

电活性微生物电化学传感器在氮污染物检测中的研究进展

张艺 王玉建*

绵阳师范学院, 中国·四川 绵阳 621006

摘要: 氮污染物(如亚硝酸盐、硝酸盐和氨氮)广泛存在于自然水体和废水体系中,其积累不仅会破坏水生态系统平衡,还会对人体健康造成潜在威胁。因此,开发高灵敏、快速响应和高选择性的氮污染物检测技术具有重要意义。近年来,电活性微生物(Electroactive microorganisms, EAM)在微生物电化学系统中的电子传递能力被广泛应用于环境传感领域。基于电活性生物膜构建的微生物电化学传感器通过微生物代谢与电化学信号的耦合,实现对目标污染物的实时检测,具有操作简便、响应快速和可持续运行等优势。本文系统综述了电活性微生物电化学传感器在氮污染物检测中的研究进展,重点介绍其工作原理、典型构建方式及在亚硝酸盐等污染物检测中的应用。同时总结了近年来相关研究中传感器的检测性能,并分析当前技术面临的主要挑战与未来发展方向,为构建高性能微生物电化学传感器提供参考。

关键词: 电活性微生物;微生物电化学系统;电化学传感器;亚硝酸盐检测;氮污染物

Research Progress of Electroactive Microbial Electrochemical Sensors in Nitrogen Pollutant Detection

Zhang Yi, Wang Yujian*

Mianyang Normal University, China Sichuan Mianyang 621006

Abstract: Nitrogen pollutants, including nitrite, nitrate, and ammonia nitrogen, are widely present in natural water bodies and wastewater systems. Their accumulation can disrupt aquatic ecological balance and pose potential risks to human health. Therefore, the development of detection technologies with high sensitivity, rapid response, and strong selectivity is of great significance. In recent years, electroactive microorganisms (EAM) have been extensively applied in environmental sensing due to their unique extracellular electron transfer capabilities in microbial electrochemical systems. Microbial electrochemical sensors based on electroactive biofilms enable real-time detection of target pollutants by coupling microbial metabolic processes with electrochemical signals, exhibiting advantages such as simple operation, fast response, and sustainable performance. This review systematically summarizes the recent advances in electroactive microbial electrochemical sensors for nitrogen pollutant detection. The working principles, typical construction strategies, and applications in detecting nitrite and other nitrogen species are discussed in detail. In addition, the sensing performance reported in recent studies is compared, and the current challenges as well as future development directions are analyzed. This work provides a reference for the design and optimization of high-performance microbial electrochemical sensors.

Keywords: Electroactive microorganisms; Microbial electrochemical systems; Electrochemical sensors; Nitrite detection; Nitrogen pollutants

0 引言

氮元素是水生态系统中重要的营养元素,但过量氮污染会引发一系列环境问题,例如富营养化、水体缺氧及生态系统失衡。特别是亚硝酸盐(NO_2^-),作为氮循环中的关键中间产物,在水环境中具有较高毒性。亚硝酸盐进入人体后可将血红蛋白中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,导致血红蛋白

失去携氧能力,并可能进一步形成具有致癌性的 N-亚硝胺类物质^[1]。

传统的亚硝酸盐检测方法主要包括分光光度法、离子色谱法和化学滴定法等。这些方法虽然具有较高的检测精度,但普遍存在检测过程复杂、仪器设备昂贵以及无法实现实时在线监测等问题。因此,开发快速、灵敏且适用于

在线监测的检测技术成为当前研究的重要方向。

近年来，电化学传感器因具有响应速度快、检测灵敏度高和设备小型化等优势而受到广泛关注。研究者通过引入纳米材料、酶催化体系或功能电极材料，大幅提升了电化学传感器的检测性能。然而，传统电化学传感器在复杂水环境中仍面临选择性不足和抗干扰能力较弱等问题。为解决这一问题，研究者开始将电活性微生物引入传感体系，通过微生物代谢过程实现对特定污染物的识别和信号放大，从而形成微生物电化学传感器。

1 传感器工作原理

电活性微生物电化学传感器（Electroactive Microbial Electrochemical Sensors）是一类以电活性微生物为核心识别单元的生物传感装置，通过微生物代谢活动与电化学信号之间的耦合，实现对目标污染物的定量检测。该类传感器通常构建于微生物电化学系统（Microbial Electrochemical Systems, MES）基础之上，依托胞外电子传递（Extracellular Electron Transfer, EET）机制，将微生物代谢过程中释放的电子传递至电极，从而产生可测量的电流或电位响应信号。近年来研究表明，微生物电化学传感体系在环境监测中表现出良好的灵敏性与稳定性^[2,3]。

在微生物电化学体系中，电活性微生物能够将有机底物或无机电子供体氧化所产生的电子传递至电极。近年研究指出，电活性菌能够通过多路径电子传递机制与固体电极建立高效电子交换界面，并形成具有导电特性的生物膜结构。典型菌种如 *Geobacter* 属和 *Shewanella* 属在电极表面具有较强的富集能力和电子传递能力。

从电子传递机理来看，电活性微生物与电极之间的电子交换主要包括直接电子传递、导电结构传递以及电子媒介体传递三种途径。直接电子传递过程中，微生物外膜细胞色素可与电极发生电子交换，该过程对电极材料导电性及界面结构具有较高依赖性。导电结构传递方面，研究表

明部分电活性微生物能够产生导电菌毛或纳米线结构，在细胞之间及细胞与电极之间形成三维导电网络，从而显著提升电子传递效率。该结构有助于增强生物膜的整体导电性能，并扩大有效反应界面。在电子媒介体传递过程中，微生物可分泌黄素或醌类等可溶性电子穿梭体，在微生物与电极之间循环进行氧化还原反应。近期研究表明，通过调控媒介体浓度或引入外源电子穿梭体，可进一步强化电子传递效率并提升信号稳定性^[4]。

在传感过程中，当目标污染物参与微生物代谢反应时，电子传递速率会发生变化，从而引起电流或电位信号响应。例如，在亚硝酸盐检测体系中，相关微生物通过氧化还原过程改变电子流方向与强度。研究表明，电流响应与微生物代谢活性之间具有显著相关性，可作为污染物浓度变化的可靠指示信号^[5,6]。

2 电活性微生物在亚硝酸盐检测中的应用

近年来，利用微生物电化学系统检测亚硝酸盐的研究逐渐增多。Wang^[7] 等构建了一种基于亚硝酸盐氧化菌（NOB）生物膜的电化学传感器。研究发现，该传感器能够在 3 min 内实现对 0.3 – 100 mg/L 亚硝酸盐的快速检测，并表现出较高的灵敏度和良好的抗干扰能力。Lin^[8] 等开发了一种基于亚硝酸盐还原菌生物阴极的电化学传感器，通过极性反转方法快速构建生物电极，并结合抗干扰菌去除策略提高检测选择性。该传感器实现了 0.0001 – 8 mg/L 范围内的高灵敏检测，可在 1.7 min 内完成检测，并可稳定运行超过 150 次检测循环。Li^[9] 等提出了一种基于亚硝酸盐氧化菌生物膜的电化学传感器，通过利用亚硝酸盐氧化过程中氧竞争机制实现电流响应。研究表明，该传感器在 0.1 – 10 mg/L 范围内具有良好的线性关系，检测限可达 0.033 mg/L。Song^[10] 等利用导电材料修饰生物电极，构建了一种电活性生物膜传感器，用于提高电子传递效率。Grover^[11] 等通过在电极表面构建电活性生物膜并引入导电

表1 不同电极材料电化学传感器在亚硝酸盐检测中的性能比较

传感器类型	检测范围	检测限	响应时间	文献
纳米材料电极	0.5 – 3355 μ M	0.07 μ M	秒级	[12]
纳米复合电极	1 – 100 μ M	1.1 μ M	<5 s	[13]
金属纳米电极	1 – 300 μ M	0.38 μ M	秒级	[14]
金属氧化物电极	10 – 100000 μ M	3.37 μ M	<3 s	[15]
碳基电极	0.4 – 1475 μ M	0.041 μ M	秒级	[16]
碳材料电极	0.9 – 18.9 μ M	0.3 μ M	秒级	[17]
生物阳极传感器	0.1 – 20 mg/L	0.03 mg/L	min级	[15]
生物阴极传感器	μ g/L级	μ g/L级	<2 min	[18]
复合生物电极	1 – 8330 μ M	0.43 μ M	<5 s	[19]
微生物电化学系统	mg/L级	mg/L级	3 – 10 min	[15]

碳材料,显著提高了生物膜电子传递效率。研究表明,该方法能够增强亚硝酸盐还原电流信号,从而提升传感器检测灵敏度。

此外,部分研究还通过优化电极材料结构和微生物群落组成进一步提高传感器性能。例如,在碳毡或石墨电极表面构建导电生物膜,可显著提升电子传递效率,从而增强亚硝酸盐检测灵敏度和响应速度。

为系统评估不同电化学传感器在亚硝酸盐检测中的性能差异,选取近年来典型研究中常见的电极材料进行对比分析。重点从检测范围、检测限、灵敏度及稳定性等方面进行归纳总结,如表 1 所示。

3 技术优势与挑战

3.1 技术优势

相较于传统分光光度法和离子色谱法,电活性微生物电化学传感器在亚硝酸盐检测中体现出明显差异。电化学信号来源于微生物代谢过程中电子传递的动态变化,使得体系能够在无需复杂预处理的条件下对目标物质进行连续响应,具备在线监测潜力,适用于水环境中浓度变化频繁的场景。微生物参与赋予体系较强的识别能力。不同功能菌在代谢过程中表现出对特定氮源的偏好,例如亚硝酸盐氧化菌和反硝化菌分别对应氧化与还原路径,这种代谢差异在电流信号上形成区分,使检测结果在复杂基质中仍具有一定可靠性。材料构成方面,常用电极为碳毡、碳布等导电载体,制备过程相对简单,成本可控。生物膜在电极表面的自发形成使体系具备一定自维持能力,减少了频繁更换敏感元件的需求,在长期运行条件下更具实用价值。电信号在生物膜界面存在累积与放大现象。微生物代谢过程中释放的电子通过胞外传递路径不断汇集至电极表面,使得电流响应对浓度变化具有较高敏感性,这一特征在低浓度检测中表现尤为明显。

3.2 存在的主要挑战

电活性微生物对载体依赖明显,电极表面生物膜的稳定性直接影响传感器输出。运行过程中,底物浓度波动、毒性物质累积或温度变化均可能导致微生物活性下降,从而引起电流信号衰减或漂移。体系对环境条件具有较强响应性。溶解氧、pH 及离子强度的改变会干扰微生物代谢路径及电子传递过程,进而影响信号输出的重复性。在复杂水体中,多种干扰因素叠加,使得检测结果存在不确定性。响应过程与微生物代谢速率紧密相关,这一特征决定了其时间尺度通常处于分钟级。与纳米材料电极相比,快速响应能力仍存在差距,在对瞬时变化要求较高的检测场

景中受到一定限制。群落结构的不稳定性同样不可忽视。多种功能菌共存时,竞争与协同作用同时存在,微生物组成随运行时间发生变化,可能导致传感器性能出现阶段性波动。实际水样中的有机物及其他氮源还可能改变代谢途径,进一步增加系统复杂性。

4 结论与展望

电活性微生物电化学传感器通过将微生物代谢过程与电化学信号耦合,实现了亚硝酸盐的快速检测。研究表明,不同功能微生物在检测性能上存在差异,其中亚硝酸盐氧化菌体系具有较好的稳定性,反硝化菌体系在低浓度检测中表现出更高灵敏度。相较于传统方法,该类传感器在复杂水环境中具有较好的适应性,生物膜对共存物质具有一定缓冲作用。电极材料与微生物界面的协同调控对电子传递效率具有重要影响,是提升传感性能的关键因素。当前研究多集中于实验室条件,实际水体中长期运行的稳定性仍需进一步验证。环境波动及微生物群落变化可能引起信号不稳定,限制其工程化应用。后续研究可围绕电极结构优化与功能菌群调控展开,同时结合微型化设备实现现场检测。随着相关技术的发展,该类传感器在水环境监测中的应用前景广阔。

参考文献:

- [1] Bondonno,Catherine P,Sundqvist, et al. A clinical study examining the effects of dietary nitrate on urinary N-nitrosamines[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2026: 101239.
- [2] Li,Siliang,Zuo, et al. Microbial bioelectronic sensors for environmental monitoring[J]. Nature Reviews Bioengineering, 2025, 3(1): 30-49.
- [3] Hassan,Rabeay Y.A.,Febbraio, et al. Microbial Electrochemical Systems: Principles, Construction and Biosensing Applications[J]. Sensors, 2021, 21(4): 1279.
- [4] Guan,Zengfu,Yan, et al. Enhanced Stability and Detection Range of Microbial Electrochemical Biotoxicity Sensor by Polydopamine Encapsulation[J]. Biosensors, 2024, 14(8): 365.
- [5] Wen,Ziying,Ren, et al. A highly efficient acetone gas sensor based on 2D porous ZnFe₂O₄ nanosheets[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 379: 133287.
- [6] Xing,Fei,Duan, et al. Research on the Application and Mechanisms of Electroactive Microorganisms in Toxicants Monitoring: A Review[J]. Toxics, 2024, 12(3): 173.

- [7] Jingting Wang,Guoqiang Zhan,Xu Yang, et al. Rapid detection of nitrite based on nitrite-oxidizing bacteria biosensor and its application in surface water monitoring[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 215: 114573.
- [8] Zhufan Lin,Shaoan Cheng,Huahua Li, et al. Highly selective and sensitive nitrite biocathode biosensor prepared by polarity inversion method coupled with selective removal of interfering electroactive bacteria[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 214: 114507.
- [9] Xiaoyun Li,Xu Yang,Mengyao Cui, et al. A novel electrochemical sensor based on nitrite-oxidizing bacteria for highly specific and sensitive detection of nitrites[J]. Science of the Total Environment, 2022, 826: 154178.
- [10] Song,Bo,Wang, et al. Biochar-supported Fe₃C nanoparticles with enhanced interfacial contact as high-performance binder-free anode material for microbial fuel cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145678.
- [11] Grover,Shriya,Doyle, et al. Advanced electrode materials for microbial extracellular electron transfer[J]. Trends in Chemistry, 2024, 6(3): 144-158.
- [12] Wang,Tan,Xu, et al. A Novel Highly Sensitive Electrochemical Nitrite Sensor Based on a AuNPs/CS/Ti₃C₂ Nanocomposite[J]. Nanomaterials, 2022, 12(3): 397.
- [13] Li,C.,Guo, et al. The electrochemical sensor based on electrochemical oxidation of nitrite on metalloporphyrin-graphene modified glassy carbon electrode[J]. Rsc Adv., 2016, 6(93): 90480-90488.
- [14] Adiraju,Anurag,Munjal, et al. Towards Embedded Electrochemical Sensors for On-Site Nitrite Detection by Gold Nanoparticles Modified Screen Printed Carbon Electrodes[J]. Sensors, 2023, 23(6): 2961.
- [15] Nadeen Rajab,Hosny Ibrahim,Daohong Zhang, et al. Advances in the chemical analysis of nitrite in environmental and biological samples[J]. Nanoscale Advances, 2025, 7: 6321-6372.
- [16] Han,En,Li, et al. Nitrite determination in food using electrochemical sensor based on self-assembled MWCNTs/AuNPs/poly-melamine nanocomposite[J]. Food Chemistry, 2024, 437: 137773.
- [17] Mo,Rijian,Wang, et al. Electrochemical Determination of Nitrite by Au Nanoparticle/Graphene-Chitosan Modified Electrode[J]. Sensors, 2018, 18(7): 1986.
- [18] Haoyue Luo,Xiaogang Lin,Zhijia Peng, et al. A Fast and Highly Selective Nitrite Sensor Based on Interdigital Electrodes Modified With Nanogold Film and Chrome-Black T[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 1-7.
- [19] Zhang,Zhaoyang,Li, et al. A high-performance electrochemical sensor based on dendritic Au/Zn modified carbon cloth for the determination of nitrite in aquaculture[J]. Science of the Total Environment, 2024, 950: 175346.
- 基金项目：四川省区域创新合作-川渝科技创新合作计划（2024YFHZ0102）资助项目。
- 作者简介：张艺（2001.05.21），男，四川省达州市，汉族，研究生在读，研究方向：污水处理。
- * 通讯作者：王玉建，电子邮箱 46669083@qq.com。