

4. Собгайда, Н.А. Сорбционные свойства фильтров изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская // Вестник ХНАД. – 2011. – №52. – С. 115-119.
5. Казакова, Е.Г., Очистка и рекуперация промышленных выбросов целлюлозно-бумажной промышленности. Учебное пособие. / Казакова, Е.Г., Леканова Т.Л. - Сыктывкар: СЛИ, 2013. - 192 с.
6. Конык, О.А., Технологии переработки твердых отходов. Учебное пособие - 2-е изд., доп. и перераб., / Конык, О.А., Кузиванова, А.В. . - Сыктывкар: Сыктывкарский лесной институт (СЛИ), 2018. - 207 с.
7. Chang, B., Pyrolysis kinetics of ZnAl LDHs and its calcined products for HS removal / Chang, B., Wu, M., Mi, J. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - Vol. 132, Iss. 1. - 2018. - P. 581-589.
8. Li, Y., Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution. / Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R., Gai, X, Wang, H., Tseng. // Bioresource Technology. - Vol. 261. - 2018. - P. 257-264.
9. Chen, M.-J., Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes./ Chen, M.-J., Wang, D.-Y. et al.// Bioresource Technology. - Volume 272. -2019. - P. 92-98.
10. Лотош, В.Е. Переработка отходов природопользования. / В.Е. Лотош. – Екатеринбург : УрГУПС, 2002. –238 с.
11. Хуснутдинов, А.Н. Решение экологических проблем промышленных предприятий при очистке газовых выбросов гранулированным шламом / Л.А. Николаева, А.Н. Хуснутдинов // Вода: химия и экология. - 2019. - №2. – С 83-89.

УДК 504.4.054:001.5

Ольшанская Л.Н., д-р хим. наук, проф.,
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г Саратов, Россия)

**УПРАВЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЕМ БИОПОТЕНЦИАЛА
РАСТЕНИЙ РЯСКИ В ПРОЦЕССЕ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ
МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНИХ
ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ**

Изучено влияние внешних физических полей (магнитное, геомагнитное, электрическое) на изменение биопотенциала рясковых в процессе электрохимической фиторемедиации ионов меди из загрязненных вод. Показано, что на клеточной мемbrane, выполняющей энергетическую функцию, возникает разность потенциалов, ускоряется приток положительно заряженных катионов меди к отрицательно заряженной внутренней поверхности мембранны и проникновение их вглубь клетки. Сочетанное воздействие полей повышают интенсивность процесса очистки ~ в 1,3-1,5 раза, что обусловлено благоприятным взаимным действием полей на скорость электрохимического переноса ионов металла.

Ключевые слова: биопотенциал, ряска, физические поля (магнитное, геомагнитное, электрическое), фиторемедиация, катионы меди, сточные воды.

Во всех фиторемедиационных технологиях, особенно в процессах очистки загрязненных вод от ионов тяжелых металлов огромную роль играет растительная клетка, которая выступает в качестве биоэлектрохимического сенсора, распознающего и извлекающего катионы металлов из сточных и промывных вод. Растительная клетка представляет собой электрохимически активную мембрану, выполняющую энергетическую функцию за счет возникающей разности потенциалов. Транспорт заряженных частиц через биологическую мембрану осуществляется за счет биопотенциала (разность потенциалов на поверхности мембранные, имеющих ионную природу). Возникновение биоэлектрического потенциала на мембране происходит за счет образования разности концентраций по сторонам мембранны в результате химических реакций в клетке, и разницы потенциала (положительный заряд снаружи мембранны, а отрицательный внутри) [1].

В клеточной стенке имеются белки, пектины, фосфолипиды, микрофибриллы целлюлозы и др., содержащие фиксированные отрицательно заряженные группы (прежде всего – карбоксильные) [2 4]. Они определяют катионно-обменную способность, и влияют на накопление катионов в клетке. Транспорт ионов, крупных полярных молекул и др. обеспечивается, преимущественно, посредством специальных интегральных белков [3]. Кроме этого, на мембране генерируется электрический потенциал [4], который принимает участие в транспорте веществ. Перенос частиц вещества может протекать как по градиенту его электрохимического потенциала, так и против него. В первом случае от клетки не требуются затраты энергии, процесс протекает пассивно и представляет собой диффузию. Если вещество переносится против градиента, то это активный транспорт и клетка вынуждена затратить для его осуществления метаболическую энергию. Транспорт заряженных частиц через клетку осуществляется за счет электрохимического потенциала, который создается на границе раздела клетка / раствор, величина его изменяется от -60 до -260 мВ [4], и зависит от многих факторов, в том числе от силы и длительности воздействия ВФП. Благодаря диффузионно-электрохимическому механизму проницаемости клеточных мембран растений происходит извлечение катионов тяжелых металлов из растворов растениями.

Известно, что внешние физические поля (ВФП: магнитные, электрические и др.) создают дополнительные электрические токи в

биообъектах, и, изменения величины мембранных потенциала, могут управлять течением процессов роста и развития живых организмов, оказывая как стимулирующее, так и тормозящее влияние [5].

Цель настоящей работы заключалась в направленном изменении величин мембранных потенциалов, управляющих процессами электрохимической фиторемедиации ионов тяжелых металлов (ИТМ) из сточных вод высшим водным растениям (ряски), с помощью различных физических воздействий: постоянного магнитного (ПМП), сочетанного воздействия ПМП и геомагнитного (ГМП) полей, ПМП и слабых электрических (ЭП) полей.

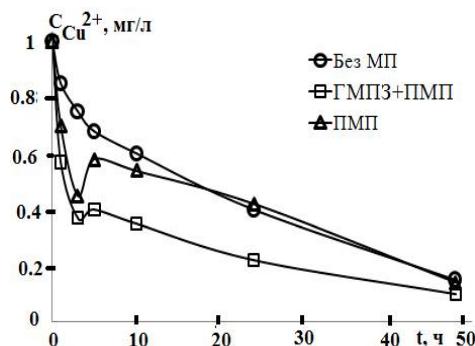


Рис. 1 - Зависимость изменения концентрации меди ($C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л) в растворе от времени выдержки в нем ряски: без ВФП; при воздействии ИМП с $H=2$ кА/м; с совпадением ГМП и ПМП

При изучении влияния ПМП различной напряженности на процессы фиторемедиации было установлено, что при ПМП 2 кА/м ряска сорбирует ионы меди в большем количестве (на 17-23 %), чем при воздействии полей другой напряженности или без воздействия ПМП. Анализ полученных данных (рисунок 1) свидетельствует об усилении воздействия магнитной обработки растворов на процессы электросорбции. Данный факт можно объяснить «ионной» гипотезой (Классен А.) влияния МП на растворы (рисунок 2).

По данной теории МП оказывает особое влияние на гидратацию ионов. Чем больше и устойчивее гидратная оболочка, тем труднее ионам вступать в реакции или диффундировать. Под влиянием МП происходит временная деформация гидратных оболочек ионов, изменяется их распределение в воде, они как бы разворачиваются к полюсам магнитов под действием силы Лоренца, при этом образуются пластинчатые домены ориентированных молекул воды, то есть происходит процесс «омагничивания».

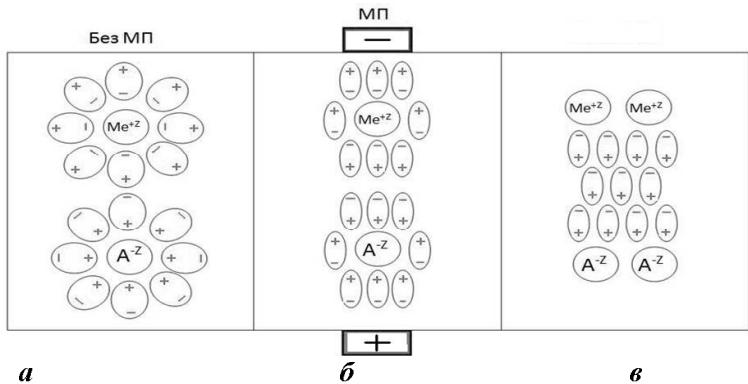


Рис. 2 - Схема механизма «омагничивания» раствора, содержащего соль металла: а) гидратированные ионы в водном растворе без воздействия ПМП; б) структурирование гидратной оболочки в ПМП; в) образование пластинчатых доменов ориентированных молекул в «омагнченной» воде

В этом случае достигается уменьшение степени гидратации ионов, ускорение диффузии катионов к клеточной мембране, и повышение эффективности их извлечения растением.

Кроме этого известно, что ПМП действует на объемные электрические заряды за счет энергии живой системы, накапливающейся в ходе электрохимических реакций, и разделения зарядов протекающих в мембране. Магнитные поля в разной степени влияют на белковые образования растительного происхождения, выбивая у них электроны, которые перемещаются к поверхности клеточной мембранны, усиливая отрицательный заряд и способствуя тем самым формированию слоя с высоким значением разности потенциалов на границе клетка/раствор [6]. При этом ускоряется подвод положительно заряженных катионов меди и ускоряется их проникновение внутрь клетки за счет отрицательно заряженной внутренней поверхности клеточной мембранны.

Исследование совместного влияния ПМП и ГМП на процессы поглощения меди из сульфатных растворов ряской показало (рисунок 1), что в случае совпадения полей очистка воды происходит более интенсивно ~ в 1,3-1,5 раза. После 24 часов содержание меди уменьшается почти в 2 раза по сравнению с экспериментом без совмещения направления магнитных полей (рисунок 2). Полученный эффект можно объяснить тем, что совместное действие полей оказывает благоприятное влияние на растительную клетку, а именно на ускорение процесса фиторемедиации.

Далее было изучено влияние слабых электрических полей и сочетанное влияние ПМП и ЭП на процессы извлечения меди ряской (рисунок 3). Растения помещали в электрохимическую ячейку (с алюминиевым катодом и графитовым анодом, находящихся в рабочем растворе - CuSO_4) и воздействовали на растения заданными плотностями тока j , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$: 80, 240, 480. Ячейку помещали в установку, создающую ПМП напряжённостью $H=2 \text{ kA/m}$. Направление севера прибора создающего ПМП совпадало с севером ГМП. Растения выдерживали в данных условиях в течение различного времени.

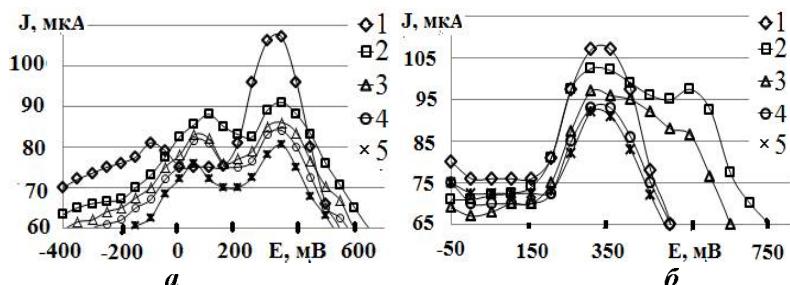


Рис. 3 – Потенциодинамические J, E -кривые, полученные при извлечении Cu^{2+} из растворов CuSO_4 ($C_{\text{нач}}=1 \text{ мг/л}$) при различном времени, t , ч: 1-0; 2-1; 3-3; 4-5; 5-24 выдержки ряски: а - при плотности тока $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; б - при совместном действии тока $j=240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и ПМП 2.0 kA/m

Конечную концентрацию определяли методом инверсионной хроновольтамперометрии. Полученные данные по влиянию величин тока на процесс извлечения меди ряской позволили установить, что максимальный эффект достигался при воздействии $j=240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в течение 48 ч (рисунок 4).

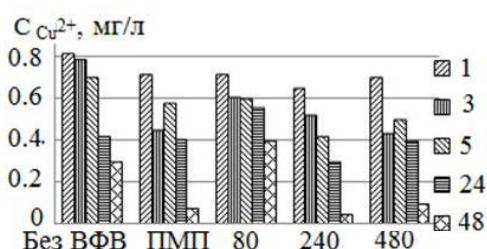


Рис. 4 - Динамика изменения концентрации меди ($C_{\text{нач}}=1 \text{ мг/л } \text{Cu}^{2+}$) при извлечении ее ряской без ВФВ, при действии ПМП и ЭП в течение различного времени (1-48 ч)

Процессы, связанные с изменениями в клеточной мембране под действием электрического поля называют электропорацией [7]. При этом в мембране возникает локальная перестройка структуры, приводящая к расширению пор, появлению сквозных каналов, по которым с высокими скоростями перемещаются микро- и макрочастицы (например, ИТМ). Кроме этого растительные клеточные мембранны способны концентрировать электрические поля, и в результате к клеткам дополнительного внешнего поля - происходит рост проницаемости мембран, что благоприятно воздействует на процессы электросорбции ионов металлов. При высокой плотности поля (480 мА/см^2) может достигаться необратимое разрушение части клеток, что снижает сорбционную способность и, зачастую, приводит к электрическому пробою мембран.

Выводы

1. Проведенные исследования по изучению влияния внешних физических полей различной природы на изменение мембранных потенциалов позволили выбрать оптимальные условия и режимы, определяющие избирательность и скорость процессов электрохимической фиторемедиации ионов тяжелых металлов из загрязненных вод с помощью высших водных растений. Показано, что количество извлекаемого металла зависит от предварительной обработки растения различными физическими полями, и растет в ряду: ПМП + ГМП > ПМП > ПМП + ЭП > без ФВ.

2. Магнитные поля оказывают влияние на белки, выбивая у них электроны, и способствуя формированию на границе клетка / раствор слоя с высокой разностью потенциалов. Это ускоряет приток положительно заряженных катионов металлов к отрицательно заряженной поверхности клеточных мембран и проникновению их вглубь клетки. Совместное влияние ПМП (2 кА/м) и ГМП повышают интенсивность очистки ~ в 1,3-1,5 раза, что обусловлено благоприятным взаимным действием полей на скорость электрохимического переноса ИТМ.

3. При сочетанном действии ПМП (2 кА/м) и плотности тока (240 мА/см^2) определяющую роль играют процессы электропорации - в клеточной мембране идет локальная перестройка структуры, изменяется величина потенциала на мембране, расширяются ее поры, появляются сквозные каналы, по которым с высокими скоростями перемещаются катионы, о чем свидетельствует ускорение процесса электрохимической фиторемедиации металлов из сточных вод.

Библиографический список

1. Опритов, В.А. Непосредственное сопряжение генерации потенциала действия в клетках высшего растения *Cucurbita pepo L.* с работой электротенного насоса / В.А. Опритов, С.С. Пятыгин, В.А. Воденеев // Физиология растений.- 2002. -Т. 49, № 1. - С.160-165.
2. Скулачев В.П. Энергетика биологических мембран. / В.П. Скулачев.- М.: Наука, 1989. - 564 с.
3. Антонов, В.Ф. Мембранный транспорт / В.Ф. Антонов // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 6. - С. 14–20.
4. Опритов, В.А. Биоэлектрогенез у высших растений / В.А. Опритов, С.С. Пятыгин, В.Г. Ретиван. - М.: Наука, 1991. - 214 с.
5. Холодов, Ю.А. О механизме биологического действия постоянного магнитного поля / под ред. Ю. А. Холодова. – М.: Наука, 1971. – 215 с.
6. Мизун, Ю. В. Тайны будущего. Влияние магнитного поля на растения /Ю.В. Мизун, Ю.Г. Мизун [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://solncev.narod.ru>.
7. Weaver, J.C. Theory of electroporation: A review / J.C. Weaver, Y. Chizmadzhev // Bioelectroch Bioener. - 1996.-Vol. 41. – P. 135-160.

УДК 66.06 : 66.067.8.081.3

Подоксенов А.А.,

Атаманова О.В., д-р техн. наук, проф.
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ o-ФЕНИЛЕНДИАМИНА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БЕНТОНИТАМИ

Современная промышленная экология выдвигает в число актуальных проблему очистки производственных сточных вод от различных загрязняющих веществ антропогенного происхождения. Одним из таких загрязняющих веществ является o-фенилендиамин – типичный представитель ароматических аминов. Адсорбция является одним из наиболее эффективных методов очистки воды. В качестве сорбционных материалов успешно используются модифицированные бентониты. Для установления адсорбционной способности модифицированных бентонитов по отношению к o-фенилендиамину был реализован двухфакторный эксперимент. Проведенный лабораторный эксперимент позволил оценить степень влияния на эффективность адсорбции o-фенилендиамина из модельных растворов бентонитами с разными вариантами модификаций в разных условиях. Дисперсионным анализом определен уровень воздействия температуры и режима перемешивания на эффективность адсорбционного извлечения o-фенилендиамина из модельных растворов.

Ключевые слова: сорбционные материалы, модифицированные бентониты, адсорбция, очистка воды, o-фенилендиамин.