,上海辰华),阴极为铂丝对极(CHI 115,上海辰华),外接电阻为直流电阻器(ZX98A,上海正阳)。试验主要仪器为:电化学工作站(CHI660E,上海辰华);Agilent 1220型高效液相色谱分析仪(美国安捷伦公司);液相色谱三重四极杆串联质谱仪(Agilent 1290+G6460);723PC紫外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)。

1.3 MFCs的微生物接种与运行

1.3.1 微生物接种方法

菌体接种至LB培养基(牛肉浸膏 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、蛋白胨 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NaCl $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 30°C 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中培养,菌体在 OD_{600} 测定,光密度达到1.5左右后,以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心 10 min ^[15-16],离心后的菌体用生理

盐水洗涤3次,按比例混合湿菌体和无菌生理盐水,制得菌体浓度为 $10^9 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的菌悬液备用。用电解质(95% PBS和5% LB, $18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠)重新悬浮细菌至所需浓度($10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$)后将电解质接种于MFCs。不同菌种条件保持相同的接菌量,且分别设置3个平行,试验pH均为7.0。

1.3.2 MFCs启动

接种后的MFCs运行15 h后观察到电压稳定上升,运行至电压下降时更换电极液,持续运行到电压再次下降时继续更换电极液,重复3次,观察到输出电压随时间正弦波动后MFCs正式启动。

1.4 测定方法与数据处理

1.4.1 电化学测定

本研究测定MFCs的输出电压采用开路电位-时间曲线法(Open circuit potential-Time, OCPT)。

当MFCs装置的输出电压达到高点时,用电化学工作站测量该MFCs体系的循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)曲线,用来分析MFCs中微生物的电化学活性^[17]。电压范围为 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$,扫描速度设置为 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

测定MFCs的内阻利用交流阻抗法,初始电压为开路电压,频率设置为 $0.01 \sim 100\,000 \text{ Hz}$,利用电化学工作站完成,得出的数据用等效电路^[18]拟合出Nyquist图^[19-20],以定量评价电阻。

测量功率密度与极化曲线时,先将MFCs断开3 h,外接电阻分别设置为30、25、20、15、10、5.1、2.4、1 k Ω 和510、200、100 Ω ,接入电阻后,每个电阻运行10 min,待电压稳定后,记录稳定值,更换至下一组电阻,从而得到由高到低的一系列电压值。

由欧姆定律可知:

$$I = E/R_{\text{ext}} \quad (1)$$

式中: R_{ext} 为每次调节的外电阻电阻值; E 为该电阻值对应测得的开路电压; I 为电流密度,由电流除以阳极电极面积得到。

功率曲线是不同电流密度所对应的功率密度的曲线。系统为开路状态时无电流输出,因此输出功率为0。当系统处于闭路状态,随着电流密度的增加,功率密度增加至顶点。输出功率计算公式:

$$P = I^2 R_{\text{ext}} \quad (2)$$

单位面积电流计算的功率即为功率密度。通常用功率曲线的最高点来表明系统得到的最大功率。系统内阻由极化曲线斜率除以阳极面积计算得到。所有的电化学测量均由电化学工作站完成。

1.4.2 细菌数量测定

利用稀释涂布法,取适量菌液用生理盐水制成 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} 等一系列稀释菌液,充分混匀后吸取1 mL稀释后的菌液分别接种至LB固体培养基(每个稀释度设置3个平行),用无菌刮铲将菌液在平板上涂抹均匀。将涂抹好的平板平放于桌上,待菌液渗透入培养基后,倒转平板,30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温培养,至长出菌落后即可计数。

1.4.3 SMM测定

研究不同SMM浓度下*S. putrefaciens*对SMM的降解能力及MFCs的电压输出时,SMM初始浓度设置为0、10、20、30、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,每个浓度的MFCs启动后测量电压变化,当电压开始下降时更换下一个SMM浓度,SMM浓度变化由低到高。研究腐植酸浓度对MFCs降解SMM的影响时,SMM初始浓度为10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,加入一定量腐植酸储备液使其初始浓度分别为0、5、15、30、60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,每个腐植酸浓度的MFCs启动后测量电压变化,当电压开始下降时更换下一个腐植酸浓度,浓度变化由低到高。其他的试验初始SMM浓度均为10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所有试验设置3个平行。

利用高效液相色谱法测定溶液中SMM的含量,取1 mL样品用适量甲醇洗涤,超声振荡,离心后取上清液过0.22 μm 水相滤膜,取滤液进行液相测定。色谱柱:Agilent HC-C18, Analytical 4.6 $\times$ 250 mm;检测波长270 nm;流速1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量20 μL ;柱温40 $^{\circ}\text{C}$ 。液相测定流动相A为0.4%乙酸,B为乙腈。梯度洗脱程序:0~7 min,70% A;7~8 min,60% A;8 min,70% A;后运行1 min。在梯度洗脱程序条件下,SMM分离效果良好,保留时间为5.873 min。

SMM降解产物利用LC-MS进行分析,通过LC-MS检测到的质荷比以及对目标离子的二级碎裂,推测可能的中间产物和相应的降解途径。采用C18柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μm),流动相(乙腈:0.4%乙酸=30:70),流速0.3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,电喷雾电离正离子模式,毛细管电压3.0 kV,喷雾压力0.276 MPa,气体温度350 $^{\circ}\text{C}$,质荷比(m/z)值直接读出。

1.4.4 数据处理与分析

使用一级动力学模型拟合生物降解曲线并预估*S. putrefaciens*的SMM降解能力:

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

式中: C_0 为SMM的初始浓度; C 为SMM的实测值; k 为SMM降解速率常数, d^{-1} , t 为培养时间, d 。

数据分析与标准差的计算采用Excel 2010与Ori-

gin 8.5 软件。

2 结果与分析

2.1 MFCs 中产电菌生长及其对 SMM 的降解动力学

为了排除菌体对 SMM 吸附的影响,设置高温灭活组作为对照,阳极材料选用碳毡。由图 2a 可知,*S. putrefaciens* 在培养 1 d 后直接进入对数生长期,后 3 d 进入生长平缓期;在 MFCs 条件下 *S. putrefaciens* 对 SMM 的降解率为 58.92%,菌体数量约为 1.28×10^8 cells $\cdot$ mL $^{-1}$;在高温灭活对照组中 *S. putrefaciens* 对 SMM 的去除率非常低,说明菌体本身对 SMM 的吸附作用不强。由图 2b 可知,在 SMM 存在条件下以 *S. putrefaciens* 为产电菌种,MFCs 的电化学活性良好。在高温灭活对照组中 MFCs 几乎没有电化学活性,说明 SMM 的降解以及 MFCs 电能的产生主要是因为 MFCs 中活菌的存在。

2.2 阳极材料对 MFCs 降解 SMM 及产电性能的影响

以 *S. putrefaciens* 为试验菌种,分别考察了以碳毡、碳纸、石墨棒为阳极材料的 MFCs,以及没有形成

电池的纯培养条件对 SMM 的降解能力,每组试验设置 3 个平行。纯培养条件下 SMM 的降解率仅为 27.27%,明显低于 MFCs 条件。图 3a 中,3 种不同阳极材料条件下,MFCs 对 SMM 的降解率分别为:碳毡 58.92%、碳纸 50.31%、石墨棒 33.55%。

由图 3b 可知,MFCs 的输出功率与阳极材料有较大的相关性,其中以碳毡为阳极材料时 MFCs 的最大输出功率最大,达到 $31.47 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,其次是碳纸 ($26.67 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$),最后是石墨棒 ($10.25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$)。由极化曲线计算可知,3 种电极材料条件下 MFCs 的内阻分别为:碳毡 525.38Ω 、碳纸 556.36Ω 、石墨棒 723.73Ω 。试验结果表明,以碳毡为阳极材料时 SMM 的降解率最高,MFCs 的产电性能最好,因此后续试验以碳毡作为阳极材料。

2.3 产电菌种类对 MFCs 降解 SMM 及产电性能的影响

为考察菌种种类对 SMM 的降解能力及 MFCs 的电化学活性,试验选择两种不同产电菌,分别为 *S. putrefaciens* 和 *S. oneidensis* MR-1。由图 4a 可知,相同 MFCs 运行条件下 *S. putrefaciens* 的细菌数要高于 *S.*

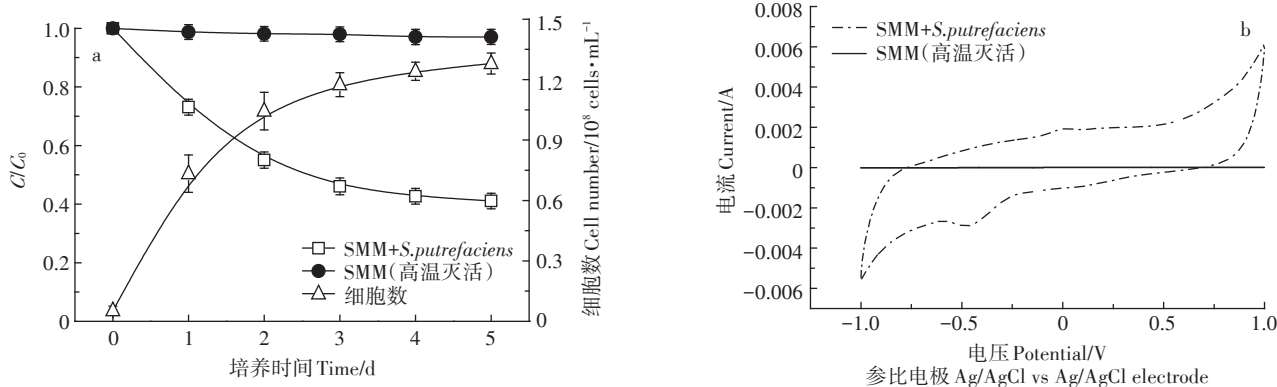


图2 MFCs条件下*S. putrefaciens*的生长曲线与SMM的降解曲线(a)及CV曲线(b)

Figure 2 Growth curve of *S. putrefaciens* and degradation curves of SMM(a) and the CV curves of MFCs(b)

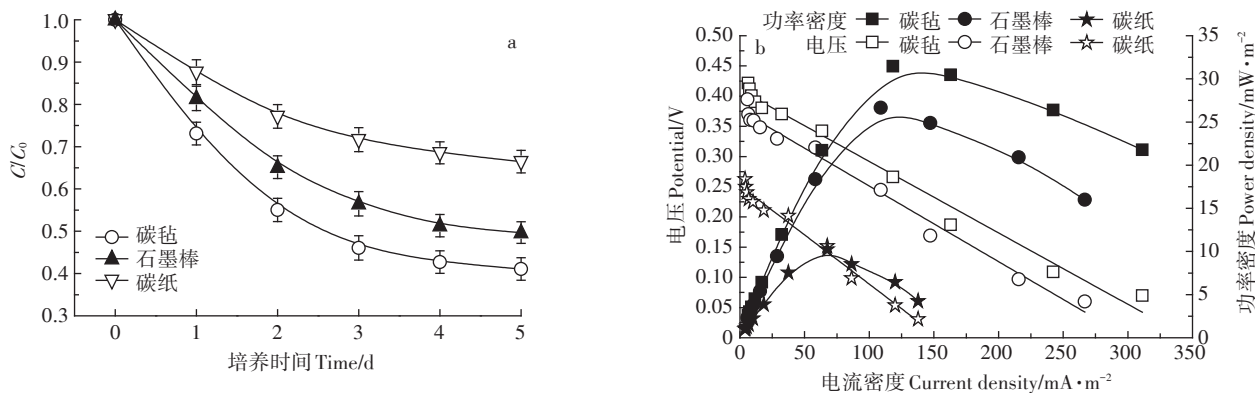


图3 不同阳极材料的MFCs条件下SMM的降解曲线(a)及MFCs功率密度曲线、极化曲线(b)

Figure 3 Degradation curve of SMM under different anode materials(a) and power density curves and polarization curves(b) of MFCs

oneidensis MR-1, 且 *S. putrefaciens* 对 SMM 的降解率达到 58.92%, 高于 *S. oneidensis* MR-1 对 SMM 的降解率 46.48%。

由图 4b 可知, 以 *S. putrefaciens* 为菌种条件下 MFCs 的最大输出功率达到 $31.47 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 高于 *S. oneidensis* MR-1 ($24.96 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$)。由极化曲线计算可知, 以 *S. oneidensis* MR-1 为菌种条件的 MFCs 内阻为 645.96Ω , 比 *S. putrefaciens* 的 MFCs 内阻高出 120.57Ω 。由此可知, *S. putrefaciens* 条件下 MFCs 装置内阻较低, 装置性能较好, 从而提高了产电性能, 且此菌种条件下 SMM 的降解率较高, 因此后续试验以 *S. putrefaciens* 作为试验菌种。

2.4 初始 SMM 浓度对 MFCs 降解 SMM 及产电性能的影响

由图 5a 可知, 初始 SMM 浓度为 10、20、30、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的降解率分别为 58.92%、30.89%、18.44%、

12.05%, 表明随着 SMM 初始浓度增加, SMM 的降解率逐渐降低。由图 5b 可知, SMM 的添加对 MFCs 的输出电压有负面影响。当未添加 SMM 时 MFCs 的电化学活性良好, 最大输出电压可达 0.4226 V ; 当添加 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SMM 时, MFCs 的最大输出电压下降到 0.4181 V , 且添加的 SMM 浓度越高, MFCs 的输出电压下降越明显, SMM 浓度为 20、30、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MFCs 的最大输出电压分别下降到 0.3965 、 0.3671 、 0.3462 V 。说明 SMM 初始浓度不仅对 SMM 的降解率有很大影响, 同时能影响 MFCs 的产电性能。

2.5 腐植酸浓度对 MFCs 降解 SMM 的影响

添加不同浓度腐植酸的 MFCs 运行 5 d, SMM 降解率变化如图 6a 所示。MFCs 运行到第 3 d 时 SMM 的降解基本趋于平缓, 随着添加腐植酸浓度增大, SMM 的去除率增大, 加入腐植酸浓度为 5、15、30、60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 SMM 的降解率分别为 69.64%、73.93%、79.94%、

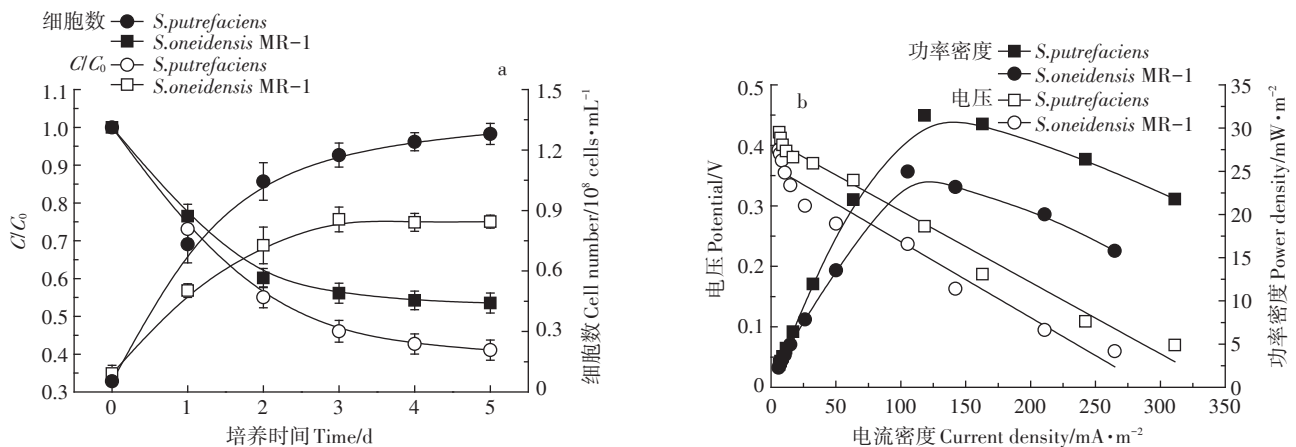


图4 *S. putrefaciens* 和 *S. oneidensis* MR-1 条件下 MFCs 对 SMM 的降解曲线(a)及 MFCs 功率密度曲线、极化曲线(b)

Figure 4 Degradation curves of SMM by MFCs(a) and power density curves and polarization curves(b) under the inoculation of *S. putrefaciens* or *S. oneidensis* MR-1

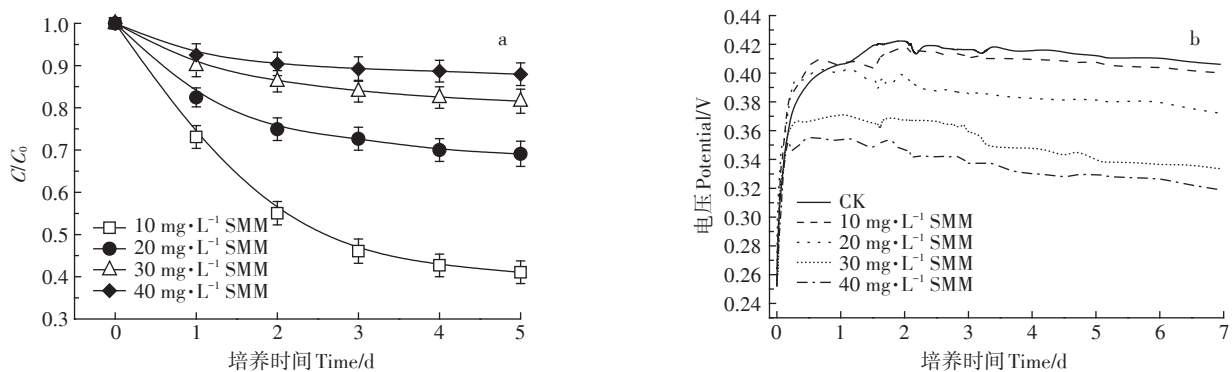


图5 不同初始 SMM 浓度条件下 MFCs 对 SMM 的降解曲线(a)和输出电压曲线(b)

Figure 5 Degradation curves of SMM at different initial SMM concentrations in MFCs(a) and output voltage curves(b)

80.96%。添加腐植酸能够促进MFCs体系中SMM的去除,但当腐植酸浓度从 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对SMM的去除影响较小。

由图6b可知,腐植酸的添加利于MFCs的电压输出。随着腐植酸浓度增加,MFCs的输出电压逐渐升高;当腐植酸浓度从 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MFCs电压略有增加;当腐植酸浓度从 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MFCs的最大输出电压从 0.439 V 增加到 0.458 V ;当腐植酸浓度从 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MFCs最大输出电压变化不明显。

由图7可知,MFCs的欧姆电阻 R_s 以及极化电阻 R_{p1} 随着腐植酸浓度的增加变化较小,扩散阻抗 R_{p2} 受腐植酸浓度的影响较大,随着腐植酸浓度增加,MFCs的扩散内阻增大。

2.6 SMM降解产物及降解途径分析

在MFCs体系下,通过对母体及降解产物的分子式及质荷比进行分析,提出几种主要降解中间产物于表1,这些产物已被证实是SMM的降解产物^[21-22]。SMM的降解途径如图8所示,主要有4条:(a)SMM中

的磺酰基中 SO_2 被移除^[23],生成产物P216;(b)由于N-S键不稳定^[22],易被 $\cdot\text{OH}$ 攻击,生成P173和P125,再分别脱除 $-\text{NH}_2$ 及氧化生成P158和P126,P158和P126可进一步开环而被完全矿化;(c)SMM可被体系中存在的 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成中间产物P296和P326;(d)在微生物及MFCs体系的电子及 H^+ 的还原作用下SMM可降解形成中间产物P282,然后进一步生成P284。

表1 MFCs体系中SMM降解的主要中间产物
Table 1 Degradation products of SMM in MFCs system

化合物 Chemical compound	分子式 Molecular formula	m/z
SMM	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	280.07
P296	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$	296.06
P326	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	326.03
P282	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	282.08
P284	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	284.09
P125	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$	125.06
P126	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	126.04
P216	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$	216.10
P173	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$	173.01
P158	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$	158.00

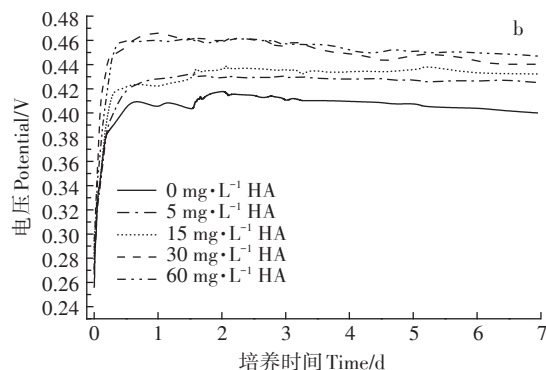
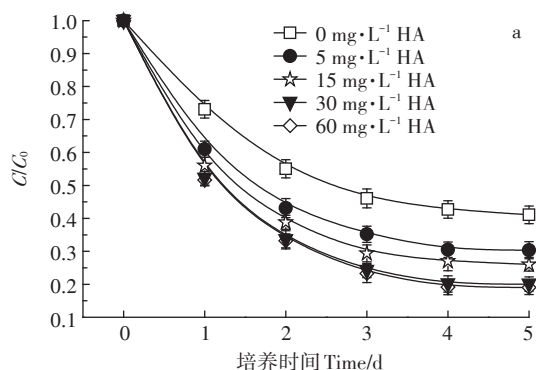


图6 不同初始腐植酸浓度条件下MFCs对SMM的降解曲线(a)及电压曲线(b)

Figure 6 SMM degradation curves(a) and output voltage curves(b) of MFCs at different initial HA concentration

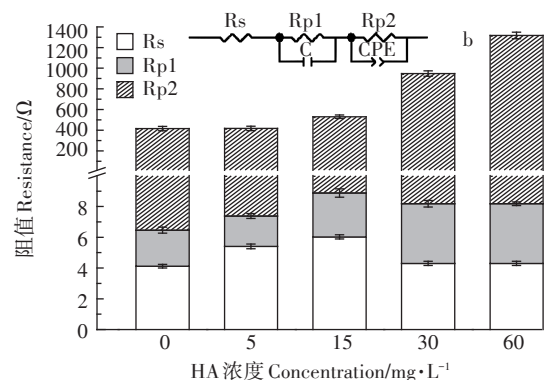
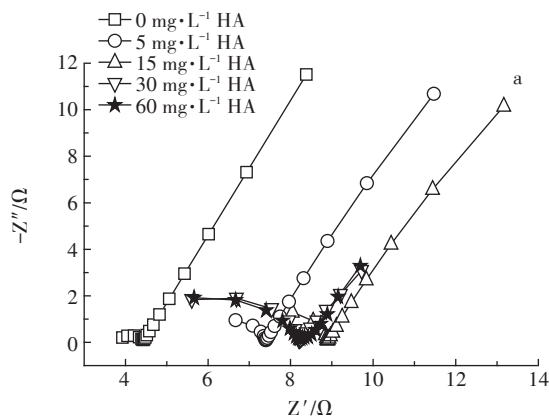


图7 不同初始腐植酸浓度条件下MFCs阳极Nyquist图(a)及内部电阻分析图(b)

Figure 7 Nyquist plot(a) and internal resistor component analysis diagrams(b) of MFCs at different initial HA concentrations

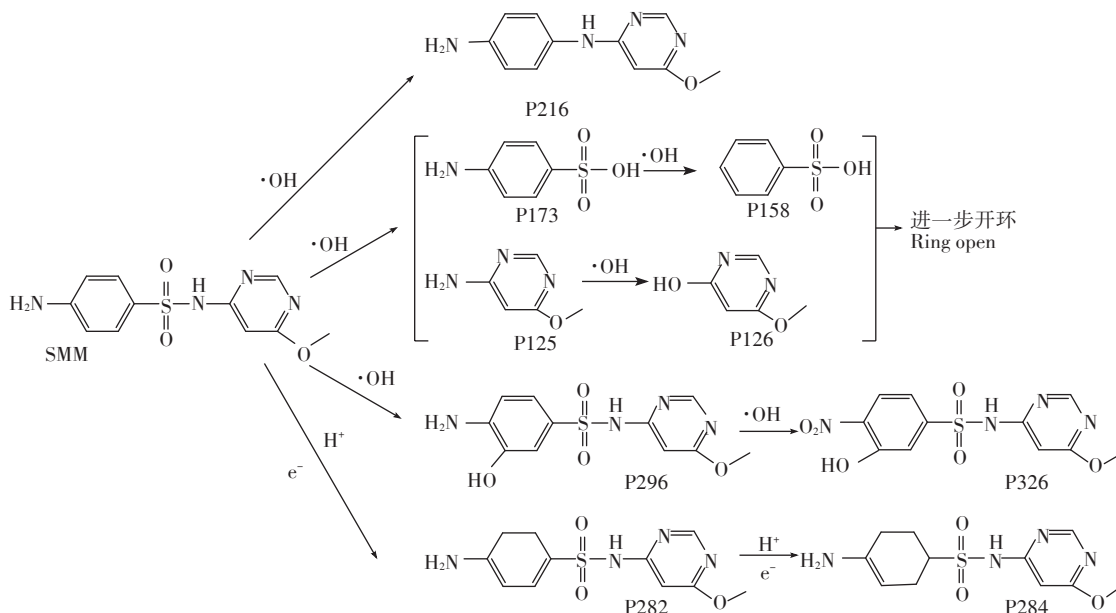


图8 SMM的可能降解途径

Figure 8 The probable pathway of SMM degradation

3 讨论

抗生素可作为MFCs的碳源,同时实现抗生素的降解及MFCs的产电^[24]。Wang等^[11]研究了MFCs中微生物群落与磺胺嘧啶去除的相关性,得出磺胺嘧啶对MFCs中微生物活性有较大负面影响,降低了MFCs的产电性能和磺胺嘧啶的降解效率。Hartl等^[25]通过MFCs对COD和氨氮的处理效率研究得出产电微生物活性越好,污染物降解率越高,产电性能越好。本研究中,相同MFCs条件下*S. putrefaciens*的活性要高于*S. oneidensis* MR-1,因此以*S. putrefaciens*为菌种条件的MFCs的产电性能及SMM降解性能要高于*S. oneidensis* MR-1为菌种的MFCs。此外,随着初始SMM浓度增大,SMM降解率降低的同时MFCs的产电性能也降低。这与已报道的MFCs降解其他难降解有机物的结果一致^[19,26]。

除微生物活性以外,MFCs的内阻也是影响污染物降解以及MFCs产电性能的重要因素。阳极材料的高孔隙率、高比表面积特性以及菌体在阳极的附着情况会使MFCs的内阻发生变化^[27-29]。内阻的增加会降低MFCs的输出功率^[30-32]。因此,在阳极材料为碳毡时,SMM的降解率最高,MFCs的产电性能最好。此外,图7b中,MFCs体系扩散内阻随腐植酸浓度增加而增加,当腐植酸浓度小于 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,扩散内阻变化不明显,当腐植酸浓度从 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 60

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MFCs扩散内阻明显增加,这是因为当添加高浓度的腐植酸时,由于阳极对腐植酸的吸附,导致MFCs的传质阻力增加^[33]。此外,腐植酸可以作为一种电子穿梭体,使得微生物与胞外电子受体之间的电子传递速率加快^[34],促进MFCs的氧化还原反应,提高SMM的降解效率以及MFCs的产电性能。因此,腐植酸的添加利于SMM的降解及MFCs的产电;当腐植酸浓度过高时,扩散内阻对MFCs阳极性能的负面影响,会使SMM的降解效率及MFCs产电性能受电子穿梭体的正面影响减弱,这与Huang等^[35]的研究结果一致。

本研究从微生物活性及MFCs内阻变化方面对影响SMM降解及MFCs产电性能的因素进行了探讨,并发现以碳毡为阳极材料、*S. putrefaciens*为菌种条件下SMM的降解率及MFCs的产电性能最高,此外腐植酸的添加利于SMM的降解及MFCs的产电,为实现SMM的高效降解及MFCs产电性能的提高提供了科学依据。关于SMM降解与*S. putrefaciens*电子传递相互作用的机制,还有待深入研究。

4 结论

(1)MFCs运行条件下对SMM的降解效率高于微生物纯培养条件;以碳毡为阳极材料、*S. putrefaciens*为菌种条件下SMM的降解率及MFCs的产电性能最高;随着SMM初始浓度的增加,SMM降解率逐渐减弱,MFCs的产电性能逐渐降低;随着添加腐植酸浓度

增加,SMM的降解率逐渐提高,MFCs的产电性能逐渐增强。

(2)MFCs阳极性能影响SMM的降解效果。外源腐植酸浓度升高,MFCs阳极逐渐受负面影响而使MFCs内阻增大,从而导致SMM的降解效率逐渐降低。内阻是影响MFCs产电性能的一个重要因素,内阻增大,MFCs产电性能受电子穿梭体的正面影响变小。

参考文献:

- [1] Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P, et al. Veterinary medicines in the environment[J]. *Reviews of Environment Contamination and Toxicology*, 2004, 180(6): 1-91.
- [2] Kumar K, Gupta S C, Chander Y, et al. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment[J]. *Advances in Agronomy*, 2005, 87: 1-54.
- [3] 沈怡雯, 黄智婷, 谢冰. 抗生素及其抗性基因在环境中的污染、降解和去除研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2015, 21(2): 181-187. SHEN Yi-wen, HUANG Zhi-ting, XIE Bing. Advances in research of pollution, degradation and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in the environment[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2015, 21(2): 181-187.
- [4] 罗玉, 黄斌, 金玉, 等. 污水中抗生素的处理方法研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2471-2477. LUO Yu, HUANG Bin, JIN Yu, et al. Research progress in the degradation of antibiotics wastewater treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(9): 2471-2477.
- [5] Maki T, Hasegawa H, Kitami H, et al. Bacterial degradation of antibiotic residues in marine fish farm sediments of Uranouchi Bay and phylogenetic analysis of antibiotic-degrading bacteria using 16S rDNA sequences[J]. *Fisheries Science*, 2006, 72(4): 811-820.
- [6] 刘元望, 李兆君, 冯瑶, 等. 微生物降解抗生素的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2): 212-224. LIU Yuan-wang, LI Zhao-jun, FENG Yao, et al. Research progress in microbial degradation of antibiotics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2): 212-224.
- [7] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R A, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [8] 龚小波. 微生物燃料电池高效电极与界面设计强化产电特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016. GONG Xiao-bo. Research on electricity production enhanced by designing of efficient electrode and interface in microbial fuel cells[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [9] Miran W, Jang J, Nawaz M, et al. Biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by sulfamethoxazole acclimatized cultures in microbial fuel cells[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1058-1065.
- [10] 宋虹. 微生物燃料电池处理抗生素模拟废水实验研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2014. SONG Hong. Research on degradation of antibiotics simulated wastewater by microbial fuel cell[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2014.
- [11] Wang L, You L X, Zhang J M, et al. Biodegradation of sulfadiazine in microbial fuel cells: Reaction mechanism, biotoxicity removal and the correlation with reactor microbes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 402-411.
- [12] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [13] 司荣伟. 基于希瓦氏菌反向电子传递的全细胞生物电化学传感器的构建、原理及其应用研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016. SI Rong-wei. Whole-cell electrochemical biosensor based on bacterial inward electron flow: System development, principle and application[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [14] Zhang P, Liu J, Qu Y P, et al. Enhanced *Shewanella oneidensis* MR-1 anode performance by adding fumarate in microbial fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328(1): 697-702.
- [15] Xu Y S, Zheng T, Yong X Y, et al. Trace heavy metal ions promoted extracellular electron transfer and power generation by *Shewanella* in microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 542-547.
- [16] Yu Y Y, Guo C X, Yong Y C, et al. Nitrogen doped carbon nanoparticles enhanced extracellular electron transfer for high-performance microbial fuel cells anode[J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 26-33.
- [17] Khater D Z, El-khatib K M, Hassan R Y A. Exploring the bioelectrochemical characteristics of activated sludge using cyclic voltammetry[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2017, 184(1): 92-101.
- [18] Tommasi T, Sacco A, Armato C, et al. Dynamical analysis of microbial fuel cells based on planar and 3D-packed anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288(1): 38-49.
- [19] Margaria V, Tommasi T, Pentassuglia S, et al. Effects of pH variations on anodic marine consortia in a dual chamber microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 1820-1829.
- [20] Rikame S S, Mungray A A, Mungray A K. Modification of anode electrode in microbial fuel cell for electrochemical recovery of energy and copper metal[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 275: 8-17.
- [21] Yan J C, Lei M, Zhu L H, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1398-1404.
- [22] 张洋, 付兴明, 罗敏, 等. 电子束辐照降解水体中磺胺间甲氧嘧啶[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2520-2526. ZHANG Yang, FU Xing-ming, LUO Min, et al. Degradation of sulfamethoxan in water by electron beam irradiation[J]. *Chinese Journal of Environmental Sciences*, 2018, 38(7): 2520-2526.
- [23] Boreen A, Arnold W, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups[J]. *Environment Science & Technology*, 2004, 38(14): 3933-3940.
- [24] Zhou Y, Zhu N W, Guo W Y, et al. Simultaneous electricity produc-

- tion and antibiotics removal by microbial fuel cells[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217:565–572.
- [25] Hartl M, Bedoya-Ríos D F, Fernández-Gatell M, et al. Contaminants removal and bacterial activity enhancement along the flow path of constructed wetland microbial fuel cells[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652:1195–1208.
- [26] Wu W G, Lesnik K L, Xu S T, et al. Impact of tobramycin on the performance of microbial fuel cell[J]. *Microbial Cell Factories*, 2014, 13(1):91.
- [27] Wang W, You S J, Gong X B, et al. Bioinspired nanosucker array for enhancing bioelectricity generation in microbial fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2):270–275.
- [28] 鹿钦礼, 李 亮, 刘金亮, 等. 微生物燃料电池的应用研究进展[J]. 环境工程, 2019, 37(8):95–100.
- LU Qin-li, LI Liang, LIU Jin-liang, et al. Research progress in application of microbial fuel cells[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(8):95–100.
- [29] Mayer F, Stockl M, Krieg T, et al. Adsorption of *Shewanella oneidensis* MR-1 to the electrode material activated carbon fabric[J]. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 2018, 93:3000–3010.
- [30] Wen Q, Kong F Y, Zheng H T, et al. Simultaneous processes of electricity generation and ceftriaxone sodium degradation in an air-cathode single chamber microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(5):2567–2572.
- [31] Wen Q, Kong F Y, Zheng H T, et al. Electricity generation from synthetic penicillin wastewater in an air-cathode single chamber microbial fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2):572–576.
- [32] Yan W F, Xiao Y, Yan W D, et al. The effect of bioelectrochemical systems on antibiotics removal and antibiotic resistance genes: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358(1):1421–1437.
- [33] Yang W L, Watson V J, Logan B E. Substantial humic acid adsorption to activated carbon air cathodes produces a small reduction in catalytic activity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16):8904–8909.
- [34] 李 丽, 檀文炳, 王国安, 等. 腐殖质电子传递机制及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(2):254–266.
- LI Li, TAN Wen-bing, WANG Guo-an, et al. Electron transfer mechanisms of humic substances and their environmental implications: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2):254–266.
- [35] Huang B, Lai C C, Dai H, et al. Microbially reduced humic acid promotes the anaerobic photodegradation of 17 α -ethinylestradiol[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171:313–320.