

微生物燃料电池系统中氧化还原介体的研究

孙彩玉¹, 邱雪颖², 李永峰^{2*}, 谢静怡², 赵津竺²

(1. 东北林业大学生态研究中心, 黑龙江哈尔滨 150040; 2. 东北林业大学林学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要 论述了微生物燃料电池电子传递过程中氧化还原介体的种类、特性, 其包括外源性氧化还原介体(人造介体和天然存在介体)和内生性氧化还原介体(主要是指微生物自身产生的介体), 并综述了氧化还原介体在不同微生物燃料电池中的应用及其特性, 为其在提高生物降价等方面提供了参考和研究方向。

关键词 微生物燃料电池; 电子传递; 氧化还原介体

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)29-11806-03

Study on Redox Mediators in Microbial Fuel Cells (MFC) System

SUN Cai-yu et al (Center for Ecological Research, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang 150040)

Abstract The types and characteristics of redox mediators in MFC extracellular electron transport process were introduced, including exogenous redox mediator (artificial redox and natural mediator) and endogenous redox mediator (mainly referring to microbial self-generated mediator). The application and characteristics of redox mediators in different MFC were summarized, which will provide reference and research direction for price reduction.

Key words Microbial fuel cell (MFC); Extracellular electron transport; Redox mediators

微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC)能够利用微生物作为催化剂将有机化合物氧化分解, 同时产生电流, 将有机物中的化学能直接转化为电能^[1], 是一种全新的废水处理技术, 具有原料广泛、反应条件温和、清洁高效等优点^[2]。早在1911年, 英国Potter就发现了微生物产电的现象^[3], 对微生物燃料电池的研究分别经历了介体微生物燃料电池和无介体微生物燃料电池两个阶段。介体微生物燃料电池中产电微生物产生的电子经外源性氧化还原介体(如中性红、硫堇、奎宁、腐殖酸等), 将其呼吸链上的电子传递到阳极, 由于介体大多有毒性, 采用人工投加方式存在价格差异和流失等问题, 其应用受到极大限制。化学介体或电子中介体经常被加入到MFC中, 从而使细菌甚至酵母能传递电子。就电子传递机制而言, 目前已经发现的产电微生物主要以直接电子传递、依靠分泌介体的间接电子传递、纳米导线电子传递3种方式完成电子传输^[4-6]。其中的氧化还原介体成为电子传递的关键环节, 它包括外源性和内生性氧化还原介体。充当介体应具备如下条件^[7]: ①容易通过细胞壁; ②容易从细胞膜上的电子受体获取电子; ③电极反应快; ④溶解度、稳定性等要好; ⑤对微生物无毒; ⑥不能成为微生物的食料。

1 外源性氧化还原介体

1.1 人造介体

人造介体是很容易得到人工化学合成的氧化还原介体, 且通过有效的分子设计, 它们的氧化还原电位可以在很大范围内调整, 并且还能增加阳极和阴极间的电势差, 从而使产生的功率增加。人造氧化还原介体只是应用在特殊状况下, 如在没有电活性微生物的条件下用以降解复杂底物。人造介体可以降低电子传递过程中产生的过电势, 并

通过细菌生物膜获得电子。人造氧化还原介体在酵母从MFC中是必不可少的, 因为酵母从FC其电子传递链位于细胞的线粒体中^[8]。通常情况下, 像*Saccharomices cerevisiae*这样的酵母基本不能产生内生性氧化还原介体^[9]。人造氧化还原介体最大的优势在于它的非特异性。倘若氧化还原介体电对的实际电位在有机底物氧化电位与电极电位之间, 那么单一的中介体就可以在混菌的条件下被几种不同的细菌利用, 将电子传递至电极。这种非特异性可使研究者能从几乎所有的革兰氏阴性菌中得到电子, 从而也使人造氧化还原介体成为实验室生物电化学系统(BES)的最佳选择, 利用这样的系统可以获得活细胞氧化还原过程的有效信息。还可以利用人造介体来研究那些不适合直接将电子传递至电极的革兰氏阳性菌以及生物膜或细胞壁较厚的微生物。在制备新型电极材料方面, 研究者对人造氧化还原介体寄予厚望, 以期可以呈数量级地提高电子在电极上的转移速率。表1总结了目前应用的人造外源性氧化还原介体, 并简述了其特性, 以供研究者在应用上进行选择。

1.2 天然存在氧化还原介体

在地表环境下运行的生物电化学系统中, 如沉积物微生物燃料电池或是深海无人值守的发电机通常都在有机碳浓度较低的情况下运行的^[16], 而且被成分复杂的有机物、腐殖酸(HA)以及大量含硫化合物所包围。环境中的这些物质在细菌和电极间进行胞外电子传递过程中是起作用的。其中, 腐殖酸(HA)种类繁多, 是可溶性高分子质量有机化合物。它们主要来源于酶的解聚作用和植物性生物高聚物的氧化^[17], 普遍存在于陆地和海洋的环境中(表2)。HA可以阻碍微生物的降解作用, 因此一般也很少参与微生物的新陈代谢, 尤其在缺氧的条件下^[18], 异化金属还原菌可利用HA作为胞外电子受体^[19], 也作为Fe(III)胞外呼吸作用的氧化还原介体。事实上, HA含醌结构, 这一结构可被分解为对苯二酚。对苯二酚可将电子传递至电极和其他细菌^[20-21]。虽然未分解的HA既可作为电子

基金项目 “十二五”国家科技计划项目(2011BAD08B01-03)。

作者简介 孙彩玉(1986-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 研究方向: 生态资源环境, E-mail: suncaiyusy@126.com。* 通讯作者, 教授, 博士, 从事生态环境方面的研究, E-mail: dr_lyf@163.com。

收稿日期 2013-09-18

受体,也可作为电极介体,但是对于它在有机碳含量较低的环境(如沉积物)中是否有助于 Fe(III)还原仍然存在争议。半胱氨酸是土壤中常见的必须氨基酸,是微生物生长基质中普遍采用的还原剂(表2)。研究者发现,在 *Geobacter sulfurre-*

ducens 和 *Wolinella succinogenes* 共培养过程中半胱氨酸能够在种间传递电子。另外,在 *G. sulfurreducens* 纯培养中加入半胱氨酸可使胞外电子还原的速率增加。

表1 应用于微生物燃料电池的人造氧化还原介体

名称	来源	特性
硫堇 ^[10]	人工合成染料	常用于染色质和黏蛋白的1种噻嗪类碱性染料
中性红 ^[11]	人工合成染料	1种碱性吩嗪染料
甲基紫精 ^[12-13]	人工合成染料	能被苛性碱溶液水解,在生物学上用作指示剂(蓝色至无色)
刃天青 ^[14]	人工合成试剂	酸碱指示剂,一种氧化还原指示剂,在缺氧环境下由粉红变为无色
蒽醌 ^[15]	人工合成试剂	用于有机合成,制备苯并蒽醌和染料,也用于糖类的比色测定;由蒽醌用锡和盐酸或用保险粉还原而制得
2,6-二磺酸盐(AQDS) ^[15]	人工合成试剂	用于染料合成、有机合成等工业
铁氰化钾 ^[10]	无机化合物	俗称赤血盐,工业上常用于影片冲印、食品防腐剂等方面,试验中用铁氰化钾来提高溶液的氧化还原电势

表2 应用于微生物燃料电池中天然存在氧化还原介体

名称	来源	特性
腐殖酸(HA) ^[22]	陆地和海洋环境中	HA种类繁多,是可溶性高分子质量有机化合物,含有醌结构,源于酶的解聚作用和植物性生物高聚物的氧化
半胱氨酸 ^[23]	土壤	土壤中常见的必需氨基酸,也是一种微生物生长基质中普遍采用的还原剂

2 内源性氧化还原介体

近年来,研究者在电活性微生物中发现了许多新的内源氧化还原介体。这归因于研究者们对重新兴起的电化学系统研究的普遍关注,尤其是对微生物燃料电池的关注,还归因于微生物培养方法和电化学特性表征方法的建立,这些方法使我们可以利用电活性细菌进行反复、快速的试验测试^[24-25]。近期,通过非溶解性金属还原试验才可检测到可溶性氧化还原介体的产物和分泌物。但是,非溶解性金属氧化物还原能否等同于电极还原还没有完全被证实。在许多研究中,可溶性氧化还原介体的分泌物和聚积物是对试验结果的唯一解释。然而,只有一部分内源氧化还原介体被明确地鉴定出来。事实上,氧化还原介体的鉴定是一项非常复杂的任务。因为它们通常浓度很低,只有在非常复杂的混合微生物体系(如微生物群落或生活废水)中才能被发现。另外,即使发现了氧化还原活性物质的积聚物,仍需要大量的工作来证明所研究的氧化还原物质是为了增加电极上电子传递速率而产生的。况且,电化学方法只能为我们提供氧化还原介体的化学特性。对氧化还原介体进行完整的、无可置疑的鉴定需要运用分光光度法、比色法以及其他的分离/分析技术手段。内源性氧化还原介体主要由微生物自身产生,还有一些未确定的内源性氧化还原介体。

2.1 由微生物自身产生的氧化还原介体

2.1.1 吩嗪。吩嗪不是第1种被人们所知的可溶性氧化还原介体,但是这种由 γ 变形细菌 *Pseudomonas* sp. 产生的物质目前已得到广泛的研究,主要是因为它们具有抗真菌特性(表3)。此外,自然界土壤微生物中的抗生素还有助于细胞间信号传递和维持氧化还原动态平衡,以确保微生物能在高电流密度和低营养条件下生存^[26]。吩嗪作用机制(也许是其他氧化还原介体)可能为各种微生物在相似的亚细胞位置

上从电子传递链捕获得到电子;从应用的角度看,内源氧化还原介体可以使不产生中介体的菌种,甚至是革兰氏阳性菌^[27]进行胞外电子传递。

2.1.2 黄素。黄素是 *Shewanella* sp. 体内主要的内源氧化还原穿梭体。很多 *Shewanella* 细菌能利用 FMN 和核黄素来介导不溶性三价铁氧化物还原^[28]。*Shewanella oneidensis* MR-1 和 *Shewanella oneidensis* MR.4 在序批式培养过程中积累 250 ~ 500 nmol/L 的黄素,并且以这些黄素为可溶性氧化还原介体将胞外电子传递至处于氧化电势的电极^[25]。

2.1.3 醌类。研究者发现,由 *Pseudomonas* sp. BN6 微生物分泌的醌-氢醌(quinone-hydroquinone)氧化还原电对在胞外萘磺酸盐降解中具有重要作用。2-氨基-3-羧基-1,4-萘醌(ACNQ)在胞外还原中的作用也有研究^[29]。其他萘醌是在 *Sphingomonas xenophaga* BN6 厌氧降解萘-2-磺酸盐的过程中被分离得到的,经高效液相色谱和质谱(HPLC-MS)鉴别4-氨基-1,2-萘醌和4-乙醇-1,2-萘醌^[30]。研究表明,嗜酸菌 *Geothrix fermentans* 可以产生促进胞外铁还原的介体;薄层分析结果显示这种介体是水溶性的醌^[31]。在进一步的研究中发现,这种“putative”介体促进了电子向固态电极转移的速率,这一点是通过更高电势条件下运行的MFC反映出来的^[32]。目前,这种介体还没有鉴定出来,这是除变形细菌以外,首例发现的由细菌产生的内源介体。

2.1.4 其他。研究者认为,由 *Geobacter sulfurreducens* 产生的溶解酶和胞外细胞色素可以作为 Fe(III)还原和中间电子传递的氧化还原介体,但是这一结论是有争议的,还有待进一步研究。*Shewanella algae* BrY 能在氧化 H₂ 的过程中还原 Fe(III),这是因为它产生的胞外黑色素可以充当氧化还原介体使 Fe(III)还原^[33]。胞外黑色素化学结构非常复杂,将黑色素归为氧化还原介体还存有疑问。另外,还存在着其他的

内源性氧化还原介体,如 1,4-二羟基-2-萘酸是由细菌 *Propionibacterium freudenreichii* 产生的氧化还原介体,但只有在合适电位下以电极作为电子受体时才会产生。

表 3 微生物自身产生的氧化还原介体

名称	产生菌	特性
吩嗪 ^[26,34]	<i>Pseudomonas</i> sp.	具有抗真菌的特性,有助于细胞间信号传递和维持氧化还原动态平衡,其中以绿脓菌素最为典型
黄素 ^[25]	<i>Shewanella</i> sp.	介导不溶性三价铁氧化物还原
醌类物质 ^[30,35]	<i>Pseudomonas</i> sp. BN6 <i>Sphingomonas xenophaga</i>	该种介体为水溶性醌,能够促进电子向固态电极转移的速率
细胞色素和溶解酶 ^[36]	<i>Geobacter sul furreducens</i>	产生的溶解酶和胞外细胞色素可以作 Fe(III) 还原和中间电子传递的氧化还原介体(具有争议)
黑色素 ^[37-38]	<i>Shewanella algae</i> BrY	其化学结构非常复杂,与细菌的生物膜联结在一起还原 Fe(III)
1,4-二羟基-2-萘酸 ^[39]	<i>Propionibacterium freudenreichii</i>	只有在合适电位下以电极作为电子受体时才会产生

2.2 未确定的内源性氧化还原介体 随着研究者们对可溶性氧化还原介体的关注,他们发现了一些已知的“电话性细菌”(如 Proteobacteria)之外的、能产生中介体的微生物。近年来,发现富集的光合细菌可产生 1 种或多种氧化还原介体。通过荧光光谱分析发现,吩嗪是丰度最高的电子传递物质^[40]。在嗜热菌 *Pyrobaculum aerophilum* 中也发现了 1 种未被鉴定的可促进胞外铁还原的氧化还原介体^[41]。

3 结语

微生物燃料电池氧化还原介体系统研究多处于试验室阶段,但是在实际污水处理工艺中的适用性还有待深入开展。该系统的影响因素还不是很明确,如氧化还原电位和污染物降解之间的关系还不明确。另外,现在应用的氧化还原介体多为水溶性醌类化合物,水溶性醌类化合物对污染物有明显加速作用,但同时它本身也会随出水流出,形成二次污染,而且工艺中连续投加醌类化合物也会大大增加处理成本。氧化还原介体的应用克服了生物转化速率慢的缺点,并为高效微生物燃料电池的反应器用于降解污染物提供了新的思路。然而,天然腐植酸结构复杂,其氧化还原特性还明显受到来源的限制;人工氧化还原介体由于其存在二次污染的潜在危害,使得氧化还原介体直接应用于微生物燃料电池的应用受到了一定限制。因此,还需要研究者对该方法进行深入研究,以找到更有效的氧化还原介体和其制备方法以应用于 MFC 系统中。虽然现存的很多问题限制了氧化还原介体的实际应用,但随着研究者对氧化还原介体的研究,其必将应用于更广泛的微生物燃料电池,提高污水的处理效率和产电强度,并会研发出更经济实惠、适用性更强的氧化还原介体。

参考文献

[1] 李锦富. 生物与微生物电池[J]. 北京电子, 2003(8): 41-42.
 [2] 韩保祥, 毕可万. 采用葡萄糖氧化酶的生物燃料电池的研究[J]. 生物工程学报, 1992, 8(2): 203-206.
 [3] POTTER M C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds[J]. Proc R Soc Lond B, 1911, 84: 2760-2761.
 [4] LOGAN B. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells[J]. Nat Rev Microbiol, 2009, 7(5): 375-381.
 [5] LOVLEY D. The microbe electric: conversion of organic matter to electricity[J]. Curr Opin Biotechnol, 2008, 19: 564-571.
 [6] LOVLEY D. Extracellular electron transfer: Wires, capacitors, iron lungs, and more[J]. Geobiology, 2008, 6(3): 225-231.

[7] LOJOU E, GIUDICI - ORTICONI M T, BIANCO P. Direct electrochemistry and enzymatic activity of bacterial polyhemic cytochrome c3 incorporated in clay films[J]. J Electroanal Chem, 2005, 579: 199-213.
 [8] SCHAETZLE O, BARRIER F, BARONIAN K. Bacteria and yeast as catalysts in microbial fuel cells: electron transfer from micro-organisms to electrodes for green electricity[J]. Energy Environ Sci, 2008, 1: 607-620.
 [9] GUNAWARDENA A G, SANDUN F, FILIP T. Performance of a yeast-mediated biological fuel cell[J]. Int J Mol Sci, 2008, 9: 1983-1907.
 [10] BOND D R, HOMLES D R. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. Science, 2003, 295(5554): 483-485.
 [11] PARK D H, LAIVENIEKS M, GUETTLER M V, et al. Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65(7): 2912-1297.
 [12] LOGAN B E. Extracting hydrogen and electricity from renewable resources[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(9): 160-167.
 [13] RABAEY K, BOON N, HOFTE M, et al. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(9): 3401-3408.
 [14] SUND C J, MCMASTERS S, CRITTENDEN S R, et al. Effect of electron mediators on current generation and fermentation in a microbial fuel cell[J]. Appl Microbiol, 2007, 76: 561-568.
 [15] MILLIKEN C E, MAY H D. Sustained generation of electricity by the sporeforming, Gram-positive Desulfotobacterium hafniese strain DCB2[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2007, 73: 1180-1189.
 [16] TENDER L M, REIMERS C E, STECHER H A, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor[J]. Nat Biotechnol, 2002, 20(8): 821-825.
 [17] WERSHAW R L. Molecular aggregation of humic substances[J]. Soil Sci, 1999, 164(11): 803-813.
 [18] MCKNIGHT D M, AIKEN G R. Sources and ages of aquatic humus. In aquatic humic sustained generation of electricity by the sporeforming, Gram-positive, Desulfotobacterium hafniese strain DCB2[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1998, 73: 1180-1189.
 [19] LOVLEY D R, COATES J D, BLUNT-HARRIS E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 442: 445-448.
 [20] STAMS A J M, DE BOK F A M, PLUGGE C M, et al. Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities[J]. Environ Microbiol, 2006, 8(3): 371-382.
 [21] FREDRICKSON J K, ZACHARA J M, KENNEDY D W, et al. Reduction of U(VI) in goethite (α-FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(18): 3085-3098.
 [22] TENDER L M, REIMERS C E, STECHER III H A, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor[J]. Nat Biotechnol, 2002, 20(8): 821-825.
 [23] KADEN J, GALUSHKO A S, SCHINK B. Cysteine-mediated electron transfer in syntrophic acetate oxidation by cocultures of *Geobacter sulfurreducens* and *Wolinella succinogenes*[J]. Arch Microbiol, 2002, 178: 53-58.

理系统供水,政府对于此类工程或者系统可适当提供补贴。也可采用水源并加特殊水处理集中式供水模式、区外调水集中式供水模式等^[14],随着时间的推移,逐步实施村村通水,甚至户户通水的目标,如此便可缓解农村饮水问题。同时,注意在相关工程或者政策实施之前,做好工程管理者、当地领导者、工程受益者之间的协调工作,减小决策实施阻力,避免出现意外,让惠民政策真正起到造福百姓的作用^[15]。

3 结语

国家日益重视农村饮水安全问题,对于农村饮水安全投入大量人力、物力。十二五规划中明确指出,完善农村小型水利设施,加强农村饮水安全工程建设,大力推进农村集中式供水^[16];十八大要求推进生态文明建设,首要治理农村饮水安全问题^[17]。十八届三中全会上也明确提出,要健全自然资源资产产权制度和用途管制制度,对水流、森林、山岭、草原、荒地、滩涂等自然生态空间进行统一确权登记,形成归属清晰、权责明确、监管有效的自然资源资产产权制度;建立空间规划体系,划定生产、生活、生态空间开发管制界限,落实用途管制;健全能源、水、土地节约集约使用制度^[18]。

资源枯竭型城市经济转型必须以生态经济学原理为指导,才能实现可持续发展,而生态经济学以可持续发展理论为指导^[19]。徐州应当坚持可持续发展,努力发展生态经济,加速从工业化城市向生态城市的转型。徐州市政府推动的“天更清,水更蓝,地更绿”工程旨在减轻甚至解决徐州的污染问题,这也说明市政府对于解决污染的态度。但是,农村用水问题在短期内很难解决,也需要大量的精力以及资金投入,政策在实施过程中也会遇到一定阻力。因此,解决徐州地区农村用水危机,不仅要全民参与,更要坚持到底。

(上接第 11808 页)

- [24] SCHRODER U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency [J]. *Phys Chem Phys*, 2007, 9: 2619 – 2629.
- [25] MARSILI E, BATON D B, SHIKHARE I D, et al. Shewanella secretes flavins that mediate extracellular electron transfer [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105: 3968 – 3973.
- [26] PRICE – WHELAN A, DIETRICH E P, NEWMAN D K. Rethinking secondary metabolism: physiological roles for phenazine antibiotics [J]. *Nature Chem Biol*, 2006, 2(2): 71 – 78.
- [27] PHAM T H, BOON N, AELTERMAN P, et al. Metabolites produced by *Pseudomonas* sp. enable a Gram-positive bacterium to achieve extracellular electron transfer [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 77(5): 1119 – 1129.
- [28] VON CANSTEISECRETION H, OGAWA J, SHIMIZU S, et al. Secretion of flavins by Shewanella species and their role in extracellular electron transfer [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2008, 74(3): 615 – 623.
- [29] HERNANDEZ M E, NEWMAN D K. Extracellular electron transfer [J]. *Cell Mol Life Sci*, 2001, 58: 1562 – 1571.
- [30] KECK A, RAU J, REEMTSMA T, et al. Identification of quinoide redox mediators that are formed during the degradation of naphthalene-2-sulfonate by *Sphingomonas xenophaga* BN6 [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68(9): 4341 – 4349.
- [31] NEVIN K P, LOVLE D R. Mechanisms for accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geothrix fermentans* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68(5): 2294 – 2299.
- [32] BOND D R, LOVLEY D R. Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71: 2186 – 2189.

参考文献

- [1] 徐州统计局. 徐州市国民经济和社会发展统计公报 [R]. 2012.
- [2] 徐州市水利局. 徐州水资源现状、特点及趋势 [EB/OL]. (2006 – 09 – 11) [2013 – 12 – 01]. <http://www.xzsl.gov.cn/readnews.asp?newsid=64>.
- [3] 江苏省水利厅. 江苏省水资源公报 [R]. 2011.
- [4] 李代鑫, 杨广欣. 我国农村饮水安全问题及对策 [J]. *中国农村水利水电*, 2006(5): 4 – 7.
- [5] 徐州统计局. 徐州市国民经济和社会发展统计公报 [R]. 2011.
- [6] 张华, 鲁梦胜, 李功振, 等. 徐州市北郊工业区浅层地下水重金属污染研究 [J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(9): 4179 – 4180, 4188.
- [7] 赵静, 王超, 王沛芳. 农村水环境污染及治理对策研究 [J]. *江苏环境科技*, 2005, 18(3): 40 – 42.
- [8] 王淑梅. 化肥农药对农田的负面影响及预防措施 [J]. *吉林农业*, 2012(9): 126.
- [9] 刘桂平, 周永春, 方炎, 等. 我国农业污染的现状及应对建议 [J]. *国际技术经济研究*, 2006, 9(4): 17 – 21.
- [10] 杜广勤. 我国农业用水管理优化对策分析 [J]. *现代园艺*, 2013(4): 23.
- [11] 郭莉, 崔强. 环境友好型社会下徐州农村饮用水安全法律保障研究 [J]. *绿色经济*, 2009(2): 106 – 108.
- [12] 张华见, 张智光. 资源枯竭型城市生态经济建设分析——以徐州为例 [J]. *绿色经济*, 2011(12): 66 – 71.
- [13] 李晶, 岳恒, 王建平, 等. 农村饮水安全现状分析及解决对策 [J]. *农村水利*, 2006(11): 26 – 29.
- [14] 王丽萍, 余莹莹, 梁森, 等. 农村饮水安全工程徐州供水模式的选择及实施 [J]. *江苏水利*, 2010(8): 45 – 48.
- [15] PETER G, NKAMBULE S E. Factors affecting sustainability of rural water schemes in Swaziland [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2012(9): 196 – 204.
- [16] 中华人民共和国国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要 [R]. 北京: 人民出版社, 2011.
- [17] 胡锦涛. 坚定不移沿着中国特色社会主义道路前进 为全面建成小康社会而奋斗——在中国共产党第十八次全国代表大会上的报告 [R]. 北京: 人民出版社, 2012.
- [18] 白羽. 《决定》指出: 健全自然资源资产产权制度和用途管制制度 [EB/OL]. http://news.xinhuanet.com/politics/2013-11/15/c_118164501.htm. 2013 – 11 – 15/2013 – 12 – 1.
- [19] ROBINSON J A, ACEMOGLU D. The political economy of the Kuznets Curve [J]. *Review of Development Economics*, 2002, 6(2): 183 – 203.
- [33] TURICK C E, FORTNER J D, PLOTZE M, et al. Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(III) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by Shewanella algae BrY [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2008, 11(4/6): 289 – 297.
- [34] RABAIEY K, BOON N, SICILIANO S D, et al. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2004, 70: 5373 – 5382.
- [35] NORTEMANN B, KUHM A E, KNACKMUSS H J, et al. Conversion of substituted naphthalenesulfonates by *Pseudomonas* sp. BN6 [J]. *Arch Microbiol*, 1994, 161: 320 – 327.
- [36] LUU Y S, RAMSAY J A. Review: Microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source [J]. *World J Microbiol Biotech*, 2003, 19: 215 – 225.
- [37] TURICK C E, TISA L S, CACCAVO F. Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(III) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by Shewanella algae BrY [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68: 2436 – 2444.
- [38] TURICK C E, CACCAVO F, TISA L S. Electron transfer from Shewanella algae BrY. To hydroxyl ferric oxide is mediated by cell-associated melanin [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2003, 220: 99 – 104.
- [39] WANG Y F, MASUDA M, TSUJIMURA S, et al. Self-excreted mediator from *Escherichia coli* K-12 for electron transfer to carbon electrodes [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 76: 1439 – 1446.
- [40] CAO X, HUANG X, BOON N, et al. Electricity generation by an enriched phototrophic consortium in a microbial fuel cell [J]. *Electrochem Comm*, 2008, 10: 1392 – 1396.
- [41] FEINBERG L F, HOLDEN J E. Characterization of dissimilatory Fe(III) Versus NO₃-reduction in the hyperthermophilic archaeon *Pyrobaculum aerophilum* [J]. *J Bacteriol*, 2006, 188: 525 – 531.