# 微生物燃料电池测定生活污水 BOD 方法

张金娜[1], 赵庆良[1], 袁一星[1], 尤世界[1], 张国栋[1], 孙靖霄[2]

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090, zzjjnn_4@163.com;
2. 中冶沈勘秦皇岛工程技术有限公司,河北 秦皇岛 066000)

**摘 要:** 为缩短生化需氧量(BOD)检测时间,研究了一种基于空气阴极微生物燃料电池技术快速测定生活污水中 BOD 的方法. 利用葡萄糖作为单一底物,研究电池电压输出和葡萄糖质量浓度的关系,发现二者遵循 Monod 方程式. 在葡萄糖质量浓度小于 100 mg/L 时,电压输出和葡萄糖质量浓度呈现良好的线性关系. 利用空气生物燃料电池测定污水处理厂曝气沉砂池、初沉池和曝气池出水的 BOD 仅需 10 h,有效缩短了 BOD 的检测时间.

**关键词:** 空气阴极微生物燃料电池;有机废水;生化需氧量

**中图分类号:** X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)11-1788-05

# Rapid determination for biological oxygen demand in domestic wastewater by microbial fuel cell

ZHANG Jin-na[1], ZHAO Qing-liang[1], YUAN Yi-xing[1], YOU Shi-jie[1], ZHANG Guo-dong[1], SUN Jing-xiao[2]

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zzjjnn_4@163.com; 2. Shen Kan Qinhuangdao Engineering & Technology Corporation, MCC, Qinhuangdao 066000, China)

**Abstract:** To shorten the time needed for determination of biological oxygen demand (BOD), this study reports a method that can be used for rapid measurement of BOD in domestic organic wastewater based on air-cathode microbial fuel cell technology. Testing results indicated that when glucose was used as single organic substrate, the relationship between voltage output and glucose concentration followed Monod equation. When glucose concentration (BOD) was less than 100 mg/L, good linear relationship between voltage and glucose concentration was obtained. It's merely needed about 10 h to determine BOD in effluent from aeration grit chamber, primary clarifier and aeration tank in wastewater treatment plant by air-cathode microbial fuel cell, which effectively shortens the measurement time.

**Key words:** air-cathode microbial fuel cell; organic wastewater; biological oxygen demand

5 日生化需氧量($BOD_5$)是评价污水和废水有机污染强度的标准方法,但是这种方法有很多不足:耗时长达 5 d,不能对污水厂出现的问题及时采取相应的解决措施;测定时需要用培养基接种微生物,消耗大量的药品,测定费用高;由于稀释倍数高使得废水中的有毒物质对微生物的毒性无法反映出来,造成测定和实际情况的巨大偏差. 为了解决上述问题,需要研发快速、经济而又相对准确的方法对有机废水中的可生物降解有机物质量浓度进行估计. 微生物燃料电池能够在微生物的作用下将有机物转化为电能[1-4],因此,可以用微生物燃料电池将废水中有机物的污染质量浓度转化为电信号(如电流或电压等),然后通过有机污染物质量浓度和电信号之间的对应关系间接确定有机废水中生化需氧量.

**收稿日期:** 2009-02-12.
**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50776024).
**作者简介:** 张金娜(1982—),女,博士;
赵庆良(1962—),男,教授,博士生导师;
袁一星(1957—),男,教授,博士生导师.

## 1 基本原理

微生物燃料电池是以微生物作为催化剂将碳

水化合物中的化学能转化为电能的装置，在给定外电阻的条件下，电压输出和有机物的质量浓度具有相关性，可以用经典的 Monod 方程进行描述[5]，

$$V = V_{\max}\frac{S}{K_S + S}. \tag{1}$$

式中：$V$（V）为电压；$V_{\max}$（V）为最大电压；$S$（mg/L）为底物质量浓度；$K_S$（mg/L）为半饱和常数，其数值为电压为最大电压一半时对应的底物质量浓度.

当底物质量浓度较高时，式(1)可以写成，

$$V = V_{\max}. \tag{2}$$

此时，电池的电压输出等于最大电压（常数），而不依赖底物质量浓度变化.

当底物质量浓度较低时，式(1)可以写成，

$$V = \frac{V_{\max}}{K_S}S. \tag{3}$$

对式(3)变形，得

$$S = \frac{K_S}{V_{\max}}V = \xi V. \tag{4}$$

其中，$\xi = K_S/V_{\max}$. 从式(4) 可以看出，当底物质量浓度较低时，有机物质量浓度和电压输出呈正相关性. 因此，式(4) 便是利用微生物燃料电池测定生化需氧量的依据.

Kim 等人[6]使用带有质子交换膜的双池微生物燃料电池作为生物传感器测定了废水中的 BOD，但是在这种燃料电池中，阴极曝气量难以准确控制，另外阳极中的悬浮和胶体物质会污染膜的表面，对电压产生影响[7]. Liu 和 Logan[5]在空气阴极微燃料电池中省去了质子交换膜从有机物中发电，获得了稳定的电压输出. 空气阴极微燃料电池的阴极不需要曝气，阴极电位主要取决于大气中氧气的分压和温度，和曝气相比，电池电压输出相对更加稳定. 由于不存在质子交换膜，没有膜污染的问题.

本文首次使用空气微阴极生物燃料电池，以葡萄糖作为底物研究了快速测定 BOD 的方法，并用实际生活污水对方法进行了验证.

## 2　实　验

将微生物燃料电池阳极和阴极分别置于有机玻璃制成的圆柱形反应器（长 6 cm，直径 4 cm，有效容积 60 mL）两端，上端的中部设有取样口，两端分别设有进水和出水口. 阳极使用碳纸（5 cm × 5 cm，有效面积 12.56 $cm^2$，E－TEK）制成，阴极由含有金属 Pt 催化剂的碳布（尺寸同阳极）制成. 阳极和阴极之间用铜导线连接，电路中设有变阻箱（0 ~ 1 000 Ω）. 实验过程产生的电压通过数字万用表（Agilent HP 34970，U. S.）测定，数据按照设定的时间间隔自动记录到计算机中，并用毫安计（0 ~ 5 mA）进行校正.

接种污泥分别取自哈尔滨某污水处理厂的初次沉淀池和二次沉淀池. 将取回的污泥在厌氧条件下保存，向内投加营养溶液进行培养驯化 6 个月. 试验过程中，将葡萄糖配制成不同质量浓度的溶液，其组成为：$NH_4Cl$（0.31 g/L）、KCl（0.13 g/L）、$NaH_2PO_4$（4.22 g/L）、$Na_2HPO_4$（2.75 g/L）、$(NH_4)_2SO_4$（0.56 g/L）、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$（0.2 g/L）、$CaCl_2$（15 mg/L）、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$（1 mg/L）、$MnSO_4 \cdot H_2O$（20 mg/L）. 此外投加微生物生长所需的金属元素和微量元素[8]. 实际生活污水取自和接种污泥相同污水处理厂的不同处理构筑物出水. 由于存在微生物生长所需的各种元素，只投加 $NaH_2PO_4$（4.22 g/L）和 $Na_2HPO_4$（2.75 g/L）作为缓冲溶液. 所有的操作在常规实验条件下进行（大气压 1.013 MPa；温度 25 ℃）.

## 3　结果与讨论

### 3.1　微生物燃料电池启动

微生物燃料电池中转移电子的微生物可以通过活性污泥进行接种[4,9]. 为了使电极表面的微生物富集不受底物质量浓度的限制，将葡萄糖（折算 $\rho$(BOD) = 1 000 mg/L）和培养好的厌氧污泥（$\rho$(MLSS) = 800 mg/L）混合投加到微生物燃料电池中，使系统在外阻为 1 000 Ω 条件下运行. 如图 1 所示，40 h 后电压开始上升，在 60 ~ 80 h之内达到（0.26 ± 0.025）V（$n$ = 1 405）；第二次更换底物时，在 96 ~ 111 h 之内电压上升到（0.382 ± 0.005）V（$n$ = 852）. 这表明微生物燃料电池的电极表面已经富集了能够转移电子的细菌，电池系统启动成功.

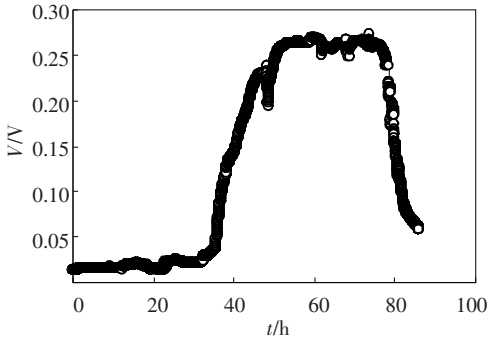



图 1　微生物燃料电池的启动电压输出

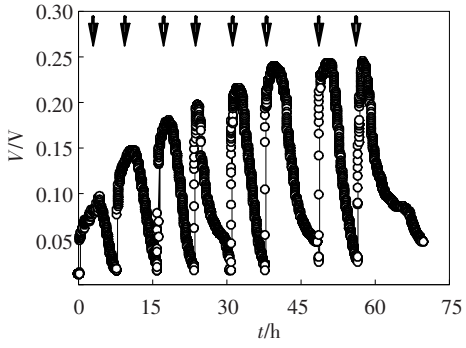
### 3.2 电压输出和有机物质量浓度的相关性分析

如果假设葡萄糖可以完全被微生物作为有机碳源利用,那么可以将葡萄糖质量浓度折算成生化需氧量(如果完全反应,1 mg/L 葡萄糖相当于 BOD(6×32/180)×1 mg/L = 1.067 mg/L). 燃料电池启动成功后,使用不同质量浓度的葡萄糖作为底物研究了电池电压输出和 BOD 的相关关系. 从图 2(a)中可以看出,在外电阻为 500 Ω 时,增加反应器内的 BOD 会增加最大电压输出. 但是,当 BOD 质量浓度超过 170 mg/L 时,电压输出的差别已经变得不明显. 比如,当 BOD 从 25 mg/L 增加到 170 mg/L,电压从 0.09 V 上升到0.239 V;而 BOD 达到 600 mg/L 时,电压仅为 0.244 V. 这个规律说明,在微生物燃料电池中,电压输出随底物的变化遵循描述细菌增长的 Monod 方程,对得到的数据按照式(1)进行非线性拟合:

$$V = \frac{0.282S}{46.314 + S}. \tag{5}$$

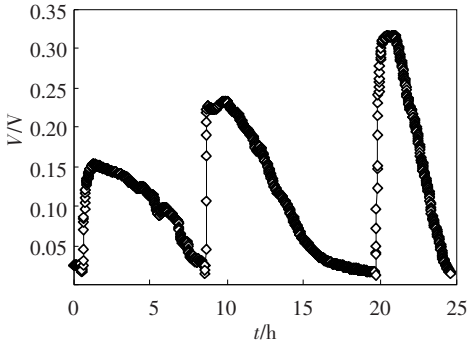
其中, $V_{max}$ 为 0.282 V, $K_S$ 为 46.314 mg/L(相关系数 $R^2$ = 0.981 9). 当外阻为 1 000 Ω,BOD 质量浓度和 500 Ω 前 3 个质量浓度相同时,电压随进入反应器 BOD 质量浓度的变化模式如图 2(b)所示. 因此,在 BOD 质量浓度相同时,高外阻对应的电压值要高于低外阻时对应的值.

此外,从电压的输出模式来看,反应完成一个周期的时间约为 7 ~ 8 h,而电压达到最大值用去的时间仅为 3 ~ 4 h,表明可以在十分短的时间内获得不同 BOD 对应的电压输出.




(a) 外阻 500 Ω

箭头表示底物更换




(b) 外阻 1 000 Ω

图 2 不同葡萄糖质量浓度对应的微生物燃料电池电压输出

### 3.3 外阻对 BOD 计算结果的影响

通过电压来实现 BOD 的测定需要电压输出信号和 BOD 质量浓度具有良好的线性关系. 从图 3 中可以看出,这种线性关系在 $\rho$(BOD) < 100 mg/L时体现得最为明显($R^2$ = 0.962 6),线性回归方程为

$$\rho(\mathrm{BOD}) = 488.82V - 10.565. \tag{6}$$

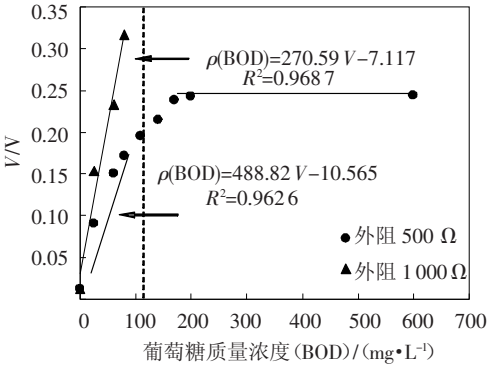



图 3 微生物燃料电池电压输出和底物质量浓度相关性

而当 $\rho$(BOD) > 100 mg/L 时,电压已经不能对 BOD 质量浓度进行区分,因此不能用来计算 BOD 的值. 使用不同的外电阻时,对应的电压输出也不同. 如图 3 所示,在外阻为 1 000 Ω 时对应的电压和 BOD 的线性回归方程为

$$\rho(\mathrm{BOD}) = 270.59V - 7.117. \tag{7}$$

可以看出,在微生物燃料电池运行的过程中,不同的外阻会使得 BOD 和电压之间的线性方程表达形式不同.

在外阻为 500 Ω 和 1 000 Ω 时,10 个小时后完成一个反应周期,将得到的电压根据式(6)和(7)分别对 BOD 进行计算,然后与实际的 BOD 值进行比较,结果如表 1 所示. 虽然不同的外电阻得到的线性方程不同,但是计算得到的 BOD 值和真实值相差不多,说明在使用微生物燃料电池测定 BOD 时,外电阻不会影响计算结果.

### 3.4 微生物燃料电池测定生活污水 BOD 的应用

从以上的研究可以看出,可以利用微生物燃料电池有机物发电的原理和电压同 BOD 之间的相关性来测定废水中 BOD. 将葡萄糖换成实际生活污水进一步研究了该方法的可行性和合理性. 由于电压和 BOD 质量浓度之间的线性关系在 $\rho$(BOD) < 100 mg/L 时体现得最为明显,而实际生活污水的 BOD 为(298 ± 5) mg/L,因此,需要将取来的生活污水进行稀释后再测定. 具体的操作步骤为:

**表 1　不同外电阻得到的电压和 BOD 值**

| 实际 BOD 值/(mg · L$^{-1}$) | 外阻 500 Ω | | 外阻 1 000 Ω | |
|---|---|---|---|---|
| | $V$/ V | 计算 BOD 值/(mg · L$^{-1}$) | $V$/ V | 计算 BOD 值/(mg · L$^{-1}$) |
| 0 | 0.018 ± 0.002 | −1.77 ± 0.97 | 0.020 ± 0.003 | −1.70 ± 0.81 |
| 50 | 0.126 ± 0.008 | 51.03 ± 3.87 | 0.209 ± 0.012 | 49.44 ± 3.25 |
| 70 | 0.157 ± 0.011 | 66.18 ± 5.94 | 0.290 ± 0.015 | 71.35 ± 4.06 |

1）将生活污水原水用传统的生物法测 $BOD_5$ 后，分别将 $BOD_5$ 质量浓度稀释至 20，30，40，50，60，80，100 mg/L，然后向其中加入缓冲溶液；

2）将处理好的污水水样依次加到微生物燃料电池中，在外电阻为 1 000 Ω 条件下分别反应 10 h，并记录每个质量浓度水样对应的电压输出情况，根据得到电压和 BOD 质量浓度作图即得到线性回归方程，并以此作为标准曲线，结果如图 4 所示，回归方程为

$$\rho(\mathrm{BOD}) = 393.76V - 12.896.$$

回归系数 $R^2 = 0.971\ 3$；

3）将沉砂池和初沉池出水稀释为原来的 6 倍，曝气池出水不稀释作为测定水样，加入同样质量浓度的缓冲液，投加到微生物燃料电池中，反应 10 h，将反应周期中的最大电压按照图 4 中的标准曲线进行计算（图 4 中实线与虚线的交叉点即为从标准曲线查得的结果）；

4）将计算得到的沉砂池和初沉池出水 BOD 乘以稀释倍数 6，分别为 280.69 mg/L（实际 BOD 为 289.57 mg/L）和 250.31 mg/L（实际 BOD 为 241.66 mg/L），曝气池出水 BOD 为 24.82 mg/L（实际 BOD 为 23.74 mg/L）. 可以看出，计算得到的 BOD 和实际测定结果吻合得比较好，能够相对准确反映有机废水中的 BOD 值. 而利用生物燃料电池在测定废水 BOD 时，每个水样的测定时间仅为 10 h 左右.

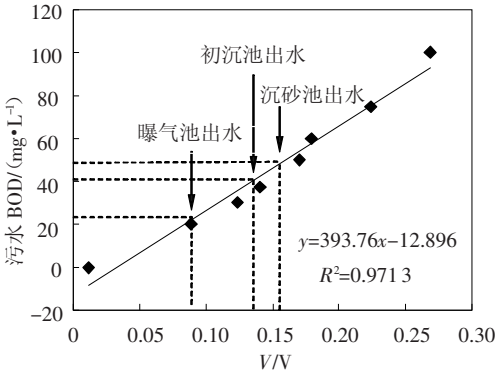



图 4　微生物燃料电池中生活污水 BOD 和电压输出的相关关系（图中数据点为标准曲线数据点）

### 3.5　微生物燃料电池测定有机废水 BOD 的讨论

在微生物燃料电池中，只有能够被微生物通过自身代谢氧化的有机物才能被转化为电能，进而在外电路获得电信号. 从这个意义上讲，有机废水中的 BOD 能够被微生物燃料电池中转移电子的细菌氧化，在一定的 BOD 质量浓度范围内，外电路的电压输出和 BOD 呈现出一定的相关性. 微生物燃料电池快速测定有机废水中的 BOD 利用的就是这个原理. Lorenzo 等人[10] 和 Kumlanghan 等人[11] 报道了使用 MFC 测定可生物降解有机物的质量浓度，但是他们均使用人工配水作为目标检测物. 相比之下，本研究使用 MFC 测定的是实际生活废水中的 BOD. 以葡萄糖作为单一有机底物时，电池电压输出和有机物质量浓度遵循经典的 Monod 方程. 但是只有在 $\rho(\mathrm{BOD}) < 100$ mg/L 时电压才和有机物质量浓度呈现出良好的线性关系，通过这个线性关系可以间接计算有机物质量浓度. 值得注意的是，使用不同的外电阻时，相同质量浓度的有机物对应的电压输出不同. 外阻越大，电压值越大. 虽然不同外阻对应 BOD 和电压的线性关系不同，但是并不影响计算 BOD 的值.

利用微生物燃料电池测定有机废水 BOD 的优点主要体现在以下 4 个方面：第一，耗时短. 利用普通的稀释接种法测定 BOD 一般来说需要在 20 ℃条件下反应 5 d，即通常所说的 5 日生化需氧量（$BOD_5$）；而在微生物燃料电池中，得到一个 BOD 的数值仅需要 10 h，在污水处理厂中能够对污水处理系统出现的问题在第一时间做出判断，及时采取相应的控制对策. 第二，通过这种方法计算 BOD 和废水实际 BOD 十分接近，因此，在废水 BOD 已知的前提下能够准确地确定 BOD 值. 第三，微生物燃料电池的电压输出受环境温度的影响很小. 根据 Liu 等人的报道，空气阴极微生物燃料电池的电能输出在 20 ℃和 30 ℃时并没有明显差别[12]，因此，不需要像稀释接种法那样严格控制反应温度，减少了操作的复杂性. 第四，除了需要向废水中投加少量的缓冲溶液外不需要其他的生化试剂，降低了测定的费用.

该方法的主要缺点是很难提高 BOD 测定的准确性，主要是因为在绘制 BOD 质量浓度和对应电压的标准曲线时，废水的 BOD 是预先通过标准方法测定得到的. 如果废水的初始 BOD 不够准

确,通过计算得到的 BOD 值也不准确. 另外,随着运行时间的增长微生物燃料电池系统自身的内阻会发生一定的变化,可能会对试验结果产生影响,因此,应定期对电池系统进行电化学测试,一旦发现内阻变化较大,应重新作标准曲线,以提高测定结果的准确性. 尽管有以上的不足,这并不意味着这种方法没有实际应用的价值. 虽然不能准确地反映废水 BOD 的绝对数值,但是电压的输出能够间接反映出废水 BOD 的相对变化趋势,在某种程度上能够为指导污水处理厂的正常运行提供一些可供参考的信息,因此,在今后的实验中,还需要对该方法的稳定性和测试误差作进一步的研究,并对影响测试的因素和适用条件进行探索,以便使本方法更具实用价值.

## 4 结 论

1) 利用葡萄糖作为底物时,微生物燃料电池的电压输出和葡萄糖质量浓度之间的关系遵循 Monod 方程式.

2) 在 $\rho$(BOD) < 100 mg/L 时,电压输出和葡萄糖质量浓度呈现出较好的线性关系;不同的外阻在葡萄糖质量浓度相同时对应的电压不同,但是不影响 BOD 的计算.

3) 利用实际生活污水作为底物时,利用微生物燃料电池测定污水处理厂沉砂池、初沉池和曝气池出水的 BOD 仅需 10 h,得到的结果和实际 BOD 值吻合较好,有一定的实际应用价值.

## 参考文献:

[1] BOND D R, HOLMES D E, TENDER L M, *et al.* Electrode reducing micro-organisms that harvest energy from marine sediments[J]. Science, 2002, 295:483 – 485.

[2] VIRDIS B, RABAEY K, YUAN Z G, *et al.* Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal [J]. Water Res, 2008, 42: 3013 – 3024.

[3] DU Z W, LI H R, GU T Y. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy [J]. Biotechnol Adv, 2007, 25: 464 – 482.

[4] WATANABE K. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy[J]. J Biosci Bioeng, 2008, 106: 528 – 536.

[5] LIU H, LOGAN B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38:4040 – 4046.

[6] KIM B H, CHANG I S, GIL G C, *et al.* Novel BOD sensor using mediator-less microbial fuel cell[J]. Biotechnol Lett, 2003, 25:541 – 545.

[7] OH S E, MIN B, LOGAN B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4900 – 4904.

[8] YI H, NEVIN K P, KIM B C, *et al.* Selection of a variant of Geobacter sulfurreducens with enhanced capacity for current production in microbial fuel cells[J]. Biosen Bioelectron, 2009, 24: 3498 – 3503.

[9] CHA J, CHOI S, YU H, *et al.* Directly applicable microbial fuel cells in aeration tank for wastewater treatment [J]. Bioelectrochem, 2010, 78: 72 – 79.

[10] LORENZO M D, CURTIS T P, HEAD I M, *et al.* A single – chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters[J]. Water Res, 2009, 43: 3145 – 3154.

[11] KUMLANGHAN A, LIU J, THAVARUNGKUL P, *et al.* Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter[J]. Biosen Bioelectron, 2007, 22: 2939 – 2944.

[12] LIU H, CHENG S, LOGAN B E. Power generation in fed – batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature and reactor configuration[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39:5488 – 5493.

(编辑 刘 彤)