

电子穿梭体强化土壤微生物燃料电池污染修复研究进展

陈方慧, 顾莹莹*

中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 青岛

收稿日期: 2026年1月30日; 录用日期: 2026年3月2日; 发布日期: 2026年3月12日

摘要

土壤微生物燃料电池(SMFC)作为一种原位、低能耗的绿色修复技术,在治理土壤有机污染领域极具应用前景。然而,土壤基质的高内阻特性及微生物与阳极间的弱接触严重限制了胞外电子传递(EET)效率,成为制约SMFC工程化应用的核心瓶颈。电子穿梭体(ESs)作为一种可逆的氧化还原介体,能够有效克服空间位阻,在微生物与电极间构建高效的电子传递通道。本文系统综述了电子穿梭体在SMFC中的多维作用机制,包括降低界面活化能、促进污染物增溶等;重点分析了常见的几种不同类型穿梭体的理化特性及其在有机污染物修复中的应用效能。最后,文章对未来低成本、环境友好型穿梭体的开发及固定化技术提出了展望,以期提升土壤生物电化学修复效率提供理论依据。

关键词

土壤微生物燃料电池, 电子穿梭体, 胞外电子传递, 有机污染修复

Review of Electron Shuttles for Enhancing Soil Microbial Fuel Cell Performance in Contaminant Remediation

Fanghui Chen, Yingying Gu*

College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong

Received: January 30, 2026; accepted: March 2, 2026; published: March 12, 2026

Abstract

Soil microbial fuel cells (SMFC) represent an *in-situ*, low-energy green remediation technology with

*通讯作者。

文章引用: 陈方慧, 顾莹莹. 电子穿梭体强化土壤微生物燃料电池污染修复研究进展[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(3): 334-343. DOI: 10.12677/aep.2026.163035

significant application potential in addressing soil organic contamination. However, the high internal resistance of soil matrices and the poor contact between microorganisms and anodes severely limit extracellular electron transfer (EET) efficiency, constituting a core bottleneck for SMFC engineering applications. Electron shuttles (ESs), as reversible redox mediators, effectively overcome steric hindrance by establishing efficient electron transfer pathways between microorganisms and electrodes. This paper systematically reviews the multidimensional mechanisms of electron shuttles in SMFCs, including reducing interfacial activation energy and promoting pollutant solubilization. It focuses on analyzing the physicochemical properties of several common shuttle types and their application efficacy in organic pollutant remediation. Finally, the article outlines prospects for developing low-cost, environmentally friendly shuttles and immobilization techniques, aiming to provide theoretical foundations for enhancing the efficiency of soil bioelectrochemical remediation.

Keywords

Soil Microbial Fuel Cell (SMFC), Electron Shuttles, Extracellular Electron Transfer (EET), Organic Contaminant Remediation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着石油化工行业的快速发展,多环芳烃、石油烃等难降解有机污染物在土壤中的累积已成为全球性的环境问题。传统的物理化学修复方法常面临成本高、破坏土壤结构等局限,而生物修复技术虽然生态友好,但往往受限于长周期和环境适应性[1][2]。在此背景下,土壤微生物燃料电池技术利用产电微生物以土壤中的有机污染物为电子供体,通过阳极氧化产生电子,在降解污染物的同时回收电能,实现了治污与产能的双重目标。然而,SMFC在实际应用中面临着显著的传质障碍。与水相体系不同,土壤是一种非均质的多孔介质,固相颗粒阻碍了离子的迁移,且产电微生物多吸附于土壤颗粒表面,难以与阳极形成紧密的物理接触。这种微生物与电极界面的空间隔离,导致胞外电子传递受阻,极大限制了系统的降解速率和功率输出[3]。

为了突破这一瓶颈,引入电子穿梭体(Electron Shuttles, ESs)被证实为一种行之有效的策略。ESs是一类具有氧化还原活性的游离小分子,能够像电子摆渡车一样在微生物与电极之间往复穿梭,有效弥补了直接接触传质的不足。本文旨在系统梳理穿梭体强化电子传递与污染物降解的作用机制,以及常见电子穿梭体的分类及其在修复有机污染土壤中的最新研究进展,并对未来的调控策略进行了展望。

2. 穿梭体介导土壤污染修复的作用机制

电子穿梭体对土壤微生物燃料电池修复效能的强化,实质上是克服了土壤固相基质中高传质阻力与高欧姆极化带来的动力学瓶颈。作为可移动的氧化还原介质,ESs介导机制并非单纯的电子载体运输,而是通过突破空间位阻的间接电子传递[4]、强化污染物的生物有效性[5][6]以及诱导微环境代谢调控等多维途径,从根本上提升其生物化学反应活性。

2.1. 核心机制:突破空间位阻的间接电子传递

由于土壤介质存在显著的空间异质性,微生物细胞往往难以与电极表面直接接触,导致电子传递效

率受限。同时, 细胞膜与电极界面间的较高活化能垒也进一步抑制了电子传输速率。为克服上述障碍, 电子穿梭体作为氧化还原介体, 起到了关键的电子桥梁作用。其循环机制可概括为以下步骤: 首先, 处于氧化态的电子穿梭体分子扩散至微生物细胞外膜, 在胞外呼吸过程中接受来自细胞色素 *c* 或其他膜结合蛋白的电子, 自身被还原; 随后, 还原态的穿梭体分子迁移至阳极表面, 将所获电子传递给电极, 完成电荷转移, 自身重新被氧化, 从而恢复初始状态, 进入下一轮介导循环。该机制显著降低了电极反应的电荷转移电阻, 使原本因距离过远而无法参与直接电子传递的微生物群体也能贡献电流, 从而极大扩展了活性生物量的空间利用率[7]。动力学研究进一步表明, 添加 AQDS 等人工或天然 ESs 后, SMFC 系统的启动时间明显缩短, 最大输出电压和功率密度显著提高。在含 PAHs 污染土壤的 SMFC 中引入腐殖酸类物质, 不仅促进了苯并芘的降解, 还使系统功率密度提升了约 27% 以上[8]。引入 ESs 可显著降低系统的电荷转移电阻, 使远离电极的微生物也能参与产电过程, 从而大幅提升系统的生物电化学活性[9]。这种低能耗、远距离的电子摆渡机制, 使得原本远离电极的微生物群体也能参与产电, 极大扩展了活性生物量的空间分布范围。

2.2. 增效机制: 强化界面反应与污染物生物有效性

除促进电子传递外, 电子穿梭体还能通过多种途径增强污染物的生物可利用性, 破解其在复杂土壤环境中难以被微生物摄取与转化的技术瓶颈。

首先, 对于多环芳烃、长链烷烃等疏水性有机物, 部分具有两亲性质的穿梭体可起到生物表面活性剂的作用, 通过降低界面张力增加污染物的表观溶解度, 扩大其与微生物的接触面积, 从而提高生物利用度[10]。这种物理化学作用打破了 HOCs 在土壤颗粒表面的吸附解吸平衡, 使其更易被微生物捕获并作为电子供体参与阳极氧化反应。文献归纳显示, 这种“增溶-降解”耦合机制在处理老化油泥及高环 PAHs 污染时效果尤为显著, 直接解决了生物修复中“传质受限”的限速步骤。

其次, 对于高毒性、高迁移性的 Cr(VI)、U(VI) 等重金属离子, 电子穿梭体可通过直接化学还原实现原位解毒与固定。还原态的穿梭体具有较强的供电子能力, 可将 Cr(VI) 选择性还原为 Cr(III), 后者随即在局部碱性微环境或铁氧化物表面发生沉淀, 生成 Cr(OH)₃ 或 (CrFe)(OH)₃ 共沉淀物, 从而实现重金属的稳定化与去毒性。研究证实, 在施加外加电压的太阳能辅助 SMFC 系统中, 结合使用电子穿梭体可使 Cr(VI) 的还原效率提升超过 90%, 同时系统输出功率提高达 330% [11][12]。此外, 对于生物炭等固相介体, 其不仅提供导电网络, 酸改性后的生物炭还能刺激微生物分泌富含氧化还原活性组分(如黄素、醌类衍生物)的胞外聚合物(EPS), 形成协同电子传递网络, 进一步强化了对 U(VI) 等放射性核素的还原固定效能[13]。更深层次上, 某些细菌自身亦可分泌内源性电子穿梭体, 或通过合成酪氨酸酶诱导生成醌类衍生物, 主动构建有利于 EET 的微环境[14]。这表明电子穿梭不仅是外源添加的功能助剂, 更是微生物在长期进化中形成的适应性策略之一。

综上所述, 电子穿梭体通过建立高效的间接电子传递通路与改善污染物生物有效性等多维机制, 全面优化了 MFC 的运行性能与修复能力。

3. 常见电子穿梭体及其在污染修复中的应用

根据电子传递介体在土壤基质中的物理形态及电子传递方式的差异, 可将其分为扩散型电子穿梭体, 如黄素类、吩嗪、腐殖质、AQDS 等; 固相导电介体, 如生物炭、磁铁矿等。扩散型电子穿梭体是可溶性小分子, 通过可逆的分子氧化还原循环介导电子传递, 而固相导电介体(如生物炭)则通过提供物理导电网络, 促进微生物间的直接电子传递或微生物与电极间的电子转移。根据来源可以分为内源电子穿梭体和外源电子穿梭体, 内源电子穿梭体是由产电微生物自分泌, 如黄素类、吩嗪类等。本节综述了一些常见

的电子穿梭体及其应用, 并对不同穿梭体的类型、优劣势进行了总结(见表 1)。

3.1. 黄素类(Flavins)

黄素分子主要以黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)和黄素单核苷酸(FMN)两种形式存在, 它们能够催化细菌内部氧化还原反应。其中, 核黄素(riboflavin, RB)是 FMN 和 FAD 主要的氧化还原部分[15]-[17]。在以 MR-1 和 *Shewanella* sp.MR-4 构建的生物膜反应器中, 上清液中可以检测到 RB 和 5-磷酸 RB, 当从生物膜中去除 RB 成分后, 生物膜的还原能力下降 70% [16] [18]。MR-1 分泌的 RB 具有双重作用: 一方面作为电子穿梭体传递电子; 另一方面, 通过诱发能量趋向性, 引导细胞主动靠近不溶性电子受体, 从而提升其环境适应性与竞争力[16]。在细胞呼吸中, 黄素辅因子对于在柠檬酸循环和电子传递链中转移电子至关重要, 它们具有独特的三态氧化还原能力, 可以做到单电子和双电子转移过程之间的多功能适配[19]。研究表明, 黄素类物质能够显著加速 MFCs 中的电流产生, 提高电化学性能[20]-[22]。黄素可以促进微生物电合成系统(MES)中从电极到电活性微生物的电子传递, 提高 CO₂ 还原或化学品生产速率[21]。

3.2. 吩嗪类(Phenazines)

吩嗪类物质是 *Pseudomonas* 属细菌分泌的一类次生代谢物, 主要包括绿脓菌素、1-甲酰胺吩嗪、1-羟基吩嗪[16] [23]等。吩嗪类物质的分子结构特性, 特别是取代基的性质和位置, 对其作为电子穿梭体的性能有显著影响, 能够增强生物膜的氧化还原活性和胞外电子传递。

吩嗪类物质的合成主要通过群体感应系统(QS)调节, QS 通过调节 *phzA-G* 操纵子基因来合成吩嗪-1-羧酸(PCA), PCA 再合成其他吩嗪类分子。吩嗪类物质在微生物细胞内膜电子传递过程中发挥重要作用, 基于其可参与 EET 的特性, 改造菌株吩嗪类物质代谢途径可能提高菌的产电效率。Wang [24]等构建了 *pqsC* 基因超表达突变株, 使其在厌氧环境下分泌高浓度吩嗪类物质, 接种该菌的 MFCs 最大电流密度是接种野生株的 MFCs 的 6 倍。对吩嗪类物质的结构进行改造, 可进一步提高其电子传递效率。这些利用分子生物学改造产电微生物、量子化学设计新型吩嗪分子的新兴技术方法对于提高 MFC 性能, 推进其实际应用具有重要意义。

3.3. 腐殖质类(Humic Substances, HSs)

腐殖质是土壤和水环境中天然存在的有机物质, 例如腐殖酸(HAs)富含醌基团, 这些醌基团是主要的氧化还原活性中心, 使其能够作为电子穿梭体或终端电子受体, 在厌氧环境中驱动污染物的氧化[25]-[27]。HAs 是具有芳香环结构和脂肪族特征的聚合物有机化合物, 通过多酚和醌的聚合形成, 它们可以通过可逆的一步和/或两步电子传递反应灵活地在氢醌和半醌和/或醌之间转换。腐殖酸的添加可以显著提高多环芳烃的去除效率。腐殖酸的添加使萘、芘和蒽的去除效率分别提高了 45.91%、97.83%和 85.56%, 通过醌和半醌基团的氧化还原反应, 腐殖酸扩展了沉积物中的电子传递范围, 从而促进了沉积物中 PAHs 的降解[28]。在磁铁矿介导的甲烷厌氧氧化耦合腐殖质还原过程中, 膜结合电子传递蛋白发挥关键作用, 进一步揭示了腐殖质在地球化学循环中的电子穿梭机制[26]。

3.4. 蒽醌-2,6-二磺酸盐(AQDS)

AQDS 是腐殖质的类似物, 也是一种广泛使用的模型醌化合物, 在电子穿梭研究中常被用作效率基准, 它具有氧化还原活性官能团, 能够介导电子传递[25] [29] [30]。AQDS 和 NOM 能够在 2 厘米的距离内驱动微生物 Fe(III)还原, 并揭示了自然缺氧环境中的电子转移过程。在砷污染土壤中, AQDS 作为电子穿梭体能够促进微生物还原 Fe(III), 进而影响砷的迁移和活化, 添加 AQDS 显著增加了 As(III)的浓度, 表明其能够促进土壤微生物群落中的砷活化[26]。

3.5. 半胱氨酸(Cysteine)

半胱氨酸是一种含巯基(-SH)的氨基酸, 其巯基具有强还原性, 可直接作为电子供体。半胱氨酸不仅是多种细胞色素(如血红素蛋白、铁氧化还原蛋白)参与胞外电子传递过程中的必需氨基酸, 它还是微生物合成谷胱甘肽、硫氧还蛋白等关键抗氧化剂的前体[31] [32]。半胱氨酸可以介导微生物之间的电子传递, Zhuang [33]等将 L-半胱氨酸添加到土壤浆液孵育, 测试了在产甲烷条件下不同电子穿梭介导种间电子转移的能力, 实验结果表明, 半胱氨酸能够促进丙酸盐的共养甲烷生成, 在这个过程中, 半胱氨酸可能作为氢营养产甲烷菌和 *Pelotomaculum* 之间的电子载体发挥作用。Kaden [34]等研究 *Geobacter sulfurreducens* 和 *Wolinella succinogenes* 共培养体系, 发现半胱氨酸可介导两种微生物间的电子传递。另外, 将半胱氨酸添加至 MESs 阳极, 可避免氧气消耗阳极液中的底物, 从而间接提高 MESs 效能。以上研究证明, 半胱氨酸作为 EMs 在矿物元素地球化学循环以及提高 MESs 性能方面发挥着重要作用。

3.6. 生物炭(Biochar)

生物炭是一种通过生物质热解制备的富碳材料, 因其独特的物理化学性质, 如高度多孔结构、丰富的表面官能团、稳定的共轭 π 结构以及内在的导电性, 在环境修复和生物电化学系统中受到广泛关注[35]-[37]。与 AQDS 等游离态分子不同, 生物炭在 SMFC 中主要充当“固相导电桥梁”。这种导电网络显著降低了欧姆内阻, 使得远离阳极的微生物也能通过直接接触生物炭颗粒将电子传递至电极。此外, 生物炭巨大的比表面积还能富集污染物和电活性菌, 在局部微环境中缩短传质距离, 形成“吸附-生物降解-产电”的耦合中心, 而非单纯的电子穿梭作用[38]。生物炭在微生物电化学系统和环境修复中扮演着多重角色, 例如在微生物燃料电池(MFCs)中作为电极材料, 通过提供导电骨架来促进氧还原反应[39][40], 图 1 展示了生物炭在微生物燃料电池中的应用。此外, 通过负载金属(如 Fe/Ni、Fe)可以进一步增强生物炭的电子传递和污染物降解能力, 例如提高 2,4-二氯苯酚的脱氯效率或 Cr(VI) 的去除率[40]-[43]。在厌氧消化(AD)系统中, 生物炭能够通过促进 DIET 和缓解氨抑制来提高甲烷产量和系统稳定性[44] [45]。

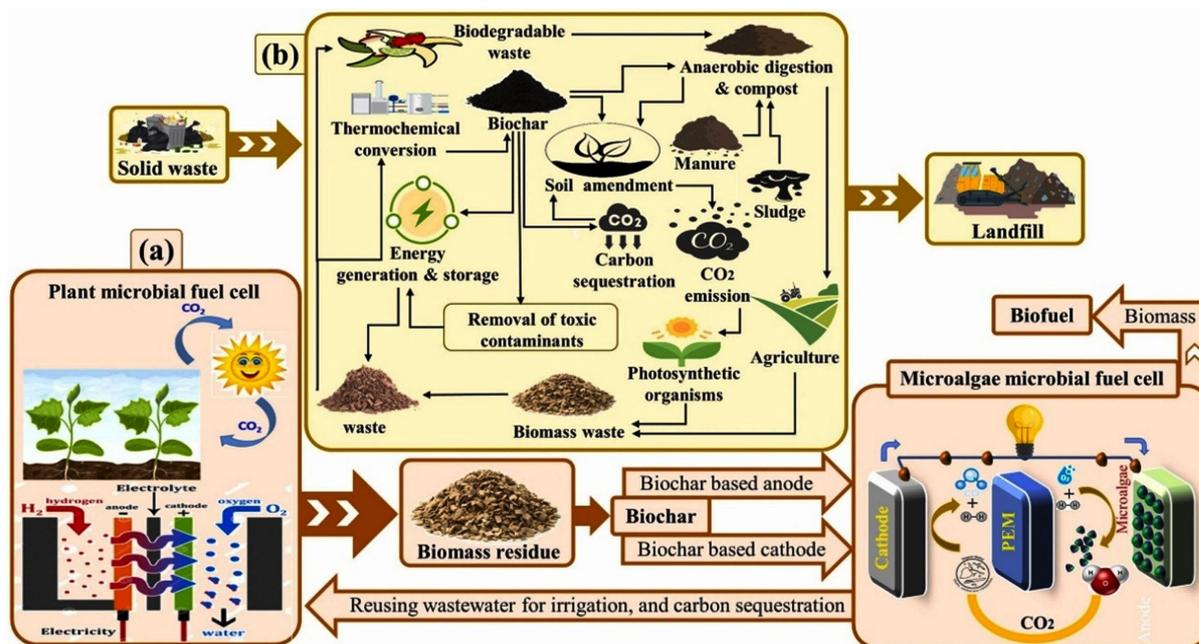


Figure 1. Application of biochar in microbial fuel cells [40]

图 1. 生物炭在微生物燃料电池中的应用[40]

3.7. 其他人工化合物

除了上述介质外, 还有中性红、甲基紫精、2-羟基-1,4-萘醌和亚甲基蓝等人工合成的电子穿梭体被应用于微生物燃料电池和污染修复研究中[46]-[49]。这些化合物通常含有氧化还原活性官能团, 例如醌/氢醌基团, 使其能够在氧化还原态之间循环, 从而实现电子传递的可循环利用。例如, 2,6-二叔丁基对苯醌(2,6-DTBBQ)能够增强生物电化学系统中生物膜的氧化还原活性和胞外电子传递, 显著提高电压输出[50]。

Table 1. Comprehensive comparison of characteristics of different types of electron shuttles

表 1. 不同类型电子穿梭体特性综合对比

电子穿梭体	来源	氧化还原电位	主要适用污染物	优势	局限性	参考文献
黄素 (核黄素)	微生物分泌 (希瓦氏菌)	约-0.21 V (核黄素)	重金属(如 Fe(III))、 放射性核素(如 U(VI))、有机污染物(如 硝基芳烃、偶氮染料)	生物相容性好, 无需 外加成本, 可由微生物 生物合成	对光敏感、还原态 不稳定、易降解	[22] [51]
吩嗪类	微生物分泌 (如假单胞菌)	范围较广, 通常高于黄素	重金属、有机污染物 (如偶氮染料)、作为 生物传感器介质	可调控菌群结构, 具有抑菌性, 氧化 还原活性强、在生物 膜形成中发挥作用	某些吩嗪类具有 毒性、分泌量 可能有限	[23] [51]
腐殖酸	土壤/沉积物 天然存在	-0.18~-0.25 V (部分醌类基团)	重金属(如 Fe(III))、 As、Cr(VI))、有机污染 物(如农药、多环芳烃)	天然、来源广、生物 相容性好、可持续、 成本低廉	结构复杂、电子 传递效率受分子 结构和环境条件 影响、易吸附到 固体表面	[52]-[54]
AQDS	人工合成/ 模型化合物	-0.18~-0.25 V	偶氮染料、氯代烃、 Cr(VI)等难降解有机物 和无机污染物	高效、可逆、 剂量可控	易流失、可能具 生态毒性、长期 稳定性差、成本 较高	[29] [55]-[58]
半胱氨酸	天然氨基酸	硫醇/二硫键 对: 约-0.34 V	氧化性污染物	生物体内广泛存在、 参与多种生物学过程	易被微生物作为 碳源快速消耗	[59] [60]
生物炭	农林废弃物 热解	无固定氧化还原 电位(取决于 sp ² 碳含量、表面官 能团和热解 温度)	重金属(如 Cr(VI), As)、抗生素、多环 芳烃、硝酸盐、有机 废弃物厌氧消化、 微生物燃料电池应用	来源可持续、成本 低廉、高比表面积、 强吸附-导电协同 作用、低毒性、可 作为微生物载体、 环境友好、有利于 原位修复	导电性存在批次 差异、灰分可能 干扰、作用机制 复杂、难以精确 调控、对不同 污染物的效果差 异大	[35]-[37] [42] [43] [53] [61] [62]

4. 结论与展望

电子穿梭体通过构筑高效的胞外电子传递通道, 克服了土壤介质传质受限的瓶颈, 显著提升了 SMFC 对有机污染物的降解速率与产电性能。从内源性的黄素、吩嗪, 到外源的腐殖酸、AQDS, 再到兼具生物活性的半胱氨酸, 导电介质生物炭等, 不同类型的穿梭体展现了各异的强化机制与应用潜力。尽管电子穿梭体在强化 SMFC 土壤修复中展现出巨大潜力, 但在从实验室走向原位工程化应用的过程中, 仍面临以下关键挑战, 亟需未来研究重点突破:

(1) 介体原位迁移控制与界面固定化技术

在开放的土壤系统中, 溶解态穿梭体(如 AQDS、黄素等)极易随降雨淋滤或地下水径流发生迁移, 导致系统电化学活性随时间衰减, 并引发潜在的地下水二次污染风险。未来的研究应聚焦于“穿梭体固定化”技术, 例如将氧化还原活性分子接枝到电极表面或负载于生物炭、水凝胶等固相载体上, 构建不流失、高活性的固态氧化还原介体, 在保证电子传递活性的同时实现材料的长期循环使用。

(2) 竞争性降解与碳源消耗问题

许多有机电子穿梭体(如半胱氨酸、天然腐殖质甚至部分黄素)本身即为易生物降解物质。在贫营养的污染土壤中, 非产电微生物可能将其作为碳源或氮源进行异化代谢, 而非作为电子载体。这种竞争性消耗会导致穿梭体浓度迅速降低, 库仑效率下降。未来的研究需要深入解析“穿梭-降解”的竞争动力学机制, 开发结构修饰技术以提高穿梭体的抗生物降解能力, 或筛选合成非降解型的人工仿生介体。

(3) 生态毒理效应与群落演替风险

目前关于 ESs 的研究多关注其对产电菌和降解菌的促进作用, 而忽视了其对土壤原生生态系统的潜在负面影响。部分人工合成穿梭体(如吩嗪类衍生物、染料类)在高浓度下具有细胞毒性或广谱抑菌性, 长期施用可能破坏土壤原有的氮磷循环功能菌群, 甚至诱导抗性基因(ARGs)的传播。因此, 在推广应用前, 必须建立完善的生态风险评估体系, 重点考察电子穿梭体对土壤酶活性、微生物群落多样性及土壤动物的长期毒理效应, 确保修复过程的生态安全性。

(4) 多功能复合穿梭体构建与微观机制解析

针对单一介体的性能局限, 未来应聚焦于开发集“吸附-催化-传导”于一体的低成本、环境友好型复合穿梭材料。在此基础上, 结合宏基因组学与代谢组学等高通量分析技术, 深入剖析复合介体对土壤微生物群落演替的定向驯化规律, 以及对 EET 关键功能基因(如 c-型细胞色素基因簇)表达的诱导机制。通过揭示“材料属性-微观基因表达-宏观修复性能”的跨尺度构效关系, 为 SMFC 技术的规模化、智能化应用提供坚实的理论支撑。

基金项目

国家自然科学基金项目(编号: 42277459); 项目名称: 海底石油污染双光阴极-微生物联合修复及合成气转化机制的研究。

参考文献

- [1] Lv, Y., Bao, J. and Zhu, L. (2022) A Comprehensive Review of Recent and Perspective Technologies and Challenges for the Remediation of Oil-Contaminated Sites. *Energy Reports*, **8**, 7976-7988. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.06.034>
- [2] Falih, K.T., Mohd Razali, S.F., Abdul Maulud, K.N., Abd Rahman, N., Abba, S.I. and Yaseen, Z.M. (2024) Assessment of Petroleum Contamination in Soil, Water, and Atmosphere: A Comprehensive Review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **21**, 8803-8832. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05622-8>
- [3] Sui, X., Wang, X., Li, Y. and Ji, H. (2021) Remediation of Petroleum-Contaminated Soils with Microbial and Microbial Combined Methods: Advances, Mechanisms, and Challenges. *Sustainability*, **13**, Article 9267. <https://doi.org/10.3390/su13169267>
- [4] Labelle, E.V. and Bond, D.R. (2010) Are All Electron Shuttles Created Equal? In: *ACS National Meeting Book of Abstracts*, American Chemical Society.
- [5] Song, Q., Qi, Z., Liang, N., Hou, N., Zhang, C., Pei, C., et al. (2025) Cross-Protection and Cross-Feeding Mediated by Signaling Molecules Enhanced the Viability of *P. Fluorescens* S01 and *R. Erythropolis* S02 under the Dual Stresses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Low Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **494**, Article 138689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138689>
- [6] Logan, B.E., Rossi, R., Ragab, A. and Saikaly, P.E. (2019) Electroactive Microorganisms in Bioelectrochemical Systems.

- Nature Reviews Microbiology*, **17**, 307-319. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0173-x>
- [7] Palanivel, P.D., Naina Mohamed, S., Mohanakrishna, G., Ravinuthala, S. and Saravanan, S. (2024) An Insight on Energy Production Using Microbial Fuel Cell: A Microbiological Perspective and Electron Transfer Improvement. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **100**, 672-687. <https://doi.org/10.1002/jctb.7788>
- [8] Yan, Z., He, Y., Cai, H., Van Nostrand, J.D., He, Z., Zhou, J., *et al.* (2017) Interconnection of Key Microbial Functional Genes for Enhanced Benzo[a]pyrene Biodegradation in Sediments by Microbial Electrochemistry. *Environmental Science & Technology*, **51**, 8519-8529. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00209>
- [9] Abbas, S.Z. and Rafatullah, M. (2021) Recent Advances in Soil Microbial Fuel Cells for Soil Contaminants Remediation. *Chemosphere*, **272**, Article 129691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129691>
- [10] Ke, Y., Zhang, X., Ren, Y., Zhu, X., Si, S., Kou, B., *et al.* (2024) Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Polluted Soil by Biochar Loaded Humic Acid Activating Persulfate: Performance, Process and Mechanisms. *Bioresource Technology*, **399**, Article 130633. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130633>
- [11] Xie, W., Ren, G., Zhou, J., Ke, Z., Ren, K., Zhao, X., *et al.* (2022) *In Situ* Degradation of Organic Pollutants by Novel Solar Cell Equipped Soil Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 30210-30220. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24356-z>
- [12] Niu, H., Wang, C., Luo, X., *et al.* (2024) Cr(VI) Reduction, Electricity Production, and Microbial Resistance Variation in Paddy Soil under Microbial Fuel Cell Operation. *Soil*, **11**, 323-338.
- [13] Yang, H., Xu, G., Liu, X., Han, J., Jiang, L., Shao, K., *et al.* (2025) Acid-Modified Biochar Drive U(VI) Bioreduction via Leachable Persistent Free Radicals: Mechanisms of Extracellular Electron Transfer and Microbial Synergy. *Journal of Hazardous Materials*, **496**, Article 139349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.139349>
- [14] Panis, F., Kleber, M. and Rompel, A. (2025) Bacterial Tyrosinases as Extracellular Sources of Quinone-Based Electron Shuttles in Soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **210**, Article 109903. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2025.109903>
- [15] 刘利丹, 肖勇, 吴义诚, 陈必铤, 赵峰. 微生物电化学系统电子中介体[J]. 化学进展, 2014, 26(11): 1859-1866.
- [16] 刘利丹. 巨大芽孢杆菌 LLD-1 胞外电子传递机制及其还原 Cr(VI)的特性研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2015.
- [17] 陈乐怡. 衍生碳改性生物阴极强化微生物电解池除铀机制研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广州大学, 2025.
- [18] Huang, L., Liu, X., Ye, Y., Chen, M. and Zhou, S. (2019) Evidence for the Coexistence of Direct and Riboflavin-Mediated Interspecies Electron Transfer in *Geobacter* Co-Culture. *Environmental Microbiology*, **22**, 243-254. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14842>
- [19] Cheng, J., Chen, Z., Xia, R., Zhou, X., Zhang, Z., Dong, H., *et al.* (2024) Fe/Co Zeolitic Imidazolate Framework Acted as an Electron Shuttle to Enhance Methanogenesis by Promoting Extracellular Electron Transport. *Energy & Fuels*, **38**, 5226-5236. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03530>
- [20] Wu, Y., Liu, T., Li, X. and Li, F. (2014) Exogenous Electron Shuttle-Mediated Extracellular Electron Transfer of *Shewanella putrefaciens* 200: Electrochemical Parameters and Thermodynamics. *Environmental Science & Technology*, **48**, 9306-9314. <https://doi.org/10.1021/es501731z>
- [21] Zhang, J., Liu, H., Zhang, Y., Fu, B., Zhang, C., Cui, M., *et al.* (2023) Enhanced CO₂ Reduction by Electron Shuttle Molecules via Coupling Different Electron Transport Processes in Microbial Electrosynthesis. *Fermentation*, **9**, Article 679. <https://doi.org/10.3390/fermentation9070679>
- [22] Wu, S., Xiao, Y., Song, P., Wang, C., Yang, Z., Slade, R.C.T., *et al.* (2016) Riboflavin-Mediated Extracellular Electron Transfer Process Involving *Pachysolen tannophilus*. *Electrochimica Acta*, **210**, 117-121. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.139>
- [23] Saunders, S.H., Tse, E.C.M., Yates, M.D., Otero, F.J., Trammell, S.A., Stemp, E.D.A., *et al.* (2020) Extracellular DNA Promotes Efficient Extracellular Electron Transfer by Pycocyanin in *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms. *Cell*, **182**, 919-932.e19. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2020.07.006>
- [24] Wang, X., Chen, T., Gao, C., Xie, Y. and Zhang, A. (2021) Use of Extracellular Polymeric Substances as Natural Redox Mediators to Enhance Denitrification Performance by Accelerating Electron Transfer and Carbon Source Metabolism. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3953108>
- [25] O'Loughlin, E.J. (2008) Effects of Electron Transfer Mediators on the Bioreduction of Lepidocrocite (γ -FeOOH) by *Shewanella putrefaciens* CN32. *Environmental Science & Technology*, **42**, 6876-6882. <https://doi.org/10.1021/es800686d>
- [26] Liang, L., Jin, Z., Tao, Y., Li, Y., Zhao, Z. and Zhang, Y. (2024) Enhanced Extracellular Electron Transfer in Magnetite-Mediated Anaerobic Oxidation of Methane Coupled to Humic Substances Reduction: The Pivotal Role of Membrane-Bound Electron Transfer Proteins. *Environmental Science & Technology*, **58**, 17756-17765. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c05543>

- [27] Feng, X., Li, Y., Jin, J., Qiao, W., Gao, Z. and Guo, H. (2025) Electrochemistry and Molecular Compositions Reflect Electron Shuttling of Dissolved Organic Matter in High Arsenic Groundwater. *Environmental Science & Technology*, **59**, 8591-8601. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c13575>
- [28] Cao, X., Li, X., Wang, H., Zhang, S., Zhang, H., Sakamaki, T., *et al.* (2024) The Promotion of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Degradation Mechanism by Humic Acid as Electron Mediator in a Sediment Microbial Electrochemical System. *Bioresource Technology*, **404**, Article 130909. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130909>
- [29] Lan, S., Wang, X., Yang, P., Qin, Z., Zhu, M., Zhang, J., *et al.* (2019) The Catalytic Effect of AQDS as an Electron Shuttle on Mn(II) Oxidation to Birnessite on Ferrihydrite at Circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **247**, 175-190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.12.018>
- [30] Yamamura, S., Sudo, T., Watanabe, M., Tsuboi, S., Soda, S., Ike, M., *et al.* (2018) Effect of Extracellular Electron Shuttles on Arsenic-Mobilizing Activities in Soil Microbial Communities. *Journal of Hazardous Materials*, **342**, 571-578. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.071>
- [31] 李韬. 植物源电子中介体促进 MFC 产电及强化污染物去除的研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 东南大学, 2022.
- [32] 孙晓娇. 电子传递物质对丙酸厌氧互营氧化产甲烷的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2022.
- [33] Zhuang, L., Ma, J., Tang, J., Tang, Z. and Zhou, S. (2017) Cysteine-Accelerated Methanogenic Propionate Degradation in Paddy Soil Enrichment. *Microbial Ecology*, **73**, 916-924. <https://doi.org/10.1007/s00248-016-0882-x>
- [34] Kaden, J., Galushko, A.S. and Schink, B. (2002) Cysteine-Mediated Electron Transfer in Syntrophic Acetate Oxidation by Cocultures of *Geobacter sulfurreducens* and *Wolinella succinogenes*. *Archives of Microbiology*, **178**, 53-58. <https://doi.org/10.1007/s00203-002-0425-3>
- [35] Wan, Z., Sun, Y., Tsang, D.C.W., Hou, D., Cao, X., Zhang, S., *et al.* (2020) Sustainable Remediation with an Electroactive Biochar System: Mechanisms and Perspectives. *Green Chemistry*, **22**, 2688-2711. <https://doi.org/10.1039/d0gc00717j>
- [36] Gabhi, R., Tan, K., Feng, T., Kirk, D.W., Giorcelli, M., Tagliaferro, A., *et al.* (2024) Intrinsic Electrical Conductivity of Monolithic Biochar. *Biomass and Bioenergy*, **181**, Article 107051. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107051>
- [37] Gao, Y., Sun, Y., Song, W., Jia, Y., Li, A. and Wang, S. (2023) Intrinsic Properties of Biochar for Electron Transfer. *Chemical Engineering Journal*, **475**, Article 146356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146356>
- [38] Wang, J., Norgaard, T., Pugliese, L., Carvalho, P.N. and Wu, S. (2024) Global Meta-Analysis and Machine Learning Reveal the Critical Role of Soil Properties in Influencing Biochar-Pesticide Interactions. *Environment International*, **193**, Article 109131. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.109131>
- [39] Li, S., Ho, S., Hua, T., Zhou, Q., Li, F. and Tang, J. (2021) Sustainable Biochar as an Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells. *Green Energy & Environment*, **6**, 644-659. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.010>
- [40] Mishra, R., Gollakota, A.R.K. and Shu, C. (2024) Cultivating Eco-Advantages: Unleashing the Distinctive Potential of Biochar in Microbial Fuel Cells. *Process Safety and Environmental Protection*, **185**, 614-631. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.084>
- [41] Zhou, L., Fang, Y., Chi, T., Zou, H., Fan, X., Zeng, Y., *et al.* (2023) Biochar as an Electron Shuttle Loaded with Fe/Ni Bimetallic Nanoparticles for Efficient Removal of 2,4-Dichlorophenols: Performance, Degradation Pathway and Mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, **55**, Article 104187. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104187>
- [42] Zhao, S., Liu, S., Sumpradit, T., Zhou, J. and Qu, J. (2024) Magnetic Nanoparticles Doped Biochar Cathode in a Two-Chamber Microbial Fuel Cell for the Adsorption-Reduction of Hexavalent Chromium. *International Journal of Hydrogen Energy*, **63**, 163-172. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.105>
- [43] Chon, K., Mo Kim, Y. and Bae, S. (2024) Advances in Fe-Modified Lignocellulosic Biochar: Impact of Iron Species and Characteristics on Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, **395**, Article 130332. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130332>
- [44] Wu, Y., Zhu, Z., Sun, P., Zhao, Z., Zheng, X., Long, M., *et al.* (2024) Enhanced Short-Chain Fatty Acids Production from Food Waste with Magnetic Biochar via Anaerobic Fermentation: Linking Interfacial, Extracellular, and Intracellular Electron Transfer. *Chemical Engineering Journal*, **488**, Article 150853. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150853>
- [45] Zhao, Z., Liu, X., Wang, Y., Wang, Y., Shen, J., Pan, Z., *et al.* (2024) Material and Microbial Perspectives on Understanding the Role of Biochar in Mitigating Ammonia Inhibition during Anaerobic Digestion. *Water Research*, **255**, Article 121503. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121503>
- [46] 吕龙义, 刘鑫洋, 王新元, 高文芳, 张光明. 外源电子穿梭体强化厌氧处理难降解废水研究进展[J]. 环境工程学报, 2025, 19(4): 761-771.
- [47] 张照韩, 李增, 孙沐晨, 李健楠, 吴晶, 宋艳芳, 冯玉杰. 微生物胞外电子传递过程强化机制及污染物高效转化

- [J]. 环境科学学报, 2020, 40(10): 3484-3493.
- [48] 林霄涵, 杨帆, 赵峰. 微生物的胞外电子传递界面[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3283-3296.
- [49] 刘海霞, 李雪明, 宋天顺, 谢婧婧. 常见电子介体对大肠杆菌微生物燃料电池产电性能的影响[J]. 生物加工过程, 2019, 17(5): 474-480.
- [50] Zhang, H., Guo, Y., Yu, M. and Wen, H. (2023) 2,6-Di-Tert-Butyl-P-Benzoquinone Enhances Biofilm Redox Activity and Extracellular Electron Transfer. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **27**, 2619-2629. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05549-z>
- [51] Kumar, A., Hsu, L.H., Kavanagh, P., Barrière, F., Lens, P.N.L., Lapinonnière, L., *et al.* (2017) The Ins and Outs of Microorganism-Electrode Electron Transfer Reactions. *Nature Reviews Chemistry*, **1**, Article No. 24. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0024>
- [52] Kou, B., Yuan, Y., Zhu, X., Ke, Y., Wang, H., Yu, T., *et al.* (2024) Effect of Soil Organic Matter-Mediated Electron Transfer on Heavy Metal Remediation: Current Status and Perspectives. *Science of the Total Environment*, **917**, Article 170451. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170451>
- [53] Deng, Y., Zhang, K., Zou, J., Li, X., Wang, Z. and Hu, C. (2022) Electron Shuttles Enhanced the Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Anaerobic Systems: A Review. *Frontiers in Microbiology*, **13**, Article 1004589. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.1004589>
- [54] Yang, S., Wang, K., Yu, X., *et al.* (2024) Fulvic Acid More Facilitated the Soil Electron Transfer Than Humic Acid. *Journal of Hazardous Materials*, **469**, Article 134080.
- [55] Huang, B., Gao, S., Xu, Z., He, H. and Pan, X. (2017) The Functional Mechanisms and Application of Electron Shuttles in Extracellular Electron Transfer. *Current Microbiology*, **75**, 99-106. <https://doi.org/10.1007/s00284-017-1386-8>
- [56] Wu, Y., Zhu, X., Wang, X., Lin, Z., Reinfelder, J.R., Li, F., *et al.* (2023) A New Electron Shuttling Pathway Mediated by Lipophilic Phenoxazine via the Interaction with Periplasmic and Inner Membrane Proteins of *Shewanella oneidensis* Mr-1. *Environmental Science & Technology*, **57**, 2636-2646. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07862>
- [57] Bai, Y., Mellage, A., Cirpka, O.A., Sun, T., Angenent, L.T., Haderlein, S.B., *et al.* (2020) AQDS and Redox-Active NOM Enables Microbial Fe(III)-Mineral Reduction at cm-Scales. *Environmental Science & Technology*, **54**, 4131-4139. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07134>
- [58] Xu, N., Wang, T., Li, W., Wang, Y., Chen, J. and Liu, J. (2021) Tuning Redox Potential of Anthraquinone-2-Sulfonate (AQS) by Chemical Modification to Facilitate Electron Transfer from Electrodes in *Shewanella oneidensis*. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **9**, Article 705414. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.705414>
- [59] Kong, G., Yang, Y., Luo, Y., Liu, F., Song, D., Sun, G., *et al.* (2022) Cysteine-Mediated Extracellular Electron Transfer of *Lysinibacillus varians* GY32. *Microbiology Spectrum*, **10**, e02798-22. <https://doi.org/10.1128/spectrum.02798-22>
- [60] Ishikawa, K., Yamaguchi, S., Tsukaoka, T., Tsunoda, M., Furuta, K. and Kaito, C. (2025) Sulphur-Acquisition Pathways for Cysteine Synthesis Confer a Fitness Advantage to Bacteria in Plant Extracts. *Environmental Microbiology*, **27**, e70126. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.70126>
- [61] Zheng, C., Yang, Z., Si, M., Zhu, F., Yang, W., Zhao, F., *et al.* (2021) Application of Biochars in the Remediation of Chromium Contamination: Fabrication, Mechanisms, and Interfering Species. *Journal of Hazardous Materials*, **407**, Article 124376. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124376>
- [62] Zhao, D., Zhang, P., Liu, Y., Li, Q., Wang, G., Chen, R., *et al.* (2024) Biochar-Mediated Synergistic Promotion of DIET and IHT: Kinetic and Thermodynamic Insights into Propionate Two-Step Syntrophic Methanogenesis. *Chemical Engineering Journal*, **486**, Article 150310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150310>