

微生物燃料电池对去除稻田硫离子的影响

张海芹¹, 殷 瑶¹, 吴 江¹, 薛 诚¹, 欧阳涛², 蔡兰坤¹, 张乐华^{1*}

(1.华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2.江西省新余市环境监测站, 江西 新余 338000)

摘 要:在模拟水稻田中构建微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)并设置对照组,研究 MFCs 运行对水稻田的水和土壤中 S^{2-} 浓度、pH、ORP(Oxidation-reduction potential, 氧化还原电位)以及水稻生长情况的影响。结果表明,水稻种植期间,稻田 MFCs 的水和土壤(深 2.5 mm 和 5.0 mm)中 S^{2-} 浓度分别为 $(4.70 \pm 1.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(6.97 \pm 1.36) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(8.33 \pm 1.76) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在对照组相应各层中 S^{2-} 浓度为 $(7.77 \pm 1.99) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(12.9 \pm 3.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(16.5 \pm 4.63) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。稻田 MFCs 的水和土壤(深 2.5 mm 和 5.0 mm)中的 ORP 值分别为 $(106 \pm 7.7) \text{ mV}$ 、 $(-142 \pm 30) \text{ mV}$ 和 $(-209 \pm 9) \text{ mV}$, 在对照组相应各层中的 ORP 分别为 $(119 \pm 11.5) \text{ mV}$ 、 $(-209 \pm 9) \text{ mV}$ 和 $(-386 \pm 2) \text{ mV}$ 。稻田 MFCs 和对照组中水稻干重分别为 $(0.548 \pm 0.005) \text{ g}$ 和 $(0.442 \pm 0.003) \text{ g}$ 。在水稻田中构建 MFCs 可以降低水和各土壤层中 S^{2-} 浓度,增高各土壤层中 ORP 值,且能明显促进水稻的生长。

关键词:微生物燃料电池(MFCs); 水稻田; 硫离子; 阳极氧化

中图分类号:TM911.45 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)07-1355-06 doi:10.11654/jaes.2013.07.011

Removal of Sulfide in the Rice Field Using Microbial Fuel Cells

ZHANG Hai-qin¹, YIN Yao¹, WU Jiang¹, XUE Cheng¹, OUYANG Tao², CAI Lan-kun¹, ZHANG Le-hua^{1*}

(1.School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China; 2.Environment Protecting Bureau of Xinyu City, Jiangxi Province, Xinyu 338000, China)

Abstract: We develop the rice microbial fuel cells(MFCs) in a lab-scale rice field and control reactors to evaluate the effect of MFCs on the sulfide concentration, pH, oxidation-reduction potential(ORP) in water and soil as well as the growth of rice. During the rice growing period the sulfide concentrations in water, 2.5 mm soil layer, 5.0 mm soil layer in the rice field with MFCs are $(4.70 \pm 1.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $(6.97 \pm 1.36) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(8.33 \pm 1.76) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively, the sulfide concentrations in control reactors are $(7.77 \pm 1.99) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $(12.9 \pm 3.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(16.5 \pm 4.63) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. The ORP values in water, 2.5 mm soil layer, 5.0 mm soil layer in the rice field with MFCs are $(106 \pm 7.7) \text{ mV}$, $(-142 \pm 30) \text{ mV}$ and $(-209 \pm 9) \text{ mV}$. The ORP values in control reactors are $(119 \pm 11.5) \text{ mV}$, $(-209 \pm 9) \text{ mV}$ and $(-386 \pm 2) \text{ mV}$ respectively. The dry weights of rice in MFCs and control reactors are $(0.548 \pm 0.005) \text{ g}$ and $(0.442 \pm 0.003) \text{ g}$ respectively. The results show that the sulfide concentrations are lower and the ORP values are higher in the water and soil of the rice MFCs than that of the control reactors. The dry weights of rice in the rice MFCs are much higher than that in control reactors. It illustrates that sulfide is oxidized in the anode of the rice MFCs and that the growth of rice is promoted in the lab-scale rice fields.

Keywords: microbial fuel cells(MFCs); rice field; sulfide; anodic oxidation

硫是继氮、磷和钾后作物生长发育必不可少的第四位主要营养元素^[1]。土壤中的硫可分为无机硫和有机硫两大部分,而其中大部分的硫以有机态存在^[2]。有机硫是土壤贮备的硫素营养,作物不能直接利用,只

有经过微生物的矿化,转化为硫酸盐后作物才能吸收。无机硫在大多数农业土壤中以硫酸盐为主,没有还原态的硫存在。这些硫酸盐对植物的生长起着不可忽视的促进作用,但同时又存在着危害。一方面,硫酸盐为水稻生长提供充足硫元素,水稻每年从土壤中获得 $8 \sim 17 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的硫^[3];另一方面,在水稻田长期淹水的情况下,硫酸盐被还原成 S^{2-} ,对种子萌发和水稻根系发育会造成极大伤害,导致死苗减产^[4-6]。此外,生成的 S^{2-} 与 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等反应,生成难溶的 FeS 和 ZnS 沉淀,引起缺铁和缺锌^[7];研究表明,所生成的 S^{2-} 也会明

收稿日期:2013-01-08

基金项目:国家自然科学基金(20906026);上海市浦江人才计划(09PJ1402900);中央高校基本业务费(WB0914036);教育部留学回国人员启动基金(B200-C-0904)

作者简介:张海芹(1988—),女,安徽合肥人,硕士研究生,主要研究方向为环境工程水处理技术。E-mail:zhanghaiqin88@126.com

*通信作者:张乐华 E-mail:lezhanghua@163.com

显抑制水稻对钾和磷的吸收^[8]。因此,对水稻田中 S^{2-} 的毒害防治具有积极的意义。现有的 S^{2-} 毒害防治措施如排水晒田,增温增氧,虽然能使 S^{2-} 等有毒物质氧化,但 S^{2-} 毒害造成水稻田死苗减产仍然很常见。

微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)是借助微生物催化作用将有机物或无机物(如有机酸、糖类或硫离子)的化学能转化为电能的装置。1911年,英国植物学家 Potter 最早提出利用微生物作为燃料电池催化剂这一概念^[9]。目前研究者试图将微生物燃料电池应用于海底的沉积污泥、生活污水与有机污泥的处理,同时直接获得电能^[10-11]。人们对微生物燃料电池的基本原理、微生物种类、电池结构、电极材料、废水(底物)性质和运行工艺参数等多个方面进行了较为系统的探讨^[11]。随着人们对微生物燃料电池工作原理认识的深入,利用其工作原理,开展除以发电为目的以外的研究也引起了研究人员的兴趣。2002年,美国马萨诸塞大学 Bond 在研究海底沉积物微生物燃料电池时发现,电能的产生与硫化物的氧化紧密相关^[10]。2006年,比利时根特大学 Rabaey 等报道了生物燃料电池把硫离子转化成单质硫或者更高价硫的研究成果,以厌氧反应器出水为微生物燃料电池的进水,经处理后硫离子的去除率近 100%^[12]。2007年,浙江大学丁平等认为基于需盐脱硫弧菌的微生物燃料电池能良好运行^[13]。综上分析,许多研究已经证明,微生物燃料电池阳极把硫离子氧化成单质硫或者更高价硫是可行的。

国外已有报道表明,在水稻田中构建微生物燃料电池,在水稻根系和微生物的协同作用下可以产电^[14-15],然而国内尚未有相关报道。本文在水稻田中构建微生物燃料电池,在验证稻田微生物燃料电池产电的基础上,研究微生物燃料电池运行对稻田的水和土壤中硫离子浓度、pH、氧化还原电位(Oxidation-reduction Potential, ORP)以及水稻生长情况的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

石墨棒:所用石墨棒直径为 4 mm,长 12 cm。在石墨棒的一端涂上导电环氧树脂,用铜导线紧密缠绕,放入烘箱中 80℃ 固化 2 h。从烘箱取出并冷却后,用绝缘胶布缠绕铜导线,达到绝缘目的。使用前均需万用电表测试以检验石墨棒和导线的自由端是否连接良好。

阳极和阴极:阳极材料为长 38 cm,宽 25 cm,厚

2 mm 的碳毡;阴极材料为长方环形碳毡,其外长方形尺寸与阳极相同,内长方形长 33 cm,宽 20 cm。碳毡与上述石墨棒紧密连接,即构成相应的阳极和阴极。

土壤:土壤取自上海市奉贤区某水稻田表层土壤。据土壤的颗粒组成可以定义试验土壤的质地为粉壤土,土壤 pH7.94,有机质含量 27.66 g·kg⁻¹,全硫含量 0.04%,Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的平均含量分别是 5.21%、13.15%,重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 的含量分别为 28.7、110、0.22、20 mg·kg⁻¹。取适量土样,按泥水体积比 4:1 加入培养液搅拌均匀,使其成匀浆状态待用。

培养液:以霍格兰溶液^[16]为依据综合考虑配置培养液如表 1,供给硫酸盐还原菌及水稻的生长。

表 1 培养液成分(g·L⁻¹)

Table 1 Nutrient solution(g·L⁻¹)

NH ₄ Cl	MgSO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	Na ₂ HPO ₄	NaH ₂ PO ₄	CH ₃ COONa
0.5	0.1	0.08	0.1	1.0	12.54	2.45	1.0

1.2 实验方法

1.2.1 稻田微生物燃料电池的构建和启动

分别取 500 mL 经处理的土壤,倒入 4 个方形盆(长 38 cm,宽 25 cm,高 15 cm)中,使土壤均匀铺在方形盆底部。在土壤上方铺上制作好的阳极材料(碳毡),再量取 2.0 L 的土壤,分别倒入方形盆中,使其均匀铺在碳毡上。最后向 4 个方形盆中分别加入 4 L 的培养液,在水面覆盖制作好的阴极材料(图 1)。其中 2 个反应器(平行试验)的阳极与阴极间连接 50 Ω 的电阻;电阻两端的电压通过数据采集器(RBH 8223h,北京瑞博华控制技术有限公司)实时采集(频率为 5 min·次⁻¹),并自动记录到计算机中,该反应器记为 MFCs。另 2 个反应器(平行试验),阳极与阴极一直处于断路状态,作为对照组。

1.2.2 水稻的培育种植

精选 400 粒稻谷放于筛子上,阳光下晾晒 2 d 后,放入 1 L 烧杯中,加入 500 mL 自来水,放在室温下浸泡 2 d。将 2 张滤纸分别放入 2 个培养皿中。取出上述 400 粒浸泡饱满的种子均匀平铺到 2 张滤纸上(每张滤纸上 200 粒),盖好培养皿盖。把培养皿置于恒温培养箱(30℃)中,培养 3 d 后种子全部发芽,将 2 个培养皿中发芽的种子称重并记录质量。将上节提到的 4 个模拟水稻田(2 个为 MFCs,另 2 个为对照组)中的水抽干,保持泥土表面的湿润。将称量好的发芽的种子均匀种入到 4 个方形盆中(植株间距为 2 cm×2 cm)。

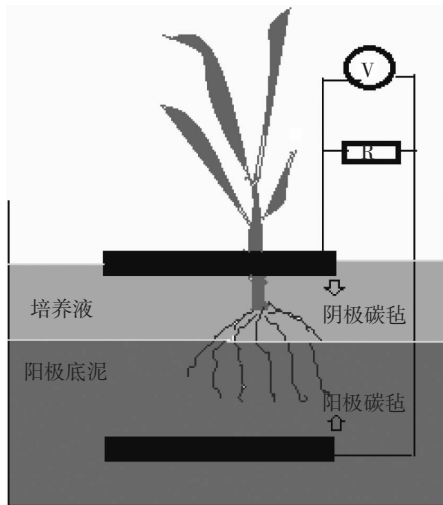


图 1 稻田 MFCs 装置示意图

Figure 1 Schematic of the rice MFCs in a lab-scale rice field

1.2.3 稻田微生物燃料电池对水和土壤中硫离子浓度的影响

从播种水稻的第 2 d 开始,在微生物燃料电池和对照组的水和土壤层(深为 2.5 mm 和 5.0 mm)分别采样,取样体积为 5 mL,经盐酸吹脱和醋酸锌吸收后用碘量法^[17](HJ/T 60—2007)测定 S^{2-} 浓度。在酸性条件下,硫化物与过量的碘作用,剩余的碘用硫代硫酸钠滴定。由硫代硫酸钠溶液所消耗的量,间接求出硫化物的含量。每周采样 4 次,连续采样 2 周,计算同层样品在水稻生长期间 S^{2-} 浓度平均值。运行 2 周后拔出水稻,继续测定水中 2.5 mm 土壤层中和 5.0 mm 土壤层中硫离子浓度。

1.2.4 稻田微生物燃料电池对土壤 pH 和 ORP 的影响

用 ORP 测定仪及 pH 计(雷磁 PXSJ-216 型离子分析仪)测定稻田微生物燃料电池和对照组的水及土壤中的 ORP 与 pH 值,研究微生物燃料电池对土壤理化性质的影响。

1.2.5 稻田微生物燃料电池对水稻生长的影响

为了研究稻田 MFCs 的运行对水稻生长的影响,本实验将生长 2 周后的水稻拔出。拔出的水稻苗洗净后置于 80 °C 烘箱中烘干 2 h 至恒重,放入干燥器中冷却后称重。比较两组实验中水稻禾的干重,研究水稻的生长情况。

2 结果与讨论

2.1 稻田微生物燃料电池的工作电压

实验过程中稻田 MFCs 的电压变化如图 2 所示。

根据 MFCs 的电压变化共分为 4 个阶段。第 I 阶段(0~17 d)为启动阶段:在前 9 d 内,电池电压几乎为零,9 d 后电池电压迅速上升,约 17 d 后达到一个峰值 0.02 V。第 II 阶段(17~26 d)为稳定阶段:此阶段电压基本稳定在 0.010~0.020 V,为播种水稻做好准备。第 III 阶段(26~40 d)为水稻生长阶段:在 26 d 后为了播下发芽的水稻种子,将电极间溶液抽干,导致该阶段的前 4 d 内电压持续下降直至 0 V。播种后,随着继续加液,电池电势又快速上升并达到一个峰值 0.037 V。这验证了 Kaku 和 Bombelli 等的观点,认为水稻根系和微生物的协同作用可以提高 MFCs 的产电功率^[14-15]。第 IV 阶段(40~58 d)为水稻拔除阶段:40 d 后,拔除水稻苗,继续加液测量,电压又降到 0.020 V 左右。

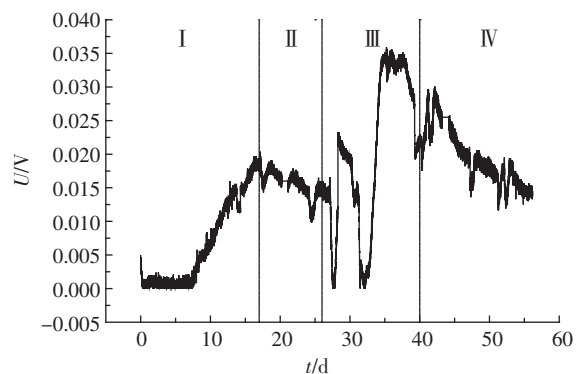


图 2 MFCs 的工作电压

Figure 2 Cell voltage of MFCs during the experiments

Lowy 认为沉积物型 MFCs(SMFCs)的最大功率密度一般为 $10\sim 20\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 阳极表面积,Lowy 通过对电极的修饰得到了 0.24 V 及 0.35 V 的工作电压^[18]。Song 等^[19]通过对 SMFCs 阴阳极材料的修饰,得到外接电阻 1000 Ω 下的电压为 0~0.4 V。相关研究表明,植物微生物燃料电池(PMFCs)的电压在 0~0.5 V 之间^[14,19,21]。Bombelli 等^[15]构建维管植物生物光伏系统(VP-BPV)将维管植物与 MFCs 相结合的研究结果显示,在 MFCs 中种植水稻在外接电阻 10 k Ω 的情况下得到的平均电压为 $(98.5\pm 15.6)\text{ mV}$ 。综上所述,本实验中 MFCs 的工作电压相对较低,其原因有两点:其一,工作电压相对较低与外接电阻值的大小有关,本实验为促进对 S^{2-} 的去除作用而选择了相对较小的 50 Ω 外电阻。其二,稻田土壤中的产电微生物数量可能较少,产甲烷微生物相对较多^[20],本实验中的开路电压约为 0.2~0.3 V,相对于已有研究的沉积物微生物燃料电池的 0.2~0.6 V 开路电压较低^[14,19,21-22]。由于本研究的主要目的不是产电,而是研究稻田微生物燃料电

池降低水稻田土壤中 S^{2-} 浓度的可行性,所以没有对外电阻进行优化,也没有详细探讨稻田微生物燃料电池的产电特性。

2.2 水稻生长期间土壤中硫离子浓度的比较

在水稻生长期间,从水层和土壤层中取样测定 S^{2-} 浓度如图3所示。稻田MFCs的水和土壤(深2.5 mm和5.0 mm)中 S^{2-} 浓度分别为 $(4.70 \pm 1.51) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(6.97 \pm 1.36) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(8.33 \pm 1.76) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在对照组相应各层中 S^{2-} 浓度分别为 $(7.77 \pm 1.99) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(12.9 \pm 3.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(16.5 \pm 4.63) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。稻田MFCs在水层、2.5 mm土壤层、5.0 mm土壤层的 S^{2-} 浓度均小于对照反应器,说明在水稻田中构建微生物燃料电池对降低水和土壤中的 S^{2-} 均具有良好的效果。 S^{2-} 主要是在深层土壤中由硫酸盐还原细菌(SRB)还原 SO_4^{2-} 而生成。在MFCs中,由于阳极的氧化作用, S^{2-} 可以被氧化成高价(S^0 或者 SO_4^{2-})。因此,MFCs的深度为5.0 mm的土壤层中 S^{2-} 浓度小于对照反应器的对应值。在本实验中水层 S^{2-} 浓度最小,5.0 mm土壤层的 S^{2-} 浓度最大,原因在于 S^{2-} 主要是在深层土壤中生成,浅层和水层 S^{2-} 主要来自深层土壤 S^{2-} 向水层的扩散。由于MFCs的深层土壤 S^{2-} 浓度小于对照反应器的,所以其扩散速率也小于对照反应器的。因此,MFCs的2.5 mm土壤层和水中 S^{2-} 浓度也小于对照反应器的。结果表明,在水稻田中构建微生物燃料电池可以降低土壤和水中 S^{2-} 浓度。

2.3 水稻拔除后土壤中硫离子浓度的比较

在水稻拔除后,反应器继续运行2周,测量水层、2.5 mm土壤层、5.0 mm土壤层的 S^{2-} 浓度,结果如图4所示。水及各土壤层中,MFCs中的 S^{2-} 浓度均小于对照反应器。这进一步表明,MFCs的运行能较好地降低水中和土壤中 S^{2-} 的浓度。

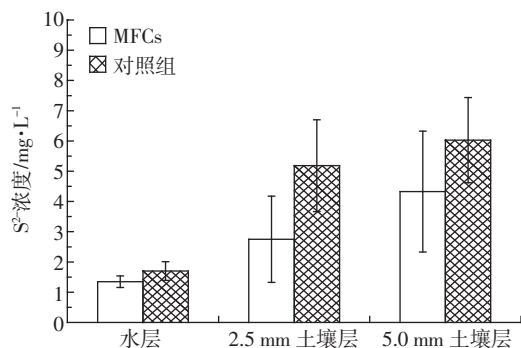


图3 水稻生长期间水和土壤中 S^{2-} 浓度

Figure 3 Sulfide concentrations in water and soil of the rice field during the rice growing period

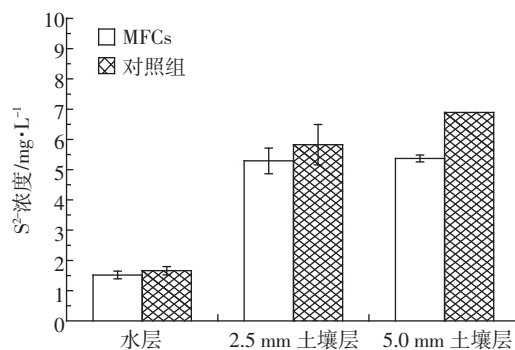


图4 水稻拔除后水和土壤中的 S^{2-} 浓度

Figure 4 Sulfide concentrations in water and soil of rice field after pulling out the rice plants

2.4 稻田微生物燃料电池对土壤 ORP 和 pH 值的影响

对MFCs和对照组的水及各土壤层中的ORP和pH值进行测定,结果如图5和图6所示。两组反应器的pH值均维持在8.0左右,差异较小。稻田MFCs的水和土壤(深2.5 mm和5.0 mm)中的ORP值分别为 $(106 \pm 7.7) \text{ mV}$ 、 $(-142 \pm 30) \text{ mV}$ 和 $(-209 \pm 9) \text{ mV}$,与Kaku等^[14]的研究结果较为一致;在对照组相应各层中的

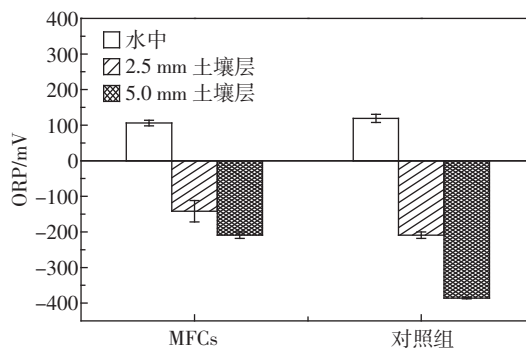


图5 微生物燃料电池及对照组的水及各土壤层中的ORP值

Figure 5 Value of ORP in water and different soil layers of microbial fuel cells and the control reactors

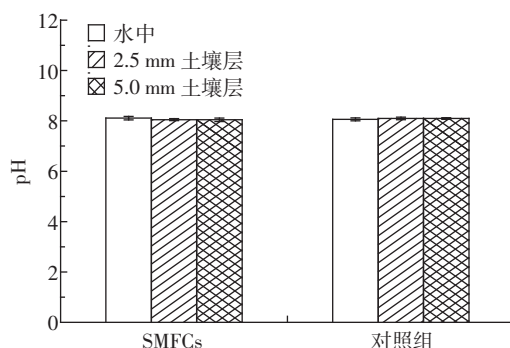


图6 微生物燃料电池及对照组的水及各土壤层中的pH值

Figure 6 Value of pH in water and different soil layers of microbial fuel cells and the control reactors

ORP 分别为 $(119 \pm 11.5)\text{mV}$ 、 $(-209 \pm 9)\text{mV}$ 和 $(-386 \pm 2)\text{mV}$ 。MFCs 的各层土壤中 ORP 值均大于对照组,说明 SMFCs 不仅可氧化沉积物中的有机物,还可通过提升氧化还原电位来抑制沉积物中产甲烷过程的发生^[23]。两组反应器中 2.5 mm 土壤层和 5.0 mm 土壤层的 ORP 值均低于 -100mV 。在氧化还原电位低于 -100mV 时,除了硫还原细菌外,也较容易生成产甲烷菌^[23]。本试验中 MFCs 属于开放体系,在土壤中,硫还原细菌、产甲烷菌和产电细菌应该同时存在。为了深入了解稻田微生物燃料电池的产电机理,以及微生物燃料电池运行对水稻生长的影响,在以后研究中开展对土壤中硫还原细菌、产甲烷菌和产电细菌之间的关系的研究将非常有意义。

2.5 稻田微生物燃料电池对水稻生长的影响

水稻在微生物燃料电池和对照组中生长情况如表 2 所示。在微生物燃料电池和对照组中投加发芽的稻谷质量(湿重)分别为 $(2.51 \pm 0.326)\text{g}$ 和 $(2.47 \pm 0.110)\text{g}$ 。经过 15 d 的生长后,它们的质量(干重)分别为 $(0.548 \pm 0.005)\text{g}$ 和 $(0.442 \pm 0.003)\text{g}$ 。该结果说明,MFCs 中水稻长势明显好于对照反应器。这可能是由于 MFCs 的运行降低了土壤中 S^{2-} 的浓度,有效减缓了 $\text{S}^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 对水稻的毒害作用。另外,微生物燃料电池降低了土壤中硫离子浓度,升高了土壤中的 ORP 值,对土壤中其他离子(如重金属)的浓度和形态也可能产生影响,进而影响水稻的生长^[24-25]。pH 对土壤中重金属离子的浓度和形态也会产生很大的影响^[25],在本实验中微生物燃料电池和对照组等两组反应器 pH 值相差不大,据此认为其对重金属的影响有限。因此,微生物燃料电池对土壤中其他离子(如重金属)的浓度和形态的影响以及进而影响水稻生长的可能性较为复杂,有待于在以后进行深入研究。

表 2 发芽的稻谷重量和 15 d 后稻禾重量(g)

Table 2 Average weight of rice seedlings and rice plants after 15 days(g)

	发芽的稻谷质量(湿重)	15 d 后稻禾质量(干重)
MFCs	2.51 ± 0.326	0.548 ± 0.005
对照组	2.47 ± 0.110	0.442 ± 0.003

3 结论

稻田微生物燃料电池,把土壤中 S^{2-} 氧化成单质硫或更高价态的硫,可以降低土壤中 S^{2-} 浓度,减弱 S^{2-} 对水稻的毒害;在产生电能同时,还能明显促进水稻

的生长。水稻微生物燃料电池除了可以减弱 S^{2-} 对水稻的毒害、促进水稻的生长之外,还有其他的应用前景。目前,我国水稻田养殖迅速发展,水稻田中杀虫灯的应用也越来越广泛。本文研究的水稻田中构建微生物燃料电池产生的电能可以收集起来为水稻养殖生态系统供电,在杀死害虫的同时又可为鱼、鸭等提供食物,在水稻田空间得到合理利用的同时又能节省能源,提高水稻产量及养殖产量。

参考文献:

- [1] 李玉颖. 水稻施硫效果及硫肥施用技术研究[J]. 黑龙江农业科学, 1997(1):6-9.
LI Yu-ying. Study on the effect of sulphur fertilizers application on rice [J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 1997(1):6-9.
- [2] 李书田, 林葆, 周卫. 土壤硫素形态及其转化研究进展 [J]. 土壤通报, 2001, 32(3):132-135.
LI Shu-tian, LIN Bao, ZHOU Wei. Review on sulphur transformation and availability in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2001, 32(3):132-135.
- [3] Freney J R, Jacq V A, Baldensperger J F. The significance of the biological sulfur cycle in rice production[J]. *Microbiology of Tropical Soils and Plant Productivity*, 1982, 5:271-317.
- [4] Escoffier S, Ollivier B, Le Mer J, et al. Evidence and quantification of thiosulfate reducers unable to reduce sulfate in rice field soils[J]. *European Journal of Soil Biology*, 1998, 34(2):69-74.
- [5] Ravot G, Ollivier B, Patel B K C. Emended description of *Thermosiphon africanus* as a carbohydrate-fermenting species thiosulfate as an electroacceptor[J]. *Syst Bacteriol*, 1996, 46:321-323.
- [6] 于天仁. 水稻田的物理化学[M]. 北京:科学出版社, 1985.
YU T R. Physical chemistry of paddy soils[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [7] 刘崇群. 土壤硫素和硫肥的施用问题[J]. 土壤学进展, 1981(4):11-19.
LIU Chong-qun. Sulphur in soils of Southern China and the application of sulphur fertilizer[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1981(4):11-19.
- [8] 刘桂春, 胡振伟. 怎样防止稻田硫化氢中毒[J]. 新农业, 2001(5):37.
LIU Gui-chun, HU Zhen-wei. How to prevent the rice seedlings of hydrogen sulfide poisoning[J]. *Modern Agriculture*, 2001(5):37.
- [9] 刘道广, 陈银广. 同步废水处理/发电技术——微生物燃料电池的研究进展[J]. 水处理技术, 2007, 33(4):1-5.
LIU Dao-guang, CHEN Yin-guang. Synchronous wastewater treatment/power generation technology: Review on microbiological fuel cell [J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(4):1-5.
- [10] Bond D R, Holmes D E, Tender L M. Electrode reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. *Science*, 2002, 295:483-485.
- [11] 黄霞, 梁鹏, 曹效鑫, 等. 无介体微生物燃料电池的研究进展 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(4):1-6.
HUANG Xia, LIANG Peng, CAO Xiao-xin, et al. Progress in research

- of mediator-less microbial fuel cells[J]. *China Water and Wastewater*, 2007, 23(4): 1-6.
- [12] Rabaey K, Sompel K V, Maignien L, et al. Microbial fuel cells for sulfide removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 5218-5224.
- [13] 丁平, 邵海波, 刘光洲, 等. 应用需盐脱硫弧菌的微生物燃料电池发电研究[J]. *电化学*, 2007, 13(2): 119-121.
- DING Ping, SHAO Hai-bo, LIU Guang-zhou, et al. Electricity generation from a microbial fuel cell employing desulfovibrio salexigens[J]. *Electrochemistry*, 2007, 13(2): 119-121.
- [14] Kaku N, Yonezawa N, Kodama Y, et al. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field[J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2008, 79(1): 43-49.
- [15] Bombelli P, Iyer D M R, Covshoff S, et al. Comparison of power output by rice(*Oryza sativa*) and an associated weed(*Echinochloa glabrescens*) in vascular plant bio-photovoltaic(VP-BPV) systems[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(1): 429-438.
- [16] Ter Heijne A, Hamelers H V M, Buisman C J N. Microbial fuel cell operation with continuous biological ferrous iron oxidation of the catholyte[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(11): 4130-4134.
- [17] HJ/T 60—2000 水质 硫化物的测定 碘量法[S].
- HJ/T 60—2000 Water quality determination of sulfide iodometry[S]
- [18] Lowy D A, Tender L M, Zeikus J G, et al. Harvesting energy from the marine sediment-water interface: II Kinetic activity of anode materials [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, 12(21): 2058-2063.
- [19] Song T S, Yan Z S, Zhao Z W, et al. Construction and operation of freshwater sediment microbial fuel cell for electricity generation[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2011, 34(5): 621-627.
- [20] 陈辉. 沉积型微生物燃料电池的构建及产电特性研究[D]. 江南大学, 2009.
- CHEN Hui. Construction and operation of microbial fuel cell for electricity generation[D]. Jiangnan University, 2009.
- [21] Timmers R A, Strik D P, Hamelers H V M, et al. Characterization of the internal resistance of a plant microbial fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 72: 165-171.
- [22] Helder M, Strik D P, Hamelers H V M, et al. Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax* [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10): 3541-3547.
- [23] 宋天顺, 晏再生. 沉积物微生物燃料电池修复水体沉积物研究进展[J]. *现代化工*, 2009(11): 15-19.
- SONG Tian-shun, YAN Zai-sheng. Progress in research of water sediment repair using microbial fuel cell[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009(11): 15-19.
- [24] 古一帆, 何明, 李进玲, 等. 上海奉贤区土壤理化性质与重金属含量的关系[J]. *上海交通大学学报: 农业科学版*, 2009, 28(6): 601-605.
- GU Yi-fan, HE Ming, LI Jin-ling, et al. Correlation between contents of heavy metals and physical-chemical properties of agricultural soils in Fengxian, Shanghai [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University: Agricultural Science*, 2009, 28(6): 601-605.
- [25] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. *化工环保*, 2004, 24(1): 24-28.
- WANG Xue-feng, YANG Yan-qin. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2004, 24(1): 24-28.