

微生物燃料电池修复污染土壤专利技术综述

许 倩（国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心，广东 广州 510000）

摘 要：本文通过对微生物燃料电池修复污染土壤的专利申请情况进行分析，介绍了几种特有的微生物燃料电池修复污染土壤专利技术。但由于产电和降解类微生物的特殊性，在应用于土壤修复领域中时技术水平较高、申请量不大、专利价值较高，同时技术规模化实施和应用的难度较高、专利的转化能力有待提升。

关键词：微生物燃料电池；土壤修复；专利

0 引言

生物与电化学技术联用修复污染土壤，已存在诸多研究，例如，金属氢氧化物或氧化物可以在电动力学修复过程中被酸化溶解，但是金属硫化物很难溶解，不能直接用电动力学方法修复，在土壤溶液中使用某些专一菌种能转化金属硫化物为可溶性硫酸盐，电动力学处理时通过去除抑制离子和通过其他电流对土壤微生物的正向影响刺激硫氧化菌的活性，提高重金属离子的迁移速率和相应的修复速率，这些协同作用提高了修复速率^[1]。

然而，目前生物与电化学技术联用修复污染土壤的技术研究存在电动力修复系统电耗较大的问题，成为规模化应用的主要阻碍。微生物燃料电池因其能够产生电能，用以补偿电动力修复系统的电耗，而得到研究者的关注。

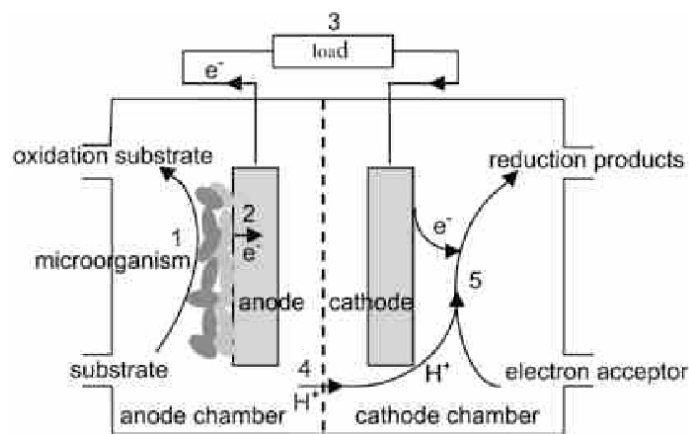


图1 微生物燃料电池运行机制示意图^[2]

微生物燃料电池（Microbial Fuel Cells, MFC），或称为生物电化学系统（Bioelectrochemical system, BES），是一种利用微生物将有机物质转变为电能的新型生物电化学装置，微生物在代谢有机物等基质的过程中，产生电子并通过一组呼吸酶在细胞内传递，为细胞提供能量的同时，电子进而被释放给最终电子受体（Terminal electron acceptor, TEA），TEA被还原。MFC的基本产电机理由5个步骤组成：底物生物氧化、阳极还原、外电路电子传输、质子迁移、阴极反应。其中，产电微生物氧化底物生成电子、质子及代谢产物以及电子从微生

物细胞传递至阳极表面的过程是启动电池及决定MFC产电性能的最关键步骤^[2]。

1 微生物燃料电池修复污染土壤技术的专利申请情况

微生物燃料电池作为新兴技术，近20年间呈现波动上升的趋势。从申请人排名分析，目前微生物燃料电池修复污染土壤的相关专利技术主要集中于中国，且主要集中于高校和研究机构，这也从侧面说明了该技术仍在起步和研究阶段。

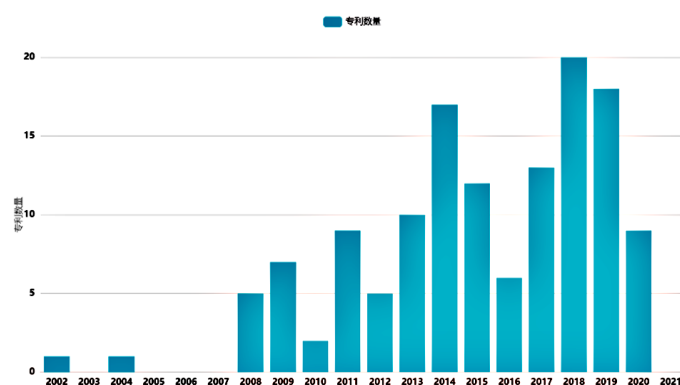


图1 微生物燃料电池修复污染土壤技术相关专利申请量趋势（图源：incoPat）

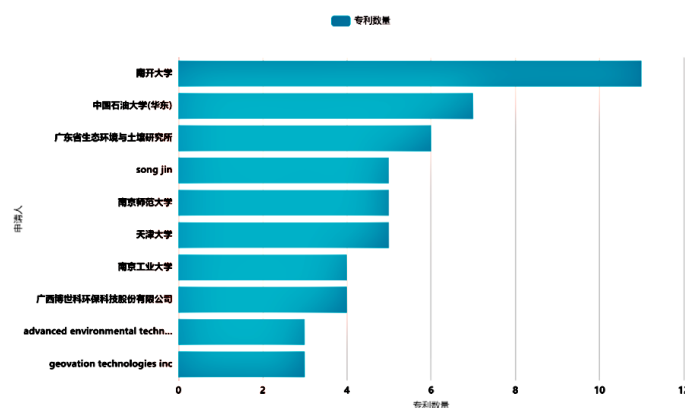


图2 微生物燃料电池修复污染土壤技术相关专利申请人排名（图源：incoPat）

2 微生物燃料电池修复污染土壤技术的发展方向

微生物燃料电池修复污染土壤技术作为微生物修复

和电化学修复技术的融合,利用微生物修复时产生的电能补偿电化学修复技术的高耗电,存在两个发展方向:一方面提高产电,另一方面提高修复效率。

广东省生态环境与土壤研究所的周顺桂等^[3]将微生物燃料电池安装于水体底泥中,就地利用底泥中的有机物为燃料,原位削减污染的同时能产生电能,产生的电力可用于水体曝氧。所述微生物燃料电池包括阴极室、膜阴极、阳极和分别由膜阴极、阳极引出的导线;所述阴极室内充满空气,膜阴极通过阴极室内空气曝氧,阳极一面紧贴膜阴极,另一面接触底泥;所述膜阴极采用负载催化剂的碳布与隔膜热压而成。

中国科学院生态环境研究中心的朱永官等^[4]将微生物燃料电池技术与化学淋洗技术结合,采用柠檬酸、EDTA、EDDS作为洗脱剂,进一步提高重金属污染土壤的修复效率,从而将现有方法中需要外接供电的电动修复体系转变为原位取电的修复体系,通过微生物燃料电池转化有机质为电流,将产生的电流用于重金属污染土壤的电动修复。

南开大学的张晓林等^[5]将微生物燃料电池技术与植物修复技术结合,采用植物对土壤污染物的吸附与吸收作用、根际微生物对土壤污染物的降解作用、电化学驯化的产电微生物利用外电极进行电子输出产生的对污染物的降解作用联合起来强化修复土壤,不需要添加菌剂和化学物质,在去除污染物的同时还提供了景观生态功能,并能够利用无线电流数据收集系统实时监测修复情况。

南开大学的李晓晶等^[6]将老化石油污染土壤、蒸馏水和碳布纤维均匀混合后装入土壤微生物燃料电池反应器中,将石墨棒阳极和活性炭空气阴极通过导线与外电阻连接,组成土壤微生物燃料电池,于30℃的恒温箱中启动修复,运行过程中仅需注入蒸馏水,无需添加缓冲液、表面活性剂、营养元素等任何化学药品及生物菌剂,利用土壤中的土著生物将石油污染物降解。并且,掺入碳纤维的土壤微生物燃料电池回收电能大幅升高,产电量增加了15.9倍;同时掺入的碳纤维在修复后比较容易与土壤分离,可重复利用、成本较低,还可进一步将总石油烃的降解率增加了96%。

南京工业大学的陈英文等^[7]设计了一种太阳能光伏驱动的生物电化学土壤修复系统,利用太阳能光伏直流电刺激电极生物膜,强化细菌对土壤有机污染物的降解,通过多孔电极的吸附与氧化作用,利用三维网格电池加快电子传递速率,增大土壤有机污染物与电极生物膜接触面积,结合含有表面活性剂的洗脱液喷淋生物滤床形成的对污染物的高效降解能力,最终形成“太阳能→电能→微生物→有机污染物”的土壤有机污染物降解新技术和新途径,可实现石油芳香烃92.3%、酚类物质

90.1%、有机磷农药93.6%的去除率。

华南理工大学的冯春华等^[8]采用微生物电解池来实现底泥中多氯联苯的还原去除,构建具有阳极室和阴极室的微生物电解池,阳极室为水相-底泥(包含电极)体系。利用电化学工作站控制阳极室的电位值恒定在+0.2V,可促进碳纸电极表面电化学活性菌的生长并产生生物电流,补充的乙酸钠充当电子供体可维持特异性脱卤菌对多氯联苯的脱卤呼吸,同时电化学活性菌和特异性脱卤菌之间存在相互协同作用,可进一步促进电子转移进而实现多氯联苯的还原脱氯过程,且两类菌属能利用负载底泥中丰富的有机质满足自身生长。

The regents of the University of Colorado 的 Song Jin^[9]采用插入式装置,将阴极至少部分地包围线性透气中空管、将非导电可渗透隔板至少部分地包围阴极、将阳极至少部分地包围非导电的可渗透隔板,从而形成具有外环阳极和内环阴极的中空管结构,便于安装于污染场地,用于增强地下水污染物化学去除或降解。

3 小结

微生物燃料电池作为既可降解污染物又可产电补偿能耗的新技术,近年来开始应用于污染土壤修复中,也造就了一批高价值专利。但由于产电和降解类微生物的特殊性,在应用于土壤修复领域中时技术水平较高、申请量不大、专利价值较高,同时技术规模化实施和应用的难度较高、专利的转化能力有待提升。

参考文献:

- [1] 张宝贵,郭爱红,周遗品.环境化学[M].武汉:华中科技大学出版社,2018.
- [2] 许倩.微生物燃料电池同步降解刚果红与产电体系中微生物分离与功能研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [3] 一种底泥原位削减同时微生物产电的方法及装置:中国,CN101615685B[P].20111019.
- [4] 一种修复重金属污染土壤的方法及其专用设备:中国,CN104174648B[P].20160309.
- [5] 联合植物微生物电化学强化土壤修复的装置及方法:中国,CN112474773A[P].20210312.
- [6] 一种基于MFC技术原位修复石油污染土壤并产电的方法:中国,CN105280941B[P].20180116.
- [7] 一种太阳能光伏驱动的生物电化学土壤修复系统和方法:中国,CN107983762B[P].20200218.
- [8] 利用微生物电解池去除底泥中多氯联苯的装置及方法:中国,CN104984994B[P].20170412.
- [9] 用于强化原位生物修复的生物电化学装置:美国,US10406572B2[P].20190910.

作者简介:

许倩(1988-),女,汉族,中级职称,工学硕士,从事发明专利实质审查工作。