



Bioelectrochemical Systems:
from extracellular electron transfer to
biotechnological application

生物电化学系统： 从胞外电子传递到生物技术应用

Korneel Rabaey Largus Angenent 著
Uwe Schröder Jürg Keller 著

王爱杰 任南琪 陶虎春 等 译



科学出版社

生物电化学系统：

从胞外电子传递到生物技术应用

Bioelectrochemical Systems:
from extracellular electron transfer to
biotechnological application

Korneel Rabaey Largus Angenent 著
Uwe Schröder Jürg Keller
王爱杰 任南琪 陶虎春 等 译

科学出版社
北京

译者前言

当前,环境与能源问题已然成为影响人类生存发展的核心问题。过去 100 多年来,以化石能源为基础的科学技术推动人类社会跨跃发展的过程中,已悄然将能源危机和环境污染的恶果推到了我们面前,如何兼顾环境与能源需求实现可持续发展是全球面临的前沿和热点问题。近几年,生物电化学系统(bioelectrochemical system,BES)作为一种有效回收能源(电能、氢气、甲烷等)和资源的新兴技术,已经受到全世界的普遍关注,并展现出巨大的、广阔的发展潜力。

生物电化学系统的概念是最近几年提出的,生物电能和生物电子是其技术发展的早期概念基础。微生物燃料电池是该方向中发展最早也是最为人熟悉的一个方面,在此基础上发展出微生物电解电池(microbial electrolysis cell, MEC)、微生物电脱盐电池(microbial desalination cell, MDC)等,而且仍在不断发展新的功能和技术,如难降解有机物定向转化、生物传感器、物质合成(双氧水、有机酸等)等。目前,BES 已经发展为涵盖微生物学、化学、物理学、电化学以及工程学等学科领域的技术体系。

本书的英文原著是由 Korneel Rabaey、Largus Angenent、Uwe Schröder、Jürg Keller 等本领域著名学者共同撰写的,2010 年由国际水协会(IWA)出版公司出版。鉴于目前国内越来越多的学者开始关注和从事生物电化学技术,尤其是环境工程与科学方面的年轻学者对微生物产电、微生物电解、电子传递微生物等方面的研究具有极大的好奇和兴趣,此中文版旨在为广大国内读者提供便利的学习平台,这是中文译著的重要目的之一。事实上,生物电化学技术作为一项崭新的技术尚有许多问题正处在研究过程中,很多机理和现象尚没有明晰的结论。因此,本书在阐述技术原理的同时,提供了很多正在讨论的关键问题或者发展思路,这将为读者更快地站在技术前沿角度感受其发展的潜力提供重要的方向。

作为国内较早从事微生物电化学相关研究的学者,译者王爱杰教授深切体会到早期研究者探索的迷茫与艰辛,因此切实感受到本书对于国内学者的价值和意义。为了尽快让这一重要著作的中文译本与大家见面,王爱杰教授联合哈尔滨工业大学任南琪院士和北京大学的陶虎春副教授等共同完成了翻译工作。原书共有 22 章,第 1 和第 9 章由王昊昱翻译,王爱杰和尤世界校稿;第 2、第 13、第 15、第 17、第 18、第 20 章由陶虎春、丁辉、张丽娟、李鹏松、王俊彦、高竹友翻译和校稿;第 3、第 10、第 11、第 14 章由崔丹翻译,郜爽、马素丽、孙茜校稿;第 4、第 5、第 6、第 16 章由梁庆翻译,高淑红校稿;第 7、第 8、第 19 章由程浩毅翻译,王爱杰和刘丹丹校稿;

第 21 章由钟溢健、刘丹丹、高淑红校稿；第 12 章和第 22 章由刘丹翻译，王爱杰和马素丽校稿。全书由刘文宗与孙丹进行第二次校订，对内容与格式进行整体订正和统一，王爱杰教授和任南琪院士对全书进行最后的统稿和校订。特别感谢钟溢健、梁斌、杨春雪、孔凡英、孙飞、刘丽红等对书稿的修订。在本书完成之际对所有做出贡献的人员表示衷心感谢！

本书的出版工作由科学出版社提供帮助与支持，取得国际水协会(IWA)英国出版社的授权与支持。在翻译、出版过程中，得到原书作者 Korneel Rabaey 的大力支持，数次提供原稿和高清晰插图。还得到了城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)的支持和帮助，在此表示感谢！

本书尊重原著声明的以研究、学习或批评指正为目的，译者基本保持了原书的排版与风格，希望能为国内读者提供一个了解微生物电化学和立足研究前沿的平台。最后，再次衷心感谢对本书的翻译、出版工作提供帮助以及关注和支持本书的每一个人！

译 者

2011 年 11 月

序

未来数十年内,能源紧缺和水资源匮乏将会成为人类面临的两个严峻挑战。因此,努力发展可循环的或者有效利用资源的战略非常必要。转化和保护资源的新途径需要开创性的技术作为支持。本书所介绍的生物电化学系统非常符合这一初衷。

本书讨论的是微生物电化学系统。此系统中,整个细胞作为生物催化剂来驱动固态电极上的氧化反应和还原反应。因为这两个反应被分隔开来,所以系统拥有更广泛的应用范围。目前,生物电化学系统最常见的形式是以产电或降低污水处理过程能耗为目的的微生物燃料电池。在微生物燃料电池发展的大趋势下,微生物电解池初露端倪。而微生物电解池的多功能性已经显著地拓展了生物电化学系统的应用。在此,我们将向读者展示生物电化学系统在污水处理、沉积物产电、产品合成以及生物修复等方面的应用。

生物电化学系统的主要优势是在产电和产品合成过程中,比传统的技术产生较少的温室气体。生物电化学系统独特的可控制性使实时监控生物催化过程成为可能。数学模型将提升对电化学相关微生物信息的认识能力。由于生物电化学系统也为微生物代谢和生物催化研究提供了比传统实验更好的控制条件,所以很多学者正在利用该系统开展基础微生物和微生物生态学研究,而且研究成果正在逐渐地与地球微生物学等领域相结合。此外,研究人员正在利用生物电化学系统开展生物传感器开发等工作。

生物电化学系统的发展需要掌握电化学、材料学、微生物学、工程学以及其他领域的知识。因此,书中很多章节旨在介绍这些知识,并对不同的测定方法进行全面的论述。技术的多样性与过程的多样性密切相关,同时我们希望读者接受众多学者在描述生物电化学系统过程中所采用的多学科理论方法。我们也希望提供一个更为广阔的平台来激发新思想和新观点,进而开创生物电化学系统应用的新纪元。

Korneel Rabaey, Uwe Schröder,
Largus Angenent 和 Jürg Keller

编 著 者

第 1 章

Korneel Rabaey

Advanced Water Management Centre,
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

Administration,

Department of Chemical Engineering,
Av. Francisco Salazar 01145,
4811230 Temuco, Chile

第 2 章

Caroline M. Plugge

Laboratory of Microbiology,
Dreijenplein 10, 6703 HB,
Wageningen, The Netherlands

第 3 章

Zana Zulic

Saint Louis University,
Department of Chemistry,
3501 Laclede Ave. ,
St. Louis, MO 63103

Jules B. van Lier

Sanitary Engineering Section,
Department of Water Management,
Faculty of Civil Engineering and Geo-
sciences,
Delft University of Technology, Stevi-
nweg 1,
2628 CN Delft, The Netherlands

Shelley D. Minteer

Saint Louis University,
Department of Chemistry,
3501 Laclede Ave. ,
St. Louis, MO 63103

第 4 章

Enrico Marsili

School of Biotechnology,
Collins Avenue, Glasnevin,
Dublin 9, Ireland

Alfons J. M. Stams

Laboratory of Microbiology, Dreijen-
plein 10,
6703 HB, Wageningen, The Netherlands

Xiaoming Zhang

Room 601, Building 510
3-21-1 Takezono, Tsukuba,
Ibaraki 305-0032, Japan

David Jeison

Universidad de La Frontera,
Faculty of Engineering Sciences and

第 5 章

Orianna Bretschger

J. Craig Venter Institute,
10355 Science Center Drive,
San Diego, CA 92121

Institute of Ecological Chemistry,
Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

Yuri A. Gorby

J. Craig Venter Institute,
10355 Science Center Drive,
San Diego, CA 92121

Falk Harnisch

Sustainable Chemistry and Energy Research

Institute of Ecological Chemistry,
Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

Kenneth H. Nealson

J. Craig Venter Institute,
10355 Science Center Drive,
San Diego, CA 92121

第 6 章

Miriam Rosenbaum

Department of Biological and Environmental Engineering,
Cornell University
214 Riley-Robb Hall,
Ithaca, NY 14850

第 8 章

Edward LaBelle

Department of Microbiology and Bio Technology,
Institute University of Minnesota,
140 Gortner Laboratory,
1479 Gortner Avenue, St. Paul, MN 55108

Largus T. Angenent

Department of Biological and Environmental Engineering,
Cornell University
214 Riley-Robb Hall,
Ithaca, NY 14850

Daniel R. Bond

Department of Microbiology and Bio Technolgy,
Institute University of Minnesota,
140 Gortner Laboratory,
1479 Gortner Avenue, St. Paul,
MN 55108

第 7 章

Uwe Schröder

Sustainable Chemistry and Energy Research,

Daniel A. Lowy

DAVIA Corporation, 13255 Revilo Loop,
Woodbridge, VA 22191

Aswin K. Manohar

Mork Family Department of Chemical Engineering and Materials Science,
University of Southern California,
Los Angeles, CA 90089

Zhen He

Department of Civil Engineering & Mechanics,
University of Wisconsin-Milwaukee
3200 N Cramer St.
Milwaukee, WI, 53211

Florian Mansfeld

Mork Family Department of Chemical Engineering and Materials Science,
University of Southern California,
Los Angeles, CA 90089

第 9 章**Bruce E. Logan**

H2E Center & Engineering Environmental Institute,
231Q Sackett Bldg, Penn State University,
University Park, PA 16802

第 10 章**Bert Hamelers**

Sub-department of Environmental Biotechnology,
Bormenweg 2, 6703HD, Wageningen,
The Netherlands

Tom H. J. A Sleutels

Sub-department of Environmental Biotechnology,
Bormenweg 2, 6703HD, Wageningen,
The Netherlands

Adriaan W. Jeremiassen

Sub-department of Environmental Biotechnology,
Bormenweg 2, 6703HD, Wageningen,
The Netherlands

Jan W. Post

Sub-department of Environmental Biotechnology,
Bormenweg 2, 6703HD, Wageningen,
The Netherlands

David P. B. T. B. Strik

Sub-department of Environmental Biotechnology,
Bormenweg 2, 6703HD, Wageningen,
The Netherlands

René A. Rozendal

Advanced Water Management Centre
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

第 11 章**Stefano Freguia**

Bio-analytical and Physical Chemistry Laboratory,
Division of Applied Life Sciences,

Graduate School of Agriculture,
Kyoto University, Sakyo,
Kyoto 606-8205, Japan

第 12 章

Paritam K. Dutta

Advanced Water Management Centre,
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

Jürg Keller

Advanced Water Management Centre,
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

Zhiguo Yuan

Advanced Water Management Centre
Gehrman Building, Research Rd
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

René A. Rozendal

Advanced Water Management Centre
Gehrman Building, Research Rd
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

Korneel Rabaey

Advanced Water Management Centre
Gehrman Building, Research Rd
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

第 13 章

René A. Rozendal

Advanced Water Management Centre
Gehrman Building, Research Rd
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

Falk Harnisch

Sustainable Chemistry and Energy Research,
Research Institute of Ecological Chemistry,
Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

Adriaan W. Jeremiassen

Sub-department of Environmental Biotechnology,
Bormenweg 2, 6703HD,
Wageningen,
The Netherlands

Uwe Schröder

Sustainable Chemistry and Energy Research,
Research Institute of Ecological Chemistry,
Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

第 14 章

Peter Clauwaert

Laboratory for Microbial Ecology and

Technology (LabMET) Corvallis, OR 97331-5503

Ghent University, Coupure Links 653,
900 Ghent, Belgium

第 15 章

Federico Aulenta

Department of Chemistry,
Sapienza University of Rome,
Piazzale Aldo Moro 5,
00185, Rome, Italy

第 17 章

Byung Hong Kim

Water Environment & Remediation
Research Center,
Korea Institute of Science and Tech-
nology,
39-1, Hawolgok-dong, Sungpook-ku,
136-791, Seoul, South Korea

Mauro Majone

Department of Chemistry,
Sapienza University of Rome,
Piazzale Aldo Moro 5,
00185, Rome, Italy

I. N. Seop Chang

Department of Environmental Science
and Engineering,
Gwangju Institute of Science and
Technology(GIST)
261 Cheomdan-gwagiro, Buk-gu,
Gwangju 500-712, South Korea

第 16 章

Peter R. Girguis

Harvard University Biological Labora-
tories,
Rm. 3085, 16 Divinity Avenue,
Cambridge, MA 02138-2020

Geoffrey M. Gadd

Division of Molecular and Environ-
mental Microbiology,
College of Life Sciences,
University of Dundee,
DD1 5EH, Scotland

Mark E. Nielsen

Harvard University Biological Labora-
tories,
Rm. 3085, 16 Divinity Avenue,
Cambridge, MA 02138-2020

第 18 章

Freida R. Hawkes

Sustainable Environment Research
Centre,
University of Glamorgan,
Pontypridd, RCT CF37 1DL, UK

Clare E. Reimers

College of Oceanic and Atmospheric
Sciences,
Oregon State University,
104 COAS Administration Building,

Jung Rae Kim

Sustainable Environment Research

Centre, University of Glamorgan, Pontypridd, RCT CF37 1DL, UK	St. Louis, MO 63130
Godfrey Kyazze Sustainable Environment Research Centre, University of Glamorgan, Pontypridd, RCT CF37 1DL, UK	Arvind Venkataraman Department of Biological and Environmental Engineering, Cornell University, 214 Riley-Robb Hall, Ithaca, NY 14850
Giuliano C. Premier Sustainable Environment Research Centre, University of Glamorgan, Pontypridd, RCT CF37 1DL, UK	Largus T. Angenent Department of Biological and Environmental Engineering, Cornell University, 214 Riley-Robb Hall, Ithaca, NY 14850

第 19 章

Miriam Rosenbaum

Department of Biological and Environmental Engineering,
Cornell University,
214 Riley-Robb Hall,
Ithaca, NY 14850

Matthew. T. Agler

Department of Biological and Environmental Engineering,
Cornell University,
214 Riley-Robb Hall,
Ithaca, NY 14850

Jeffrey J. Fornero

Department of Energy, Environmental & Chemical Engineering,
Washington University in St. Louis,

第 20 章

Ioannis Ieropoulos

Bristol Robotics Laboratory,
University of Bristol and
University of the West of England,
Dupont Building, Bristol Business Park,
Coldharbour Lane,
Bristol, BS16 1QD, UK

John Greenman

Bristol Robotics Laboratory,
University of Bristol and
University of the West of England,
Dupont Building, Bristol Business Park,
Coldharbour Lane,
Bristol, BS16 1QD, UK

Chris Melhuish

Bristol Robotics Laboratory,
University of Bristol and
University of the West of England,
Dupont Building, Bristol Business Park,
Coldharbour Lane,
Bristol, BS16 1QD, UK

Ian Horsfield

Bristol Robotics Laboratory,
University of Bristol and
University of the West of England,
Dupont Building, Bristol Business Park,
Coldharbour Lane,
Bristol, BS16 1QD, UK

第 21 章**Jorge Rodriguez**

Sustainable Environment Research
Centre,
University of Glamorgan,
2 Forest Grove (2FG),
CF37 1UB Pontypridd, Wales, UK

Gluliano C. Premier

Sustainable Environment Research Centre,
University of Glamorgan,
2 Forest Grove (2FG),
CF37 1UB Pontypridd, Wales, UK

第 22 章**Jürg Keller**

Advanced Water Management Centre,
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,

Brisbane QLD4072, Australia

René A. Rozendal

Advanced Water Management Centre,
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

Largus T. Angenent

Department of Biological and Environmental Engineering,
Cornell University,
214 Riley-Robb Hall,
Ithaca, NY 14850

Uwe Schröder

Sustainable Chemistry and Energy Research,
Institute of Ecological Chemistry,
Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

Piet Lens

Sub-department of Environmental Technology,
IHE-UNESCO,
P. O. Box 3015, 2601 DA Delft,
The Netherlands

Korneel Rabaey

Advanced Water Management Centre,
Gehrman Building, Research Rd,
The University of Queensland,
Brisbane QLD4072, Australia

目 录

译者前言

序

编著者

第 1 章 生物电化学系统：面向环境和工业生物技术的新方法	1
1. 1 燃料电池和生物电学	1
1. 2 基本原理	4
1. 2. 1 微生物与电流	4
1. 2. 2 生物电化学系统中的微生物群落	5
1. 2. 3 从微生物代谢到电流产生	6
1. 3 测量指标和性能评价	7
1. 3. 1 电势测量	7
1. 3. 2 基于速率的性能评价指标	8
1. 3. 3 基于效率的性能评价指标	8
1. 4 应用	9
1. 5 致谢	10
参考文献	10
第 2 章 微生物利用生物质产能	14
2. 1 生物质：储存在有机物中的太阳能	14
2. 2 生物质的含能量	15
2. 3 由生物质生产生物乙醇	17
2. 4 厌氧产甲烷消化：废物稳定化与能源化	18
2. 4. 1 工艺性能	18
2. 4. 2 产甲烷微生物学	20
2. 4. 3 厌氧消化中胞外电子传递的重要性	21
2. 4. 4 厌氧消化的应用	22
2. 5 生物质产氢	26
2. 6 展望	27
参考文献	27
第 3 章 酶燃料电池及其与 BES/MFC 的互补关系	30
3. 1 引言	30

3.2 微生物燃料电池和酶燃料电池的相似点	33
3.2.1 生物反应器设计	33
3.2.2 原位生物反应器类型	34
3.2.3 阳极电解液中的催化剂	34
3.2.4 催化剂和/或介体固定	34
3.2.5 直接电子传递催化剂	35
3.3 MET 和 DET 系统的催化剂来源	35
3.4 微生物燃料电池和酶燃料电池的性质比较	37
3.5 酶生物燃料电池中的酶	37
3.6 燃料的深度/完全氧化	39
3.7 结论	40
参考文献	40
第 4 章 基于可溶性化合物的电子穿梭	45
4.1 引言	45
4.2 氧化还原穿梭体	46
4.3 早期的实验研究	47
4.4 外源性氧化还原介体	48
4.4.1 人造介体	48
4.4.2 地表下环境中的天然氧化还原介体	49
4.5 内源性氧化还原介体	50
4.5.1 已知的由微生物产生的氧化还原介体	51
4.5.2 未确定的内源性氧化还原介体	53
4.6 溶解性氧化还原中介体的鉴定方法	54
4.6.1 恒电位仪控制的电化学电池	54
4.6.2 环境条件	54
4.6.3 序批式实验	54
4.6.4 培养基配方	54
4.6.5 电化学方法	55
4.6.6 介体转化	55
4.6.7 介体的化学结构	55
4.7 溶解性氧化还原介体穿梭与微生物代谢的相关性	55
4.8 生物电化学系统中的溶解性氧化还原穿梭体	56
4.8.1 微生物燃料电池	56
参考文献	57

第 5 章 从微生物到电子活性表面的直接电子传递	62
5.1 简介	62
5.2 胞外电子传递——微生物联结	63
5.2.1 与胞外电子传递相关的膜的局部位点	63
5.2.2 细菌纳米导线	67
5.2.3 纳米导线的特征	69
5.3 胞外电子传递的生态学意义	71
参考文献	73
第 6 章 生物电化学系统中的基因改造微生物	78
6.1 引言	78
6.2 希瓦菌和硫还原地杆菌的胞外呼吸	78
6.3 采用异源基因进行表达的原因	81
6.4 在大肠杆菌中进行异源基因表达的方法和挑战	82
6.5 生物技术应用——研制“超级细菌”	85
6.5.1 “超级细菌”在 BES 中的应用	85
6.5.2 应用于生物修复的“超级细菌”	86
6.6 结束语	87
参考文献	87
第 7 章 电化学损失	92
7.1 简介	92
7.2 各部分的电化学损失	92
7.2.1 活化极化	93
7.2.2 欧姆极化	94
7.2.3 浓差极化(传质和反应极化)	96
7.2.4 反应物交互扩散——内部电流	98
7.2.5 阴阳两极间 pH 分化	99
7.3 方法	100
7.3.1 测量极化曲线的实验方法	100
7.4 结论	102
参考文献	102
第 8 章 分析生物电化学系统的电化学方法	104
8.1 循环伏安法研究电极上微生物的电子传递	104
8.1.1 简介	104
8.1.2 周转和非周转伏安实验	106
8.2 塔菲尔曲线在生物电化学系统研究中的重要性	112

8.2.1 简介	112
8.2.2 利用塔菲尔曲线评价微生物燃料电池性能	114
8.3 利用电化学交流阻抗图谱(EIS)评价生物电化学系统的电化学特性	121
8.3.1 简介	121
8.3.2 实验仪器和方法	122
8.3.3 EIS 数据的显示和分析	123
8.3.4 利用阻抗图谱测定关键电化学参数	125
8.3.5 微生物燃料电池研究中电化学阻抗图谱的应用	126
8.4 结论	130
参考文献	131
第 9 章 生物电化学系统中的材料	138
9.1 简介	138
9.1.1 电极的比表面积和材料成本	139
9.2 MFC 中的电极材料	139
9.2.1 阳极材料	139
9.2.2 阴极材料	141
9.2.3 膜	144
9.3 其他材料	146
9.3.1 电流收集器	146
9.3.2 导线、电阻和负载	147
9.4 微生物电解池的材料	147
9.5 结论和展望	149
参考文献	149
第 10 章 影响 BES 性能的技术因素及规模化的瓶颈	153
10.1 简介	153
10.2 BES 应用于污水处理时涉及的限制因素	154
10.2.1 占地面积和能量效率	154
10.2.2 电导率的影响	156
10.2.3 缓冲液浓度的影响	158
10.2.4 是否设置膜分隔	158
10.3 放大试验设计限制因素	159
10.3.1 放大试验和电压损失	159
10.3.2 流体力学和力学	160
10.4 成本和材料的选择	160