

改性电极 MFC 修复除草剂污染土壤初探

王凡 郝大程 任斯婷 李成勋

大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116028

[摘要]微生物燃料电池(MFC)在去除污染物的同时产出电能,是一种颇有前景的生态修复手段。本研究选取研究较少的氟氯吡啶酯和高效氟吡甲禾灵为目标污染物,并通过四步法对石墨毡电极进行改性,构建MFC装置,探索MFC在有机污染物修复中的应用潜力。实验证明,改性电极构建的MFC实验前期发电性能优于未改性电极MFC。相较于氟氯吡啶酯,高效氟吡甲禾灵MFC电导率波动幅度较小,修复温和。修复后期,土壤脱氢酶活性均高于第2天初始值。

[关键词]微生物燃料电池;电极改性;土壤修复;电化学修复

DOI: 10.33142/sca.v7i3.11519

中图分类号: X53

文献标识码: A

Preliminary Study on Modified Electrode MFC for Remediation of Herbicide Contaminated Soil

WANG Fan, HAO Dacheng, REN Siting, LI Chengxun

School of Environment and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian, Liaoning, 116028, China

Abstract: Microbial fuel cells (MFC) are a promising ecological remediation method that produces electricity while removing pollutants. This study selected fluoropyridine ester and high-efficiency fluoropyrrolidone as the target pollutants, and modified the graphite felt electrode through a four step method to construct an MFC device, exploring the potential application of MFC in organic pollutant remediation. The experiment proved that the modified electrode constructed MFC had better power generation performance than the unmodified electrode MFC in the early stage of the experiment. Compared with fluoropyridine ester, high-efficiency fluoropyrrolidone MFC had smaller fluctuations in conductivity and milder remediation. In the later stage of remediation, soil dehydrogenase activity was higher than the initial value on the second day.

Keywords: microbial fuel cells; electrode modification; soil remediation; electrochemical repair

引言

近几十年来,集约化农业越来越多地使用除草剂,提高了世界粮食产量。然而,这些化合物可以通过地表径流、淋滤、土壤侵蚀和沉积进入生态系统^[1-2]。此外,有机污染物通过食物链等途径最终富集到人体内,威胁人类健康,农业土壤有机污染修复迫在眉睫^[3]。微生物燃料电池(MFC)是利用生物电化学技术来完成土壤中污染物的去除,同时还可产电,无需额外供电,其用于污水处理的研究较多,但用于污染土壤修复的研究甚少^[4],是一种颇有前景的生态修复手段。氟氯吡啶酯(haloxifen-methyl, HM)是芳香基吡啶甲酸类家族的第1位成员,属于人工合成激素类除草剂全新类别^[5],氟氯吡啶酯可用于包括黑麦、黑小麦、小麦、大麦等多种谷物,苗后防除播娘蒿、荠菜、猪殃殃等多种阔叶杂草以及恶性杂草,其在田间土壤残存时间可达100天,在水中水解非常慢,残存时间长,对皮肤和眼睛有一定刺激,易在稻田中代谢迁移污染环境,影响后茬作物生长,具有强烈刺激性,能麻醉中枢神经系统,弗吉尼亚州明确规定除非产品标签允许,否则不要使用氟氯吡啶酯处理过的水进行灌溉。高效氟吡甲禾灵(haloxyp-P, HP)适用于阔叶作物田,可有效地防除野燕麦、马唐、早熟禾等一年生和多年生禾本科杂草,该

除草剂具有高效低毒、杀草谱广、施药期长、对作物高度安全、传导性好、持效期长的特点,但高效氟吡甲禾灵对安氏伪镖水蚤、牡蛎等13种海洋生物均具有一定致死率^[6],采用滤纸接触法测定,高效氟吡甲禾灵对赤子爱胜蚓属中毒级,采用人工土壤法测定,所研究的17种常用除草剂中高效氟吡甲禾灵对赤子爱胜蚓毒性最高^[7]。目前针对氟氯吡啶酯和高效氟吡甲禾灵两种除草剂降解方面的研究较少,尤其电化学方式,因此本研究选择这两种除草剂作为目标污染物,研究MFC在土壤修复中的应用潜力。

1 材料与方法

1.1 土壤及理化性质测定方法

土壤取自中国辽宁省大连交通大学红豆杉植物根际(0~20cm),去除植物根系和石块,样品风干,研磨,并通过2毫米筛网筛过。土壤中未检出氟氯吡啶酯和高效氟吡甲禾灵。采用重铬酸钾氧化-外加热法测定原始土壤有机质含量,碳酸氢钠溶液浸提钼锑抗比色法测定原始土壤速效磷含量,乙酸铵溶液浸提火焰光度计测定原始土壤速效钾含量,碱解扩散滴定法测定原始土壤速效氮含量,最终测得原始土壤理化性质:有机质含量 $20.5 \pm 1\text{g/kg}$ 、速效磷含量 $13.8 \pm 1\text{mg/kg}$ 、速效钾含量 $173.3 \pm 1\text{mg/kg}$ 、速效氮含量 $68.4 \pm 1\text{mg/kg}$ 。取风干土样5.00g,按照土水比

1:5 加入 25mL 纯水, 测 pH 及电导率, 原始土壤 pH 为 7.90 ± 0.04 ; 电导率为 $108.67 \pm 0.04 \mu\text{s/cm}$ 。土壤脱氢酶活性用 TTC 还原法测定。HM 溶液 (双氟磺草胺·氟氯吡啶酯 20%水分散粒剂纯水稀释至 500 mL, 氟氯吡啶酯浓度为 1.00mg/mL , $\text{pH}=4.35 \pm 0.01$, 电导率为 $926 \pm 0.94 \mu\text{s/cm}$) 与 HP 溶液 (20mL108g/L 乳油纯水稀释至 500mL, 高效氟吡甲禾灵浓度为 4.32mg/mL , $\text{pH}=3.63 \pm 0.02$, 电导率为 $242 \pm 0.94 \mu\text{s/cm}$) 避光室温保存备用。实验中所使用药品试剂纯度均为分析纯。^[1-2]

1.2 土壤微生物燃料电池 MFC 的构建

土壤 MFC 的配置选择了单室反应器, 于淘宝网站订制购买一批大小尺寸一致的长方体电池壳, 电池壳材料选用亚克力板, 亚克力板厚度为 0.4cm , 电池内部尺寸为 $6\text{cm} \times 6\text{cm} \times 9\text{cm}$, 底部有 9 个 $d=9\text{mm}$ 小圆孔, 便于氧气进入。将 350g 相应土壤、100mL 土壤模拟电解液^[8] ($80.75\text{mg/L Na}_2\text{SO}_4$ 、 70mg/L NaHCO_3 、 30.36g/L NaNO_3) 和 10mL 相应除草剂溶液混合均匀后填充到每个 MFC 中, 空气阴极选用石墨毡电极 ($6\text{cm} \times 6\text{cm} \times 0.5\text{cm}$), 阳极选用石墨毡电极 ($6\text{cm} \times 6\text{cm} \times 0.5\text{cm}$), 阴极的石墨毡位于电池底部, 阳极石墨毡电极位于电池中部, 两电极均呈水平放置, 距离 3.5cm , 接入导线压实, 避免短路。实验分组方案见表 1, 其中两对照组采用灭菌土壤, 由红豆杉根际土壤在灭菌锅中 122°C 下高温高压灭菌 90 分钟得到, 其他实验组土壤未进行特殊处理, 实验周期为 30 天, 每 15 天测电池发电性能并取阴阳极附近土壤进行理化性质测试, 电池稳定后第 2 天所测值作为实验初始值。发电性能使用科斯特电化学工作站 (CS150H, 武汉, 中国) 利用线性扫描伏安法对每组 MFC 进行测试, 由此方法可以获得电池的开路电位、电流密度以及功率密度。测试时电池阳极与仪器的工作电极相接, 电池阴极与仪器的辅助电极和参比电极相接 (两电极系统), 参数设置: 初始电位设置为相对开路为 0V , 终止电位设置为相对参比为 0V , 扫描速率设置为 0.15mV/s , 数据采集的采样频率设置为 0.3Hz 。^[3]

1.3 石墨毡电极改性

将石墨毡 (CF) 裁剪成 $6\text{cm} \times 6\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 大小后做预处理: 丙酮溶液中浸泡 30min, 纯水洗涤 3 次后风干。将预处理过的 CF 浸入 5% HNO_3 溶液中, 浸泡搅拌 3 小时, 用纯水和无水乙醇洗至中性, 风干得到 CF-1。称取一定质量的硝酸钠 NaNO_3 、磺胺与盐酸配置成相应浓度得到重氮溶液, CF-1 在重氮溶液中浸泡 24 小时, 风干得到 CF-2。称取一定质量的硫酸铵与浓硫酸配置成相应浓度溶液, 即亲水性促进剂, 将 CF-2 放入此溶液中浸泡 24 小时, 纯水洗至中性, 风干得到 CF-3。将 CF-3 放入电阻炉内 450°C 下加热 30 分钟, 得到 CF-4^[9]。对改性电极 CF-4 与未改性电极 CF (对照) 进行傅里叶变换红外光谱测试。^[4]

表 1 实验分组方案表

实验组编号	处理	土壤中添加污染物及含量
HM1	灭菌土壤(对照组)	10 mL 氟氯吡啶酯- $28.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
HM2	未改性电极	10 mL 氟氯吡啶酯- $28.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
HM3	改性电极	10 mL 氟氯吡啶酯- $28.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
HP1	灭菌土壤(对照组)	10 mL 高效氟吡甲禾灵- $122.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
HP2	未改性电极	10 mL 高效氟吡甲禾灵- $122.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
HP3	改性电极	10 mL 高效氟吡甲禾灵- $122.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱

通过对改性石墨毡电极 (CF-4) 和未改性石墨毡电极 (CF) 进行傅里叶变换红外光谱分析, 得到石墨毡的主要元素是 C 和 O。重氮溶液的应用成功将含氮官能团引入石墨毡表面, 导致 N 组成的增加, 使用亲水性试剂改性后, N 元素的含量进一步增加。在对石墨毡改性的过程中进行的烧杯试验, CF-4 的快速浸泡表明亲水性增强, 这可能导致更大的微生物亲和力。此外, 基于红外光谱中的观察, 改性过后的石墨毡表面结合了官能团 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 它们都是亲水性官能团, 为微生物附着提供了额外的电化活性位点。

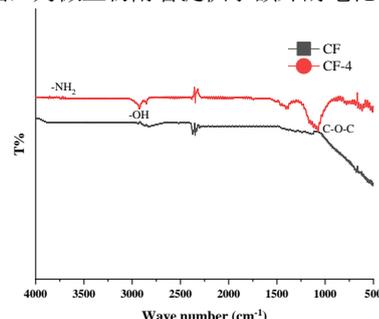


图 1 CF 与 CF-4 傅里叶变换红外光谱图, CF 为未改性电极 (黑色线), CF-4 为改性电极 (红色线)

2.2 氟氯吡啶酯 MFC 电性能及土壤理化性质

在电池稳定后的第 2 天, 从图 2-a 可以看出电流密度 $\text{HM3} > \text{HM1} > \text{HM2}$, 功率密度 $\text{HM3} > \text{HM1} > \text{HM2}$, 相较其他组, HM3 组有最佳发电性能, 此时该组开路电位为 0.008470V , 最大电流密度为 $0.074467 \mu\text{A/cm}^2$ 。第 15 天电流密度 $\text{HM2} > \text{HM3} > \text{HM1}$, 功率密度 $\text{HM2} > \text{HM3} > \text{HM1}$, 相较于第 2 天 HM3 组的电池性能降低, 但仍高于 HM1 组, 相较其他组, HM2 组有最高的功率密度和电流密度 (图 2-b)。相较于第 15 天, 第 30 天三组 MFC 的电池性能均下降, 相较其他两组, HM2 组有最高的开路电压 0.002167V 和最大功率密度 (图 2-c)。综上, 改性电极组在实验前期表现出更高的发电性能。对照组 (HM1) pH 先下降再升高, HM2 组先升高后下降, HM3 组一直呈下降趋势, 最后各组土壤 pH 均集中在 $7.4 \sim 8.0$ ($P < 0.05$, 图 2-d), 土壤呈弱碱性, 证明 HM

在弱碱性环境中更易发生降解。相较对照组, HM2 阳极电导率随着时间的延长不断下降, HM2 阴极先下降后升高, HM3 组随着时间的延长不断升高(图 2-e)。总体来看, 30 天内 HM1 和 HM2 组电导率浮动在 $100 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 120 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($P < 0.05$), 较为稳定, 差异不大, 因为对于未改性石墨毡构建的 MFC, 微生物代谢活动对土壤电导率的影响不大。而利用改性石墨毡构成的 MFC 的土壤电导率对比其他两组 30 天内不断升高, 在第 30 天的电导率差异更显著。总体而言, 两实验组土壤脱氢酶活性随着时间的推移而逐渐升高(图 2-f), 说明在生物电流的不断刺激下, 微生物的新陈代谢得到了强化, 有利于对除草剂的降解。土壤脱氢酶活性在各时间点均表现为 $\text{HM2} > \text{HM3}$, 即未改性石墨毡组构成的 MFC 土壤脱氢酶活性高于改性组, 效果更好一些。[5]

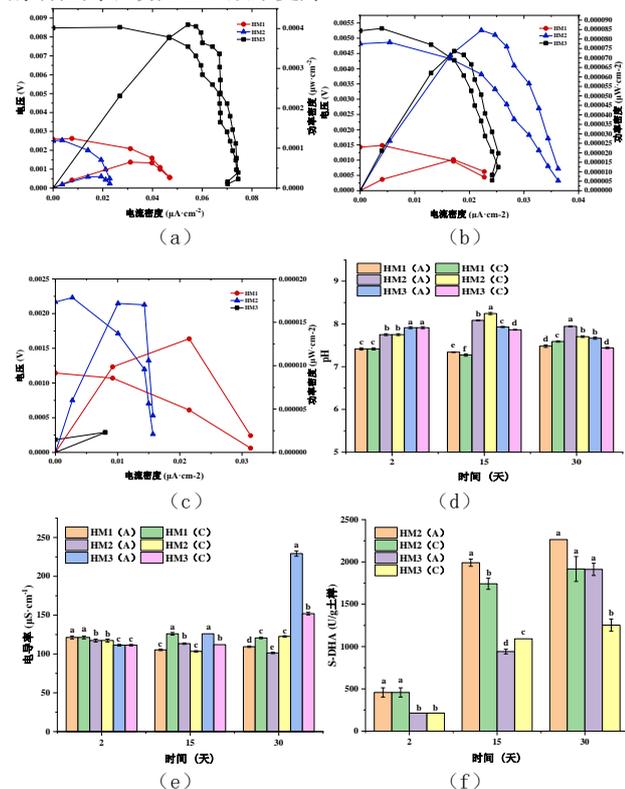


图 2 以氟氯吡啶酯(HM)为污染物构建的 MFC 电学性能与阴阳极土壤理化性质

MFC 电池性能: (a) 第 2 天 (b) 第 15 天 (c) 第 30 天 (d) 各实验组 MFC 阴阳极土壤 pH 变化, A 为阳极, C 为阴极, 不同小写字母代表同一时间不同处理组之间的显著性差异, $P < 0.05$, 下同 (e) 各实验组 MFC 阴阳极土壤电导率变化 (f) 各实验组 MFC 阴阳极土壤脱氢酶活性变化。

2.3 高效氟吡甲禾灵 MFC 电性能及土壤理化性质

从图 3-a-c 可以看出, 高效氟吡甲禾灵组 MFC, 开路电压、电流密度及功率密度大小比较均呈 $\text{HP1} > \text{HP2} > \text{HP3}$ 趋势, HP1 和 HP2 组电池性能指标均比 HM 组 MFC 数量级大 10 倍, 表明高效氟吡甲禾灵相对氟氯吡啶酯不易被降

解。结合图 2-a-c, 氟氯吡啶酯的电池性能较为稳定, 而高效氟吡甲禾灵的电池性能能随着时间的推移不断降低, 这可能是由于高效氟吡甲禾灵相对氟氯吡啶酯毒性较大, 微生物需要更长的时间来适应, 且微生物降解高效氟吡甲禾灵过程较为复杂, 也与土壤中微生物种类及数量的动态变化相关。相较对照组, HP2、HP3 组土壤 pH 随着时间的推移呈先升高后下降趋势(图 3-d), 30 天后 pH 集中在 7.4-8.0 ($P < 0.05$), 土壤呈弱碱性, 证明 HP 在弱碱性环境中更易发生降解。对照组由于灭菌消除了微生物活动导致 pH 波动, HP2 组的 pH 更偏碱性, 且阴极较阳极更偏碱性一些, 由于土壤 pH 值的变化趋势与氧化还原电位有关, 物质从氧化态向还原态转变时消耗土壤中的 H^+ , 引起土壤 pH 值的增加。除了 HP2 组阴极, 其他组土壤电导率均随时间呈先下降后升高趋势(图 3-e), 结合图 2-e, 氟氯吡啶酯 MFC 土壤电导率整体上高于高效氟吡甲禾灵组 MFC, 这是由于 HM 降解程度大于 HP, 产生的可移动离子较 HP 组多, 导致电导率整体相对较高。且 HP 组波动幅度较大, 进一步验证了 HP 较 HM 难降解。总体而言, 土壤脱氢酶活性随着降解时间的推移先升高后降低(图 3-f), 在第 2、15 天时, 两实验组土壤脱氢酶活性表现趋势为 $\text{HP3} > \text{HP2}$, 脱氢酶可以在一定程度上反应土壤中微生物的降解活性状况, 脱氢酶活性越高, 表示其降解除草剂性能越好。即改性石墨毡构成的 MFC 组土壤脱氢酶活性高于未改性组, 效果更好一些。[6-9]

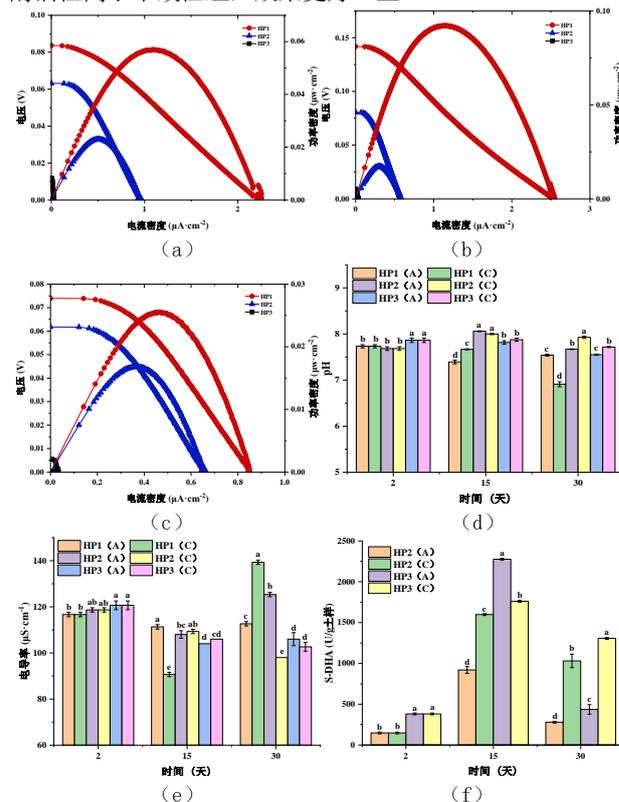


图 3 以高效氟吡甲禾灵(HP)为污染物构建的 MFC 电学性能与阴阳极土壤理化性质

MFC 电池性能: (a) 第 2 天 (b) 第 15 天 (c) 第 30 天 (d) 各实验组 MFC 阴阳极土壤 pH 变化, A 为阳极, C 为阴极, 不同小写字母代表同一时间不同处理组之间的显著性差异, $P < 0.05$, 下同 (e) 各实验组 MFC 阴阳极土壤电导率变化 (f) 各实验组 MFC 阴阳极土壤脱氢酶活性变化。

3 结论

通过对石墨毡电极的四步改性, 成功将亲水性官能团 $-NH_2$ 、 $-OH$ 及 $C-O-C$ 与石墨毡电极结合, 为微生物附着提供了位点。相较用未改性石墨毡构建的 MFC, 用改性石墨毡构建的 MFC 在实验前期表现出更好的发电性能, 电池阴阳极土壤 pH 波动幅度较小, 但电导率波动幅度相较未改性 MFC 较大。以高效氟吡甲禾灵为污染物构建的 MFC 中, 改性石墨毡构建的 MFC (HP3 组) 土壤脱氢酶活性较高, 而以氟氯吡啶酯为污染物构建的 MFC 中未改性石墨毡电极构建的 MFC (HM2 组) 土壤脱氢酶活性较高。

[参考文献]

[1] Vagi MC, Petsas AS. Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: an overview (2007–2018) [J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8(1): 102940.

[2] Brillas E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its

application to wastewater treatment and soil remediation [J]. *J Clean Prod*, 2021 (290): 125841.

[3] 刘国强, 顾轩竹, 胡哲伟, 等. 农业土壤有机污染生物修复技术研究进展 [J]. *江苏农业科学*, 2022, 50(1): 27–33.

[4] 杨珍珍, 耿兵, 田云龙, 等. 土壤有机污染物电化学修复技术研究进展 [J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1110–1122.

[5] 李美, 高兴祥, 房锋, 等. 氟氯吡啶酯与双氟磺草胺复配的田间除草效果及其对作物安全性评价 [J]. *植物保护学报*, 2016, 43(3): 514–522.

[6] 秦璐, 宋秀凯, 刘丽娟, 等. 高效氟吡甲禾灵对海洋生物的急性毒性与水质基准推导 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(6): 1509–1518.

[7] 李涛, 孟丹丹, 郭水良, 等. 17 种常用除草剂对蚯蚓的急性毒性 [J]. *生态环境学报*, 2021, 30(6): 1269–1275.

[8] 李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 等. 电动力修复四环素类抗生素污染土壤的效果研究 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(5): 187–194.

[9] Feng Y, Lu J, Shen Z, et al. Sequentially modified carbon felt for enhanced p-nitrophenol biodegradation through direct interspecific electron transfer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023 (451): 1–44.

作者简介: 王凡 (1999—), 女, 大连交通大学硕士在读, 研究方向: 电化学降解有机污染物。