

污水生物处理系统中呼吸测量技术的研究进展

陈刚¹, 陈思远¹, 董姗燕^{1,2*}, 李新冬^{1,2}, 刘祖文^{1,2}

(1. 江西理工大学建筑与测绘工程学院, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学赣江流域水质安全保障工程技术研究中心, 江西 赣州 341000)

摘要:随着污水生物处理系统中水质监测要求的不断提高, 研究开发性能好、可靠性高的呼吸测量技术越来越受到重视, 其成果对污水生物处理过程的监测和控制具有非常重要的意义。综述了近年来污水生物处理领域呼吸测量技术的研究发展, 阐述了 3 类主要的呼吸测量技术, 介绍了各类呼吸测量技术的原理、特点、应用状况及其优缺点, 提出了目前呼吸测量技术存在的主要问题, 并对其在污水生物处理领域的发展前景进行了展望, 旨在为呼吸测量技术的进一步研究发展提供参考。

关键词:污水; 生物处理; 呼吸测量技术; 水质监测

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0232-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.054

Research progress on respiratory measurement technology in biological wastewater treatment system

CHEN Gang¹, CHEN Si-yuan¹, DONG Shan-yan^{1,2*}, LI Xin-dong^{1,2}, LIU Zu-wen^{1,2}

(1. School of Architectural and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,

Ganzhou 341000, China; 2. Research Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang

River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: As the continuous improvement of water quality monitoring requirements in biological wastewater treatment system, research on respiratory measurement technology with good performance and high reliability has got more and more attention. Through summarizing the research development of respiratory measurement technology in biological wastewater treatment in recent years, this paper describes three respiratory measurement technologies and introduces their principles, characteristics, advantages and disadvantages, applications, respectively. Finally, the main problems of current respiratory measurement technologies are proposed and the outlook of their development in the field of biological wastewater treatment is prospected, which aims at providing a reference for the further research on respiratory measurement technology.

Key words: wastewater; biological treatment; respiratory measurement technology; water quality monitoring

污水生物处理技术是指利用微生物的呼吸代谢作用去除污水中有机污染物的一种方法。微生物呼吸过程常伴随着基质减少、O₂ 消耗、CO₂ 生成和能量释放等现象, 呼吸测量技术就是通过测定微生物呼吸过程中这些物理量的变化来评价污水生物处理系统中微生物的代谢活性、污水中有机物的生物降解性、短期生化需氧量(BOD_{st}) 和有毒物质的影响等过程。

呼吸测量技术在污水生物处理中的应用始于 20 世纪 50~60 年代, 目前已广泛应用于活性污泥中微生物活性的分析测定、生物异源物质的毒性评价、城市污水厂毒性进水的检测与评价等方面^[1-4]。根

据微生物呼吸原理, 污水生物处理系统中的呼吸测量技术主要分为 3 类: 基于产物 CO₂、CH₄ 的呼吸测量技术、基于消耗物 O₂ 的呼吸测量技术和基于电化学的呼吸测量技术。笔者主要从以上 3 个方面阐述呼吸测量技术在污水生物处理系统中的应用现状及研究进展, 旨在推动呼吸测量技术在污水生物处理系统中的进一步发展和应用。

1 基于产物 CO₂、CH₄ 的呼吸测量技术

对于污水生物处理系统而言, 污水的生物降解性通常采用综合水质指标 BOD₅/COD_{Cr} 表示, 虽然该值可以反映生物处理工艺对废水中有机物的降解

收稿日期: 2018-09-20; 修回日期: 2019-01-30

基金项目: 国家自然科学基金(51464014); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ150662); 江西理工大学博士启动基金项目(3401223198)

作者简介: 陈刚(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术与环境污染控制技术, m13263978258@163.com; 董姗燕(1978-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为水处理技术与环境污染控制技术, 通讯联系人, d_shanyan@126.com。

程度,但不能反映构成废水 COD 的单项有机物的降解效果。尤其当污水中含有较多难降解有机物(如多环芳烃、多氯联苯、卤代有机化合物、杂环化合物等)时,对其生物降解性进行分析测定,评价有机物在污水中的迁移转化规律及其生态与健康风险,以及预测其在污水生物处理系统中的去除效果等都具有重要的意义。

有机物的生物降解性评价方法通常有 2 种:一种是通过测定某种物质生物降解前后的浓度变化来评估其分解难易或降解快慢程度;另一种是通过测定生物分解过程中气态产物的生成量间接评价有机物的生物降解性。其中,基于产物 CO_2 、 CH_4 的呼吸测量技术是指通过测定微生物在好氧呼吸时 CO_2 生成量或在无氧呼吸时 CO_2 、 CH_4 等气态产物的生成量来间接反映和评价有机物的生物降解性的方法。该技术根据生成气态产物的监测方法,主要分为 CO_2 碱溶液吸收法和气相 CO_2 、 CH_4 直接检测法。

CO_2 碱溶液吸收法的典型代表是世界经济合作与发展组织(OECD)提出的 OECD 301B CO_2 评价试验^[5],该方法采用微生物降解基质过程中 CO_2 生成量来评价有机物的生物降解性,测试装置如图 1 所示。He 等^[6]采用 OECD 301B 标准研究了 24 种合成芳香族化合物的生物降解性,通过单一受试物 28 d 实际生物降解生成的 CO_2 量与理论生成的 CO_2 量之比可知,24 种化合物的生物降解性在 2.2%~80.7%之间。

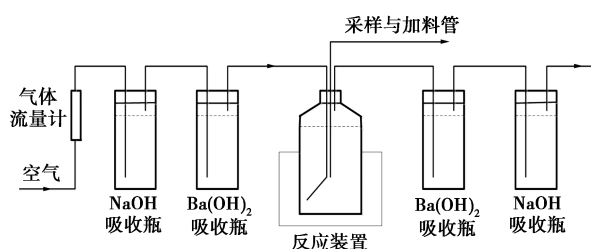


图 1 CO_2 碱溶液吸收法装置示意图

宋佳秀等^[7]通过厌氧消化实验驯化污水厂剩余污泥的醭呼吸微生物,采用气相色谱法检测厌氧呼吸过程中产生的气相 CO_2 、 CH_4 ,结果表明:醭呼吸微生物具有还原腐殖质能力,富集醭呼吸微生物过程的 CO_2/CH_4 比正常厌氧消化实验高出 1.7 倍,即醭呼吸微生物与产甲烷微生物在厌氧消化过程中共同争夺氢供体。

基于产物 CO_2 、 CH_4 的呼吸测量技术主要用于

评价有机物的生物降解性,然而,完成一次生物降解性测试的时间较长,一般需要 20~30 d,且好氧呼吸过程必须通入不含 CO_2 的空气或通入纯氧来保持有氧环境;此外,实验过程中产生的一部分 CO_2 产物会溶于液体样品中,导致测试结果产生一定的误差。该方法的优点是测试结果不受硝化作用、微生物细胞吸附作用和无机还原性物质的影响,且在恒定运行条件下微生物产气的浓度与有机物污染的程度密切相关。

2 基于消耗物 O_2 的呼吸测量技术

微生物在进行好氧呼吸时需要消耗水中的溶解氧。基于消耗物 O_2 的呼吸测量技术是通过测定 O_2 消耗量来间接反映污水中微生物对有机质的代谢状况。耗氧速率(OUR)是指微生物进行好氧呼吸时消耗氧气的速度,是表征活性污泥中微生物活性的指标之一,同时将微生物的生长、底物的消耗直接联系起来,可用于测定生物降解反应的动力学参数、污水中基质降解或消耗的总量(如 BOD_5),此外还可以评估污水中特定化学物质的毒性。基于 OUR 的呼吸测量技术主要体现在活性污泥呼吸仪和生物膜传感器的发展和应用。

2.1 活性污泥呼吸仪

活性污泥呼吸仪经过几十年的发展,已经从传统的实验室自建等简易装置或技术发展形成一系列相对较成熟的技术标准或商业化产品。其中,瓦勃式呼吸仪作为一种常见的测定耗氧速率仪因其样品测定体积小、取样要求精细、操作误差大等缺点而逐渐被更先进的呼吸测量技术取代^[8-9]。目前,根据 O_2 测量方法不同,活性污泥呼吸仪分为气相测氧法和液相测氧法。基于气相测氧法的呼吸仪,如 PF 系列活性污泥呼吸仪、BI2000 型电解质呼吸仪,其微生物好氧呼吸消耗的 O_2 由纯氧瓶提供或由电解产生的 O_2 及时补充,产生的 CO_2 被吸收池中的碱溶液吸收,结果导致密闭系统内压力的降低,通过压力降的检测即可计算出微生物消耗 O_2 的量。由于溶解氧电极的普遍使用,基于液相测氧的呼吸仪得到了更加广泛的应用,如英国 strathkelvin 公司的 Strathtox 活性污泥呼吸仪和西班牙的 BM-T Advance 多用途呼吸仪等。这些呼吸仪均可以进行微生物的好氧呼吸测定,能提供关于活性污泥健康状况、耗氧速率、硝化及呼吸抑制和优化曝气的分析数据,也可用于污废水毒性测试。

Cai 等^[10]采用 BI2000 型电解质呼吸仪评价了 24 种芳香族化合物对活性污泥的毒性抑制,测得 30 min 内 24 种芳香族化合物对微生物的半抑制浓度 IC_{50} 值在 0.002~4.996 g/L 之间,其中乙苯对活性污泥的毒性最强,2,4-二氨基甲苯的毒性最弱。Cristovao 等^[11]采用 BM-T Advance 多用途呼吸测试仪评估 NaCl 质量浓度对罐头废水生物降解的影响,结果表明,废水中油脂含量不是抑制微生物“呼吸”作用的主要因素;低质量浓度的 NaCl 不影响微生物的“呼吸”作用,当 NaCl 质量浓度大于 17.5 g/L 时,微生物的“呼吸”作用受到抑制。

综上所述,微生物呼吸测试过程能有效地评估活性污泥中微生物的行为,了解污染物对废水处理系统中微生物活性的潜在抑制作用,以便进行更好的污水处理工艺设计或优化。但是,活性污泥呼吸仪也存在稳定性不高、便携性能不佳和价格昂贵等缺点,从而限制了其广泛应用。

2.2 生物膜传感器

Karube 等^[12]于 1977 年首次提出了微生物传感器,并将其用于 BOD 的测定。测定 BOD 的微生物传感器是由氧电极和微生物菌膜组成。根据微生物菌膜引入方式的不同,生物膜传感器可分为固定微生物的生物膜传感器和连续流式微生物传感器,其在污水处理中主要用于 BOD 的测定。

2.2.1 固定微生物的生物膜传感器

固定微生物的生物膜传感器主要由信号转换装置和微生物膜组成,当水样经过微生物膜时,其上固定的微生物开始分解有机物,同时膜内的溶解氧发生变化,其改变量被信号转换装置识别并最终转换为电信号,该信号强度通常与有机物浓度成线性关系,由此实现对水样 BOD 值的检测^[13]。

陈长茵^[14]依次采用质量浓度为(73.7±5.9)、(56.6±4.6)、(16.3±1.3) mg/L 的 BOD 标准样品 B1、B2 和 B3 对 220B 型生物膜传感器进行准确度和精密度测试,其 BOD 测定均值依次为 73.2、56.7 mg/L 和 16.4 mg/L,相对标准偏差小于 5.0 mg/L,准确性和重现性均较好。赵磊等^[15]以金属离子锆(Zr)改性胶原纤维(ZICF)固定化酿酒酵母为响应元件制备了一种生物膜传感器,其 BOD 线性响应范围为 2~200 mg/L,响应时间为 2~9 min。

2.2.2 连续流式生物膜传感器

固定微生物的 BOD 生物膜传感器具有操作简便、分析周期短和灵敏度高优点,能满足常规水样

的在线监测需求,但是对于成分复杂的水样(如强酸、强碱和有毒废水)而言,其菌膜中微生物的活性和使用寿命受到严重影响。因此,连续流式微生物传感器便应运而生。连续流式生物膜传感器以先期富集培养的待测样品中微生物为生物识别物,利用溶解氧监测设备检测微生物呼吸速率的变化,进而测定样品中 BOD 值。目前,已开发研究的一些相对较成熟的在线微生物呼吸检测设备如表 1 所示^[16-17]。

表 1 在线微生物呼吸检测设备

设备型号	生产厂商	指示微生物	检测方式
Ra-BOD	AppliTek	待测样品中微生物	测溶解氧
Biox-1010	Endress Hauser	待测样品中微生物 或特定接种的微生物	测溶解氧
ROD TOX 2000	Kelma	待测样品中微生物	测溶解氧
MB-DBO	Biosensores	—	测溶解氧
BioMonitor	LAR	待测样品中微生物	测溶解氧

Liu 等^[18]提出一种微生物在线传感器,该传感器由一种特殊设计的壁面射流式反应装置和内置式溶解氧探头组成,检测 BOD 标准稀释溶液(质量浓度为 26 mg/L)时测量精度较好(标准偏差为 1.0 mg/L),响应时间约为 60 s,可以监测连续流样品的 BOD 值。张虎军等^[19]报道了一种基于样品微生物的传感器,该仪器以螺旋管路内壁为微生物富集载体,多次检测某地表水的 BOD 与标准 BOD₅ 方法测量值之间的最大相对误差为 11.7%,平均相对误差仅为 5.6%,检测结果较为理想。由于有机物的连续喂养,连续流式微生物传感器中微生物密度高于真实环境,微生物群落完全适应了有机底物,大大减少了分析时间,响应时间一般小于 45 min,并且能实时动态监测。

生物膜传感器具有响应快、选择性好、体积小等优势,能快速测定污水中可降解物质而使污水在线监测和过程控制成为可能。然而,受水环境变化影响,微生物细胞易引起自身复杂的生理状态,由于生物膜传感器对组分变化较大的水样测定可靠性差、污水毒物的非抵抗性等缺点并未在水质检测领域得到普遍应用。

3 基于电化学的呼吸测量技术

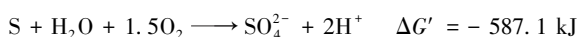
基于电化学的呼吸测量技术将微生物生化反

应、电化学技术和现代信息处理技术相结合,以微生物为敏感元件对相应环境的变化(如 pH、电导率、离子浓度等)作出响应,以电势或电流的特征信号反映微生物的生化反应信息。该技术主要包括电导型微生物传感器和微生物燃料电池生物传感器。

3.1 电导型微生物传感器

有酶参与的生化反应都消耗或产生带电物质,这使得测试样品的离子成分发生了根本变化^[20]。很多微生物催化反应过程都涉及到离子种类的变化,从而产生溶液电导率的变化,而且电导率的变化非常敏感。据此,人们开发了电导型微生物传感器,其中硫化细菌传感器(SOB)具有灵敏度高、精度高、维护简单、适温范围广等特点,成为目前电导型微生物传感器的研究热点^[21]。

在有氧条件下,化能自养型的硫化细菌能将无机硫(S)氧化为硫酸(H_2SO_4),化学方程式如下:



SOB 中, O_2 作为微生物好氧呼吸的电子受体,反应产生的 H^+ 使溶液的 pH 降低, SO_4^{2-} 使溶液的电导率(EC)增大;在有毒化学物质存在的情况下,SOB 中的硫化细菌的活性将受到抑制,导致 pH 增大、EC 变小。

Ginkel 等^[22]采用 SOB 生物传感器检测水体中 5 种内分泌干扰物(EDCs)(双酚 A、壬基酚、雌二醇、二乙基芪和三丁基烯),由于 EDCs 对硫化细菌的抑制作用,导致出水 EC 降低、pH 增加,该传感器检测出 EDCs 范围为 50~200 $\mu\text{g/L}$ 。Gurung 等^[23]采用 SOB 生物传感器评估某纺织工业废水的毒性,检测结果发现:废水中 1,4-二噁烷、 $NO_2^- - N$ 和 $NO_3^- - N$ 的毒物半数有效浓度 EC_{50} 分别为 105 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 mg/L 和 10 mg/L。

电导型微生物传感器灵敏度高、价格适中且能耗较低,然而其受引入的微生物种类影响较大,特定的电导型微生物传感器一般仅能较好地检测毒物的毒性,普遍适用性能不佳。

3.2 微生物燃料电池生物传感器

研究发现,微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)的产电量与底物中可降解有机物浓度或毒物浓度呈现良好的线性关系,为了避免生物传感器中 O_2 检测效率低、误差大的限制,开发了微生物燃料电池生物传感器。MFC 是一种利用微生物的呼吸代谢作用降解有机物,把呼吸作用产生的电子传递到外电路输出电能的装置。典型的 MFC 由阳极室

和阴极室组成,2 个极室被质子交换膜隔开,工作原理如图 2 所示。阳极室为无氧环境,阴极室为有氧环境,附着在阳极表面的产电菌降解有机物产生电子和质子, H^+ 质子通过离子交换膜从阳极室迁移到阴极室,电子通过外部电路从阳极到达阴极,阴极室 O_2 得电子并与 H^+ 结合生成 H_2O ^[24-25]。MFC 中微生物呼吸作用产生的电流与微生物生物降解活动成正相关关系,产电量与底物中可降解有机物或有毒物的浓度呈现一定的线性关系,从而可以估算出水样的 BOD、COD 值或毒性物质的影响,进而反映微生物活性。

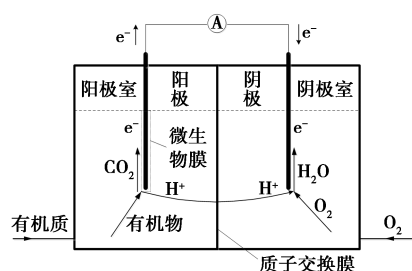


图 2 MFC 工作原理图

根据产电菌向阳极传递电子方式的差异, MFC 可分为引入电子中介体和无中介体 2 类。无中介体的 MFC 中,有机物降解产生的电子通过细胞膜接触或纳米导线形式传递到阳极;在引入电子中介体的 MFC 中,则通过电子传递的媒介物—氧化还原介体传递电子。

3.2.1 引入电子中介体的 MFC 生物传感器

微生物细胞膜上的不导电物质会阻碍电子向电极转移,导致微生物胞内电子向外传递速率较低。为解决该问题,研究人员向 MFC 中引入电子中介体以促进电子传递。在阳极室内加入氧化还原介质(如三价铁氰化物、二茂洛铁等)作为电子中介体,阳极附近有机物质在呼吸代谢过程中被氧化,电子通过电子中介体的还原—氧化态的转化转移到阳极上,如图 3 所示。阳极和阴极之间的电势差反映了与微生物代谢活性成正相关的信息。

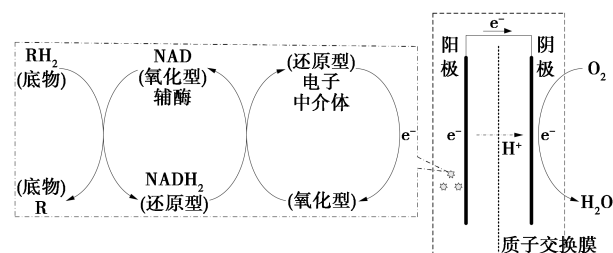


图 3 电子中介体传递电子示意图

Yoshida 等^[26]研制了以三价铁氰化物为氧化还原介质的 MFC 生物传感器,用于测定某污水处理厂的 BOD 值,并与标准 BOD₅ 方法比较,两者的相关性较好($R^2 = 0.93$)。徐筑君等^[27]以含有铁氰化钾氧化还原介质的 MFC 生物传感器研究了聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)预处理表面的大肠杆菌(*E. coli*)活性及其对毒物毒性灵敏度的变化,结果表明:经 2% TritonX-100 预处理 1 h 的 *E. coli* 活性及其对毒物毒性灵敏度效果较好,适用于水质毒性检测。然而,电子中介体的引入也存在一些问题,如 pH 变化将影响氧化还原介体的电化学灵敏性,氧化还原介质可能与待测物发生直接反应影响电子传递,多数氧化还原介体有毒不利于微生物正常代谢等^[28]。

引入电子中介体的 MFC 生物传感器的主要优点是利用外加的氧化还原介质加快了阳极电子传递速率和生物降解反应速率,缩短基质降解周期,且多数不需要通过稀释高负荷样品来降低有机负荷。然而,由于氧化还原介质易受 pH 变化影响且具有毒副作用,影响了该技术的进一步发展。

3.2.2 无介体的 MFC 生物传感器

20 世纪 90 年代后期,MFC 生物传感器在测定水样 BOD 方面取得了较大进展。研究发现,一些具有电化学活性的微生物细菌,如腐败希瓦氏菌、铁还原红杆菌、梭状芽胞杆菌等,降解有机物产生的电子可以通过细胞膜与电极直接接触,或是通过微生物自身的导电附属物—纳米导线将胞内电子快速传递至阳极^[29],从而实现了微生物燃料电池在无氧化还原介体条件下运行。因此,无介体的 MFC 生物传感器日益受到关注。

Kim 等^[30]基于无介体 MFC 检测了某淀粉加工废水的 BOD 值,测定结果与标准 BOD₅ 方法具有良好的相关性($R^2 = 0.999$),然而,该实验仅对样品进行了 BOD 评估,对其他废水水质测定还有待进一步验证。Tront 等^[31]将金属还原杆菌引入 MFC,用 MFC 检测含有醋酸盐的废水,结果表明:当醋酸盐浓度在 0~2.3 mmol/L,对应产生的电流为 0~0.30 mA,MFC 产生的电流与进水醋酸盐浓度具有较好的相关性(相关性系数 $R^2 = 0.92$)。贾辉等^[32]利用无介体 MFC 探究了 UASB 进水 COD 浓度对 MFC 反馈性能的影响,结果表明:当进水 COD 质量浓度分别为 1 000~3 000 mg/L 和 4 000~6 000 mg/L 时,MFC 检测进水 COD 的结果与实验室标准 COD 检测

值有良好的相关性(R^2 分别为 0.995 和 0.997)。

MFC 中,产电微生物主要通过细胞膜接触、纳米导线和电子中介体转移等 3 种方式向电极传递电子,将化学能转化为电能,电信号的变化预示着水质的变化^[33]。MFC 利用微生物消耗目标化合物或有毒化合物对呼吸代谢途径的抑制,产生的电流变化可间接检测 BOD、COD 或毒性物质浓度,并可以实时监测污水处理系统的水质。然而,MFC 生物传感器也存在一些问题,如响应时间较长、稳定性差、对样品中复杂毒物成分缺乏抵抗性等^[34]。

4 结语与展望

呼吸测量技术在污水生物处理系统中的应用已经有几十年的历史,是污水生物处理系统理论研究和工艺运行管理的重要手段。目前,虽然呼吸测量技术在污水生物处理系统中已有较多应用,但仍存在一些问题和不足。

(1) 基于产物 CO₂、CH₄ 的呼吸测量技术和基于消耗物 O₂ 的活性污泥呼吸仪主要应用于实验室微生物呼吸速率的研究,水样 BOD 检测及微生物毒性抑制等方面,但是其分析周期较长、测试频率低、便携性不佳,大多不适用于微生物代谢活动的动态过程研究。

(2) 基于消耗物 O₂ 的生物膜传感器主要用于污水 BOD 的检测,其响应时间相对较短,其中,连续流式生物膜传感器可以进行实时在线检测,但仍存在对组分变化较大的水样测定可靠性差、污水毒物的非抵抗性、O₂ 监测误差大等问题缺陷。

(3) 基于电化学的呼吸测量技术中,MFC 生物传感器产生的电流可以直接反映产电微生物的代谢活性,可以用来研究微生物呼吸代谢的动态过程和监测污水水质与毒性影响。然而,该技术目前仍处于实验室研究阶段。随着 MFC 技术的进一步完善和发展,如电极材料的改进、产电微生物活性的提高、质子交换膜的改善等,MFC 生物传感器将成为污水生物处理系统中一种发展前景较好的呼吸测量技术。

参考文献

- [1] Zerdazi R, Boutraa M, Melizi A, et al. Use of continuous aeration respirometry method for the prediction of slightly saline waste water biodegradation[J]. Energy Procedia, 2012, 18: 1361-1371.
- [2] Junker T, Paatzsch C, Knacker T. A water-sediment screening tool

- for measuring biodegradation of organic chemicals [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 3803–3810.
- [3] Young J C, Cowan R M. *Respirometry for environmental science and engineering* [M]. Arkansas USA: SJ Enterprises Springdale, 2004: 7.
- [4] Zhang J, Yang M, Qiao Y S, *et al.* Biodegradation of nonylphenoxy carboxylates mixtures in two microcosms [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 388: 392–397.
- [5] Organisation for Economic Cooperation and Development. *OECD guidelines for testing of chemicals. OECD 301B. CO₂ evolution test* [S]. Paris: Organisation for Economic Cooperation and Development, France, 1993.
- [6] He M, Mei C F, Sun G P, *et al.* The effects of molecular properties on ready biodegradation of aromatic compounds in the OECD 301B CO₂ evolution test [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2016, 71: 133–145.
- [7] 宋佳秀, 任南琪, 钱东旭, 等. 醱呼吸影响厌氧消化产 CO₂/CH₄ 及转化有毒物质的研究 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(5): 1236–1241.
- [8] Montgomery H A C. The determination of biochemical oxygen demand by respirometric methods [J]. *Water Research*, 1967, 1: 631–662.
- [9] 胡琼玲, 高秋实, 胡纪革, 等. 利用瓦勃氏呼吸仪研究废水生物处理中的问题 [J]. *化工环保*, 1985, 5: 138–144.
- [10] Cai B J, Xie L, Yang D H, *et al.* Toxicity evaluation and prediction of toxic chemicals on activated sludge system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177: 414–419.
- [11] Cristovao R, Rinto V M S, Martins R J E, *et al.* Assessing the influence of oil and grease and salt content on fish canning wastewater biodegradation respirometric tests [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 127: 343–351.
- [12] Karube I, Matsunaga T, Mitsuda S, *et al.* Microbial electrode BOD sensors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1977, 19(10): 1535–1547.
- [13] Ponomareva O N, Arlyapov V A, Alferov V A, *et al.* Microbial biosensors for detection of biological oxygen demand (a review) [J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2011, 47(1): 1–11.
- [14] 陈长茵. 微生物传感器快速测定水中 BOD 的分析研究 [J]. *环境与可持续发展*, 2017, 42(3): 117–118.
- [15] 赵磊, 金若芸, 何利, 等. 胶原纤维固定酿酒酵母 BOD 传感器性能及应用 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7): 3558–3564.
- [16] Jouanneau S, Recoules L, Durand M J, *et al.* Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review [J]. *Water Research*, 2014, 49: 62–82.
- [17] Borys A, Hake J M, Gabb D M D. Evaluation of an online biochemical oxygen demand analyzer for oxygen production control [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2002, 11(20): 378–396.
- [18] Liu J, Olsson G, Mattiasson B. Short-term BOD (BOD_{st}) as a parameter for on-line monitoring of biological treatment process [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, 20(3): 562–570.
- [19] 张虎军, 江岚, 刘长宇, 等. 基于微生物膜反应器的在线 BOD 测量仪及应用 [J]. *分析化学 (FENXI HUAXUE) 仪器装置与实验技术*, 2016, 44(10): 1619–1624.
- [20] Lawrence A J, Moores G R. Conductimetry in enzyme studies [J]. *European Journal of Biochemistry*, 1972, 24: 538–546.
- [21] Ginkel S W V, Hassan S H A, Ok Y S, *et al.* Detecting oxidized contaminants in water using sulfur-oxidizing bacteria [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3739–3745.
- [22] Ginkel S W V, Hassan S H A, Oh S E, *et al.* Detecting endocrine disrupting compounds in water using sulfur-oxidizing bacteria [J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 294–297.
- [23] Guring A, Hassan S H A, Oh S E. Assessing acute toxicity of effluent from a textile industry and nearby river waters using sulfur-oxidizing bacteria in continuous mode [J]. *Environ Technol*, 2011, 32: 1597–1604.
- [24] Grzebyk M, Pozniak G. Microbial fuel cells (MFCs) with interpolymer cation exchange membranes [J]. *Separat Purif Technol*, 2005, 41(3): 321–328.
- [25] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation [J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23(6): 291–298.
- [26] Yoshida N, Nakamura H, Karube I, *et al.* A mediator-type biosensor as a new approach to biochemical oxygen demand estimation [J]. *The Analyst*, 2000, 125(12): 2280–2284.
- [27] 徐筑君, 徐颖超, 常晓杰, 等. 以表面处理大肠杆菌为模型的电化学微生物传感器在毒性检测领域的应用 [J]. *环境化学*, 2015, 34(5): 897–903.
- [28] Yang Y J, Fang D Y, Liu Y R, *et al.* Problems analysis and new fabrication strategies of mediated electrochemical biosensors for wastewater toxicity assessment [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 108: 82–88.
- [29] 杨冰, 高海军, 张自强. 微生物燃料电池研究进展 [J]. *生命科学仪器*, 2007, 5: 3–12.
- [30] Kim B H, Chang I S, Gil G C, *et al.* Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell [J]. *Biotechnol Lett*, 2003, 25(7): 541–545.
- [31] Tront J M, Fortner J D, Plotze M, *et al.* Microbial fuel cell biosensor for in situ assessment of microbial activity [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24: 586–590.
- [32] 贾辉, 杨光, 房宏艳, 等. 进水 COD 浓度对基于 MFC 的 UASB 生物传感器反馈性能的影响 [J]. *天津工业大学学报*, 2016, 35(6): 55–60.
- [33] Hassan S H A, Gadel S M F, Rahimnejad M, *et al.* Electricity generation from rice straw using a microbial fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 9490–9496.
- [34] 张宏伟, 郑雅文, 王捷, 等. 微生物燃料电池生物传感器在环境监测中的应用及其研究进展 [J]. *天津工业大学学报*, 2015, 34(1): 44–49. ■