

水体化学需氧量、生化需氧量和毒性 在线检测技术研究进展

韩严和¹, 陈家庆¹, 王鹏¹, 阮修莉²

1. 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617
2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)及其毒性是衡量水污染程度的重要指标,在污染监测、水处理运行管理及水质评价方面发挥着重要作用,其在线检测技术已经成为当前研究的热点之一。COD、BOD和毒性的传统分析方法分别以氧化剂消耗量、溶解氧变化量和生物群体变化数量作为定量依据,难以实现一体化检测。本文从COD检测, BOD及其与COD一体化检测, 毒性及其与COD、BOD一体化检测等方面, 探讨各种检测技术的优缺点。在综合分析基础上提出, 采用非常规定量的方法可以实现COD、BOD和毒性一体化检测, 这也是当前COD、BOD和毒性检测技术研究的发展方向。

关键词 化学需氧量; 生化需氧量; 毒性; 在线一体化检测

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.36.013

Advances in On-line Detecting Technologies of Chemical Oxygen Demand, Biochemical Oxygen Demand and Toxicity in Water

HAN Yanhe¹, CHEN Jiaqing¹, WANG Peng¹, RUAN Xiuli²

1. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China
2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract The chemical oxygen demand (COD), the biochemical oxygen demand (BOD) and the toxicity, which play very important roles in the detection of contamination, the analysis of the wastewater treatment plant, and the water quality assessment, are important indexes for representing the degree of the organic pollution in water bodies. The on-line detecting technology is a promising research area. The conventional determination methods of the COD make use of the consumption of the chemical oxidant as the quantitative basis. The BOD is measured through the dissolved oxygen consumption during the biological degradation as the basis in a conventional method. The conventional toxicity detection is carried out by using the variation of the biomass or the number of individuals as the basis. Therefore, the detecting integration of the COD, the BOD and the toxicity is hard to be made based on these conventional determination methods. The merits and demerits of testing technologies for the COD, the BOD, the toxicity and their integration are reviewed in this paper. An unconventional quantitative method is proposed to realize the integrating detection of the COD, the BOD and the toxicity, as an advance in on-line detecting technologies of the COD, the BOD and the toxicity.

Keywords chemical oxygen demand; biochemical oxygen demand; toxicity; on-line integration detection

收稿日期: 2013-07-02; 修回日期: 2013-08-02

基金项目: 北京市属高校青年拔尖人才培养计划(CIT&TCD201304098), 北京市属高等学校人才强教深化计划(PHR201107213), 北京市优秀人才培养资助项目(2012D005005000002)

作者简介: 韩严和, 副教授, 研究方向为环境检测与污染治理技术, 电子信箱: hanyanhe@bipt.edu.cn

0 引言

化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)和生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)是衡量水质的2个重要指标, COD也是中国“十二五”规划提出的节能减排指标之一。随着经济社会发展, 毒性也成为人们关注的重要水质指标。水体污染的有效控制有赖于这些指标的快速、高效检测。

目前, COD主要采用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化法进行测定^[1], 该方法的测试准确性较高, 但操作流程繁琐、消耗时间长, 测试中需要使用强腐蚀性(H_2SO_4)、贵重(Ag_2SO_4)和有毒(Cr和Hg)的化学试剂, 不仅增加了测试费用, 也容易造成二次污染。BOD主要采用5日生化法进行测定, 该方法耗时长达5天, 具有费时费力、重复性差、受干扰因素多等缺陷^[2]。毒性检测主要采用生物(如藻类)试验法, 该方法具有灵敏度低、检测时间较长、维护成本高、指示生物保存困难等缺陷^[3]。这3种传统检测方法共同的缺点是, 无法及时反馈检测信息, 使得水污染不能及早发现、及时预警、及时应对处理。为达到这一目的, 在线快速分析测试方法成为环境领域广泛关注的研究方向^[4-6]。开发出一系列在线快速单指标检测的原理和方法, 同时向多指标一体化方向发展。

1 COD检测研究

多年来, 环境工作者为克服传统COD检测法的缺点开展了许多研究工作, 对重铬酸盐指数的测定进行了一些新的探索, 取得了一定进展。密封微波辅助消解系统可以代替烦琐、耗时的回流消解过程, 大大缩短测试时间^[7]。该方法具有简便、快速、省时等优点。但仍然需使用有毒试剂, 进行滴定操作, 不能在线测量。为实现在线检测COD, 研究者提出了分光光度法, 其原理是在强酸性介质中, 在催化剂存在的条件下, $K_2Cr_2O_7$ 氧化水样中的有机物, Cr^{6+} 被还原成 Cr^{3+} , 利用分光光度计测定 Cr^{6+} 或 Cr^{3+} 的吸光度, 从而计算出水样的COD值^[8]。该方法的测试速度快、取样量少、操作方便、成本低廉。此外, 还出现了超声辅助消解法^[9]、扫描极谱法^[10]、原子吸收光度法^[11]等COD测定方法。上述测定方法都以氧化剂变化量作为定量依据, 很难实现在线检测, 即使采用现代技术实现在线检测, 但测量过程中需使用多种化学物质, 容易造成二次污染。为解决这些问题, 近年来电化学测定COD的方法得到了很大发展, 利用特殊电极电解产生的羟基自由基($\cdot OH$)氧化水中的有机物, 羟基自由基被消耗的同时, 工作电极上的电流会产生变化; 当工作电极电位恒定时, 电流的变化与水中有机物的含量成正比, 通过计算电流变化便可测量出COD值。PbO₂电极氧化法、Cu电极氧化法、掺硼金刚石(BDD)电极氧化法^[12]就是其典型代表。电化学COD测定法具有操作简便和能耗低等特点, 但由于各种物质的传递系数和氧化电位的差异较大, 在利用这种方法测定有机物综合性指标时, 特别是采用氧化能力和效率不高的电极时, 会产生较大的误差, 准确度较低; 当用于酸性或碱性溶液中时, 有些电极还存在有毒金属离子溶出的风险。周明华等^[13]、金利通等^[14]提出

通过半导体光催化氧化有机物, 再利用氧电极直接测定水中氧的变化量, 从而测定COD值的方法。该法简单、环保, 可以实现在线测量, 但仅在有机物浓度较低的情况下才能与重铬酸钾标准方法呈良好的线性关系, 其检测范围仅为1.0~12mg/L^[14]。

针对光催化测定方法的缺点, Zhao等^[15]提出光电催化COD测定法, 以负载在ITO电极上的TiO₂纳米粒子膜作为传感元件, 可以实现COD测定的完全自动化、在线检测和控制, 解决了传统测定法易产生二次污染的问题。但目前的技术仅能使TiO₂粒子以多层且杂乱无章的方式固定到电极上, 在后续的热处理过程中纳米粒子容易烧结导致粒径变大, 随即降低光催化氧化活性。研究表明: 光生电子在TiO₂纳米粒子膜内的阻力较大, 降低了其在膜内的转移速率, 增加了光生电子和孔穴的复合几率, 降低其光催化效率。因此, 这种膜的光量子效率和光电催化效率在很多情况下均不能满足实际应用的需要。周保学等^[16]利用电子传递速度较快的TiO₂纳米管阵列作为传感元件进行COD测定的研究, 取得了较好的效果。光电催化法的检测范围可达到0~700mg/L, 比光催化方法的检测范围大为拓宽^[16]。Zhao等^[17,18]研究发现, 光电催化COD检测方法的传感元件-光阳极的光电子转移效率, 是光电催化测定COD速率的关键因素, 认为开发制备超高速电子传递的光阳极将成为光电催化测定COD的研究热点。

2 BOD及COD与BOD一体化检测研究

针对BOD检测传统方法耗时长、不易实现在线检测的缺点, 1977年, Karube等^[19]开发了首个快速测定BOD的生物传感器, 它由固定化成膜的*T. cutaneum*菌群与氧电极构成。当水中的有机物被*T. cutaneum*菌群降解时, 水中的溶解氧被消耗, 从氧电极获得的电信号与溶液中BOD值存在某种线性关系, 从电信号即可获得BOD值。在这一方法提出后, 人们开发了许多各式各样基于检测溶解氧消耗的BOD传感器^[20,21]。Trosok等^[22]将分离得到的2种新的酵母菌固定在玻璃碳板上, 构成微生物传感器, 测量纸浆厂污水中BOD值, 仅需5min。王建龙等^[23]研究了一种新的耐高渗透压的酵母菌种微生物BOD传感器, 该传感器在高渗透压下能正常工作, 菌株可长期干燥保存, 经缓冲液浸泡后即可恢复活性, 为高含盐量废水和海水中BOD测定提供了快捷简便的方法。董绍俊等^[24]用溶胶-凝胶与接枝共聚物组成的有机-无机杂化材料, 固定皮状丝孢酵母制备BOD生物传感器, 得到与传统的5日法较为一致的结果, 用于污水的在线检测。

生物传感器BOD测定法大大缩短了测定时间, 达到快速测定的目的。但现阶段的BOD生物传感器在测定过程中, 无论微生物以悬浮分散形式还是固定的生物膜形式, 基本都是采用测定溶解氧的响应方式, 即采用溶解氧变化量作为定量依据。氧电极的准确性和稳定性对测定结果会产生很大影响, 由于溶解氧的消耗还会导致可生化有机物难以彻底降解。另外, 由于电解液的消耗和阳极的氧化, 溶解氧探针的使用寿命受到限制, 需要经常更换电解液、清洗探针阳极。

因此,开发了以微生物为催化剂,将化学能直接转化为电能的BOD传感器。该技术利用生物燃料电池反应产生的电量与BOD存在线性关系的原理,实现了BOD的检测^[25,26]。但上述两种BOD生物传感器,都难以实现COD与BOD的一体化检测。

郭敬慈等^[27,28]应用微生物降解前后COD变化量等于BOD的原理,实现了COD和BOD的一体化检测,该方法采用紫外吸收分光光度法测定微生物降解前后的COD。董绍俊等^[29]也应用该原理进行了COD和BOD一体化检测的研究。该方法主要是通过培养多种微生物形成的生物膜来高比例、非选择性地降解有机物,检测得到目标水样的初始COD与其经微生物降解后COD的差值,根据该差值以及预定的标准曲线,得到目标水样的BOD。结果表明,该方法能解决以溶解氧消耗量作为检测依据的BOD测定方法中,由于溶解氧的不足而导致生物降解效率受限的问题。得到的微生物膜对不同种类的有机物,具有相似的生物降解能力,不会发生对有机物进行选择性的降解现象,提高了检测结果的准确度。

3 毒性及COD、BOD和毒性一体化检测研究

毒性测试方法主要有理化方法和生物毒性学方法^[30-35]。理化方法不能直接、全面地反映各种有毒物质对环境的综合影响,无法判定有毒物质浓度和生物效应之间的直接关系。近年来,生物毒性学方法得到了长足发展,主要包括活体生物毒性检测法、生物芯片检测技术、生物传感器技术等^[31-35]。

活体生物毒性检测法主要有藻类毒性试验和发光菌抑制试验2种方法^[31,32]。Giancarlo等^[31]用羊角月牙藻类检测意大利托斯卡纳区域大面积的水体,考察水中杀虫剂对藻类生长的影响,进而评价有毒物质对水体生态的危害性。发光菌抑制试验的原理是利用灵敏的光电测量系统测定毒物对发光细菌发光强度的影响,从而评价毒物的毒性。刘树深等^[32]应用微板毒性分析方法,研究了多种杀虫剂混合物对淡水发光菌-青海弧菌Q67的发光抑制作用。但这2种方法的检测时间长、难以实现在线检测。为解决这一问题,生物芯片毒性检测技术应运而生^[33]。这一技术主要是根据碱基互补配对原理,生物芯片分子与标记的样品分子发生杂交作用后,检测杂交信号的强度及分布,获取样品分子的数量、序列分布等信息。Schleicher公司发明了根据蛋白质微阵列、利用荧光染色、对病菌进行定性和半定量的检测设备^[33]。生物芯片技术操作简单、自动化程度高、应用范围广,非常适合综合毒性检测。但该技术不具有普遍适用性,不适用于多种毒物联合作用时的毒性检测。于是,人们又开发了生物传感器毒性检测技术,利用毒物对微生物细胞代谢过程产生的干扰,引发一系列化学变化,将微生物固定在电极上作为识别和受感元件组成传感器,能够非特异地检测多种毒物。Trang等^[34]用大肠埃希菌生物传感器检测水中的重金属,能达到世界贸易组织(WTO)所要求的检测下限且稳定性高。生物传感技术在检测水质综合毒性方面具有很大优势,可以在大型活动期间的

饮水安全检测中发挥重要作用。该技术在水质综合毒性检测中具有很大的应用和开发潜力^[35]。

毒性检测主要是以生物个体数量变化或生物体和细胞某种功能的减弱或丧失作为定量依据。以生物个体数量变化作为检测依据的测定方法耗时长,特别是对一些慢性毒性更是如此,不易实现在线检测。以微生物体或细胞某种功能减弱或丧失作为定量依据的检测方法可以大大缩短检测时间,可以实现在线检测,但难以与其他水质指标进行一体化检测。

为实现一体化检测,Mia等^[36]将微生物燃料电池(MFC)BOD传感器原理与物质毒性和MFC产电抑制率相关原理结合,设计了以双室型MFC为核心组件的BOD和毒性一体化检测系统。通过在线检测MFC的电流输出信号,可以实现BOD和毒性的实时检测。周顺桂等^[37]也采用MFC技术对水体中重金属综合毒性进行检测,发现有毒物质浓度与MFC产电量的抑制率呈显著正相关,达到对重金属毒性检测的目的,该系统也可以实现BOD的检测,其关键是微生物膜的培养。燃料电池BOD传感系统检测的电量仅能表征可生化有机物,不能表征不可生化有机物的降解,很难实现COD的检测。因此,该检测技术难以实现COD、BOD和毒性3指标一体化检测。

目前,国内外还未见有COD、BOD和毒性一体化检测技术的研究报道。

4 结论

COD检测技术已经从高温、强酸条件下的化学氧化技术到不需要添加任何化学物质的常温高级氧化检测技术方向发展,以便于实现自动化操作下的快速、准确、无二次污染的在线检测。BOD检测技术从测定长达5天的溶解氧变化的稀释法,到测定微生物降解前后COD差值的传感器技术的方向发展,使测定时间从5天缩短为仅几分钟。毒性检测技术从测定生物个体数量变化的检测技术,到测定微生物体或细胞某种功能减弱或丧失表现的电信号的检测技术方向发展。

在能源资源紧张的背景下,检测设备的多指标一体化成为检测技术开发的目标。COD、BOD和毒性一体化检测技术将是今后的研究方向。然而,COD、BOD和毒性的传统分析方法分别以氧化剂消耗量、溶解氧变化量和生物群体变化数量作为定量依据,难以实现一体化检测。这就要求COD、BOD和毒性的新检测技术摒弃传统方法的定量依据,从而实现高效、快速、实时一体化检测。将毒性检测转化为对毒性物质加入前后标准液BOD的检测,以BOD变化量来反映毒性大小;BOD应用废水生物降解前后COD变化量等于BOD的原理进行检测;可以将毒性和BOD的检测最终转化为对单一指标COD的检测,从而实现废水COD、BOD和毒性一体化的快速、高效、实时检测。

参考文献 (References)

- [1] Mu Q H, Li Y G, Zhang Q H, et al. TiO₂ nanofibers fixed in a microfluidic device for rapid determination of chemical oxygen demand via photoelec-

- trocatalysis[J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2011, 155(2): 804–809.
- [2] Chen J S, Zhang L S, Wang J L. A novel biosensor for the rapid determination of biochemical oxygen demand[J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 78–83.
- [3] 赵红宁, 王学江, 夏四清. 水生生态毒理学方法在废水毒性评价中的应用[J]. *净水技术*, 2008, 27(5): 18–24.
Zhao Hongning, Wang Xuejiang, Xia Siqing. *Water Purification Technology*, 2008, 27(5): 18–24.
- [4] Modin O, Wilen B M. A novel bioelectrochemical BOD sensor operating with voltage input [J]. *Water Research*, 2012, 46(18): 6113–6120.
- [5] Kibena E, Raud M, Jogi E, et al. Semi-specific *Microbacterium phyllosphaerae*-based microbial sensor for biochemical oxygen demand measurements in dairy wastewater [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2013, 20(4): 2492–2498.
- [6] Zhang Y F, Angelidaki I. Submersible microbial fuel cell sensor for monitoring microbial activity and BOD in groundwater—Focusing on impact of anodic biofilm on sensor applicability[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(10): 2339–2347.
- [7] Dharmadhikari D M, Vanerkar A P, Barhate N M. Chemical oxygen demand using closed microwave digestion system[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(16): 6198–6201.
- [8] Li J, Tao T, Li X B, et al. A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents[J]. *Desalination*, 2009, 239(1): 139–145.
- [9] Domini C E, Vidal L, Canals A. Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound-assisted chemical oxygen demand determination[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(5): 686–691.
- [10] Dan D, Dou F, Xiu D. Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed-acid digestion and single sweep polarography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 420(1): 39–44.
- [11] Cuesta A, Todolí J L, Mora J. Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium(VI) organic solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 372(3): 399–409.
- [12] Yu H, Ma C, Quan X, et al. Flow injection analysis of chemical oxygen demand (COD) by using a boron-doped diamond (BDD) electrode[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(6): 1935–1939.
- [13] Zhang A Y, Zhou M H, Zhou Q X. A combined photocatalytic determination system for chemical oxygen demand with a highly oxidative reagent[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 686(1–2): 133–143.
- [14] 丁红春, 柴怡浩, 张中海, 等. 光催化氧化法测定地表水化学需氧量的研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(2): 148–152.
Ding Hongchun, Chai Yihao, Zhang Zhonghai, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(2): 148–152.
- [15] Qiu J, Zhang S, Zhao H. Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 875–890.
- [16] Zheng Q, Zhou B X, Bai J, et al. Self-organized TiO₂ nanotube array sensor for the determination of chemical oxygen demand[J]. *Advanced Material*, 2008, 20(5): 1044–1049.
- [17] Han Y, Zhang S, Zhao H, et al. Photoelectrochemical characterization of a robust TiO₂/BDD heterojunction electrode for sensing application in aqueous solutions[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 6033–6040.
- [18] Han Y, Qiu J, Miao Y, et al. TiO₂/BDD heterojunction photoanodes for determination of chemical oxygen demand in wastewaters[J]. *Analytical Methods*, 2011, 3(9): 2003–2009.
- [19] Karube I, Matsunaga T, Mitsuda S, et al. Microbial electrode BOD sensors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1977, 19(10): 1535–1547.
- [20] Pang H L, Kwok N Y, Chan P H, et al. High-throughput determination of biochemical oxygen demand (BOD) by a microplate-based biosensor[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(11): 4038–4044.
- [21] Chen H, Ye T, Qiu B, et al. A novel approach based on ferricyanide-mediator immobilized in an ion-exchangeable biosensing film for the determination of biochemical oxygen demand[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(1): 75–82.
- [22] Trosok S P, Driscoll B T, Luong J H T. Mediated microbial biosensor using a novel yeast strain for wastewater BOD measurement[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(3–4): 550–554.
- [23] 张悦, 王建龙, 李花子, 等. 生物传感器快速测定 BOD 在海洋检测中的应用[J]. *海洋环境科学*, 2001, 20(1): 50–54.
Zhang Yue, Wang Jianlong, Li Huazi, et al. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(1): 50–54.
- [24] 刘长宇, 屈建莹, 郑建波, 等. 有机-无机杂化材料膜制备生物传感器用于在线生化需氧量的测定[J]. *分析化学*, 2005, 33(5): 609–613.
Liu Changyu, Qu Jianying, Jia Jianbo, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(5): 609–613.
- [25] 佟萌, 杜竹玮, 李顶杰, 等. 微生物燃料电池型传感器在 BOD 检测中的应用进展[J]. *环境检测管理与技术*, 2008, 20(6): 7–12.
Tong Meng, Du Zhuwei, Li Dingjie, et al. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2008, 20(6): 7–12.
- [26] Mohan S V, Saravanan R, Raghavulu S V, et al. Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microflora: Effect of catholyte[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3): 596–603.
- [27] 郭敬慈, 吴同华, 郭虹, 等. 一种全自动在线化学耗氧量和生物耗氧量的监测仪及其使用方法[P]. 中国, 101625317A, 2010-01-13.
Guo Jingci, Wu Tonghua, Guo Hong, et al. Full-automatic online chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD) monitor for wastewater and application method thereof[P]. CN, 101625317A, 2010-01-13.
- [28] 郭敬慈. 重铬酸钾紫外曝气法快速测定化学耗氧量和生物耗氧量[P]. 中国, 1267825A, 2000-09-27.
Guo Jingci. Method for rapid determination of COD and BOD by UV spectrometry and potassium dichromate[P]. CN, 1267825A, 2000-09-27.
- [29] 刘长宇, 董绍俊, 赵惠军. 一种生化需氧量的检测方法[P]. 中国, CN102735812A, 2012-10-17.
Liu Changyu, Dong Shaojun, Zhao Huijun. Biochemical oxygen demand detection method[P]. CN, 102735812A, 2012-10-17.
- [30] Hernando M D, Malato F. Application of ring study: Water toxicity determinations by bioluminescence assay with *Vibrio fischeri*[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 370–376.
- [31] Giancarlo S, Benedetta B, Fabio C, et al. Surface and ground waters characterization in Tuscany (Italy) by using algal bioassay and pesticide determinations: comparative evaluation of the results and hazard assessment of the pesticides impact on primary productivity[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(5): 571–578.
- [32] Zhou X F, Sang W J, Liu S S, et al. Modeling and prediction for the acute toxicity of pesticide mixtures to the freshwater luminescent bacterium *Vibrio qinghaiensis* sp-Q67[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3): 433–440.
- [33] 孙平, 张逢春, 张影. 蛋白质芯片技术的研究及应用现状[J]. *北华大学学报: 自然科学版*, 2009, 10(2): 115–119.
Sun Ping, Zhang Fengchun, Zhang Ying. *Journal of Beihua University: Natural Science*, 2009, 10(2): 115–119.
- [34] Trang P T, Berg M, Viet P H, et al. Bacterial bioassay for rapid and accurate analysis of arsenic in highly variable groundwater samples[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(19): 7625–7630.
- [35] Castillo J, Gaspar S, Leth S, et al. Biosensors for life quality: design, development and application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 102(2): 179–194.
- [36] Mia K, Hyun MS, Geoffrey M, et al. A novel biomonitoring system using microbial fuel cells[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(12): 1323–1328.
- [37] 吴锋, 刘志, 周奔, 等. 单室 MFC 型生物毒性传感器对重金属离子的检测研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(1): 1596–1600.
Wu Feng, Liu Zhi, Zhou Ben, et al. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2010, 31(1): 1596–1600.