

讲 座

生 物 化 学 电 池

喻致祥 黄 剑

(江西大学生物系)

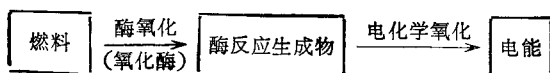
生物体具有转换能量最完美的体系。然而,人们利用低等生物直接将光能或化学能转换为电能,还是近几十年来的事。最早是英国的 Potter 氏,于 1911 年制成了世界上第一个简单的微生物电池,并获得了 0.32—0.35 伏的电能^[1],以后,美国和日本在这方面取得了显著的成就。近些年来,鉴于石油、天然气等燃料的日益紧张,许多国家正在探求新的能量转换方式,而生物化学能量转换系统是其中效率较高且又无公害的一种理想的方式,因而受到世界各国的重视。

生物化学电池,是由生化反应和化学反应巧妙地配合而成的,它将光能或化学能转换成电能。这种转换用酶或叶绿素等作催化剂,因而可在常温常压下进行。生物化学电池可分为酶电池和微生物电池两类;转换光能的电池称作生物太阳电池,它以叶绿素或藻类等作为生物催化剂。本文想就上述各种生物化学电池的原理及其发展近况进行介绍。

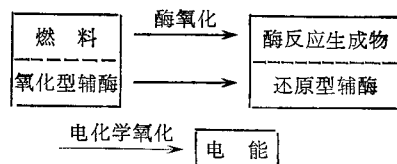
一、酶电池^[2]

酶电池用酶作催化剂,通过电极反应使葡萄糖、氨基酸等有机物(燃料)中的化学能转换成电能。葡萄糖、氨基酸等多种与生物体有关的物质是难于进行电极反应的,但通过酶的氧化作用,则会变成容易进行电极反应的物质,从而获得电能。其方式有如下二种:

1. 用酶氧化燃料,所得到的酶反应生成物再进行电极反应的方式,是一种电子传递系统不配对的体系。



2. 用具有辅酶的酶氧化燃料,由其所生成的酶反应生成物和还原性辅酶进行电化学氧化,是一种电子传递系统配对的体系。



近年来,生物能量的转换及利用技术一直是重要的研究课题。葡萄糖则是利用生物能量的重要过渡物质,即先把未利用的资源转化成葡萄糖等低分子物质,再通过酶电池的形式将其转换成电能。

用葡萄糖作燃料的生物化学电池有以下几种:

①模仿线粒体的酶电池。在生物组织细胞的线粒体中,葡萄糖经糖酵解(E—M 途径)和三羧酸循环(TCA 途径)氧化成 CO_2 和水。其间,葡萄糖中的能量在进行了 NAD (辅酶 I) 或 NADP (辅酶 II) 还原反应之后,可被呼吸链的电子传递系统所传递。在详细研究了线粒体氧化葡萄糖机理的基础上,发现线粒体就是一种以葡萄糖为燃料的生物化学电池的理想模型:进行还原反应的线粒体的末端等于电池的阴极, NAD(P)H 被氧化的一侧可看作阳极,电子传递系统可作为外部线路,而氢离子(质子)的移动途径相当于电解液。

仿照上述设想,高桥不二雄等制成了用 NAD 或 NADP 等作催化剂,以葡萄糖为燃料

的酶电池^[3]。

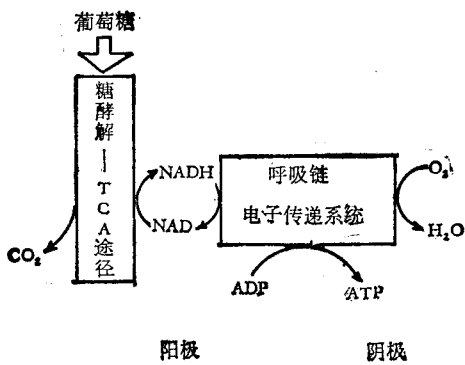


图1 线粒体中能量的转移

② 利用FAD(黄素腺嘌呤二核苷酸)的氧化还原体系的酶电池。FAD结合酶脘的能力比NAD(P)强,故认为其阳极反应是由结合了酶脘的FADH₂进行的,但其详细的反应机理尚未弄清^[4]。

关于其它的酶电池,本文就不一一叙述了。

二、微生物电池

微生物电池^[5],是利用微生物的作用将燃料(微生物的营养物质)所具有的化学能转换成电能的装置。也即是,用某些有机或无机化合物作营养物质(燃料),由微生物进行的生物化学反应将其变成氢或氢化物等,再通过电化学反应将氢中的电子转移给阳极,然后经外部线路传递给阴极,从而产生电流。

微生物电池的装置及反应模式图如图2^[5,6]所示。

微生物电池所用的燃料很多,一般可将其

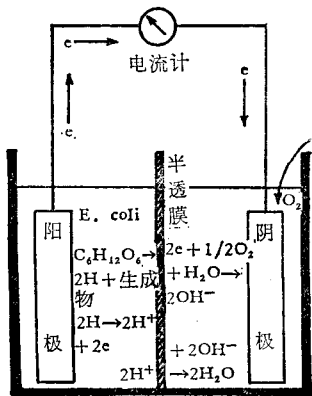


图2 微生物电池的模式图

分为以下二类:

第一类:单糖类、脂肪酸类、氨基酸类;

第二类:醇类、尿素、氨、硫化氢、氢、甲烷、硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐等。

第一类物质结构比较简单,但具有高能量,是广泛地作为微生物的营养物质而利用的廉价能源;第二类物质是微生物的代谢产物及各种无机盐类,所含能量较低,可直接在阳极或阴极中进行电极反应^[7]。

上述物质可广泛地从废弃物、垃圾及海水中获得。因此,微生物电池的开发和利用,又与工厂废弃物的处理、净化水源和空气以及环境保护联系起来了,故具有十分重大的现实意义。日本东京大学资源化学研究所等单位还正在从事将其应用于宇宙航行的研究,即用宇航员的排泄物(CO₂、尿尿等)作微生物电池的燃料,一方面净化了宇宙飞船中的环境,另一方面还可供给电能和氧气^[8]。这更为微生物电池的发展展现了美好的前景!

由微生物进行的能量转换,虽然效率比较高,但能量的实际利用率往往很低;又电解液(培养液)一般是中性溶液,且电解质的浓度低,故电导率低。因此,现在由这类电池所得到的电流密度一般只有1—3毫安/厘米²。

最近,又将固相微生物的技术应用到微生物电池中来了。如将产氢菌 *Clostridium butyricum* 固定到聚丙烯酰胺凝胶体中,并制成薄层凝胶,粘附到铂黑电极的表面,以这种固相微生物电极作阳极,再用碳素电极作阴极,构成了微生物电极。若在阳极液中加入葡萄糖时,就能产生连续而稳定的电流,其短路放电电流是0.12毫安/厘米²^[9]。一般认为,由于产氢菌菌体被固定在凝胶基质中,故可得到其稳定的氢化酶系统,这有利于微生物连续、稳定地输出电流。

三、生物太阳能电池

由光合细菌、藻类或叶绿素等将太阳能转换成电能的电池叫生物太阳能电池^[10,11]。由于它具有利用太阳光能的特点,故引起了人们的高度重视。当前世界各国主要研究了如下二类的

生物太阳电池。

(一) 利用光合细菌和藻类的太阳电池

这种电池的结构与原理是这样的：以含有少量马来酸盐的溶液作阳极液，用海水培养基作阴极液，阳、阴极都用铂极，将其插入赛璐玢(cellophane)作隔膜的3室型电解槽中。在阳极液中培养深红螺菌(*Rhodospirillum rubrum*)等光合细菌，光照射时可进行下列反应： $C_4H_6O_5$ (马来酸盐) $\xrightarrow{h\nu} H_2 + CO_2 +$ 其它生成物。所得到的氢是电子供给体，经电化学的氧化可放出电子。在阴极液中培养蓝藻，由光照下的光合作用可吸收 CO_2 ，放出 O_2 ，氧是电子接受体。因此，将上述阳、阴极组合起来可以产生电流，经1小时光照后，能得到开路电压0.83V、电流密度120微安/厘米²，其转换太阳光能的效率为0.1—0.2%。在美国，正在进行将其用于宇宙探索方面的研究工作^[12]。

Konikoff 等制作了用肠内细菌和藻类的电池，用太阳光照射时，得到了开路电压0.3V、电流密度20微安/厘米²^[13]。

(二) 模仿光合作用的太阳电池

叶绿体是植物进行光合作用的器官，其直径为5微米，厚2~3微米。在叶绿体的表面有膜，内部由基粒和层状薄片系统组成。层状薄片是一种典型的脂质与蛋白质的复合体膜，因为通常是由二块平行地排列成袋状，故称作“类囊体膜”。在这种膜中，存在着液晶状的磷脂，故认为其上面的叶绿素等分子是有规则地排列着的。类囊体膜是光合作用进行光化学反应的场所，其电子传递系统如图3所示。

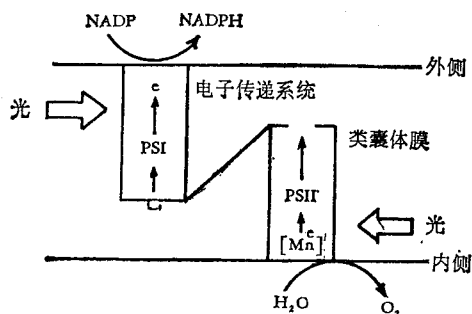


图3 类囊体膜进行光合作用时的电子传递系统

若从电化学的角度来研究类囊体膜中的电子传递系统时，则可把光化学系统 I(PSI) 和 II(PSII) 分别看作是光激发性的阴极、阳极。PSII 中水的氧化分解是在类囊体膜外侧进行的，PSI 中 NADP 的还原反应是在类囊体膜内侧进行的。即该膜一方面从水中接受电子，另一方面又向 NADP 供给电子。电子移动的驱动力是光能，膜中的叶绿素好像是光驱动泵，把电子从膜的内侧驱向膜的外侧。人们仿效上述原理，研制出了多种能量转换膜和膜电极等。

1. 由叶绿素膜进行的光电转换 当前，很多学者正在试制含叶绿素的双分子脂质膜，想用这种人造膜获得光激发电流。其基本原理和类囊体膜一样，即是在膜的一侧引入供给电子的溶液，另一侧引入接受电子的溶液，由膜中叶绿素的光激发力驱动电子转移。

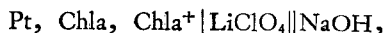
Tien 等用中央开孔(直径1毫米)的聚四氟乙烯板作为隔膜，将含有电子供体和电子受体的电解质溶液分开。在这块聚四氟乙烯隔膜的中央孔中，装上双分子磷脂膜，在膜的一侧附着叶绿素，另一侧附着辅酶Q等电子受体。在吸附了叶绿素的一侧装入电子供体的电解液，并用光线照射吸附了叶绿素的膜面，再在两侧的电解液中分别插入白金电极，即构成了一个电池装置。据报道，这种电池的电压可达100毫伏^[14]。

Katz 等用非脂质物质制成了面积较大的叶绿素膜，一般称之为合成叶。这种膜是用叶绿素-水复合体的辛烷悬浮液涂布在高分子膜或金属箔的表面而制成的。它和磷脂膜一样，也能得到电流。

2. 叶绿素电极 近年来，将叶绿素膜覆盖到半导体或金属电极的表面，制成电激发电极的研究得到了较大的发展。

将覆盖着叶绿素a的n型半导体ZnO电极插入含有氢醌等电子供体的溶液中，再用光照射时，可得到0.01微安/厘米²的光激发电流。

又把叶绿素薄膜覆盖到白钢板表面，可以组成如下的电池系统：



NaHCO_3 , H_2Q , $\text{Q}|\text{Pt}$ 。

Chla 、 Chla^+ : 叶绿素 a、叶绿素 a 的阳离子游离基。

H_2Q 、 Q : 氢醌、醌。

由可见光照射能得到光电流; 使用 700 nm 的光照射时, 光电流最大。叶绿素电极的光激发分子推测是叶绿素-水合体 $[(\text{Chla} \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{[15]}$ 。

铃木周一等的研究更进了一步, 他们模仿光合作用的原理, 研制出了代替 PSI 和 PSII 机能的光激发阴极与阳极。

在这种新型的叶绿素电极的研究中, 有以下两种方案是有效的:

① 以覆盖着叶绿素和电子受体的混合膜的金属为光阴极, 用叶绿素-蒽氢醌系统等作阳极, 可以组成下述电池系统:

$\text{Pt}, \text{Chl}, \text{P}|\text{NAD}||\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}|\text{HQ}, \text{Chl}, \text{Pt}$

P: 三氯乙醛; HQ: 蒽氢醌; Chl: 叶绿素。

用光照射时, 可得到开路电压 0.35 伏, 短路放电光电流 6 微安/厘米²。

② 用某些金属元素置换叶绿素中的配位金属, 从而得到各种金属的叶绿素。将其分别作适当的调配可制成光阴极与光阳极。例如, 使白金电极覆盖镁叶绿素时, 即能显示光阴极的性能, 也就是说制成了光阴极; 另外, 用锰叶绿素覆盖到白金电极表面时, 可使叶绿素电极成为光阳极。这样就能组合成湿式太阳电池^[16]。

在制作上述叶绿素电极时, 若将液晶物质和叶绿素混合覆盖到白金电极上, 则可大大提高电极的光反应性, 这种电极称作叶绿素-液晶电极。关于叶绿素-液晶电极详述如下。

3. 叶绿素-液晶电极^[16,17]

将叶绿素-液晶薄膜覆盖到金属电极表面即成为叶绿素-液晶电极。液晶的引入, 是由类囊体膜中排列着整齐的液晶态的磷脂而得到启示的。也就是想用金属电极表面的液晶使叶绿素分子定向排列, 从而高效地进行光化学反应和电子转移。作为膜基质用的液晶物质, 有 N-(P-对甲氧基苄基)-P-丁基苯胺(MBBA)、4'-庚烯-4-氰基联(二)苯(HCB)等。

在使用镁叶绿素(MgChl)时, 一般用 MBBA

作膜基质, 只要将其浸渍到 pH3.5 左右的缓冲液中即可显示出明显的正价光电位。 MgChl 和 MBBA 的最适混合量比是 1:3 (克分子量比)。

使用锰叶绿素(MnChl)时, 适宜用 HCB, 并要浸渍到 pH12 左右的碱性缓冲液中, 其光电位和 MgChl 相反, 是负数。 MnChl 和 HCB 的最适混合量也是 1:3 (克分子量比)。

上述电极与只有叶绿素的电极相比, 其光反应速度快, 光电位也大。另外, 还弄清了 MgChl -MBBA 电极是显示光阴极的性能, MnChl -HCB 显示光阳极的性能。若从光反应性的角度来看, 则前者相当于 PSI, 后者相当于 PSII。

根据上述研究结果, 用叶绿素-液晶电极制成了如下的湿式光电池:

$\text{E}(\text{MgChl-MBBA})|\text{pH}3.5|\text{pH}12.3|\text{E}(\text{MnChl-HCB})$

MgChl-MBBA 是光阴极; MnChl-HCB 是光阳极。

在暗处, 两电极短路时, 约有 2 微安/厘米² 的暗电流通过, 待其达到一定数值后, 再用光照射时, 可获得 8 微安/厘米² 的光电流。但这种电池用久了之后, 光电流会减小, 这是由于光阳极会老化的缘故。解决的办法是在 MnChl-HCB 电极中添加 β -胡萝卜素(CT), 即用 MnChl 、HCB 和 β -胡萝卜素的混合薄膜制成光阳极, 再由它和 MgChl-MBBA 电极制成湿式光电池。即是:

$\text{E}(\text{MgChl-MBBA})|\text{pH}3.5|\text{pH}12.3|$
 $\text{E}(\text{MnChl-HCB-CT})$

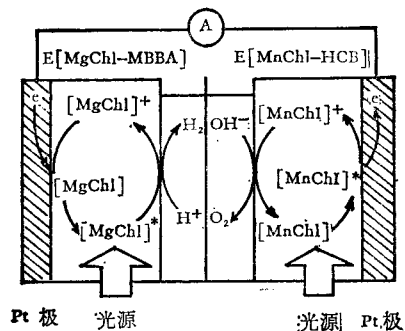


图 4 用叶绿素-液晶电极的电池

(下转第 75 页)

是—SH 转化为相应的衍生物造成的,而用巯基乙醇和草酸作为保护剂水解就无此现象。单独用盐酸或用盐酸加草酸水解,结果均无假峰出现。这说明在水解中,胱氨酸主要是形成了半胱氨酸,而半胱氨酸与茚三酮反应不生成颜色^[8],因而测不出来,在图谱上也就没有表示。从水解溶菌酶的结果看,用巯基乙醇和草酸作为保护试剂要比用巯基乙酸或用巯基乙酸加酚为保护试剂所得到的各氨基酸回收率好。至于用盐酸加巯基乙酸和酚水解,测定的色氨酸量为什么高于理论值许多,有待今后研究。

从表 2 可看出,本方法具有明显的脱色效能。实验证明,对含有碳水化合物或其他容易成色的天然生物材料如甜菜、谷物等也具有一定的脱色作用。巯基乙醇是容易被氧化的酸性物质,当水解样品中含有氧或其他氧化物时,巯基乙醇能首先和它们起反应,从而起到保护氨基酸不被氧化的作用。草酸虽也有一定的保护作用,但在这里主要起脱色作用。因此水解液中的巯基乙醇和草酸的含量可根据水解样品的情況适当增减。如对于谷物等含有较多碳水化合物的样品就应加大巯基乙醇和草酸的量。

近年来,磺酸水解法已越来越被人们所重视。如表 1 中所示,用磺酸水解,苏氨酸,丝氨酸和色氨酸等的回收率接近理论值。但此方法操作比较复杂^[1],且试剂较不易得。而选用巯基乙醇和草酸作为盐酸水解中的保护试剂,不仅具有磺酸水解的类似优点,而且取材容易,操作比较简便,脱色效果较好,因此在蛋白质样品的水解方法中是可供采用的一种较好的方法。

参 考 文 献

- [1] Liu, T. Y. and Chang, Y. H.: *J. Biol. Chem.*, **246**, 2842, 1971.
- [2] Matsubara, H. and Sasaki, R. M.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **35**, 175, 1969.
- [3] Castel, A. et al.: *J. Chromatogr.*, **174**, 474, 1979.
- [4] Hugli, T. E. and Moora, S.: *J. Biol. Chem.*, **247**, 2828, 1972.
- [5] James, L. B.: *J. Chromatogr.*, **68**, 123, 1972.
- [6] Albert, Light: *Amino Acids Peptides and Proteins*, 162, 1974.
- [7] Salmkom, et al.: *J. Biol. Chem.*, **248**, 1480, 1973.
- [8] 潘家秀等:《蛋白质化学研究技术》,第 77—78 页,1973 年。

[本文于 1980 年 12 月 27 日收到]



(上接第 31 页)

这种电池可连续地输出稳定的光电流。

结 语

生物化学电池,大多存在电流小、不稳定等弱点,因而距实用还有一定的距离,但从长远看,只要进一步弄清生化反应和电化学反应的机理及其关系,同时积极寻找新的生物催化剂、电极材料,改进电池的结构等,研制出有实用价值的生物化学电池的前景是存在的。

参 考 文 献

- [1] H. J. 李姆著,徐浩译:《工业微生物学》科学出版社,1975 年,第 552 页。
- [2] 铃木周一等:《化学と生物》,**12**, 155, 1974。
- [3] 高桥不二雄等:《工化誌》**73**, 62, 66, 1970。
- [4] Allen, M. J. et al.: *Electrochim. Acta*, **11**, 1, 7, 15, 1966.

- [5] 水口等:電化協会第 29 回大会講演发表,1962,水口:電化,30,636,1962。
- [6] 古货布村:第 4 回電池讨论会要旨集, p49, 1963。
- [7] 匕字三郎著:《微生物工学の応用》,1972,196—198,共立出版株式会社。
- [8] 鈴木周一:《醗酵協会誌》, **26**(7),297,1968。
- [9] Karube, I. et al.: *Biochim. Biophys. Acta*, **444**,338, 1976。
- [10] 押田勇雄:《化学と生物》, **1**, 126, 1963。
- [11] Berk, R. S. et al.: *Appl. Microbiol.*, **12**, 10, 1962。
- [12] J. Brake et al.: *Chem. Eng. News*, **42** (17), 93, 1964。
- [13] Konikoff, J. J. et al.: *U. S. Gov. Res. Rept.*, **38**, 44, 1936。
- [14] Tien, H. et al.: *Nature*, **227**, 1232, 1970。
- [15] Fong, F. K. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2287, 1976。
- [16] 鈴木周一、相沢益男:《化学工業》, **30**(4), 58, 1979。
- [17] 相沢益男、鈴木周一:《高分子金属錯本》(畑英俊编),化学同人,1978。

[本文于 1981 年 2 月 10 日收到]