

# Plant-SMFC 修复富营养化水体及底泥的效果研究

吴 卿, 付利娟, 焦士埔, 马梦醒, 彭 森  
(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350)

**摘 要:** 为探讨植物沉积型微生物燃料电池 (Plant-SMFC) 对富营养化水体和底泥中污染物的去除效果及其产电能力, 搭建了 5 组试验装置, 考察了植物类型、阳极材料和石墨烯修饰对 Plant-SMFC 系统的影响。结果表明, 3 个因素对 Plant-SMFC 系统产电能力的影响顺序为: 植物 > 石墨烯修饰 > 阳极材料。由菖蒲 - 石墨烯修饰碳毡构成的 Plant-SMFC 系统产电能力和污染物去除效果最好, 其输出电压为 0.31 V, 对上覆水中 COD、氨氮、总氮、总磷的去除率分别为 85.6%、99.1%、89.9%、86.5%, 对沉积物中阳极周围有机质和总氮的去除率分别为 12.7%、92.2%, 对总磷的固定率为 26.1%。Plant-SMFC 系统对富营养化水体及底泥中的有机物、氮、磷等污染物具有一定的降解能力, 应用前景广阔。

**关键词:** 植物沉积型微生物燃料电池; 富营养化水体; 底泥; 修复

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0016-06

## Remediation of Eutrophic Water and Sediment by Plant-SMFC

WU Qing, FU Li-juan, JIAO Shi-pu, MA Meng-xing, PENG Sen  
(School of Environmental Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** To investigate the removal effect of pollutants in eutrophic water and sediment by plant-sediment microbial fuel cell (Plant-SMFC) and its power generation capacity, five experimental devices were constructed and the effects of plant type, anode material and graphene modification on the Plant-SMFC system were researched. The influence order of the three factors on power generation capacity of Plant-SMFC was as follows: plant type > graphene modification > anode material. The Plant-SMFC composed of *Acorus calamus* and graphene had the best power generation performance and pollutant removal effect, and the output voltage was 0.31 V. The removal rates of COD, ammonia nitrogen, total nitrogen and total phosphorus in the overlying water were 85.6%, 99.1%, 89.9% and 86.5%, respectively. The removal rates of organic matter and total nitrogen around the anode in the sediment were 12.7% and 92.2%, and the fixation rate of total phosphorus was 26.1%. Plant-SMFC had a certain ability to degrade organic matter, nitrogen, phosphorus and other pollutants in eutrophic water and sediment, which had a broad application prospect.

**Key words:** plant-sediment microbial fuel cell; eutrophic water; sediment; remediation

氮、磷是植物生长的基本营养元素,但是过量的氮、磷输入会导致水环境中藻类大量繁殖,消耗水体

中的氧气,从而导致水体富营养化。而当外部污染物向水体的输入得到有效控制后,沉积物向上覆水

中释放的污染物就成为了新的污染源<sup>[1]</sup>,因此,有必要在治理富营养化水体上覆水的同时对沉积物中的污染物进行控制。

微生物燃料电池(MFC)是一项可持续的污染物去除和环境修复技术<sup>[2-5]</sup>,其整合了微生物和电化学过程,可以在温和清洁的反应条件下降解污染物,具有微生物和电化学方法的所有优点,与其他技术相比能量消耗较少。其中,沉积型微生物燃料电池(SMFC)由嵌入厌氧沉积物中的阳极和悬浮在好氧水柱中的阴极组成,可以同时对上覆水和沉积物中的有机物、氮和磷进行控制,有利于富营养化水体的修复。另外,水生植物是水体生态系统的重要组成部分,植物会产生根际泌氧和根际沉淀,其根部具有复杂的好氧-厌氧环境,为多种微生物的附着和生长繁殖提供了适宜的条件<sup>[6]</sup>,有利于硝化和反硝化的进行,而且植物可以吸收水体中的氮、磷,促进富营养化水体的修复。笔者通过构建植物沉积型微生物燃料电池(Plant-SMFC)系统,研究了植物类型、阳极材料和石墨烯修饰阳极对 Plant-SMFC 系统的产电性能和去除富营养化水体中污染物的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验采集天津大学人工湖底泥,拣出碎石、落叶等杂物后搅拌均匀;选用美人蕉和菖蒲作为供试植物。试验用水采用人工配水,以葡萄糖为碳源、氯化铵为氮源、磷酸二氢钾和磷酸氢二钾为磷源,具体水质如下:COD 为 90 mg/L、氨氮为 11.7 mg/L、TN 为 11.9 mg/L、TP 为 2.9 mg/L。

以石墨、碳毡、石墨-石墨烯、碳毡-石墨烯作为系统的阳极,电极尺寸均为 8 cm × 8 cm × 1 cm。用丙酮、HCl 和 NaOH 对电极进行预处理,之后以 1 g/L 的石墨烯分散液修饰石墨和碳毡电极<sup>[7]</sup>。阴极由 1 kg 直径为 3 mm、长度为 2~4 cm 的活性炭颗粒和面积为 26 cm<sup>2</sup> 的 10 目不锈钢网组成。

### 1.2 Plant-SMFC 系统的构建与运行

以 20 L 的塑料桶作为试验容器(底部直径为 25 cm、顶部直径为 30 cm、高为 30 cm),底泥厚度为 10 cm,水深为 20 cm,以株高为(10 ± 2) cm、生长状况接近的美人蕉和菖蒲为供试植物,每个装置种植两株,搭建了 5 组试验装置。装置 1 的植物为美人蕉,阳极为经石墨烯修饰的石墨,记为 P-SMFC1:美人蕉-石墨-石墨烯;装置 2 的植物为美人蕉,阳极

为碳毡,记为 P-SMFC2:美人蕉-碳毡;装置 3 的植物为菖蒲,阳极为石墨,记为 P-SMFC3:菖蒲-石墨;装置 4 的植物为菖蒲,阳极为经石墨烯修饰的碳毡,记为 P-SMFC4:菖蒲-碳毡-石墨烯;装置 5 作为空白对照,只有底泥和水。阳极竖直埋在底泥中,阴、阳极距离为 11 cm,通过 1 000 Ω 的电阻箱连接。Plant-SMFC 装置如图 1 所示。



图1 Plant-SMFC 装置示意

Fig.1 Schematic diagram of Plant-SMFC device

### 1.3 分析项目与方法

Plant-SMFC 系统的电压通过数据采集系统每 1 min 采集 1 次;水体及底泥中各指标的测定均参照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Plant-SMFC 系统的产电特性

石墨烯修饰前后石墨和碳毡电极的扫描电镜(SEM)照片如图 2 所示。可以看出,修饰后石墨烯分别附着在石墨和碳毡电极表面,使其表面积明显增大。

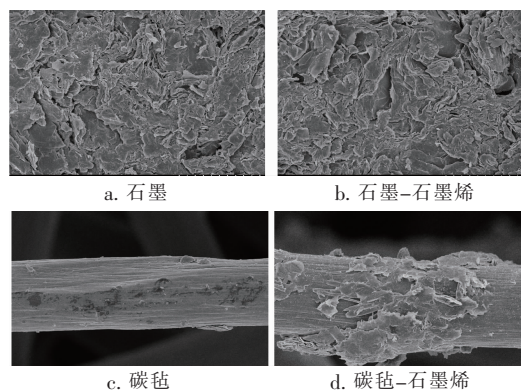


图2 阳极的扫描电镜照片

Fig.2 SEM pictures of anode

监测 Plant-SMFC 装置的电压输出情况,结果见图 3。可以看出,系统启动后 P-SMFC1、P-SMFC2、P-SMFC3、P-SMFC4 装置的初始电压分别为 0.019 5、

0.001 2、0.005 2 和 0.013 0 V; P-SMFC4 装置的产电延滞期最短,在系统启动 1 d 后,电压即有了明显提高;P-SMFC3 装置的产电延滞期为 2~3 d,之后电压进入上升阶段。各系统运行 5~10 d 后电压趋于稳定,呈缓慢上升趋势。阳极的产电菌可以利用沉积物中的有机物大量繁殖,使得系统的输出电压升高,随着生物膜的逐渐成熟,Plant-SMFC 系统的输出电压保持稳定。试验结束时 4 个 Plant-SMFC 系统的输出电压由大到小依次为: P-SMFC4 (0.31 V)、P-SMFC3 (0.19 V)、P-SMFC1 (0.16 V)、P-SMFC2 (0.08 V)。

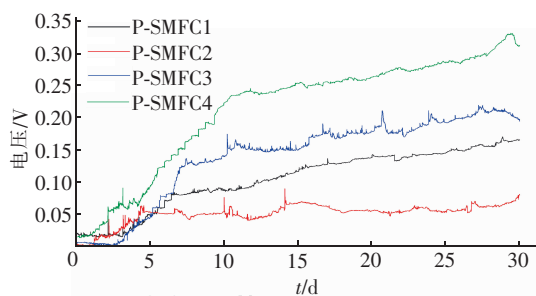


图3 Plant-SMFC 系统的电压变化

Fig. 3 Change of voltage in Plant-SMFC system

为了确定植物类型、阳极材料和石墨烯修饰对 Plant-SMFC 系统产电性能的影响,对 4 组装置的输出电压进行了统计分析,结果如表 1 所示。

表 1 Plant-SMFC 系统影响因素的极差分析

Tab. 1 Range analysis of influencing factors in Plant-SMFC system

项 目	植物类型	阳极材料	石墨烯修饰	电压/V
P-SMFC1	美人蕉	石墨	有	0.16
P-SMFC2	美人蕉	碳毡	无	0.08
P-SMFC3	菖蒲	石墨	无	0.19
P-SMFC4	菖蒲	碳毡	有	0.31
$K_1$	0.24	0.35	0.47	$\Sigma = 0.74$
$K_2$	0.50	0.39	0.27	
$R$	0.26	0.04	0.10	

根据极差  $R$  的大小,可以判断各因素对试验结果的影响,当极差较大时,所对应的因子对试验结果的影响更为重要。由表 1 可知,3 个因素的影响程度顺序为:植物类型 > 石墨烯修饰 > 阳极材料。可以发现,植物结合 SMFC 阴极或者石墨烯修饰阳极都可以提高 SMFC 的产电性能,由于水体中溶解氧有限且氧气的扩散速度较慢、过电位较高,不利于氧化还原反应的进行,植物根际泌氧可为 SMFC 提供

电子受体,提高反应速率。同时,石墨烯具有二维平面结构和蜂窝状晶格,有很高的电子迁移率,用石墨烯修饰阳极,可以提高微生物和电极之间的电子转移速率,从而提高 SMFC 的产电能力。根据  $K$  值的大小,可以从因子中挑选出适合的水平,从而达到更好的试验效果。综合来看,菖蒲的效果好于美人蕉,有石墨烯修饰的阳极优于无修饰阳极,阳极材料中碳毡略优于石墨。

## 2.2 上覆水中污染物的去除效果分析

### 2.2.1 上覆水中 COD 浓度的变化

图 4 所示为 5 组试验装置上覆水中 COD 浓度随时间的变化。可以看出,在试验初始阶段,各装置 COD 浓度均显著降低,由于采用人工配水,葡萄糖易于被微生物降解,所以试验初期 COD 降低速率较快;第 7 天后, COD 降解速率减慢。试验结束时对照组、P-SMFC1、P-SMFC2、P-SMFC3 和 P-SMFC4 装置的 COD 浓度分别为 45、20、17、17 和 13 mg/L,可以看出,4 组 Plant-SMFC 装置对 COD 的降解效果均优于空白对照,由于植物根部巨大的表面积和复杂的好氧-厌氧环境,为微生物的附着和生长繁殖提供了适宜的条件,从而提高了上覆水中 COD 的去除效果。其中, P-SMFC4 装置对 COD 的去除率最大,达到了 85.6%,这与 P-SMFC4 装置的产电效果最佳有关,其向阴极传递了更多的电子,有利于氧化还原反应的进行。

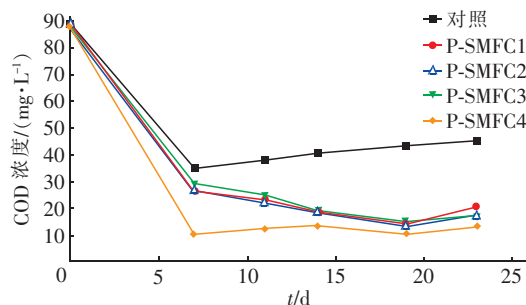


图4 上覆水中 COD 浓度的变化

Fig. 4 Change of COD concentration in overlying water with time

### 2.2.2 上覆水中氮浓度的变化

图 5 所示为 5 组试验装置上覆水中氨氮及总氮浓度随时间的变化。可以看出,随着运行时间的增加,各装置中氨氮浓度均显著下降。由于水体的自净能力,对照系统中氨氮浓度下降为 1.9 mg/L。4 组 Plant-SMFC 系统对氨氮的去除效果明显优于空



白对照组,水体中的氨氮通过植物吸收、挥发和硝化作用等去除,植物具有根际泌氧作用和巨大的根部表面积,有利于硝化细菌的生长繁殖。当试验结束时 P-SMFC1、P-SMFC3、P-SMFC4 装置的氨氮浓度均降为 0.1 mg/L,略低于 P-SMFC2 装置的氨氮浓度(0.2 mg/L)。P-SMFC1、P-SMFC3、P-SMFC4 装置的氨氮去除率为 99.1%,P-SMFC2 装置的氨氮去除率为 98.29%,说明 Plant-SMFC 系统对上覆水中氨氮有很好的去除效果。

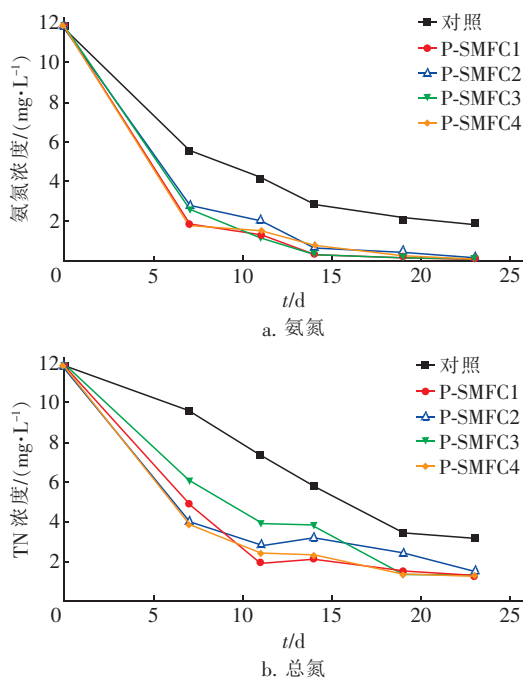


图5 上覆水中氨氮及总氮浓度随时间的变化

Fig. 5 Changes of ammonia nitrogen and TN in overlying water with time

由图 5(b)可知,Plant-SMFC 系统对上覆水中的 TN 有较好的去除效果。TN 的去除途径包括挥发、硝化与反硝化、植物摄取和基质吸附,其中微生物的硝化与反硝化作用是脱氮的主要途径。SMFC 阳极上的微生物降解有机物产生电子并传递到阴极,以  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  为电子受体,将  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  还原为  $\text{N}_2$ ,从而提高了上覆水中 TN 的去除率。植物对 TN 的去除有多种途径,一方面植物可以直接吸收水中各种形式的氮尤其是硝态氮;另一方面植物根部具有复杂的好氧-厌氧环境和巨大的表面积,附着了大量微生物,有利于硝化和反硝化的进行。4 组 Plant-SMFC 装置的 TN 去除率高低顺序与产电性能相一致,P-SMFC4 装置对 TN 的去除效果最好,试验

结束时 TN 浓度为 1.2 mg/L,去除率为 89.9%,P-SMFC4 装置产生的电压高于其他装置,为反硝化作用提供了更多的电子,从而促进了  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的去除。P-SMFC1、P-SMFC2 和 P-SMFC3 装置对 TN 也有较好的去除效果,去除率分别为 89.1%、87.4% 和 89.2%。

### 2.2.3 上覆水中 TP 浓度的变化

由于沉积物会吸附上覆水中的磷,当试验结束时,对照系统中 TP 浓度由 2.89 mg/L 下降至 0.9 mg/L。试验结束时,4 组 Plant-SMFC 装置上覆水中的 TP 浓度高低顺序与系统的输出电压相一致;P-SMFC4 系统对 TP 的去除效果最好,TP 浓度低于 0.40 mg/L,达到了《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的 V 类水体水质要求。Plant-SMFC 系统中上覆水 TP 浓度降低的原因如下:①SMFC 在水和沉积物系统中形成内部离子流,例如  $\text{H}^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ ,从而增强了磷从上覆水到沉积物的迁移,之后  $\text{PO}_4^{3-}$  被沉积物中的一些金属盐(铝、钙和铁)所吸附<sup>[8]</sup>;②植物对上覆水中磷的吸收作用;③植物与微生物的协同除磷作用<sup>[9]</sup>。

## 2.3 沉积物中污染物的去除效果分析

### 2.3.1 沉积物中有机物含量的变化

采用烧失量(LOI)分析各装置沉积物中有机物含量的变化,结果如图 6 所示。

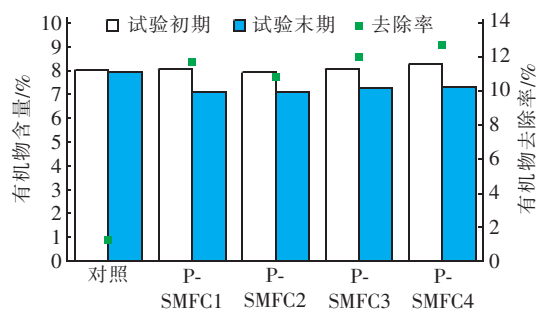


图6 沉积物中有机物含量的变化

Fig. 6 Change of organic matter content in sediment

对照组对沉积物中有机物的去除率为 1.3%,4 组 Plant-SMFC 装置对沉积物中有机物的去除率明显高于对照组,分别为 11.8% (P-SMFC1)、10.8% (P-SMFC2)、12.0% (P-SMFC3)、12.7% (P-SMFC4)。沉积物中有机物的去除率高低顺序与产电情况基本一致,表明 Plant-SMFC 的产电能力与阳极周围有机质的消耗速率有关。石墨烯能增加阳极的导电性,提高电子从产电微生物向电极的传递效率,植物具

有根际泌氧作用,提高了阴极的氧气含量,加快了阴极反应,这可能是 P-SMFC4 装置沉积物中有机物降解效果比较好的原因。

### 2.3.2 沉积物中总氮含量的变化

水体中的氮主要来自外源输入和沉积物的释放。SMFC 可以去除沉积物中的氮,沉积物内部氮的迁移和转化途径如下:① $\text{NH}_4^+$  作为阳极的电子供体产生电能<sup>[10]</sup>;② $\text{NH}_4^+$  被硝化细菌合成有机化合物,这些化合物被异养微生物降解<sup>[9]</sup>;③在电子迁移的作用下孔隙水中的  $\text{NH}_4^+$  向上覆水释放<sup>[11]</sup>;④有机氮的矿化<sup>[10]</sup>。

阳极周围沉积物中 TN 含量的变化见图 7。4 组 Plant-SMFC 装置对 TN 的去除效果明显好于对照组,其中 P-SMFC4 装置对 TN 的去除率最高,达到了 92.2%,由于 P-SMFC4 装置消耗了沉积物中更多的  $\text{NH}_4^+$  来产生电能,而且上覆水和沉积物之间较大的电压促进了沉积物中  $\text{NH}_4^+$  向上覆水的迁移效率。P-SMFC1 和 P-SMFC3 装置也有不错的 TN 去除效果,TN 去除率分别为 71.4% 和 81.3%,P-SMFC2 对 TN 的去除率最低,仅为 54.3%,表现出与系统的输出电压高低规律的一致性。

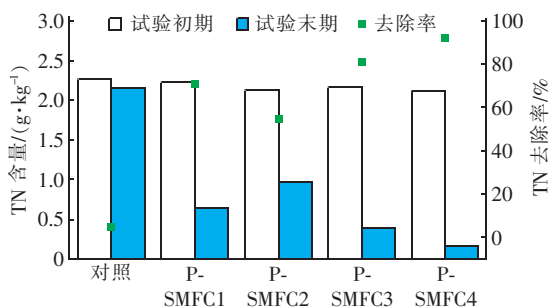


图7 沉积物中总氮含量的变化

Fig.7 Change of TN content in sediment

### 2.3.3 沉积物中总磷含量的变化

SMFC 的阳极嵌入厌氧沉积物中,对磷的控制途径可能有以下 3 种:①生物降解有机磷<sup>[12]</sup>;②阳极作为电子受体防止吸附磷的铁、铝和钙化合物溶解<sup>[13-14]</sup>;③增加沉积物中聚磷酸盐微生物的活性<sup>[13]</sup>。沉积物中总磷含量的变化如图 8 所示。当试验结束时,对照装置中总磷含量变化不大,4 组 Plant-SMFC 装置中底泥的总磷含量显著增加,其中 P-SMFC4 装置对磷的固定效果最好,阳极周围 TP 含量增加了 26.1%。Plant-SMFC 装置电极之间的

电位差促进了上覆水中的  $\text{PO}_4^{3-}$  向沉积物迁移;阳极作为电子受体,使得底泥中吸附磷酸盐的金属氧化物保持稳定,抑制了磷向上覆水中的释放。研究表明,外部电子受体可以促进沉积物中金属结合磷、钙结合磷和难溶性磷含量的增加<sup>[13]</sup>。

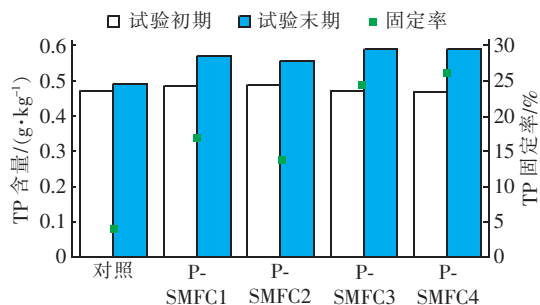


图8 沉积物中总磷含量的变化

Fig.8 Change of TP content in sediment

## 3 结论

① 植物、阳极材料和石墨烯修饰对 Plant-SMFC 系统的产电能力和污染物去除效果的影响程度为:植物类型>石墨烯修饰>阳极材料,菖蒲优于美人蕉,有石墨烯修饰优于无石墨烯修饰,碳毡优于石墨。

② 与对照装置相比,4 组 Plant-SMFC 装置对上覆水和沉积物中的有机物、氮和磷均有较好的去除效果。其中,P-SMFC4 装置(菖蒲-石墨烯修饰碳毡)的产电性能和污染物去除效果最好,输出电压为 0.31 V,对上覆水中 COD、氨氮、总氮、总磷的去除率分别为 85.6%、99.1%、89.9%、86.5%,对沉积物阳极区域有机质和总氮的去除率分别为 12.7%、92.2%,对总磷的固定率为 26.1%。

## 参考文献:

- [1] Lü C, He J, Zuo L, et al. Processes and their explanatory factors governing distribution of organic phosphorous pools in lake sediments[J]. Chemosphere, 2016, 145: 125-134.
- [2] Ma W, Han Y, Xu C, et al. The mechanism of synergistic effect between iron-carbon microelectrolysis and biodegradation for strengthening phenols removal in coal gasification wastewater treatment [J]. Bioresour Technol, 2019, 271: 84-90.
- [3] Li X, Li Y, Zhang X, et al. Long-term effect of biochar amendment on the biodegradation of petroleum

- hydrocarbons in soil microbial fuel cells[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 651 (Pt 1): 796 – 806.
- [4] Pendyala B, Chaganti S R, Lalman J A, *et al.* Optimizing the performance of microbial fuel cells fed a combination of different synthetic organic fractions in municipal solid waste[J]. *Waste Manage*, 2016, 49: 73 – 82.
- [5] Dong D, Yang M, Wang C, *et al.* Responses of methane emissions and rice yield to applications of biochar and straw in a paddy field [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(8): 1450 – 1460.
- [6] Zhao Y, Collum S, Phelan M, *et al.* Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: Batch and continuous flow trials[J]. *Chem Eng J*, 2013, 229: 364 – 370.
- [7] 李斯哲. 基于石墨烯修饰电极的微生物燃料电池产电性能与机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.  
Li Sizhe. Investigation of Graphene-based Materials Modified Electrodes for Improved Performance of Microbial Fuel Cells [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [8] Yang Q, Zhao H, Zhao N, *et al.* Enhanced phosphorus flux from overlying water to sediment in a bioelectrochemical system[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 216: 182 – 187.
- [9] 黄亚, 傅以钢, 赵建夫. 富营养化水体水生植物修复机理的研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24 (S1): 379 – 383.  
Huang Ya, Fu Yigang, Zhao Jianfu. Research progress on mechanisms of phytoremediation for eutrophic water [J]. *Journal of Agro – Environment Science*, 2005, 24 (S1): 379 – 383 (in Chinese).
- [10] He Z, Kan J, Wang Y, *et al.* Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(9): 3391 – 3397.
- [11] Xu P, Xiao E, Xu D, *et al.* Internal nitrogen removal from sediments by the hybrid system of microbial fuel cells and submerged aquatic plants [J]. *PLoS One*, 2017, 12(2): e0172757.
- [12] Martins G, Peixoto L, Teodorescu S, *et al.* Impact of an external electron acceptor on phosphorus mobility between water and sediments [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 151: 419 – 423.
- [13] Xu P, Xiao E, Xu D, *et al.* Enhanced phosphorus reduction in simulated eutrophic water: a comparative study of submerged macrophytes, sediment microbial fuel cells, and their combination [J]. *Environ Technol*, 2018, 39(9): 1144 – 1157.
- [14] Martins G, Peixoto L, Brito A G, *et al.* Phosphorus – iron interaction in sediments: can an electrode minimize phosphorus release from sediments? [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2014, 13 (3): 265 – 275.



作者简介: 吴卿 (1976 – ), 女, 河北石家庄人, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制及生态修复。

E – mail: wuq@tju.edu.cn

收稿日期: 2019 – 09 – 13

借自然之力, 护绿水青山