

土壤微生物燃料电池对有机物污染降解研究进展

谷广锋¹, 刘铭辉¹, 李凤祥^{2*}

(1.海油发展安全环保公司,天津 300457;2.南开大学 环境科学与工程学院,天津 300350)

摘要:土壤微生物燃料电池(soil microbial fuel cell, SMFC)是一种制作成本低廉的装置,能够利用阳极微生物将土壤中的有机物化学能转化为电能,同时降解土壤中的有机污染物,在土壤修复与可持续农业方面具有广阔的应用前景。然而,当前 SMFC 在产电效率和降解效率方面仍有待提升,其在土壤有机污染物修复中的应用还存在诸多空白。为此,本文系统总结了 SMFC 对土壤中各种有机物污染去除的研究进展,旨在为 SMFC 产电效率和降解效率的提升及未来研究方向的探索提供参考。首先,详细阐述了 SMFC 降解土壤有机污染物的原理,分析了顶部式、插入式、U 型 SMFC 的应用情况,并深入探讨了电极材料、土壤介质对 SMFC 性能的影响及选择依据。其次,分析阳极不同微生物种类的作用及其在 SMFC 中的分布变化。在此基础上,总结了多种提升 SMFC 产电效率和降解效率的方法,如优化电极结构、添加电子穿梭体、调控环境条件等。最后,指出未来 SMFC 的发展方向应聚焦于提高其稳定性和规模化应用能力,探索更高效的电极材料和微生物菌种,以及拓展其在不同土壤类型和污染物种类中的应用范围。

关键词:土壤微生物燃料电池;有机物污染;降解机制;降解影响因素;降解效率

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1002-4026(2026)03-0043-11

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Research progress of soil microbial fuel cells for degrading organic pollutants

GU Guangfeng¹, LIU Minghui¹, LI Fengxiang^{2*}

(1. CNOOC Development Safety and Environmental Protection Company, Tianjin 300457, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Soil microbial fuel cells (SMFCs) are low-cost devices capable of converting chemical energy of organic matter into electricity through anodic microorganisms while simultaneously degrading organic pollutants in the soil. Therefore, they have promising applications in soil remediation and sustainable agriculture. However, the existing SMFCs still face limitations in terms of power generation and pollutant degradation efficiency. Moreover, many gaps are observed in their application for soil remediation of organic pollutants. Therefore, this article systematically reviews the research progress of SMFCs for degrading various organic pollutants in the soil, aiming to provide references for enhancing the power generation and degradation efficiency of SMFCs and guiding future research directions. First, the article elucidates the principles of SMFCs in degrading soil organic pollutants, analyzes the application of top-, insertion-, and U-type SMFCs,

收稿日期:2025-05-11 修回日期:2025-06-07

基金项目:海油发展安全环保公司科技项目(HFKJ-AHY2022-10)

作者简介:谷广锋(1988—),硕士研究生,工程师,研究方向为石油污染土壤环境调查风险评估及修复管控技术研发。E-mail:gugf880124@163.com

* 通信作者,李凤祥,副教授,研究方向为污染控制及资源化、环境微生物、环境纳米材料。E-mail:lifx@nankai.edu.cn

and deeply discusses the impacts of electrode materials and soil media on the SMFCs performance as well as the criteria for their selection. Second, it analyzes the different microbial species roles in the anode and their distribution changes in SMFCs. Accordingly, this article summarizes various methods to improve the power generation and degradation efficiency of SMFCs, such as optimizing electrode structures, adding electron mediators, and regulating environmental conditions. Future directions for developing SMFCs should focus on enhancing their stability and scalability, exploring highly efficient electrode materials and microbial strains, and expanding their applicability across different soil types and pollutants.

Key words : soil microbial fuel cells; organic pollutants; mechanism of degradation; factors affecting degradation; degradation efficiency

随着工业、农业等人类活动的发展进步,大量有机污染物进入土壤造成土壤污染,我国有 10%耕地已被农药污染,化工、医疗、采矿行业排放较多抗生素、多环芳烃、石油、多氯联苯等污染物进入土壤^[1]。由此造成的土壤污染复杂,修复治理难度大等问题,亟需采取有效措施进行修复和治理。

对于污染土壤的修复,物理修复和化学修复存在工程量大、成本高以及有潜在二次污染局限,生物修复需要较长的时间^[2-3],因此有必要探索新方法进行土壤污染修复。微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)能有效去除抗生素、多环芳烃等有机污染物,近年来被引入土壤修复中,相对于其它土壤修复技术,土壤微生物燃料电池(soil microbial fuel cells, SMFC)对土壤进行原位修复,不会造成二次污染,反应条件温和,降解效率相对较高,操作简单且在降解污染物时获得能量^[4],已有较多研究使用 SMFC 来进行土壤有机污染的修复。

目前土壤污染受到关注,电修复用于污染修复研究较多,SMFC 在土壤环境修复领域中的应用也得到扩展,证明了 SMFC 在土壤污染修复中的潜力。SMFC 发电效率的提高相应增强了对有机污染物的降解率,在 SMFC 体系中,多种因素共同决定发电效果^[5]。因此探究影响产电效率的因素,寻找提高产电效率的方法对于 SMFC 的实际应用是至关重要的。本文在对 SMFC 的原理进行阐释的情况下,着重探讨了 SMFC 构型、电极材料、土壤介质、土壤微生物在 SMFC 中的重要作用以及如何进一步提高污染物降解效率,最后对近年来 SMFC 的土壤有机污染修复的应用进行了总结,对未来研究提出展望。

1 SMFC 原理

SMFC 通过微生物氧化作用分解各种有机物,在降解环境污染物时同时产生电能^[6]。通过在土壤中引入 SMFC,形成闭合回路,将电子从阳极传递至接近氧气的阴极,即电极和导线的加入间接允许微生物在厌氧条件下使用氧气作为终端电子受体^[7],如图 1 所示。有机物可作 SMFC 的碳燃料,降解菌可以将难降解有机物转化为易氧化的中间产物,之后供电化学活性菌进一步利用^[8]。阳极有机污染物降解包括两个过程,非电活性菌通过将复杂有机物分解成更简单的中间产物进一步被电活性菌利用,或者电活性菌直接将目标污染物降解,促进细菌生长繁殖和电子传递^[9]。产生的电子通过不同的胞外电子传递机制^[10]传递至阳极,如图 1 所示,并通过外部电路传递到阴极,与氧气或其他氧化物进行反应。根据微生物与电极的接触方式,电子传递机制分为直接接触及间接接触机制^[11]。膜蛋白跃迁和纳米导线电子传递即直接电子传递方式,通过微生物与电极表面接触,将电子传递至阳极。某些电活性微生物如 *Shewanella* 和 *Geobacter*,通过细胞表面膜转运蛋白(如 OmcA、OmcB、OmcZ 等),这些膜蛋白能够直接与阳极接触,将电子传递给阳极。革兰氏阳性菌具有磷壁酸可黏附于电极表面,更容易利用膜蛋白参与电子的直接传递。*Geobacter* 具有的菌毛或鞭毛起到纳米导线的作用,可协助胞内电子穿过细胞外膜并到达电极表面^[12-13]。一些微生物如 *G. sulfurreducens* 能够形成导电纳米线进行连接,延伸到阳极表面,进行长距离电子传递^[14-15]。间接传递即通过氧化还原介质进行的电子传递,这些介质作为穿梭体,将电子从细胞内传递至电极,这些介质包括微生物介质(如黄素、醌类、苯嗪类),天然介质(如腐植酸)和人工化学介质(如中性红、葱醌-2,6-二磺酸盐)^[16]。

SMFC 对污染物的去除主要包括阳极氧化、阴极还原、电极吸附、电动迁移以及碱化作用^[17]。当电路闭合形成电流后,土壤中带电荷的污染物将向带相反电荷的电极移动而迁移出土体,阳极处的金属阳离子、质

子、微生物以及养分等向阴极迁移^[18-19]。阳极的存在加速了微生物的供电子能力,促进了细菌降解污染物的代谢反应速率。SMFC 可以依靠土壤中的天然菌种和养分以及污染物进行工作,但是,由于土壤的导电率差,巨大的内阻限制了 SMFC 的发电速率^[20],因此就需要考虑并开发新 SMFC,使其更易应用于实际环境中。通过提供额外的电子受体,电化学技术有助于克服土壤中终端电子受体的限制,从而促进污染物的厌氧降解。

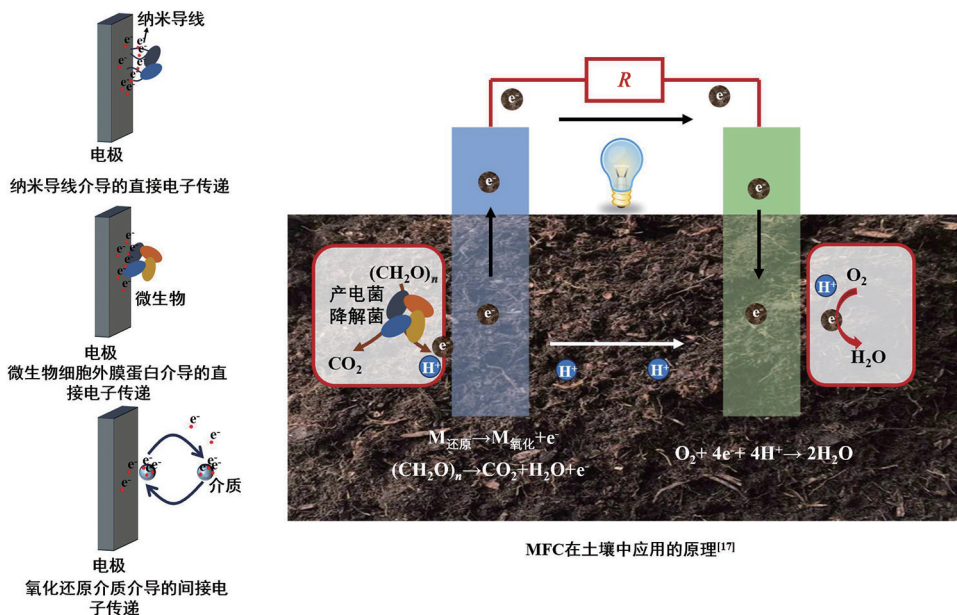


图1 SMFC 产电及降解污染物机理

Fig.1 Mechanisms of electricity generation and organic pollutant degradation in SMFCs

2 不同构型对 SMFC 性能提高影响

目前,为方便 SMFC 在实际土壤中的使用,开发出各种构型,包括顶层 SMFC、管状插入式 SMFC、U 型 SMFC 以及多阳极 SMFC。在不同的配置中,除外加内阻影响外,阴阳极相隔距离是影响 SMFC 的重要因素。在顶层 SMFC 中,阳极嵌于内部,附近聚集有大量厌氧电化学活性菌,阴极位于土壤与空气交界处,如图 2(a) 所示。因此,好氧菌降解物如阿特拉津主要在阴极发生降解,而厌氧菌降解物如六氯联苯在阳极降解率高^[21]。在一定电极间隔范围内,随着电极间隔的减小,多环芳烃的产生和去除均增加^[22]。较小的电极间距可以减少电子传递阻力,降低内阻,从而提高功率密度。多阳极排列方式性能产生差异即水平排列具有更小的电极间距和内阻,因此水平排列比垂直排列的阳极对污染物的降解效率会更高,如图 2(b)(c)^[23]。U 型 SMFC 缩短了阴阳极的距离,降低内阻,主要由插在矩形箱中的空心膜电极组件组成,阳极位于外层,阴极位于内层,在阳极与阴极之间夹有两层玻璃纤维隔膜和催化层以避免短路和加快氧化还原速率,污染土壤填充到 U 型管与外箱之间的间隙中^[24],如图 2(d)。该构型内阻在含水量 33% 时具有最小内阻,仅为 $(7.4 \pm 0.3) \Omega$ 。U 型 SMFC 首次应用对石油污染的盐渍土中的碳氢化合物进行生物电化学修复时,虽然高盐分抑制了微生物的活性,但在靠近阳极土壤中发现碳氢化合物降解菌的数量明显增多,烷烃和多环芳烃的降解速度加快,而且靠近阳极土壤中的石油烃降解效率较开路情况,从 $(6.9 \pm 2.5) \%$ 提高到 $(15.2 \pm 0.6) \%$,正构烷烃降解率从 33% 提高至 79%^[24]。虽然 U 型 SMFC 降低了内阻,但应用较麻烦,管状插入式 SMFC 只需将装置插入需进行土壤修复的位置,便可组装完成,阳极、阴极以及分离器等组件包裹在聚氯乙烯管周围,阴极催化层直接与氧气接触,阳极被包裹在外侧,直接暴露在土壤中,只需将其插入土壤中便可运行,如图 2(e)。通过包裹状态使得阳极和阴极之间的接触面积增大,阳极更多微生物负载提高了电子的收集效率,阳极和阴极的紧密接触促进了微生物群落的形成和协同作用。将插入式 MFC 应用于水稻土中,以苯酚为污染物模型,内阻约为 140Ω ,闭路情况下运行 10 天左右,苯酚便基本被降解,可溶性 COD 降解达到 78.6%,远高于开路和

MFC 的情况,对石油烃的降解在闭路情况下降解效率达到 63.5%~78.7%^[25],证明插入式 SMFC 系统在促进土壤有机污染物和 COD 去除的可行性^[7]。插入式 SMFC 更易于在实际土壤中的应用,使用方便,不需要挖掘土壤,且目前关于插入式 SMFC 的研究也逐渐增多,在未来土壤修复应用中具有很大潜力。

根据以上研究内容,顶部式 SMFC 局限于电极间距的内阻影响,适用于浅层土壤或者小规模修复,插入式 SMFC 便于原位修复,适用于需要快速原位修复的点位或难以进行大型工程作业的场地,U 型 SMFC 装置构建及安装复杂,可应用于高盐度土壤环境的研究和特定场景。在 SMFC 使用中,构型选择需从成本、安装便捷性、土壤特性等多方面进行评估,以达到最好的修复效果。

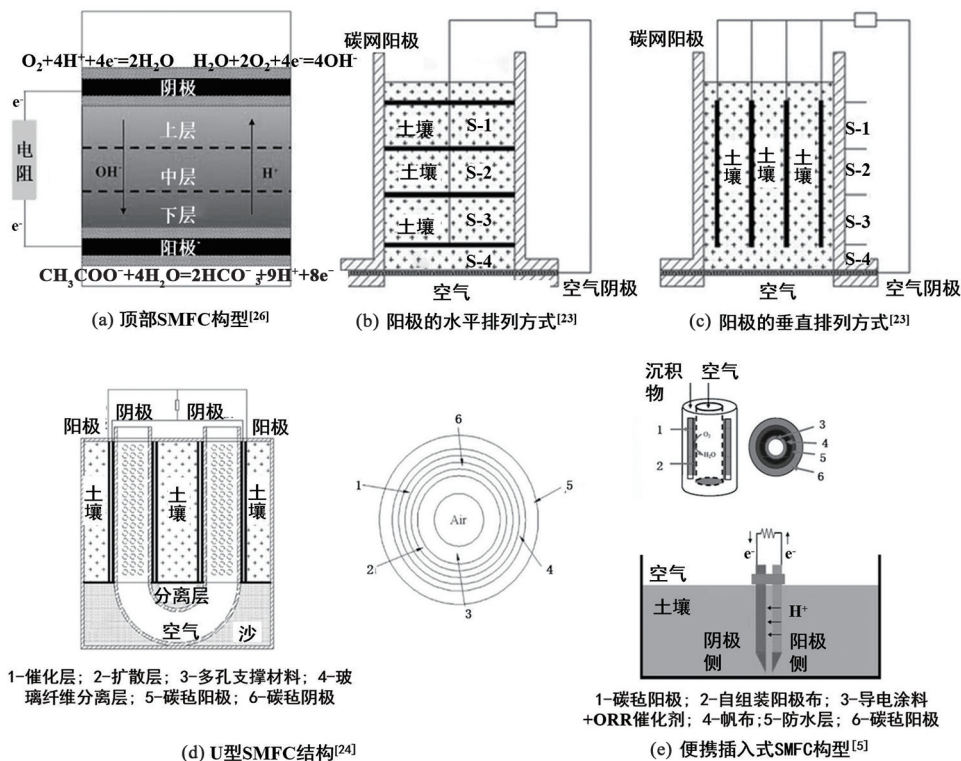


图2 SMFC 的不同构型

Fig.2 Different configurations of SMFCs

3 电极材料对 SMFC 性能影响

在 SMFC 中,可通过改变电极材料使发电性能进一步提高^[5]。阳极材料对 SMFC 的微生物电驯化和筛选具有重要作用,决定了阳极微生物群落的生长演替,并影响了对基质和代谢物的传质,而且阴极处氧气足以作为电子受体,因此,阳极处对于电子的收集是反应中的限速步骤^[26]。常用阳极材料有碳材料、金属材料以及衍生材料,为使阳极负载更多的细菌,需要阳极材料具有一定的孔隙度,往往需要对常使用材料进行改进。阳极材料较高的电导率有利于土壤中原生电体的电驯化及其在阳极上的富集。

具有高比表面积和导电性的阳极材料能提供更多的接触面积供细菌附着和生长,促进微生物与电极之间的电子传递。在石墨毡、活性碳纤维毡、石墨纸和碳布 4 种阳极材料中,石墨毡作为阳极时 SMFC 功率密度以及污染物去除率最高。石墨毡的三维结构增大细菌附着面积,可以提供更多的空间和通道供细菌生长和迁移,而其他 3 种材料较光滑表面不利于微生物吸附,导致传质阻力增加。运行 115 d 后,石墨毡阳极系统内阻最小为 774 Ω (活性碳纤维毡 926 Ω ,石墨纸 1 233 Ω 和碳布 1 047 Ω),可达到 24.0 mW/m² 功率密度和 59.1% 的总石油烃去除率^[27]。当以植物为前体制备三维阳极材料时,杂原子作为掺杂剂可以增强阳极的生物相容性,生物炭阳极与碳纸和碳布相比,由于其高生物相容能力,功率密度分别增加了约 20 倍和 15 倍^[28]。

因此,生物质材料如椴木、冬瓜等制成的生物炭可作为 SMFC 的三维阳极材料,增强双向电子传递,生物炭作为 MFCs 中电极的应用增强了能源的可持续利用^[29-30]。生物质阳极目前也得到一些其他应用,如有将含稻壳和低碳钢粉尘混合烧制为陶瓷作为阳极,具有高氧、硅和铁含量,与未添加稻壳的 SMFC 相比,由于孔隙率的提高,使其功率密度提高了 5 倍^[31]。也有相关研究将稻壳和墨水混合干燥制成块状阳极,块状阳极的设计提高了电极的处理便捷性和物理强度(最大功率密度稳定性保持时间比片状增强 3 倍),稻壳的加入增强了对细菌的亲合力,最大功率密度提高 3 倍^[32]。可通过一些处理手段增强阳极效果,杂原子掺杂阳极可降低电阻,掺杂氮的丝瓜络阳极电阻降低 10 倍^[33];碳纤维阳极通过丙酮浸泡提高提高活性表面积。由于一般 SMFC 都是以土壤修复为目的,发电性能受到很大抑制,对阴极改性进一步提升 SMFC 性能,一种布阴极组件被开发用于取代典型的阴极和离子交换膜,由于较小的电子间距,内阻仅为 20 Ω ,其最大功率密度可达到 (107.1 ± 8.6) mW/m^2 ^[34]。通过对阳极和阴极进行改性,促进电子产生和接收,体系氧化还原反应发生加快,进一步提高 SMFC 的降解率和发电效率。

在实际应用中,阳极常为易获取的碳布、碳纸,低成本易操作,较多应用于 SMFC 中,但表面光滑不利于微生物生长,石墨毡应用微生物负载能力增大,功率输出效果好但成本较高,生物炭阳极作为新兴研究前沿,但其性能长期稳定性仍需要验证,而 SMFC 阴极研究较少,开发高效、廉价、稳定的阴极催化剂仍是 SMFC 工程应用的迫切需求。在选择电极材料时,需综合考量功率密度、修复效果、成本、耐久性、生物相容性以及大规模应用的可行性。

4 土壤介质对 SMFC 性能影响

为解决土壤内阻对 SMFC 发电和土壤修复的限制作用,需通过一定手段增强土壤导电能力^[35]。在土壤中加入石墨烯和碳纤维等导电物质,可加快电荷移动,辅助阳极收集电子,提高发电性能^[36-37],缺陷型赤铁矿的引入可增加 Fe^{2+} 的溶解度,进一步可通过增强 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环来加强长距离电子传递能力^[38]。除此,将负载铁活性炭颗粒加入基质可使土壤总电阻从 4 269.2 Ω 降低到 303.1 Ω ^[39],PBS 溶液的添加在增加土壤电导率的同时还能创造适合微生物活动的 pH 条件^[40]。石墨烯作为一种有效电子传递介质,通过在 SMFC 中添加 1.0 g/kg 石墨烯,整体平均电力产量从 (6.6 ± 8.9) mW/m^2 提升至 (40 ± 19) mW/m^2 ^[36]。如将醋酸盐加入土壤,可促进 SMFC 功率密度从 230 mW/m^2 提高到 410 mW/m^2 ^[41]。通过优化土壤的物理特性也可提高 SMFC 系统的性能,如在土壤中掺入砂土和一些轻质材料可以显著提升土壤的孔隙率,减少土壤电阻率;增加土壤含水量,土壤中的水分为质子的迁移提供了充足的介质。SMFC 修复中,污染物降解率与距电极间距呈负相关,解决如何扩大 SMFC 的土壤修复范围也是一大挑战。碳纤维的加入降低了 SMFC 电荷转移电阻,最大电流密度、最大功率密度和累积电荷输出分别是提高到闭路控制的 10 倍、22 倍和 16 倍,而且对石油烃的降解率与没有碳纤维的闭路和开路控制相比分别提高了 100% 和 329%,对污染物的有效修复范围从 6 cm 扩展到 20 cm,增强了高分子量石油烃的降解^[42]。土壤介质的添加即通过增加电子传递媒介,促进电子传递能力,增强电子传递范围,对于 SMFC 性能提升具有重要影响。

在高内阻土壤、大范围污染场地或贫营养的土壤中,导电介质及改良剂添加能够强化功率输出和降解效率,但具有一定的局限性,添加剂对土壤理化性质、环境长期行为、潜在生态毒性仍不明确,可能带来二次污染。因此,在实际中使用土壤改良剂时需进行环境风险评估,未来研究应着重于开发环境友好、低成本、高效且对土壤生态扰动小的改良剂,并深入探究其长期效应。

5 土壤微生物对 SMFC 性能影响

微生物在 SMFC 中具有重要作用,分为降解菌和电化学活性菌,二者协同作用。由于材料和土壤环境的不同,不同程度的电驯化对土壤微生物进行进一步筛选。在电场作用下,通过对细菌产生适当电刺激,可以调节微生物的一些代谢活动,如影响细菌中酶的释放以及细胞膜通透性的改变。

在 SMFC 中, 阳极细菌门主要有 *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Chloroflexi* 等, 与生物电输出相关微生物以及对电敏感微生物富集, 使土壤中微生物群落向高度多样性和低均匀度发展。阳极微生物群落共生协作降解污染物并进行发电, 且经过电刺激后, *Proteobacteria* 仍然为优势菌, *Actinobacteria*、*Firmicutes* 丰度提高^[43], SMFC 促进了微生物电驯化和选择^[27, 44]。在土壤中, 土壤养分和添加底物会影响微生物群落, 当添加葡萄糖时, 微生物群落便向葡萄糖利用方向转变, 阳极 *Geobacter* 和 *Thermincola* 增多, 它们作为主要电化学活性菌, 能代谢葡萄糖的发酵细菌与外电原相互作用^[45]。当加入乙酸钠时, *Euryarchaeota*, *Halobacterota*, *Chloroflexi* 增多, 闭路情况下, *Clostridia*, *Anaerolineae* 相对丰度均比开路高 2 倍, 表明它们在缺氧、厌氧环境中更有效地降解有机物并且提高了电子的可获得性, 能提升整体的发电效率和稳定性^[26]。在加入抗生素的环境中, 下层土壤 *Methanosaeta* 和 *Anaerolineae* 相对丰度较高, *Anaerolineae* 可以将复杂的有机物降解为乙酸等简单有机酸, 为 *Methanosaeta* 提供底物。上层氧气充足环境中, *Gaiellales* 和 *Paracoccus* 等与抗生素降解相关的好氧微生物相对丰度较高。单抗生素促进电活性菌如 *Clostridia* 和 *Methanosarcina* 生长, 多抗生素提升 *Microvirga* 和 *Lysinibacillus* 等抗生素降解菌丰度^[26]。环境中的水分含量上升时, 微生物代谢活动增强, 水分同时提高了土壤导电性, *Firmicutes*、*Proteobacteria* 丰度增加, 随着葡萄糖等营养物的添加, 丰度将进一步增加^[46]。随着温度的升高, 电化学活性菌丰度会随之增加, 虽然阳极的 *Proteobacteria* 显著减少, 但 *Bacteroidetes*、*Firmicutes*、*Chloroflexi* 群落丰度增加, 整体微生物活性增强, 功率密度相应增加^[47]。

SMFC 的性能依赖于阳极微生物群落, 主要包括降解菌和电化学活性菌, 运行条件的不同会塑造重构阳极微生物群落结构, 通常表现为电活性菌 (如 *Geobacter*、*Shewanella*) 和特定降解菌的富集。SMFC 通过电刺激改变阳极处微生物种群丰度, 经过一定时间的适应, 降解菌和电化学活性菌在有机物污染物和电刺激作用下丰度增加, 微生物代谢活动增强, 对土壤有机污染物的降解能力得到一定提升。在 SMFC 应用过程中通过利用微生物间的协同关系、竞争关系以及人为添加特定菌种、引入外源物等尽可能提升降解效果。

6 SMFC 对有机污染物的降解

在 SMFC 应用过程中, SMFC 构型、电极材料、微生物种类、电极距离、土壤改良剂等均与产电量和污染物降解性能相关^[35], 表 1 总结了不同 SMFC 对有机污染物降解的应用。SMFC 电极附近由于产生的电流能够对降解菌和电化学活性菌进行刺激, 因此靠近电极处降解率得到增强。微生物降解污染物需要特定的厌氧或好氧环境, 对于好氧条件下降解的污染物, 如阿特拉津、磺胺嘧啶等, 除了上层好氧菌降解外, 下层厌氧菌降解产生电子通过阳极传递至阴极, 上层污染物在电子作用下也能发生降解, 因此上层降解率高于下层降解率。但随 SMFC 运行时间增加, 与阳极相关的厌氧微生物通过适应有机污染物也增强了厌氧去除^[26]。在降解阿特拉津过程中, 阳极以电化学活性菌为主, 而阿特拉津的降解菌丰度不高, 说明 SMFC 降解以生物电化学降解为主^[48]。当在土壤中加入其他底物时, 如乙酸盐的添加, 作为营养物质促进阳极处厌氧菌和外电原生长的同时, 作为电子供体在阳极被还原为质子和电子, 增强了电化学活性菌与外电原之间的电子竞争, 增强底物和污染物的降解, 使与好氧层生物降解在上层和下层相当。同理, 通过加入另一种污染物底物进行代谢如多抗生素处理时, 细菌群落多样性增加, 虽然电化学活性菌 (如 *Firmicutes* 和 *Actinobacteriota*) 丰度下降, 导致电流产生降低 (单抗生素处理稳定电流 0.506 A, 多抗生素处理 0.267 A), 但后期微生物适应后降解率上升, 因此当对土壤中磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶进行复合污染物降解时, 其降解率也比单一抗生素污染降解率高一些, 且降解过程中产生的中间产物也具有更低的毒性^[26]。

当有外加电压时, 外部电压促进电子从阳极到阴极的传递, 提高功率密度, 通过整合太阳能, 将太阳能电池与 SMFC 相结合以提高功率的输出, 太阳光照下形成的定向电压可以驱动质子和离子的交换, 也使 SMFC 氧气与质子之间的反应活化能降低, 提高了两者结合的效率, 具有更大的开路电压, 太阳能电池的加入还可以在降低内阻的同时加速微生物的代谢, 并可以促进一些优势菌的富集^[49]。Xie 等^[50]开发的太阳能 SMFC 以土壤作为阳极与阴极的隔板, 配置简单, 操作方便, 且其对苯酚的降解速率是普通 SMFC 的 2 倍, 通过外加

2 V 电压,在 320 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的高质量浓度苯酚添加情况下,19 d 便能降解 90% 的苯酚,且能较长期稳定运行。电化学阻抗谱的机理研究显示,太阳能电池能够加速微生物的代谢过程,并通过减少内阻来提高系统的整体性能。在 2 V 系统中,内阻仅为 SMFC 系统的 87%。土壤中存在的抗生素、多环芳烃、农药等污染均被证明可以在 SMFC 中去除,且产生的额外电流增强的生物代谢使其去除率得到明显增强,影响 SMFC 的各种因素以及如何进一步提高 SMFC 性能得到广泛探讨,因此该具有能源与环保双重价值的 SMFC 系统在未來有很大应用潜力。

表 1 不同 SMFC 降解土壤有机污染物总结

Table 1 Summary of soil organic pollutants degraded by different SMFCs

构型	经济及环境影响	阳极	阴极	去除污染物	降解率	开路降解率	参考文献
顶部 SMFC	电极成本低,产电效率低,降解效率高,无二次污染	碳布	碳布	阿特拉津	95.0% (60 d)	49.4%	[21]
		碳布	碳布	六氯苯	65.5% (60 d)	35.4%	
		颗粒活性炭/碳毡	空气阴极	磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶	95.9% (60 d)	—	[26]
		颗粒活性炭/碳毡	空气阴极	磺胺嘧啶	94.3% (60 d)	—	
		碳纤维毡片	碳纤维毡片	蒽	54.2% (175 d)	20.8%	[22]
		碳纤维毡片	碳纤维毡片	菲	42.6% (175 d)	17.3%	
		碳纤维毡片	碳纤维毡片	芘	27.0% (175 d)	11.7%	
		石墨	石墨	六氯联苯	39.4% (60 d)	—	[51]
		石磨棒	活性炭空气阴极	石油烃(含碳纤维)	30.1% (144 d)	13%	[42]
		石磨棒	活性炭空气阴极	石油烃	15.0% (144 d)	7%	
		碳布	碳布	阿特拉津	距离阳极 1、3、4 cm 处相应的降解率为 1.4、1.3 和 1.1 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$	—	[48]
		石墨毡	石墨毡	石油烃	59.1%、	—	[27]
		石墨毡	石墨毡	蒽	61.7%	—	
		石墨毡	石墨毡	芘	55.9%	—	
		碳毡包裹不锈钢网	不锈钢网空气阴极	菲(土壤含有缺陷型赤铁矿)	60.7% (42 d)	43.2%	[38]
碳毡包裹不锈钢网	不锈钢网空气阴极	菲(土壤含有赤铁矿)	51.0% (42 d)	40.5%			
碳毡包裹不锈钢网	不锈钢网空气阴极	菲	40.6% (42 d)	36.9%			
多阳极 SMFC	电极成本低,安装较复杂,无二次污染	碳网	空气阴极	石油烃(阳极水平排列)	15.3% (135 d)	6.4%	[23]
		碳网	空气阴极	石油烃(阳极垂直排列)	12.5% (135 d)	6.4%	

表1(续)

构型	经济及环境影响	阳极	阴极	去除污染物	降解率	开路降解率	参考文献
插入式 SMFC	材料成本低, 阴极成本高, 体积较小、重量较轻, 可以直接插入土壤中进行原位修复, 无二次污染	碳毡	Pt/C	苯酚	90.1% (10 d)	27.6%	[7]
		碳布	Pt/C 活性碳布电极	石油烃	距阳极 < 1 cm 处 73.1%, 5 cm 处 51.5% (64 d)	始终比对照反应器高 31% ~ 37%	[25]
		生物炭	Pt/C 活性碳布电极	石油烃	距阳极 < 1 cm 处 78.7%, 5 cm 处 56.8% (64 d)		
U 型 SMFC	成本较低, 装置的构建和填充过程步骤较多, 安装具有难度, 内阻较低, 有电力回收优势	碳网	Pt/C 碳网电极	石油烃(土壤含水量 33%)	距阳极 < 1 cm 处, 15.2%	距阳极 < 1 cm 处, 6.9%	[24]
太阳能 -SMFC	成本较低, 太阳能的利用减少了额外能源成本的投入, 无化学品使用和二次污染问题	碳毡	碳毡	苯酚 (80 $\mu\text{g/L}$)	90% (5 d), 98.5% (11 d)	48.9%	[50]
		碳毡	碳毡	苯酚 (320 $\mu\text{g/L}$)	90% (19 d)	—	

7 展望

(1) 关于 SMFC 的实验室研究较多, 但由于运行成本较高, 后续电极材料的耐久性、更换频率问题未被探究, 系统维护复杂, 其规模化仍面临挑战, 针对此, 后续可优化生物炭制备工艺, 研发柔性抗碎裂碳基电极, 优化插入式和 U 型 SMFC 的实用性和经济性, 并开展中试规模示范工程, 进行生命周期成本效益分析和长期运行稳定性分析。

(2) 为进一步促进 SMFC 的输出功率和降解效果, 需要优化阳极、阴极以及导电添加剂的选择, 后续应在 SMFC 基础上研发稳定、高效能阳极和阴极催化剂, 评估导电添加剂在环境中的迁移转化行为、生物可利用性和生态毒性, 筛选出无二次环境污染的添加材料。

(3) 当土壤中存在多种污染物时, 其降解机制不明, 需要研究复合有机污染在 SMFC 中的共降解/竞争降解动力学、微生物群落响应及关键功能基因, 建立多污染物降解动力学模型以预测和优化修复过程。

(4) 为进一步优化微生物群落结构, 可以通过优化电位进行原位电刺激, 对土著微生物群落进行调控, 定向富集功能菌群。并在人为干预进行微生物接种时, 评估特定功能菌株接种策略的有效性、定殖稳定性及对土著生态系统的潜在影响。

8 结论

使用 SMFC 处理土壤中的有机污染物具有较高的降解效率, 电流的产生与污染物的降解之间存在正相关关系。本文研究了构型、电极、土壤介质、微生物等对产电效率和降解效率的影响, 并阐述了如何对这些因素进行调整进一步提高效率。未来的研究应聚焦于优化土壤微生物燃料电池的设计与操作条件、提升电能

产生效率以及微生物群落的功能解析等方面。然而,SMFC 技术在大规模工程应用、复杂污染场景应对、功率输出性能等方面仍面临显著挑战,未来的研究需聚焦于突破电极材料成本与耐久性瓶颈、阐明复合污染物竞争降解机制、实现微生物群落的精准原位调控,并通过示范工程验证其技术和经济可行性。尽管存在这些挑战,SMFC 在去除土壤有机污染物的应用中,具有理想效果,解决了成本、工程量以及二次污染等修复过程中的限制,作为一种环境友好型绿色修复技术,具有清洁产能成本低等优点,有望成为未来土壤有机污染修复的重要选择。

参考文献:

- [1]刘爱宝,曹惠忠,朱辉,等.土壤有机物污染的化学修复技术研究[J].广东化工,2019,46(2):145-146.
- [2]SONG P P, XU D, YUE J Y, et al.Recent advances in soil remediation technology for heavy metal contaminated sites: A critical review[J]. Science of The Total Environment, 2022, 838: 156417. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156417.
- [3]RAJENDRAN S, PRIYA T A K, KHOO K S, et al. A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils[J]. Chemosphere, 2022, 287: 132369. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.132369.
- [4]ABBAS S Z, RAFATULLAH M, ISMAIL N, et al. Enhanced bioremediation of toxic metals and harvesting electricity through sediment microbial fuel cell[J]. International Journal of Energy Research, 2017, 41(14): 2345-2355. DOI: 10.1002/er.3804.
- [5]NGUYEN H U D, NGUYEN D T, TAGUCHI K. A novel design portable plugged-type soil microbial fuel cell for bioelectricity generation[J].Energies, 2021, 14(3): 553. DOI: 10.3390/en14030553.
- [6]WANG H M, LUO H P, FALLGREN P H, et al.Bioelectrochemical system platform for sustainable environmental remediation and energy generation[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(3/4): 317-334. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2015.04.003.
- [7]HUANG D Y, ZHOU S G, CHEN Q, et al. Enhanced anaerobic degradation of organic pollutants in a soil microbial fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2/3): 647-653. DOI: 10.1016/j.cej.2011.06.024.
- [8]HU Z Z, HE Q Q, ZHAO H J, et al. Organic carbon compounds removal and phosphate immobilization for internal pollution control: Sediment microbial fuel cells, a prospect technology[J]. Environmental Pollution, 2024, 363: 125110. DOI: 10.1016/j.envpol.2024.125110.
- [9]HAMDAN H Z, SALAM D A. Sediment microbial fuel cells for bioremediation of pollutants and power generation: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(5): 2761-2787. DOI: 10.1007/s10311-023-01625-y.
- [10]ZHAO J T, LI F, CAO Y X, et al. Microbial extracellular electron transfer and strategies for engineering electroactive microorganisms[J]. Biotechnology Advances, 2021, 53: 107682. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2020.107682.
- [11]张志颖,程鹏,杨聪,等.微生物燃料电池处理抗生素的研究进展[J].新能源进展,2023,11(2):139-146.
- [12]陈媛媛,张保财,吴德光,等.产电微生物的筛选方法研究进展[J].生物工程学报,2020,36(12):2719-2731. DOI: 10.13345/j.cjb.200176.
- [13]AARAB N, GODAL B F, BECHMANN R K. Seasonal variation of histopathological and histochemical markers of PAH exposure in blue mussel (*Mytilus edulis* L.)[J]. Marine Environmental Research, 2011, 71(3): 213-217. DOI: 10.1016/j.marenvres.2011.01.005.
- [14]TAN Y, ADHIKARI R Y, MALVANKAR N S, et al. Expressing the *Geobacter metallireducens* PilA in *Geobacter sulfurreducens* yields pili with exceptional conductivity[J]. mBio, 2017, 8(1): e02203-16. DOI: 10.1128/mBio.02203-16.
- [15]LIU X B, SHI L, GU J D. Microbial electrocatalysis: Redox mediators responsible for extracellular electron transfer[J]. Biotechnology Advances, 2018, 36(7): 1815-1827. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.07.001.
- [16]蔡映芸,章文贤,蒋咏梅.微生物燃料电池阳极材料对微生物胞外电子传递效率的影响[J].电子质量,2020(1):52-58.
- [17]WU Y C, JING X X, GAO C H, et al.Recent advances in microbial electrochemical system for soil bioremediation[J]. Chemosphere, 2018, 211: 156-163. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.089.
- [18]WANG H, SONG H L, YU R, et al. New process for copper migration by bioelectricity generation in soil microbial fuel cells[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13): 13147-13154. DOI: 10.1007/s11356-016-6477-8.

- [19] HABIBUL N, HU Y, SHENG G P. Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 9-14. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.041.
- [20] ÇEK N, ERENŞOY A, AK N, et al. High-efficiency, environment-friendly moss-enriched microbial fuel cell[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2022, 20(11): 1131-1140. DOI: 10.1515/ijcre-2021-0149.
- [21] WANG H, CAO X, LI L, et al. Augmenting atrazine and hexachlorobenzene degradation under different soil redox conditions in a bioelectrochemistry system and an analysis of the relevant microorganisms[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 147: 735-741. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.09.033.
- [22] YU B, TIAN J, FENG L. Remediation of PAH polluted soils using a soil microbial fuel cell; Influence of electrode interval and role of microbial community[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 336: 110-118. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.066.
- [23] ZHANG Y Y, WANG X, LI X J, et al. Horizontal arrangement of anodes of microbial fuel cells enhances remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 2335-2341. DOI: 10.1007/s11356-014-3539-7.
- [24] WANG X, CAI Z, ZHOU Q X, et al. Bioelectrochemical stimulation of petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using U-tube microbial fuel cells[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, 109(2): 426-433. DOI: 10.1002/bit.23351.
- [25] LU L, HUGGINS T, JIN S, et al. Microbial metabolism and community structure in response to bioelectrochemically enhanced remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 4021-4029. DOI: 10.1021/es4057906.
- [26] SONG H L, ZHANG C, LU Y X, et al. Enhanced removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in a soil microbial fuel cell via in situ remediation of agricultural soils with multiple antibiotics[J]. Science of The Total Environment, 2022, 829: 154406. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154406.
- [27] YU B, FENG L, HE Y L, et al. Effects of anode materials on the performance and anode microbial community of soil microbial fuel cell[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123394.
- [28] 刘远峰, 张秀玲, 张其春, 等. 微生物燃料电池中阳极产电菌的研究进展[J]. 精细化工, 2020, 37(9): 1729-1737. DOI: 10.13550/j.jxhg.20200001.
- [29] WU P, FU Y D, VANCOV T, et al. Analyzing the trends and hotspots of biochar's applications in agriculture, environment, and energy: A bibliometrics study for 2022 and 2023[J]. Biochar, 2024, 6(1): 78. DOI: 10.1007/s42773-024-00370-x.
- [30] CHEN Y N, ZHAO F, PU Y, et al. Nano-Fe₃O₄ coated on carbon monolith for anode enhancement in microbial fuel cells[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109608. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109608.
- [31] SONU K, SOGANI M, SYED Z, et al. Performance evaluation of *Tagetes erecta* plant microbial fuel cell using the composite ceramic anode of rice-husk, mild-steel dust, and soil[J]. Fuel Cells, 2022, 22(5): 197-204. DOI: 10.1002/fuce.202200074.
- [32] HIROSE S, NGUYEN D T, TAGUCHI K. Development of low-cost block-shape anodes for practical soil microbial fuel cells[J]. Energy Reports, 2023, 9: 144-150. DOI: 10.1016/j.egy.2022.12.122.
- [33] YUAN Y, ZHOU S G, LIU Y, et al. Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14525-14532. DOI: 10.1021/es404163g.
- [34] YUAN Y, ZHOU S G, ZHUANG L. A new approach to *in situ* sediment remediation based on air-cathode microbial fuel cells[J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(7): 1427-1433. DOI: 10.1007/s11368-010-0276-5.
- [35] ZHENG L L, CAI X X, TANG J H, et al. Bioelectrochemical technologies for soil and sediment remediation: Recent advances and future perspectives[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 370: 122602. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.122602.
- [36] GOTO Y, YOSHIDA N, UMEYAMA Y, et al. Enhancement of electricity production by graphene oxide in soil microbial fuel cells and plant microbial fuel cells[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2015, 3: 42. DOI: 10.3389/fbioe.2015.00042.
- [37] FANG S, XIA Y, LV K L, et al. Effect of carbon-dots modification on the structure and photocatalytic activity of g-C₃N₄[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 185: 225-232. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.12.025.
- [38] JIANG X Y, GAO X T, YANG K, et al. Promotion and mechanism of defective hematite on the power generation and

- phenanthrene degradation of soil microbial fuel cells[J]. *Environmental Engineering Research*, 2025, 30(1): 240135. DOI: 10.4491/eer.2024.135.
- [39] WANG H M, LIU J D, GUI C, et al. Synergistic remediation of Cr(VI) contaminated soil by iron-loaded activated carbon in two-chamber microbial fuel cells[J]. *Environmental Research*, 2022, 208: 112707. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112707.
- [40] CAO M R, YIN J J, SONG T S, et al. Effects of the presence of phosphate buffer solution on removal efficiency of Pb and Zn in soil by solid phase microbial fuel cells[J]. *Biotechnology Letters*, 2022, 44(12): 1495-1505. DOI: 10.1007/s10529-022-03315-1.
- [41] KONDAVEETI S, MOHANAKRISHNA G, PAGOLU R, et al. Bioelectrogenesis from raw algal biomass through microbial fuel cells: Effect of acetate as co-substrate[J]. *Indian Journal of Microbiology*, 2019, 59(1): 22-26. DOI: 10.1007/s12088-018-0769-2.
- [42] LI X J, WANG X, ZHAO Q, et al. Carbon fiber enhanced bioelectricity generation in soil microbial fuel cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 135-141. DOI: 10.1016/j.bios.2016.05.001.
- [43] YUE Z H, YUAN K, SEKI M, et al. Comparative analysis of Japanese soils: Exploring power generation capability in relation to bacterial communities[J]. *Sustainability*, 2024, 16(11): 4625. DOI: 10.3390/su16114625.
- [44] KUO J, LIU D, LIN C H. Functional prediction of microbial communities in sediment microbial fuel cells[J]. *Bioengineering*, 2023, 10(2): 199. DOI: 10.3390/bioengineering10020199.
- [45] LIU D, KUO J, WANG S H, et al. Comparative microbial communities of anode associated soils in sediment microbial fuel cells of rice field and drainage ditch soils[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2022, 31(1): 179-188. DOI: 10.15244/pjoes/139109.
- [46] KUO J, LIU D, WANG S H, et al. Dynamic changes in soil microbial communities with glucose enrichment in sediment microbial fuel cells[J]. *Indian Journal of Microbiology*, 2021, 61(4): 497-505. DOI: 10.1007/s12088-021-00959-x.
- [47] BARBATO R A, FOLEY K L, TORO-ZAPATA J A, et al. The power of soil microbes: Sustained power production in terrestrial microbial fuel cells under various temperature regimes[J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, 109: 14-22. DOI: 10.1016/j.apsoil.2016.10.001.
- [48] WANG H, LI L, CAO X, et al. Enhanced degradation of atrazine by soil microbial fuel cells and analysis of bacterial community structure[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(8): 308. DOI: 10.1007/s11270-017-3495-1.
- [49] LIU Z D, WANG J, ZHANG T P, et al. The effects of microbial fuel cells coupled with solar cells under intermittent illumination on sediment remediation[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, 21(12): 2141-2149. DOI: 10.1039/C9EM00380K.
- [50] XIE W Q, REN G P, ZHOU J Q, et al. *In situ* degradation of organic pollutants by novel solar cell equipped soil microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(11): 30210-30220. DOI: 10.1007/s11356-022-24356-z.
- [51] BORELLO D, GAGLIARDI G, AIMOLA G, et al. Use of microbial fuel cells for soil remediation: A preliminary study on DDE[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(16): 10131-10142. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.

