

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C12Q 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807769.8

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1300330C

[22] 申请日 2003.4.26 [21] 申请号 03807769.8
[30] 优先权
[32] 2002.4.27 [33] KR [31] 10-2002-0023232
[86] 国际申请 PCT/KR2003/000854 2003.4.26
[87] 国际公布 WO2003/097861 英 2003.11.27
[85] 进入国家阶段日期 2004.10.8
[73] 专利权人 韩国生物工程系统公司
地址 韩国首尔
[72] 发明人 金亨周 崔大元 玄文湜 南盛铉
[56] 参考文献
WO0104626A1 2001.1.18
审查员 郭晓勇

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司
代理人 周建秋 王敬波

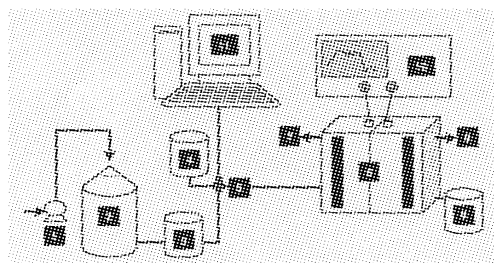
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用微生物燃料电池检测水中有毒物质的方法和装置

[57] 摘要

本发明涉及一种用于使用电化学活性微生物检测水中有毒物质的方法和装置。具体而言，本发明提供了一种用于检测水中有毒物质的方法，包括如下步骤：测定由微生物燃料电池产生的电信号；把样品加入到上述的燃料电池中；测定由上述微生物燃料电池产生的电化学信号的变化程度。因此依据本发明，当待测样品中有有毒物质存在时，由微生物燃料电池中的电活性菌产生的电流会显著减少，而使有毒物质测定的灵敏度最大化。微生物燃料电池的应用使管理和维护监测器部分的花费和人员最小化。



1、使用电化学活性微生物来检测水中有毒物质的方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：

- a. 测定由微生物燃料电池产生的电化学信号；
- b. 把样品加入到上述的微生物燃料电池中；
- c. 测定由上述微生物燃料电池产生的电化学信号的变化程度；

其中，所述有毒物质是使具有电化学活性的微生物新陈代谢降低的有毒物质。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该方法进一步包括如下步骤：在把样品加入所述微生物燃料电池之前，将样品中的悬浮物和不需要的物质筛选出来。

3、用于检测水中有毒物质的装置，其包括：

- a. 样品供料泵（1）；
- b. 用于处理样品的第一预处理罐（2）；
- c. 微生物燃料电池（6），其感应由于引入有毒物质而引起的电流变化；
- d. 计算机和控制部分（11），其控制信号值并自动测定毒性；

其中，所述有毒物质是使具有电化学活性的微生物新陈代谢降低的有毒物质。

4、如权利要求 3 所述的检测水中有毒物质的装置，该装置进一步包括：一个电磁阀（5），当感应到有毒物质的进入时该电磁阀改变样品的流量；以及样品收集器（4），当感应到有有毒物质进入时，该样品收集器吸收并储存样品。

用微生物燃料电池检测水中有毒物质的方法和装置

技术领域

本发明涉及用一种生物方式来检测有毒物质的方法及其装置。具体而言，本发明涉及用微生物燃料电池对有毒物质进行自动检测的方法及其自动警报装置。

背景技术

迄今为止，许多研究者已经开发出早期的用于有毒物质进入水中的检测和警报装置。在这些传统的用于测定水中有毒物质的装置中，有化学和生物的检测装置。对于化学检测装置来说，由于其对水中存在的许多物质中的少数物质可以量化地测定，因此其应用范围受到限制。它的缺点还在于需要昂贵的设备和高度熟练的工程师以进行检测。为了弥补这一缺陷，人们开发了各种用于检测水中有毒物质的生物装置。

具有代表性的传统的用于水中有毒物质的生物检测装置包括一些监控方法，这些监控方法中采用了鱼、水蚤和荧光微生物。用鱼来进行水质监控的装置利用了鱼逆水游动的性质，即它把逆流现象用于检测。安装一个防漏网后，当有毒物质从入水口进入时，鱼受到影响，其游动就会减慢。由于水流的缘故鱼被推回，出于本能鱼猛烈地摆动尾鳍以向前游动，在这个过程中尾鳍就会触动感应器。这个反应转变成电子信号并记录下来。用水质监控装置来检测电子信号的值，并用于给出警报或由连接的控制器的控制水的流速。这一信息通过显示器或键盘输出/输入。用于此目的的鱼通常属于鲤科鱼的一种金鱼。用鱼来检测有毒物质的不足在于检测毒性的物体太大，当 8ppm 的苯酚流入水中时它需要 8 小时来测定毒性。利用鱼来进行生物毒性警报系统的方法灵敏度低，而且检测时间长、误差范围大。鱼的选择和生长环境降

低了警报系统的可重复性和同一性。用水蚤来检测有毒物质的装置应用红外感应器来感应水蚤在水中的活动。它以水蚤的游动为基础，把 20 只水蚤放入玻璃或丙烯酸树脂试验皿中，被检测的水引入到该试验皿中并从该试验皿排放。当注入水时，水蚤会有反应。当水中没有有毒物质时，它们表现正常的活动；当水中含有有毒物质时，它们的运动就变的没有规律而且激烈起来。它们表现的活动越激烈则它们触动红外感应器就越频繁，使电子信号的值增加。温度感应器一直测定温度，电子控制器控制红外感应器并通过一个输出装置显示电子信号的值。检测水由水出口流出。早期的用水蚤的警报装置比用鱼的灵敏度高，这是由于使用的物体较小，但是装置的维护比较困难。当换水蚤时，用来进水或出水的试验皿和各种试管都要清洗或更换。由于生长用水需要一周换 2 到 3 次，因此对水蚤的生长需要特别小心和留意，需要仔细地将怀孕的和母体水蚤分离出来。必须在一个特殊的生长室中培养水蚤，该生长室的内部需要消毒，要除去各种有碍生长的设备。在生长室中必须提供新鲜空气。

用于自动检测水的毒性的装置利用固定的荧光微生物来测定与毒性成对照的荧光性。它需要各种光检测装置，这使得它昂贵而且需要人员和专家来维护。

这些传统的用于水毒性的自动检测装置的问题最终来源于感应器部分，本发明正是基于这一事实而提出的。

发明内容

本发明的目的在于解决传统的用于水的毒性检测的自动检测装置中存在的技术问题，并提供低价、易维护的、快速准确的毒性测定方法。

本发明的目的由一种方法而实现，所述方法用电化学活性微生物来检测样品中的有毒物质。

具体而言，本发明的目的由一种用于测定水中有毒物质的方法而实现，其特征在于该方法包括下述步骤：

测定由微生物燃料电池产生的电化学信号；

把样品加入到上述的微生物燃料电池中；以及

测定由上述微生物燃料电池产生的电化学信号的变化程度。另外，用于检测水中有毒物质的方法进一步包括下述步骤：在把样品加入上述的微生物燃料电池中之前将样品中的悬浮物和不需要的物质筛选出来。

用于检测上述有毒物质的装置包括：样品供料泵；用于处理样品的预处理罐；微生物燃料电池，其感应由于引入有毒物质而引起的电流变化；以及计算机和控制部分，其控制信号值并自动测定毒性。

下面结合附图来描述本发明。本发明的保护范围由权利要求书来限定，而不受这些附图的局限，其中：

图1是用于有毒物质的自动测定装置的一个图解说明，所述装置包括：样品供料泵（1）；用于处理样品的预处理罐（2）；微生物燃料电池（6），其感应由于引入有毒物质而引起的电流变化；以及计算机和控制部分（11），其控制信号值并自动测定毒性。另外，所述装置还包括：一个电磁阀（5），当感应到有毒物质的进入时该电磁阀可以改变样品的流量；以及样品收集器（4），该样品收集器在信号识别点收集并储存样品。

以下对具有上述结构的用微生物燃料电池来测定有毒物质的装置的工作原理进行说明。样品通过第一和第二预处理罐（2，3）后进入阳极部分。阳极部分由碳棒和铂（Pt）丝组成，而其内部通常填充有能利用有机原料产生电化学能的微生物催化剂。阴极部分由普通水填充。也就是说，含有有机物质的样品进入阳极，空气饱和水进入阴极。此时，燃料电池阳极部分的微生物分解有机物质，产生电流。电流顺着铂丝流动并由电压表测量。一般情况下，电流不表现任何变化，然而，一旦有毒物质进入阳极，电化学活性微

生物的代谢就会减慢，导致电压的骤减。计算机和控制部分处理这样的电流骤减而使警报在音频或视频显示器上激活。

附图简要说明

通过下面的详细说明并结合附图，可以更清楚地理解本发明的上面的及其他的目的、特征和优点。

图 1 是用于探测有毒物质的装置的示意图。

图 2 是表示第 1 实施例的结果的曲线图。

图 3 是表示第 2 实施例的结果的曲线图。

图 4 是表示第 3 实施例的结果的曲线图。

图 5 是表示第 4 实施例的结果的曲线图。

****图中所列零部件的名称****

- | | |
|---------------|--------------|
| (1) 样品进料泵 | (2) 第一样品预处理罐 |
| (3) 第二样品预处理罐 | (4) 样品收集器 |
| (5) 电磁阀 | (6) 微生物燃料电池 |
| (7) 样品出口 | (8) 自来水箱 |
| (9) 自来水出口 | (10) 电压表 |
| (11) 计算机，控制部分 | |

具体实施方案

第 1 优选实施例

将活性污泥加入阳极部分以使得污泥中的活性菌附着到电极上并得到密集的培养。阴极部分中加入空气饱和水来保持一个确定的电势差，从而在微生物燃料电池中发生有效的生物电化学反应。在微生物燃料电池中加入葡萄糖和谷氨酸（COD_{Cr} 200ppm，这表示由于重铬酸钾引起的化学需氧量）

作为燃料，每隔 60 秒钟用电压表（2000 万用表，美国 Keithley 仪器公司）测定产生的电流，同时向所使用的燃料电池中相继加入浓度分别为 0.01ppm，0.02ppm，0.03ppm，0.04ppm，0.05ppm 的 Cr^{6+} 标准溶液。结果表明电流值一般情况下为恒定值，在 Cr^{6+} 为 0.04ppm 时电流值骤减。（图 2）

第 2 优选实施例

在第 2 实施例中使用与第 1 实施例相同的燃料电池和燃料。加入燃料后，每隔 60 秒钟用电压表（2000 万用表，美国 Keithley 仪器公司）测定产生的电流，同时向所使用的燃料电池中相继加入浓度分别为 0.01ppm，0.02ppm，0.03ppm，0.04ppm，0.05ppm 的汞（Hg）标准溶液。如第 1 实施例一样，结果表明电流值一般情况下为恒定值，在 Hg 为 0.03ppm 时电流值骤减。（图 3）

第 3 优选实施例

在第 3 实施例中使用与第 1 实施例相同的燃料电池和燃料。加入燃料后，每隔 60 秒钟用电压表（2000 万用表，美国 Keithley 仪器公司）测定产生的电流，同时向所使用的燃料电池中相继加入浓度分别为 0.01ppm，0.02ppm，0.03ppm，0.04ppm，0.05ppm 的铅（Pb）标准溶液。如第 1 实施例一样，结果表明电流值一般情况下为恒定值，在 Pb 为 0.04ppm 时电流值骤减。（图 4）

第 4 优选实施例

在第 4 实施例中使用与第 1 实施例相同的燃料电池和燃料。加入燃料后，每隔 60 秒钟用电压表（2000 万用表，美国 Keithley 仪器公司）测定产生的电流，同时向所使用的燃料电池中相继加入浓度分别为 0.01ppm，0.02ppm，0.03ppm，0.04ppm，0.05ppm 的苯酚标准溶液。如第 1 实施例一样，结果表明电流值一般情况下为恒定值，在苯酚为 0.04ppm 时电流值骤减。（图 5）

工业实用性

因此依据本发明，当有毒物质加入待测样品中时，微生物燃料电池中的电化学生活性菌产生的电流会有一个骤减，使得对有毒物质检测的灵敏度最大化。在检测有毒物质时，与传统的警报装置相比，微生物燃料电池的运用使感应器部分的管理和维护费用和人员最少化，同时显著增强可重复性及准确度。一旦检测装置感应到有毒物质的进入信号，即从现场采取含有有毒物质的样品并置于密封的器皿中。随后定量和定性分析样品来追溯有毒物质进入的原因并为预测由此导致的损害提供数据。

本发明通过在早期阶段检测有毒物质的流入而使损失最小化。这些优异的检测有毒物质的装置的开发有助于国家经济的发展，因为相关装置一旦实现本地生产则能出口创汇或取代进口。

依据本发明，利用微生物燃料电池的有毒物质检测装置可以控制污水的生物毒性的程度，也可用于快速检测饮用水源的污染。当在水源的保护区域安装此装置时，可以有效地预防工厂和企事业单位非法排放污染物。

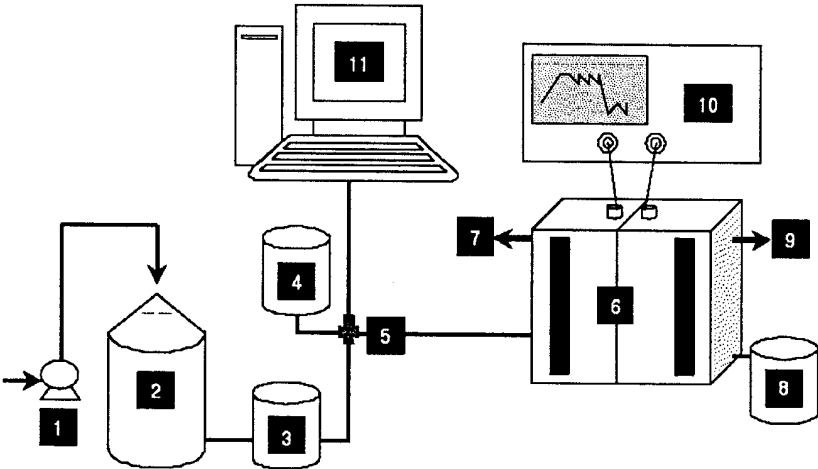


图 1

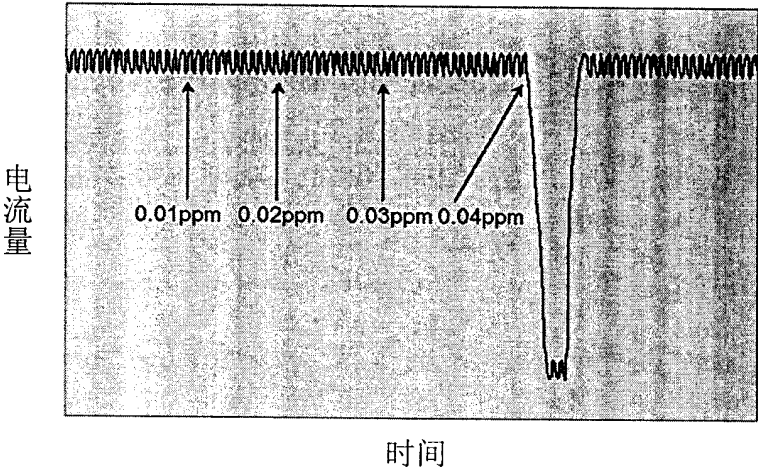


图 2

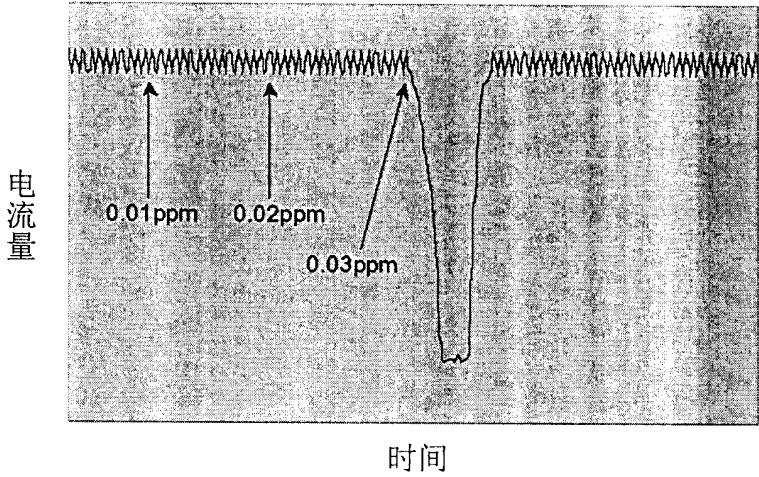


图 3

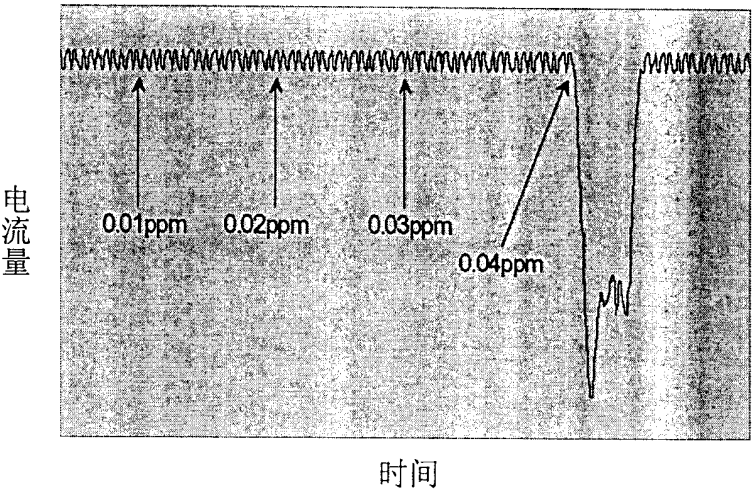


图 4

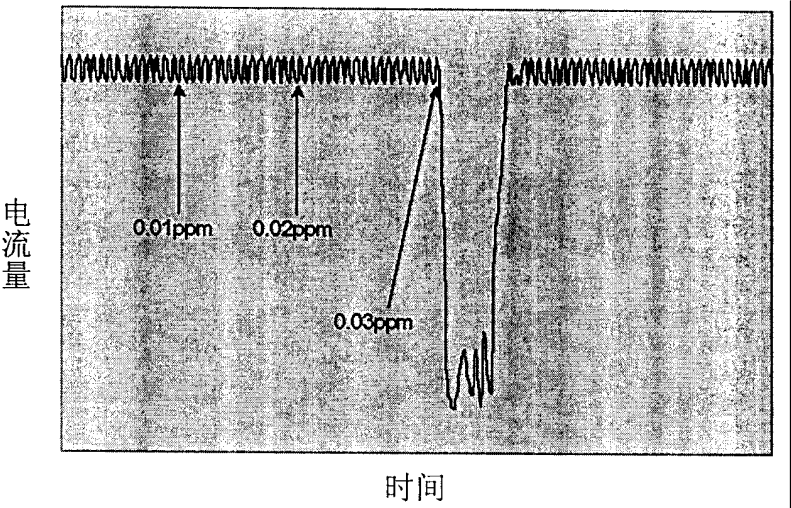


图 5