

doi:10.3969/j.issn.1000-6362.2020.05.002

杨珍珍,朱昌雄,田云龙,等.微生物燃料电池去除废水中抗生素类污染物的研究进展[J].中国农业气象,2020,41(5):275-287

## 微生物燃料电池去除废水中抗生素类污染物的研究进展\*

杨珍珍, 朱昌雄, 田云龙, 李红娜\*\*

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所农业清洁流域创新团队, 北京 100081)

**摘要:** 抗生素被广泛用于医疗、畜牧以及水产养殖等领域,大量抗生素未经代谢就进入环境,由此引起的细菌耐药性问题严重威胁着生态环境和人体健康。因而,如何有效控制废水中的抗生素和抗性基因污染成为近年来的研究重点。微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)利用微生物催化降解有机物,在产电的同时实现废水处理和污染控制,是近些年研究较多的一种处理技术。本文综述了MFCs对废水中抗生素、抗性基因等污染物的去除效果、降解机理以及降解过程中微生物群落的变化规律,分析了MFCs与其它技术耦合的效果和机制,概述了应用MFCs构建传感器在线监测抗生素等方面的研究进展。结果表明:MFCs对多种抗生素都具有良好的去除效果,随着反应器构型、抗生素种类以及浓度和运行时间等参数的不同,抗生素、抗性基因的去除效果以及阳极微生物群落有较大差异;MFCs与人工湿地等技术的耦合,有利于增强抗生素的去除效果,为MFCs的实际应用提供了新方向;利用MFCs作为生物传感器可实现废水中抗生素含量的在线监测,但目前尚处于起步阶段。基于上述结论,MFCs可以有效地去除废水中的抗生素,但对抗生素耐药基因的控制效果还亟待研究;如何实现MFCs的长期稳定运行并实际应用是后续研究的重点方向。

**关键词:** 微生物燃料电池; 废水; 抗生素; 抗性基因; 微生物群落

## Research Progresses in Microbial Fuel Cells for Antibiotic Wastewater Treatment

YANG Zhen-zhen, ZHU Chang-xiong, Tian Yun-long, Li Hong-na

(Agricultural Clear Watershed Group, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, CAAS, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Antibiotics are widely used in the fields of medical treatment, animal husbandry, as well as aquaculture. A large amount of the parent antibiotics used are released into the environment through discharge via feces and urine, posing potential risks to human health and ecosystems. It also brings the issues of antibiotic resistant bacteria (ARB) and antibiotic resistance genes (ARGs). Antibiotic resistance has become the research focus in recent years. Microbial fuel cells (MFCs), which utilize microorganisms on the anode to produce electricity through biomass and simultaneously realize the purpose of wastewater treatment, has been widely studied these days. As a result, the aim of this paper was to review the degradation efficiency and degradation pathways of antibiotics, as well as the variation of microbial communities in MFCs. The effect and mechanism were also considered when MFCs was coupled with other technologies. Finally, the latest research on the on-line monitoring of antibiotics by MFCs sensor is also summarized. In total, the results indicated that MFCs showed a good removal effect on antibiotics. The removal efficiency of antibiotics and resistance genes and the microbial community of anodes are different with the reactor configuration, antibiotic types, as well as the initial concentrations and operation time. The coupling of MFCs and constructed wetlands is beneficial to enhance the removal efficiency of antibiotics, providing a new direction for the practical application of MFCs. As a biosensor, MFCs realizes the on-line monitoring of antibiotics content in

\* 收稿日期: 2019-12-13

\*\* 通讯作者李红娜, E-mail: lihongna828@163.com

基金项目: 中国科协青年人才托举工程(2018QNRC001); 北京市自然科学基金资助项目(6192029); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(BSRF201903)

第一作者联系方式: 杨珍珍, E-mail: yangzhenz@126.com

wastewater by measuring the output voltage, but it is still in its infancy. However, it has been widely used in the on-line monitoring of biochemical oxygen demand and heavy metals, which can provide a reference for the on-line monitoring of antibiotics. Above all, MFCs can effectively remove antibiotics from wastewater, but the control of ARGs still needs to be further studied. The long-term stable operation and practical application of MFCs are the research focus in the future on the pollution control of antibiotic wastewaters. These conclusions will provide theoretical basis for the effective treatment of the follow-up antibiotic wastewater.

**Key words:** Microbial fuel cells; Wastewater; Antibiotics; Antibiotic resistance genes; Microbial communities

在人类和兽医医学中, 抗生素作为一类重要的药物被世界各地广泛用于疾病治疗和预防<sup>[1]</sup>。抗生素主要分为磺胺类 (Sulfonamides, 简称 SAs)、四环素类 (Tetracyclines, 简称 TCs)、氟喹诺酮类 (Fluoroquinolones, 简称 FQs)、大环内酯类 (Macrolides, 简称 MCs)、 $\beta$ -内酰胺类等。其中 SAs、TCs 和 MCs 在养殖中广泛用于感染性疾病的治疗和预防<sup>[2-3]</sup>。中国抗生素的年使用量多达 9.27 万 t, 其中 52% 是兽用抗生素。据估计, 人和动物每年排泄的抗生素有 5.4 万 t, 畜牧业排放的抗生素占 84%, 处理后还有 5.38 万 t 的抗生素被排入环境<sup>[4]</sup>。联合国环境大会《2017 年前沿报告》指出, 预计到 2030 年, 抗生素在家畜中的使用量将增长 67%。此外用于水产养殖的抗生素, 75% 可能会流入周围环境。由于抗生素的过度使用, 动物体、水体、土壤中的微生物群落发生改变, 诱导了抗生素耐药菌 (Antibiotic resistant bacteria, 简称 ARB) 和抗生素耐药基因 (Antibiotic resistance genes, 简称 ARGs) 的产生<sup>[5]</sup>, 而且抗生素耐药基因可能通过垂直基因转移 (Vertical Gene Transfer, 简称 VGT) 和水平基因转移 (Horizontal Gene Transfer, 简称 HGT) 在非致病性和致病性细菌之间进行转移, 进而产生更多的 ARB<sup>[6]</sup>。抗生素耐药性的产生和传播, 不仅降低了抗生素对人类和动物病原体的治愈潜力, 而且部分抗生素的降解产物比母体表现出更强的毒性。因此, 抗生素、ARB 和 ARGs 对环境 and 人类健康都存在重大风险<sup>[7-8]</sup>, 研究合适有效的处理方法来处理抗生素废水具有重要的意义。

已有研究表明, 去除废水中抗生素类污染物常用的方法有氯消毒<sup>[9-10]</sup>、芬顿<sup>[11-12]</sup>、光催化<sup>[13-16]</sup>、臭氧氧化<sup>[17-18]</sup>等化学法, 这些方法在抗生素浓度较高时也有很好的降解效果, 但其反应条件苛刻、处理成本高且可能产生有害的副产物。相比之下, 生物法<sup>[19-20]</sup>较简单且有效, 但其好氧处理时曝气较耗费

能量, 且会产生大量的污泥; 厌氧消化只能处理高浓度的有机废水且需要较长的时间。微生物燃料电池 (Microbial fuel cells, 简称 MFCs) 是一种新型的生物电化学处理技术, 它将厌氧降解和电化学氧化结合起来, 不需要能量输入可广泛用于水体、土壤中污染物的去除, 同时可产生电能<sup>[21]</sup>, 近些年受到越来越多的关注。相较于其它好氧、厌氧处理, MFCs 污泥产量较低, 并可用于低浓度废水的处理。目前 MFCs 常被用来处理市政废水<sup>[22-24]</sup>、农业废水<sup>[25-26]</sup>、工业废水 (食品生产废水<sup>[27-30]</sup>、染料废水<sup>[31-34]</sup>) 等, 常用的 MFCs 种类有双室 MFCs、单室 MFCs、底栖 MFCs<sup>[35-38]</sup>、堆叠型 MFCs<sup>[39-40]</sup> 等。除此之外, MFCs 可以与厌氧消化<sup>[41-42]</sup>、人工湿地 (Constructed Wetland, 简称 CW)<sup>[43-45]</sup>、生物膜电极反应器 (Bio-film electrode reactor, 简称 BER)<sup>[46-48]</sup> 等进行整合以达到去除污染物的目的。近些年, 在各种废水的处理中, MFCs 的功率密度和去除效率有很大提高, 对化学耗氧量 (Chemical oxygen demand, 简称 COD) 和一些常规污染物有良好的去除效果, COD 的去除率可高达 90%, 出水中 COD 的浓度可小于  $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[49]</sup>。除了常规有机污染物, MFCs 对一些难生物降解的有机污染物, 如酚类、有机染料类、卤代烃类以及其它难降解类 (抗生素) 等也有较好的去除效果。研究发现, 驯化后的 MFCs 可有效处理含酚废水, 同时利用苯胺类、硝基酚类物质产电<sup>[50-51]</sup>。而且通过控制进水中共基质的浓度、硝基苯酚浓度, MFCs 对硝基苯酚和 COD 的去除率可大于 94%<sup>[52]</sup>。除了将 MFCs 单独用于去除含酚废水, 樊芳等<sup>[53-54]</sup> 分别构建了厌氧流化床与 MFCs 耦合来处理含酚废水, 均取得了较好的效果; 利用 MFCs 处理偶氮染料废水时发现脱色希瓦氏菌 S12 分泌的色素类电极介体可极大促进生物膜的产电效率, 而且 MFCs 在产电条件下可更好地维持电极生物膜的活性, 保证了污染物降解转化的效率<sup>[55]</sup>。将 MFCs

与人工湿地<sup>[56]</sup>、生物膜电极反应器<sup>[57]</sup>、微生物电解池 (Microbial Electrolysis Cell, 简称 MEC)<sup>[58]</sup>等进行耦合用于处理偶氮染料废水, 结果表明相比于单个 MFC, 耦合系统对染料的脱色率有较大提高, 其中脱色率达 91.24%, COD 的去除率高达 85.65%, 而且有稳定的电压输出; 已有的研究结果表明对于难降解的有机污染物, MFCs 及其耦合系统均表现出较好的去除效果。

抗生素及其降解产物对微生物具有一定毒性, 较难降解, 利用传统的生物方法会产生更多 ARB、ARGs, 因此, 可利用 MFCs 实现有效处理。本文通过对 Web of Science 近 5a 有关 MFCs 处理抗生素废水的文献进行查找, 并通过人工筛选, 确定出 MFCs 处理 SAs、TCs、FQs 和氯霉素 (Chloramphenicol, 简称 CAP) 等抗生素的相关文献, 综述了近 5a 来 MFCs 在抗生素废水处理方面的研究进展, 以期为抗生素废水的处理以及 ARB 和 ARGs 的去除提供新的思路。

## 1 研究问题

### 1.1 微生物燃料电池去除抗生素的效果

微生物燃料电池 (MFCs) 结合了厌氧生物降解和电刺激, 有利于废水中抗生素的去除, 其去除效果受反应器构型、电极材料、抗生素种类和浓度、运行时间等因素的影响。经典的双室 MFCs 由阳极室、阴极室和质子交换膜组成, 由于操作简单, 常用于实验室规模的研究。目前利用双室 MFCs 降解 SAs<sup>[59-61]</sup>、TCs<sup>[62]</sup>、FQs<sup>[63]</sup>、CAP<sup>[64]</sup>均取得了较好的效果, 且有持续的电压输出。双室 MFCs 虽对抗生素类污染物有一定去除能力, 但由于阴阳极室存在间隔, 传质阻力大、功率密度低, 且阴极液和质子交换膜成本高, 故难以放大。单室 MFCs, 可直接利用空气中的氧作为电子受体, 不需要阴极室, 因此成本可大大降低<sup>[65]</sup>。Zhang 等<sup>[66]</sup>研究了单室 MFCs 对头孢唑啉钠 (Cefazolin Sodium, 简称 CFZS) 抗生素的去除情况, 研究发现, 单室 MFCs 在处理 CFZS 污染废水时具有耐 CFZS 能力强、去除效果好等优点。除了使用常规的电极材料, 对电极材料进行改性也是提升 MFCs 性能的热点之一, Wang 等<sup>[67]</sup>研究了未改性碳布、石墨烯改性和石墨烯/聚苯胺改性碳布的空气阴极 MFCs 对土霉素 (Oxytetracycline, 简称 OTC) 降解情况, 结果表明, 石墨烯/聚苯胺改性的 MFC 最大功率密度为  $32.2\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ , 分别是石墨

烯改性和未改性 MFC 的 1.8 倍和 6.1 倍, 这表明通过电极改性可显著提高 MFCs 的性能。

抗生素的种类和浓度对 MFCs 的运行效果有很大影响。Zhou 等<sup>[68]</sup>研究了 MFCs 对典型抗生素的降解性能, 结果表明, 未加入抗生素时 MFCs 的产电量最高, 在反应器中加入金霉素 (chlortetracycline, 简称 CTC)、磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, 简称 SDZ)、罗红霉素和诺氟沙星时, MFCs 的性能受到抑制, 而且输出电压随着抗生素浓度的降低而提高; 各种抗生素得到了很好的降解, 氨氮和总磷的去除率均明显提高。这些结果表明尽管抗生素对产电性能有明显的抑制作用, 但是 MFC 在污染控制方面的效果还是非常显著的。Wang 等<sup>[62]</sup>探究了 CTC 和 OTC 在 MFCs 中的降解情况和其毒性的变化, 结果表明,  $60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CTC 和 OTC 在 7d 内降解效率分别为 74.2% 和 78%, MFCs 处理在很大程度上能消除 OTC 和 CTC 的毒性。Zhang 等<sup>[64]</sup>研究了双室 MFCs 对 CAP 的降解性能。结果表明,  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CAP 在 MFCs 中 12h 能达到 84% 的去除率。可见, 对不同种类的抗生素, MFCs 的降解能力有所区别。Miran 等<sup>[59]</sup>在 MFCs 间歇模式下, 对不同浓度的磺胺甲恶唑 (Sulfamethoxazole, 简称 SMX) 进行处理, 结果表明 SMX 浓度为  $0.2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、外电阻为  $400\Omega$  时, 产电量可高达  $400\text{mV}$ 。随着 SMX 初始浓度由  $0.04\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $0.79\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , MFCs 对 SMX 的去除率由  $0.67\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$  升至  $13.36\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Zhang 等<sup>[66]</sup>研究发现尽管 CFZS 的加入增加了 MFCs 的启动时间 (由 50h 增至 300h), 但启动后 MFCs 的产电性能和未加入 CFZS 的 MFCs 基本一致。Wang 等<sup>[67]</sup>研究了空气阴极 MFCs 对 OTC 降解情况, 结果表明, 随着 OTC 浓度的增加, MFCs 的发电性能和 OTC 降解性能逐渐降低。但当 OTC 添加量小于  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 反应 5d 的降解效率可达 90% 以上。这些研究表明抗生素在一定的浓度范围内会提高 MFCs 产电性能和降解效率, 超过合适浓度范围就会对 MFCs 产生一定的毒害作用。

MFCs 的运行时间和条件对其降解抗生素的能力和产电能力也有较大影响。Zhang 等<sup>[66]</sup>研究了单室 MFCs 对 CFZS 的去除情况, 结果表明, 未加入 CFZS 的 MFCs 运行时间越久对 CFZS 的耐性更强, 当 MFCs 运行一段时间后, 即使加入较高浓度的 CFZS, 也对 MFCs 的产电性能和降解性能影响不大。长期运行的 MFCs 对 FQs 抗生素具有更好的去除效果, 电压输出

也有所提高,这与 MFCs 生物膜活性的提高一致。此外,在不同的温度和盐度下对环丙沙星 MFC 处理发现,即使在 10℃ 的低温或 3% 的盐度下, MFCs 对环丙沙星的去除率也能分别达到 50% 以上和近 80%<sup>[63]</sup>。可见, MFCs 可有效地去抗生素类,且长期运行的 MFCs 有较高的抗生素去除能力和电压输出。

综上所述可以看出,双室、单室 MFCs 对抗生素类污染物都有一定的去除能力;抗生素的种类、浓度可影响 MFCs 的去除效率和产电能力,抗生素浓度在一定范围内对 MFCs 的影响不大;经长期驯化的 MFCs 对抗生素有更好的耐受力,这些研究为抗生素废水的处理提供了新的思路。

## 1.2 微生物燃料电池去除抗生素中的微生物学研究

在 MFCs 去除抗生素的研究领域,除了 MFCs 的产电性能和抗生素的去除效果,一些学者开始将研究重点放在抗生素去除过程中微生物群落、ARGs 的变化。Wang 等<sup>[62]</sup>研究发现, MFCs 处理 CTC 和 OTC 过程中阳极生物膜中的微生物群落丰度最高的是变形菌门,其次是厚壁菌门和拟杆菌门,这些菌门主要有两大功能菌群,即产电菌群(伯克氏菌、*Dokdonella*)和降解抗生素菌群(固氮螺菌属、寡养单胞菌)。其中降解 CTC 的 MFCs 阳极富集了大量的 *Petrimonas*,这是因为,尽管 CTC 和 OTC 的结构相似,但 CTC 中含有氯原子, *Petrimonas* 能降解葡萄糖,可为 CTC 脱氯提供电子供体(乳酸、乙酸、氢等),因此, *Petrimonas* 在 CTC 阳极大量聚集。Zhang 等<sup>[64]</sup>研究 MFCs 处理 CAP 时发现了类似的现象,即 MFCs 阳极生物膜中微生物按功能可分为两类,即产电菌(固氮菌属、从毛单胞菌)和 CAP 降解相关菌(固氮弧菌属、红球菌、从毛单胞菌、亚硝化菌和金杆菌),这些菌之间复杂的相互作用,使得 CAP 快速降解。Xue 等<sup>[69]</sup>对 MFCs 降解 SMX 过程中细菌群落变化的研究结果与 Wang 等<sup>[62]</sup>一致,同时也表明变形菌门可通过共代谢转化 SMX,降低 SMX 的毒性。变形菌门的地杆菌科在胞外电子转移中起重要作用,此外 *Lentimicrobiaceae* 细胞表面含有很多电子梭的胞外聚合物,这两类细菌在产电中发挥着主导作用<sup>[70]</sup>。当加入 SMX 后,产碱菌属、假单胞菌属、无色杆菌属等具有降解功能的菌属丰度增加。Wang 等<sup>[61]</sup>研究了 MFCs 对 SDZ 的降解,结果表明, SDZ 对反应器中微生物的活性有很大影响,需要对 MFCs 进行长期的驯化才可实现 SDZ 的生物降解。对反应

器中微生物群落的分析发现,在实验过程中产甲烷菌、分枝杆菌、梭状芽孢杆菌、硫杆菌、肠杆菌、假单胞菌、寡养单胞菌等的相对丰度与 SDZ 的去除有很大关联。以上研究表明, MFCs 降解各种抗生素,起主要作用的微生物群落大体上一致,均为拟杆菌门、厚壁菌门、变形菌门。针对不同的抗生素,微生物在科、属水平上有差异;抗生素的加入对 MFCs 中微生物活性影响较大,通过利用抗生素对 MFCs 中微生物进行驯化,能达到很好的降解抗生素的目的。

由于 ARGs 是由微生物携带的,因此,导致 ARGs 变化的主要机制是微生物群落结构的变化<sup>[71]</sup>。Zhang 等<sup>[72]</sup>研究 MFCs 中产甲烷菌对 SDZ 降解、ARGs 的发育和微生物群落演变的影响时发现,通过对产甲烷菌的抑制,产电菌群和控制胞外电子转移的功能基因丰度增加,提高了 MFCs 的产电性能,但对 SDZ 的去除率降低。SDZ 去除率的降低使得残留的抗生素增多,增加了系统中 *sul* 基因的发育,导致 ARGs 的丰度增加。这表明在 MFCs 中,通过抑制产甲烷菌的生长, MFCs 的产电性能、SDZ 的去除率和 ARGs 的丰度存在一种权衡关系。Yan 等<sup>[73]</sup>探讨在 OTC 长期存在时 MFCs 中细菌群落及 ARGs 的变化,发现 OTC 生物降解的主要功能菌属是真细菌属, MFCs 中总 ARGs 和可移动遗传元件的标准化拷贝数分别为每个细胞 1.7364 个和 0.0065 个,明显低于传统厌氧处理。此外, MFCs 出水中 ARGs 的含量与进水中 OTC 的浓度无明显相关,表明 MFCs 相较于传统的厌氧处理更可能降低 ARGs 的数量和传播。Xue 等<sup>[69]</sup>也发现与传统处理方法相比, MFCs 处理抗生素产生的 ARGs 更少,因此, MFCs 是减少抗生素污染的一个可选择途径。

可见,利用 MFCs 对各种抗生素进行处理时,阳极的微生物群落中变形菌门、拟杆菌门和厚壁菌门是优势菌,对于不同的抗生素类污染物,微生物在科、属水平有所不同。从已有的研究来看, MFCs 有降低 ARGs 的数量和控制进一步传播的可能,但还需要更多的科学实验来验证。

## 1.3 微生物燃料电池中抗生素的代谢途径

目前对 SAs 和 TCs 抗生素的代谢机理研究较多,不同的抗生素其代谢途径差别很大。对 SAs 来说,其去除主要是通过生物降解,而 TCs 则主要是吸附。Wang 等<sup>[60]</sup>研究双室 MFCs 中 SMX 的降解情况,结

果表明, SMX 首先被水解为 4-氨基苯亚磺酸和 3-氨基-5-甲基异恶唑 (3A5MI), 之后 3A5MI 由于恶唑环的打开可以进一步被降解为 4-氨基-2-丁醇。SMX 及其降解产物 3A5MI 在 MFCs 反应器中能被有效降解, 20mg·L<sup>-1</sup> 的 SMX 在 12h 内大约可降解 85%, 抗菌性实验表明, MFCs 处理后 SMX 的毒性显著降低。随后他们研究了双室 MFCs 对磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, 简称 SDZ) 的降解, 结果表明, SDZ 在反应过程中可被降解为 2-氨基嘧啶、2-氨基-4-羟基嘧啶和苯亚磺酸。通过与已有的 SDZ 生物降解机理进行比较, 发现 SDZ 的磺胺部分 (对氨基磺酸) 在 MFCs 体系中被降解为苯亚磺酸。此外, 在腐植酸和富里酸共存时, 能促进 MFCs 对 SDZ 的去除<sup>[61]</sup>。Wang 等<sup>[62]</sup>探究了 MFCs 对金霉素 (Chlortetracycline, 简称 CTC) 和土霉素 (Oxytetracycline, 简称 OTC) 的降解情况及其毒性的变化, 结果表明, OTC 和 CTC 能被很快被降解, 且 OTC 的降解能力大于 CTC。利用液相色谱-质谱分析推测了 CTC 和 OTC 可能的降解途径: CTC 先脱水、脱氯, 随后侧链的甲基和 -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 官能团被氧化, 此外, 芳环上的双键也被氧化形成 3-羟基环己酮, 最后降解为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>; OTC 的降解途径与 CTC 类似, 由于 OTC 不含氯原子, 脱水后形成脱水 OTC, 脱水 OTC 在弱酸性环境中迅速降解为两种液相色谱-质谱无法分辨的中间体, 随后转化为 3-羟基环己酮, 最后形成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>。有关 MFCs 对 SAs 和 TCs, 特别是 SMX、SDZ、CTC、OTC 代谢途径的研究已较为透彻, 但对其它抗生素的研究还需要更深入。

#### 1.4 微生物燃料电池与其它技术耦合去除抗生素类污染物

目前 MFCs 对抗生素去除的研究较多, 但对于 ARB 和 ARGs 的去除研究较少。MFCs 的主要问题是输出功率低, 因此怎样利用和改善 MFCs 产生的电能也是当前的研究重点。部分研究者开始寻求 MFCs 与其它反应器的耦合来去除抗生素、ARB 和 ARGs, 常见的两种模式是 MFCs 与电吸附和 CW 耦合。

电吸附是利用带电电极吸附废水中的金属离子、盐类和有机物, 从而达到去除污染物的目的, 在低电压下即可运行 (0.5~1.5V)<sup>[74]</sup>, 具有容量大、无二次污染、可再生等优点<sup>[75]</sup>。MFCs 与电吸附的耦合可充分利用 MFCs 产生的少量电能, 同时实现污染物的电吸附和能量回收。Yang 等<sup>[76]</sup>首次研究了连

续流状态下的电吸附-MFCs 对 TC 的去除, 其对 TC 的去除率可达 51.48%, 随着串联 MFCs 数量的增加, TC 的吸附量增加, 说明较高的电压和电流可以提高 TC 的去除率。Zhao 等<sup>[77]</sup>构建了电吸附-MFCs 耦合的系统, 用于对废水中的 OTC 进行去除。含高浓度抗生素的废水流经电吸附装置, 去除部分抗生素, 随后作为 MFCs 电池的进水用于产电, 产生的电供给电吸附装置。结果表明, 在以 3g·L<sup>-1</sup> 的醋酸钠为底物、3 个 MFC 为电能供给、抗生素浓度为 2mg·L<sup>-1</sup> 的情况下, 该系统对 OTC 的去除率达到了 98.8%。可见, 电吸附和 MFCs 的耦合对废水中的 TC 和 OTC 有很好的降解效果, 是一种高效节能的废水处理模式。

通常双室 MFCs 的阳极要求厌氧环境, 阴极需要好氧环境。MFCs 需要尽可能大的阳极面积, 增加微生物的附着, 提高电化学活性。CW 的底部为厌氧区, 上层和空气接触为好氧区, 是一种占地面积较大的生物处理技术, 而且具有能净化难降解有机物的潜能。因此将 MFCs 与 CW 耦合起来可以形成一种兼顾去除污染物和产电的新型污水处理技术<sup>[78-79]</sup>。李骅等<sup>[45]</sup>研究了 MFC-CW 系统对不同浓度抗生素的去除效果和产电特性, 并探讨了不同共基质浓度对抗生素去除和产电的影响。结果表明, 系统对 SMX 的去除以生物降解为主, 对 TC 的去除以吸附为主; 进水抗生素浓度越高, 出水中抗生素浓度也越高, 系统开路电压越低; 共基质浓度越高, 系统开路电压和系统内阻越大, 而系统库伦效率越低。即进水抗生素浓度和共基质浓度需控制在一定范围内, 才能使系统在产电、抗生素降解方面达到优化平衡。Li 等<sup>[80]</sup>先构建 MFC-CW, 然后再与 BER 联用来降解 SMX。BER 以 MFC-CW 产生的电能为能源并对 SMX 废水进行预处理, 出水进入 MFC-CW 进一步去除 SMX。实验结果表明, 2mg·L<sup>-1</sup>、4mg·L<sup>-1</sup> 的 SMX 在 BER 中的去除率达 90%, 在整个系统中的去除率达 99%; 当水力停留时间减少时, SMX 在 BER 中的去除率也降低, 但是在整个系统的去处理仍大于 97%; MFC-CW 的阳极处对 SMX 的去除起主要作用。从以上可以看出, MFCs 与其它技术的耦合能有效降解多种抗生素, 进水中共基质浓度和抗生素浓度可影响对抗生素的去除和产电性能。

除了去除抗生素, MFC-CW 也可对 ARB 和 ARGs 的去除有一定效果。Zhang 等<sup>[81]</sup>研究了 MFC-CW 在处理 TC 和 SMX 过程中, ARGs (*tetA*、

*tetC*、*tetO*、*tetQ*、*tetW*、*sulI* 和 *sulIII*) 的发育。研究表明, *tet* 和 *sul* 基因在 MFC-CW 中的相对丰度为: 阳极层>阴极层>中间层>出水, 这与不同层中抗生素的浓度一致; CW-MFCs 出水中的抗生素对 *tetC*、*tetQ*、*TetW*、*sulI* 和 *sulIII* 基因的相对丰度有显著影响。Li 等<sup>[80]</sup>利用 BER-MFC-CW 耦合系统处理 SMX, 研究了系统中 *sul* 基因的变化, 结果表明, 系统中 *sul* 基因的相对丰度排序为 *sul I*>*sul II*>*sul III*, MFC-CW 出水中 *sul* 基因的丰度低于 BER 出水的丰度; 在耦合系统中, 进水 SMX 浓度越高、水力停留时间越短, ARGs 的相对丰度越高; 此外, MFC-CW 产生的生物电能可能降低微生物群落多样性, 并有助于降低 BER 中的 ARGs 丰度。这与 Zhang 等<sup>[82]</sup>的研究结果一致, 但其出水中仍有 ARGs 的积累。综上所述, BER-MFC-CW 耦合系统是降低相应 ARGs 丰度的潜在工具。Song 等<sup>[83]</sup>构建了上升流 CW-MFCs, 探究了水力停留时间和两种电路操作模式 (开路、闭路) 对 SDZ 的去除、对 ARGs 积累和微生物群落变化的影响。结果表明, 闭路模式下 CW-MFCs 出水的 SDZ 浓度更低, 这是由于闭路模式下电极对 SDZ 的吸附能力更强、细菌的脱氢酶活性较高, 而且闭合模式 ARGs 丰度高于开路模式; 水力停留时间越短, 电极上 SDZ 浓度越高, ARGs 丰度越高; 此外, 在处理期间观察到 ARGs 丰度明显增加, 阳极中目标 ARGs 的相对丰度高于阴极和反应器底部, SDZ 诱导的 ARGs 潜在宿主富集可能是导致 ARGs 丰度增加的原因。此研究表明, 上升流 CW-MFCs 虽然降低了 SDZ 的浓度, 但是却引起了 ARGs 的富集。Zhang 等<sup>[84]</sup>设计了 3 个 CW-MFC 来评估运行 5000h 的 CW-MFC 和填料生物膜中 ARGs 的动态特性。实验结果表明, 当进水抗生素浓度分别为  $400\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1600\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, CW-MFC 获得的相对较高的稳定电压分别为 605.8mV、613.7mV 和 541.4mV; 阴极层 16S rRNA 的基因水平高于阳极层和中间层, 但 *sul* 和 *tet* 基因则相反; 在连续高浓度抗生素的作用下, 随着运行时间的延长, 目标 ARGs 的相对丰度增加; 在运行期间 CW-MFC 中生物膜的 *sul* 和 *tet* 基因程上升趋势, 但与填料生物膜相比具有较低的丰度, 这与 CW 和电化学处理抗生素废水有相同的结果; 出水中除 *sul I* 和 *tetW*, 其它的 ARGs 与 16S rRNA 的基因拷贝数之间无显著相关性, 这可能是由于它们在复杂系统中特异的抗性机制引起的, 表明降低废

水中的总微生物水平并不是抑制 ARGs 的有效方法。虽然 ARGs 可能通过废水传播, 但该研究为 CW-MFC 中的 ARGs 和抗生素的研究提供了参考, 需要进一步的研究来确定抑制废水中 ARGs 的有效方法。

综上所述可以看出, MFCs 与其它技术的耦合对抗生素的去除有很好的效果, 但关于 MFCs 对 ARB 和 ARGs 的去除, 不同的文献结论不完全一致, 对于 MFCs 是否确定能去除 ARGs, 并无确定结论。Yan 等<sup>[85]</sup>认为 MFCs 具有降低 ARB、ARGs 的潜力, 因为 MFCs 是基于厌氧生物技术构建的, 而已有研究表明厌氧生物技术可有效去除 ARB、ARGs。另外 MFCs 与传统好氧生物技术相比, 需要较少的微生物数量, 产生更低的污泥量, 在一定程度上减少了 ARGs 的载体, 而且 MFCs 与其它消耗电能反应器的耦合也是对其产电进行利用的一种途径。

## 2 实际应用

能量输出低一直以来都是 MFCs 应用所面临的问题, 以前的研究重点是在不同的 MFCs 配置下关注其能量输出, 如今的研究倾向于利用这种能量来驱动低功率环境传感器。MFCs 的应用主要有, (1) 作为原位电池, 在无法定期进行常规系统检查和电池更换的地方使用; (2) 作为自供电生物传感器, 以监测环境中污染物的变化<sup>[86]</sup>。MFCs 作为现场在线环境监测的自供电传感器, 可以监测多种污染物的变化, 例如, BOD<sup>[87-92]</sup>、重金属<sup>[93-94]</sup>、对硝基苯酚<sup>[95]</sup>、抗生素<sup>[96-97]</sup>等。其原理是利用电活性微生物作为探针, 目标分析物存在或者浓度变化时, 将影响微生物的电子传递过程, 从而产生电信号。通过不同环境下电池输出功率的检测, 达到污染物检测的目的。目前研究较多的是 BOD 和重金属的在线监测, BOD 的在线监测中 BOD 的监测范围经大量探究已扩展到  $2.0\sim 1280\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 响应时间的范围为  $5\sim 1200\text{min}$ <sup>[87-88,91]</sup>。重金属也有一些探索, Khan 等<sup>[93]</sup>利用  $P_{zntA}$  启动子构建大肠杆菌 BL21 表达 *zntR*、*ribB* 和 *oprF* 基因, 该启动子可以检测锌 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 对核黄素和孔蛋白的影响, 所构建的 MFC 生物传感器的最大电压 (160、183、260、292 和 342mV) 与  $\text{Zn}^{2+}$  浓度 (分别为 0、100、200、300 和  $400\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 呈线性关系 ( $R^2=0.9777$ )。将该传感器应用于不同浓度  $\text{Zn}^{2+}$  的废水中, 结果表明,  $\text{Zn}^{2+}$  浓度的检测范围为  $20\sim 100\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而且所研制的 MFC 生物传感器与传统方法检测的结果相当; 并为生物传感器系统开

发了一个 Android 应用程序, 可以实时和原位检测  $\text{Zn}^{2+}$  浓度。

抗生素污染的治理不可避免地与环境中的抗生素的检测有关, 因此, 实时实地检测环境中的抗生素非常重要。传统的抗生素检测方法有高效液相色谱法, 但该方法耗时, 且不适合原位分析<sup>[98]</sup>。近年来, 基于 MFCs 的生物传感器以其结构简单、易于操作、成本低廉等优点, 在污水水质快速实时监测应用中具有很大创新性<sup>[99]</sup>。Kim 等<sup>[100]</sup>首次报道了利用 MFCs 的生物监测系统, 在污水厂的进口处安装此系统, 研究发现包括  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  在内的有毒物质, 会抑制电压的产生, 证明了 MFCs 用于生物监测系统的可能性。此后, 优化了一系列结构和操作参数, 包括外电阻<sup>[101]</sup>、结构<sup>[102]</sup>、电极材料<sup>[103]</sup>、接触时间<sup>[104]</sup>, 以提高传感器的灵敏度。Yi 等<sup>[96]</sup>研究了利用 MFCs 监测不同污染物时外电阻对传感器灵敏度的影响, 并揭示了其中的微生物学机理。结果表明, MFCs 生物传感器的最佳反应条件随污染物种类的不同而不同。阿维菌素、TC 和重金属的最佳检测值分别为  $100\Omega$ 、 $330\Omega$  和  $680\Omega$ 。这种差异主要是由于不同环境下的阳极微生物群落存在明显差异。因此, MFCs 生物传感器应根据具体污染物对外电阻进行优化。Zeng 等<sup>[97]</sup>基于单室 MFCs 构建了一种简单、敏感的左氧氟沙星 (Levofloxacin, 简称 LEV) 传感器, 此单室 MFCs 以  $\text{FePO}_4$  纳米颗粒代替传统的 Pt/C 作为阴极催化剂, 在最优 COD 浓度下 ( $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 可成功地检测到浓度范围为  $0.1\sim 1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 LEV, 并且在 LEV 浓度为  $0.1\sim 100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内呈现出良好的线性关系。LEV 在这一浓度范围时, 单室 MFCs 对 LEV 的在线监测具有持久的稳定性, 其响应时间仅需 10min。Catal 等<sup>[105]</sup>通过检测单室 MFCs 的基本性能, 包括产电、功率密度、电流密度和库仑效率, 实现对硫酸新霉素的间接检测和定量。研究表明, 当硫酸新霉素的浓度由  $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对单室 MFCs 的抑制率由 9.8% 线性增加到 38.6%, 在此过程中, 单室 MFCs 的功率密度和总碳去除率同时降低, 这说明硫酸新霉素对 MFCs 的抑制率结果与单室 MFCs 性能结果一致。结果表明, 基于电活性生物膜的 MFCs 可用于废水中硫酸新霉素的检测。微型化是 MFCs 生物传感器的研究方向之一, 在医疗中有广阔的应用前景, 例如作为可植入医疗设备的电源等。抗生素滥用的一个原因

是针对某一病原体不确定哪种抗生素效果最好, 而在实验室进行药敏试验诊断需要相对较长的时间, 因此, 利用抗生素进行治疗多是经验性的。针对这一问题, Schneider 等利用微升规模的双室 MFCs 同时对 10 种不同的  $\beta$ -内酰胺类抗生素进行药敏性测试, 通过对每个 MFC 的电信号进行连续监测, 可以在 2~4h 内获得不同抗生素的药敏性结果。该研究使用的印刷电路技术为 MFCs 的电极制备提供了技术支撑。利用这一方法可以更早地有针对性地使用某种抗生素进行治疗, 减少不必要的抗生素使用, 更加经济, 也在一定程度上有利于降低 ARGs 的传播<sup>[106]</sup>。

目前关于 MFCs 作为传感器的应用研究较少, 专项监测抗生素的更少。大部分文献只是证实了 MFCs 应用于传感器有着很大的研究前景, 包括优化传感器结构、提高传感器灵敏度以及对特定的水环境进行监测等。利用 MFCs 传感器对环境中的抗生素进行在线监测或作为医疗部件, 需要进行更多的研究和探索。

### 3 当前问题及未来展望

MFCs 将厌氧生物技术与电化学氧化结合起来, 是一种新兴的环境友好的污染处理技术。本文综述了 MFCs 在抗生素去除方面的最新进展和应用, 以及 MFCs 对 ARB、ARGs 去除效果的影响。首先, 目前 MFCs 对抗生素的去除取得了较大的进展, MFCs 与其它技术耦合提高了抗生素的去除效果也是对其产电量的一种应用。但目前尚处于实验室规模, 运行环境多为人工配制的废水, 在实际废水中的运行较少; 况且对于长期运行的研究不多, 提高 MFC 长期运行的稳定性是 MFCs 应用的关键; 对于 MFCs 的实际应用需要扩大反应器的尺寸, 这将导致内阻的增加; 此外提升 MFCs 性能需要对电极进行改性, 利用铂或石墨烯等的改性虽然提高了 MFCs 的性能, 但是费用随之增加, 因此, 需要探索合适的改性方法以及电极材料以满足 MFCs 的实际应用。

其次, 虽然 MFCs 去除抗生素效果不错, 但对于 ARGs 的去除仍存在争议。处理过程中 ARGs 的控制还是亟待开展研究的一个问题。抗生素的种类和浓度、不同抗生素间的相互作用以及抗生素与其它营养物质或污染物的相互作用都会影响 ARGs 的行为, 这都需要在利用 MFCs 处理抗生素废水时加以研究; 微生物作为 ARGs 的宿主, 对 ARGs 的传

播起重要作用,但目前还没有清楚地了解它们之间存在的关系,因此,进一步阐明 ARGs 与微生物群落的关系,能为 MFCs 去除 ARGs 提供更多的信息。

最后,基于 MFCs 的生物传感器虽然可以实时测量多种分析目标,但在稳定性、灵敏度、重复性和选择性等方面仍有待提高;此外,专门针对 MFCs 的能量收集系统也是将来的研究方向之一。

#### 参考文献 References

- [1] Baran W, Adamek E, Ziemianska J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 196: 1-15.
- [2] Huang X, Liu C, Li K, et al. Occurrence and distribution of veterinary antibiotics and tetracycline resistance genes in farmland soils around swine feedlots in Fujian Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 9066-9074.
- [3] Zhang Y, Zhu H, Szewzyk U, et al. Enhanced Removal of sulfamethoxazole with manganese-adapted aerobic biomass[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 116: 171-174.
- [4] 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.
- [5] Berendonk T U, Manaia C M, Merlin C, et al. Tackling antibiotic resistance: the environmental framework[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2015, 13(5): 310-317.
- [6] Sommer M O A, Munck C, Toft-Kehler R V, et al. Prediction of antibiotic resistance: time for a new preclinical paradigm[J]. *Nat Rev Microbiol*, 2017, 15(11): 689-696.
- [7] Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river[J]. *Water Research*, 2015, 69: 234-242.
- [8] Wu D, Huang Z, Yang K, et al. Relationships between antibiotics and antibiotic resistance gene levels in municipal solid waste leachates in Shanghai, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(7): 4122-4128.
- [9] Yoon Y, Chung H J, Di D Y W, et al. Inactivation efficiency of plasmid-encoded antibiotic resistance genes during water treatment with chlorine, UV, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Water Research*, 2017, 123: 783-793.
- [10] Sullivan B A, Vance C C, Gentry T J, et al. Effects of chlorination and ultraviolet light on environmental tetracycline-resistant bacteria and tet(W) in water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 777-784.
- [11] Özcan A, Özcan A A, Demirci Y. Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 518-526.
- [12] Wang Y, Zhang H, Feng Y, et al. Bio-Electron-Fenton (Bef) process driven by Sediment Microbial Fuel Cells (Smfcs) for antibiotics desorption and degradation[J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 136: 8-15.
- [13] Wei Z, Liu J, Fang W, Xu M, et al. Photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous antibiotic wastewater degradation via the visible-light-responsive bismuth spheres-G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanohybrid: waste to energy insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 944-954.
- [14] Fernandez L, Gamallo M, Gonzalez-Gomez M A, et al. Insight into antibiotics removal: exploring the photocatalytic performance of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor[J]. *J Environ Manage*, 2019, 237: 595-608.
- [15] Amoli-Diva M, Irani E, Pourghazi K. Photocatalytic filtration reactors equipped with bi-plasmonic nanocomposite/poly acrylic acid-modified polyamide membranes for industrial wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 236: 116257. doi.org/10.1016/j.seppur.
- [16] Lou W, Kane A, Wolbert D, et al. Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: scavenger study and process intensification feasibility[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, 122: 213-221.
- [17] Pak G, Salcedo D E, Lee H, et al. Comparison of antibiotic resistance removal efficiencies using ozone disinfection under different pH and suspended solids and humic substance concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7590-7600.
- [18] Michael-Kordatou I, Andreou R, Iacovou M, et al. On the capacity of ozonation to remove antimicrobial compounds,



- resistant bacteria and toxicity from urban wastewater effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 414-425.
- [19] 周婧, 支苏丽, 宫祥静, 等. 三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 430-438.  
Zhou J, Zhi S L, Gong X J, et al. The removal effect of three classes of antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 430-438. (in Chinese)
- [20] 陈建发. 三污泥法处理抗生素类制药废水[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(3): 644-650.  
Chen J F. Treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater by three sludge method[J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2019, 19(3): 644-650. (in Chinese)
- [21] 洛根[美]. 微生物燃料电池[M]. 冯玉杰, 王鑫译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1-167.  
Bruce E L. *Microbial fuel cell*[M]. Translated by Feng Y J, Wang X. Beijing: Chemical Industry Publisher, 2009: 1-167. (in Chinese)
- [22] Feng Y, He W, Liu J, et al. A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 156: 132-138.
- [23] Choi J, Ahn Y. Continuous electricity generation in stacked air cathode microbial fuel cell treating domestic wastewater[J]. *J Environ Manage*, 2013, 130: 146-152.
- [24] Sciarria T P, Tenca A, D'Epifanio A, et al. Using olive mill wastewater to improve performance in producing electricity from domestic wastewater by using single-chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 147: 246-253.
- [25] Du F Z, Li Z L, Yang S Q, et al. Electricity generation directly using human feces wastewater for life support system[J]. *Acta Astronautica*, 2011, 68(9-10): 1537-1547.
- [26] Santoro C, Ieropoulos I, Greenman J, et al. Power generation and contaminant removal in single chamber microbial fuel cells (Scmfcs) treating human urine[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11543-11551.
- [27] Zhang B, Zhao H, Zhou S, et al. A novel uasb-mfc-baf integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(23): 5687-5693.
- [28] Lu N, Zhou S G, Zhuang L, et al. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 43(3): 246-251.
- [29] Koroglu E O, Ozkaya B, Denktas C, et al. Electricity generating capacity and performance deterioration of a microbial fuel cell fed with beer brewery wastewater[J]. *J Biosci Bioeng*, 2014, 118(6): 672-678.
- [30] Wen Q, Wu Y, Cao D, et al. Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(18): 4171-4175.
- [31] Cheng X, He L, Lu H, et al. Optimal water resources management and system benefit for the marcellus shale-gas reservoir in pennsylvania and west virginia[J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 540: 412-422.
- [32] Sathian S, Rajasimman M, Radha G, et al. Performance of Sbr for the treatment of textile dye wastewater: optimization and kinetic studies[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2014, 53(2): 417-426.
- [33] Nunes L J R, Matias J C O, Catalão J P S. Analysis of the use of biomass as an energy alternative for the portuguese textile dyeing industry[J]. *Energy*, 2015, 84: 503-508.
- [34] Karthikeyan S, Boopathy R, Sekaran G. In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 448: 163-174.
- [35] Li Z, Yao L, Kong L, et al. Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(6): 1650-1655.
- [36] Donovan C, Dewan A, Peng H, et al. Power management system for a 2.5w remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1171-1177.
- [37] Imran M, Prakash O, Pushkar P, et al. Performance enhancement of benthic microbial fuel cell by cerium coated electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 58-66.
- [38] Prakash O, Mungray A, Chongdar S, et al. Performance of polypyrrole coated metal oxide composite electrodes for benthic microbial fuel cell (BMFC)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 102757. doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.002
- [39] Zhuang L, Zhou S. Substrate cross-conduction effect on the

- performance of serially connected microbial fuel cell stack[J].*Electrochemistry Communications*,2009,11(5):937-940.
- [40] Liu S H,Lai C Y,Ye J W,et al.Increasing removal of benzene from groundwater using stacked tubular air-cathode microbial fuel cells[J].*Journal of Cleaner Production*,2018,194:78-84.
- [41] Xie B,Liu B,Yi Y,et al.Microbiological mechanism of the improved nitrogen and phosphorus removal by embedding microbial fuel cell in anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment process[J].*Bioresour Technol*,2016,207:109-117.
- [42] Huang J,Yang P,Guo Y,et al.Electricity generation during wastewater treatment: an approach using an afb-mfc for alcohol distillery wastewater[J].*Desalination*,2011,276(1-3):373-378.
- [43] Zhao Y,Collum S,Phelan M,et al.Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: batch and continuous flow trials[J].*Chemical Engineering Journal*,2013,229:364-370.
- [44] Liu S,Song H,Wei S,et al.Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland - microbial fuel cell systems[J].*Bioresour Technol*,2014,166:575-583.
- [45] 李骅,杨小丽,宋海亮,等.微生物燃料电池型人工湿地去除抗生素的效能研究[J].*东南大学学报(自然科学版)*,2017,47(2):410-415.
- Li H,Yang X L,Song H L,et al.Study on antibiotics removal by microbial fuel cell coupled constructed wetland[J].*Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*,2017,47(2):410-415.(in Chinese)
- [46] Ren L,Ahn Y,Logan B E.A two-stage microbial fuel cell and anaerobic fluidized bed membrane bioreactor (Mfc-Afibr) system for effective domestic wastewater treatment[J].*Environ Sci Technol*,2014,48(7):4199-4206.
- [47] Ge Z,He Z.Effects of draw solutions and membrane conditions on electricity generation and water flux in osmotic microbial fuel cells[J].*Bioresour Technol*,2012,109:70-76.
- [48] Li N,Liu L,Yang F.Power generation enhanced by a polyaniline-phytic acid modified filter electrode integrating microbial fuel cell with membrane bioreactor[J].*Separation and Purification Technology*,2014,132:213-217.
- [49] He L,Du P,Chen Y,et al.Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment[J].*Renewable and Sustainable Energy Reviews*,2017,71:388-403.
- [50] 刘晖.微生物燃料电池法处理难降解污染物及其产电性能的研究[D].长沙:湖南大学,2011:1-74.
- Liu H.Electricity generation by degradation of resistant biodegradation organic pollutants using a microbial fuel cell[D].Changsha:Hunan University,2011:1-74.(in Chinese)
- [51] 王俊杰.微生物燃料电池去除有机氯的应用基础研究[D].北京:中国科学院过程工程研究所,2019:1-96.
- Wang J J.Basic research on application of microbial fuel cell to remove organic chlorine[D].Beijing:Institute of Process Engineering,Chinese Academy of Sciences,2019:1-96.(in Chinese)
- [52] 孙茜.微生物燃料电池处理难降解有毒废水实验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2010:1-92.
- Sun Q.Study on the refractory and toxic wastewater with microbial fuel cell[D].Harbin:Harbin Engineering University,2010:1-92.(in Chinese)
- [53] 樊芳.含酚废水中有毒物质在微生物燃料电池中的迁移机理[D].青岛:青岛科技大学,2018:1-77.
- Fan F.Transfer of toxic substances in phenolic wastewater in microbial fuel cell[D].Qingdao:Qingdao University of Science & Technology,2018:1-77.(in Chinese)
- [54] 刘新民.厌氧流化床微生物燃料电池处理含酚废水性能和机理研究[D].北京:中国矿业大学,2018:1-140.
- Liu X M.Study on the properties and mechanism of phenolic wastewater treatment in anaerobic fluidized bed microbial fuel cell[D].Beijing:China University of Mining and Technology,2018:1-140.(in Chinese)
- [55] 杨永刚.微生物燃料电池的电子传递方式及其在典型有机污染物降解中的应用研究[D].广州:华南理工大学,2011:1-136.
- Yang Y G.Microbial fuel cells electron transfer pathway and its availability in typical organic pollutants degradation[D].Guangzhou:South China University of Technology,2011:1-136.(in Chinese)
- [56] 方舟.人工湿地型微生物燃料电池同步降解偶氮染料与产电的特性及机理[D].南京:东南大学,2017:1-152.
- Fang Z.The characteristics and mechanisms of simultaneous azo dye degradation and bioelectricity generation using a constructed wetland-microbial fuel cell[D].Nanjing:

- Southeast University,2017:1-152.(in Chinese)
- [57] 刘慎坦.湿地型燃料电池耦合生物膜电极法对难降解有机物的去除特性[D].南京:东南大学,2015:1-235.
- Liu S T.The removal characteristics of refractory organics using the method of coupling bio-film electrode reactor and constructed wetland-microbial fuel cell[D].Nanjing: Southeast University,2015:1-235.(in Chinese)
- [58] 李阳.微生物电化学耦合系统强化处理偶氮染料废水的研究[D].合肥:中国科学技术大学,2016:1-78.
- Li Y.Microbial electrochemical coupled system for enhancement of azo dye decolorization from wastewater[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2016:1-78.(in Chinese)
- [59] Miran W,Jang J,Nawaz M,et al.Biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by sulfamethoxazole acclimatized cultures in microbial fuel cells[J].Sci Total Environ,2018,627:1058-1065.
- [60] Wang L,Liu Y,Ma J,et al.Rapid degradation of sulphamethoxazole and the further transformation of 3-amino-5-methylisoxazole in a microbial fuel cell[J].Water Res,2016,88:322-328.
- [61] Wang L,You L,Zhang J,et al.Biodegradation of sulfadiazine in microbial fuel cells: reaction mechanism, biotoxicity removal and the correlation with reactor microbes[J].J Hazard Mater,2018,360:402-411.
- [62] Wang J,Zhou B,Ge R,et al.Degradation characterization and pathway analysis of chlortetracycline and oxytetracycline in a microbial fuel cell[J].Rsc Advances,2018,8(50): 28613-28624.
- [63] Yan W,Wang S,Ding R,et al.Long-term operation of electroactive biofilms for enhanced ciprofloxacin removal capacity and anti-shock capabilities[J].Bioresour Technol, 2019,275:192-199.
- [64] Zhang Q,Zhang Y,Li D.Cometabolic degradation of chloramphenicol via a meta-cleavage pathway in a microbial fuel cell and its microbial community[J]. Bioresour Technol,2017,229:104-110.
- [65] 刘斌,尚均顶,王许云.微生物燃料电池构型研究进展[J].当代化工,2018,47(10):2173-2177.
- Liu B,Shang J D,Wang X Y.Research progress in configuration of microbial fuel cells[J].Contemporary Chemical Industry,2018,47(10):2173-2177.(in Chinese)
- [66] Zhang E,Yu Q,Zhai W,et al.High tolerance of and removal of cefazolin sodium in single-chamber microbial fuel cells operation[J].Bioresour Technol,2018,249:76-81.
- [67] Wang Y,Wu J,Yang S,et al.Electrode modification and optimization in air-cathode single-chamber microbial fuel cells[J].Int J Environ Res Public Health,2018,15(7):1-16.
- [68] Zhou Y,Zhu N,Guo W,et al.Simultaneous electricity production and antibiotics removal by microbial fuel cells[J].J Environ Manage,2018,217:565-572.
- [69] Xue W,Li F,Zhou Q.Degradation mechanisms of sulfamethoxazole and its induction of bacterial community changes and antibiotic resistance genes in a microbial fuel cell[J].Bioresour Technol,2019,289:121632.doi:10.1016/j.biortech.2019.121632
- [70] Kiely P D,Rader G,Regan J M,et al.Long-term cathode performance and the microbial communities that develop in microbial fuel cells fed different fermentation endproducts[J].Bioresour Technol,2011,102(1):361-366.
- [71] Cheng D N,Ngo H H,Guo W S,et al.Contribution of antibiotics to the fate of antibiotic resistance genes in anaerobic treatment processes of swine wastewater:a review[J].Bioresource Technology,2019,299:122654. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122654
- [72] Zhang S,Song H L,Cao X,et al.Inhibition of methanogens decreased sulfadiazine removal and increased antibiotic resistance gene development in microbial fuel cells[J].Bioresour Technol,2019,281:188-194.
- [73] Yan W,Guo Y,Xiao Y,et al.The changes of bacterial communities and antibiotic resistance genes in microbial fuel cells during long-term oxytetracycline processing[J]. Water Research,2018,142:105-114.
- [74] Kong Y,Li W,Wang Z,et al.Electrosorption behavior of copper ions with poly(M-phenylenediamine) paper electrode[J].Electrochemistry Communications,2013,26: 59-62.
- [75] Ania C O,Beguín F.Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions[J].Water Res,2007,41(15):3372-3380.
- [76] Yang W,Han H,Zhou M,et al.Simultaneous electricity generation and tetracycline removal in continuous flow electrosorption driven by microbial fuel cells[J].Rsc Advances,2015,5(61):49513-49520.

- [77] Zhao W J, Qu J, Zhou Y J, et al. Continuous flow electrosorption-microbial fuel cell system for efficient removal of oxytetracycline without external electrical supply[J]. *Bioresour Technol*, 2019, 290: 121751. doi: 10.1016/j.biortech.2019.121751
- [78] 杨可响. 人工湿地耦合微生物燃料电池产电及去除抗生素的效能研究[D]. 南京: 东南大学, 2016: 1-65.  
Yang K Y. Integration of constructed wetland with microbial fuel cell for power production and removal of antibiotics[D]. Nanjing: Southeast University, 2016: 1-65. (in Chinese)
- [79] 汪龙眠, 谢雪歌, 张毅敏. 人工湿地-微生物燃料电池耦合技术发展现状[A]. 创新驱动助推绿色发展[C]. 厦门: 中国环境科学学会学术年会, 2017: 3150-3154.  
Wang L M, Xie X G, Zhang Y M. Development status of coupling technology between constructed wetland and microbial fuel cell[A]. Innovation driven green development[C]. Xiamen: Proceedings of the Annual Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences, 2017: 3150-3154. (in Chinese)
- [80] Li H, Song H L, Yang X L, et al. A continuous flow Mfc-Cw coupled with a biofilm electrode reactor to simultaneously attenuate sulfamethoxazole and its corresponding resistance genes[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 637/638: 295-305.
- [81] Zhang S, Song H L, Yang X L, et al. Fate of tetracycline and sulfamethoxazole and their corresponding resistance genes in microbial fuel cell coupled constructed wetlands[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(98): 95999-96005.
- [82] Zhang S, Song H L, Yang X L, et al. A system composed of a biofilm electrode reactor and a microbial fuel cell-constructed wetland exhibited efficient sulfamethoxazole removal but induced sul genes[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 256: 224-231.
- [83] Song H L, Li H, Zhang S, et al. Fate of sulfadiazine and its corresponding resistance genes in up-flow microbial fuel cell coupled constructed wetlands: effects of circuit operation mode and hydraulic retention time[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 920-929.
- [84] Zhang S, Song H L, Yang X L, et al. Dynamics of antibiotic resistance genes in microbial fuel cell-coupled constructed wetlands treating antibiotic-polluted water[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 548-555.
- [85] Yan W, Xiao Y, Yan W, et al. The effect of bioelectrochemical systems on antibiotics removal and antibiotic resistance genes: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1421-1437.
- [86] Huang J, Yang P, Guo Y, et al. Electricity generation during wastewater treatment: an approach using an AFB-MFC for alcohol distillery wastewater[J]. *Desalination*, 2011, 276(1-3): 373-378.
- [87] Moon H, Chang I S, Kang K H, et al. Improving the dynamic response of a mediator-less microbial fuel cell as a biochemical oxygen demand(BOD) sensor[J]. *Biotechnology Letters*, 2004, 26(22): 1717-1721.
- [88] Moon H, Chang I S, Jang J K, et al. On-line monitoring of low biochemical oxygen demand through continuous operation of a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2005, 15(1): 192-196.
- [89] Hsieh M C, Cheng C Y, Liu M H, et al. Effects of operating parameters on measurements of biochemical oxygen demand using a mediatorless microbial fuel cell biosensor[J]. *Sensors*, 2016, 16(1): 35.
- [90] Ayyaru S, Dharmalingam S. Enhanced response of microbial fuel cell using sulfonated poly ether ether ketone membrane as a biochemical oxygen demand sensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 818: 15-22.
- [91] Modin O, Wilén B M A. A novel bioelectrochemical BOD sensor operating with voltage input[J]. *Water Research*, 2012, 46(18): 6113-6120.
- [92] Yamashita T, Ookawa N, Ishida M, et al. A novel open-type biosensor for the in-situ monitoring of biochemical oxygen demand in an aerobic environment[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-9.
- [93] Khan A, Salama E S, Chen Z, et al. A novel biosensor for zinc detection based on microbial fuel cell system[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 147: 111763.
- [94] Adekunle A, Raghavan V, Tartakovsky B. On-line monitoring of heavy metals-related toxicity with a microbial fuel cell biosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 132: 382-390.
- [95] Chen Z, Niu Y, Zhao S, et al. A novel biosensor for p-nitrophenol based on an aerobic anode microbial fuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 860-868.
- [96] Yi Y, Xie B, Zhao T, et al. Effect of external resistance on the

- sensitivity of microbial fuel cell biosensor for detection of different types of pollutants[J].*Bioelectrochemistry*,2019, 125:71-78.
- [97] Zeng L,Li X,Shi Y,et al.Fepo4 based single chamber air-cathode microbial fuel cell for online monitoring levofloxacin[J].*Biosens Bioelectron*,2017,91:367-373.
- [98] Zhou T,Han H,Liu P,et al.Microbial fuels cell-based biosensor for toxicity detection:a review[J].*Sensors (Basel)*, 2017,17(10): 1-21.
- [99] Do M H,Ngo H H,Guo W,et al.Microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring wastewater quality:a critical review[J].*Science of the Total Environment*,2019: 135612.
- [100] Kim M,Sik Hyun M,Gadd G M,et al.A novel biomonitoring system using microbial fuel cells[J].*J Environ Monit*,2007,9(12):1323-1328.
- [101] Stein N E,Hamelers H V M,Buisman C N J.The effect of different control mechanisms on the sensitivity and recovery time of a microbial fuel cell based biosensor[J].*Sensors and Actuators B:Chemical*,2012,171-172:816-821.
- [102] Di Lorenzo M,Thomson A R,Schneider K,et al.A small-scale air-cathode microbial fuel cell for on-line monitoring of water quality[J].*Biosens Bioelectron*,2014, 62:182-188.
- [103] Xu Z,Liu B,Dong Q,et al.Flat microliter membrane-based microbial fuel cell as "on-line sticker sensor" for self-supported in situ monitoring of wastewater shocks[J].*Bioresour Technol*,2015,197:244-251.
- [104] Wang X,Gao N,Zhou Q.Concentration responses of toxicity sensor with shewanella oneidensis Mr-1 growing in bioelectrochemical systems[J].*Biosens Bioelectron*,2013, 43:264-267.
- [105] Catal T,Yavaser S,Enisoglu-Atalay V,et al.Monitoring of neomycin sulfate antibiotic in microbial fuel cells[J].*Bioresour Technol*,2018,268:116-120.
- [106] Schneider G,Czeller M,Rostas V,et al.Microbial fuel cell-based diagnostic platform to reveal antibacterial effect of beta-lactam antibiotics[J].*Enzyme Microb Technol*,2015, 73-74:59-64.