

14.3

Концентрационный элемент на основе электрогенных процессов в корнеобитаемой среде

© Т.Э. Кулешова^{1,2}, Г.Г. Панова¹, Н.Р. Галль², А.С. Галушко¹¹ Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: www.piter.ru@bk.ru

Поступило в Редакцию 27 октября 2021 г.

В окончательной редакции 12 января 2022 г.

Принято к публикации 12 февраля 2022 г.

На основе градиента концентраций носителей заряда в корнеобитаемой среде растений создан экспериментальный биоэлектрохимический источник тока. В питательном растворе без растений наблюдается наличие разности потенциалов около 70 мВ, плавно снижающейся вследствие выравнивания концентраций. При размещении в системе культивирования растений напряжение увеличивается до 200 мВ по мере развития корневой системы. На примере салата, выращиваемого по технологии панопоники, показана потенциалобразующая роль нитратных форм азота. Разделение электрических зарядов корневой системой в процессе жизнедеятельности растений может стать альтернативным источником зеленой энергии.

Ключевые слова: ризосфера, биоэлектрический потенциал, панопоника, зеленая энергия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52363.19066

Концентрационный гальванический элемент представляет собой химический источник тока, состоящий из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы с разной концентрацией одного и того же электролита [1]. Основными недостатками такого гальванического элемента являются трудоемкость приготовления растворов разных концентраций и выравнивание концентрации со временем, что приводит к отсутствию электрического тока в системе [2]. Перспективным может стать использование природных возобновляемых энергоресурсов в качестве компонентов электрохимической ячейки, где генерация тока связана с различиями в концентрации компонентов электролита. В почвах наблюдается наличие естественных электрических полей, связанных с формированием различных плотностей подвижных зарядов за счет и под действием почвообразовательных процессов и обусловленных диффузией и адсорбцией носителей зарядов [3], а в системе почва–растение существуют градиенты концентрационных полей, которые определяют миграцию веществ и эволюцию почв [4]. Электрические заряды подвижны, когда они находятся в свободном почвенном растворе или формируют двойной электрический слой на поверхности почвенных частиц [3], т. е. с течением времени возможно снижение интенсивности диффузионно-адсорбционных процессов и, как следствие, уменьшение разности потенциалов в почвенных структурах. Стационарность таких полей поддерживается присутствием дополнительных электродвижущих сил [5]: наряду с диффузионными процессами перемещение зарядов может быть связано с электроактивностью растений и микроорганизмов [6,7]. В [8] было показано наличие разности потенциалов в среде, окружающей корневую систему.

В настоящее время разрабатываются биоэлектрохимические устройства — растительно-микробные топлив-

ные элементы (РМТЭ), использующие в качестве энергоресурса способность бактерий окислять выделяемые растениями ризодепозиты. Теоретически рассчитанная максимальная удельная мощность таких элементов составляет 3.2 W/m² [9], на данный момент уже удалось достичь значения 679 mW/m² при 10-минутной поляризации, а также долговременного получения 240 mW/m² в течение двух недель [10].

Предположительно в основе электрогенных процессов в корнеобитаемой среде наряду с работой электрохимически активных бактерий могут лежать возникающие в результате транспорта ионов концентрационные эффекты, потенциалобразующая роль которых ранее не рассматривалась. При этом компоненты питательной среды растений и их концентрации (по-видимому, так же как и свойства электролита в гальваническом элементе) играют решающую роль в выходных электрических характеристиках биоэлектрохимической системы, основанной на новой концепции использования в качестве энергоресурса электроактивных ризосферных процессов. Таким образом, цель настоящей работы состоит в выявлении влияния состава корнеобитаемой среды на формирование разности потенциалов в прикорневой зоне.

Для изучения электрических явлений, возникающих в ризосфере, лучшим объектом являются искусственные среды на основе питательных растворов за счет меньшего количества влияющих внешних факторов (в первую очередь влажности) и управляемости параметрами (составом) корнеобитаемой среды обитания. В качестве фитотест-объекта был выбран салат сорта Тайфун, имеющий развитую корневую систему стержневого типа с множеством боковых ответвлений. Растения выращивались по технологии тонкослойной панопоники [11]

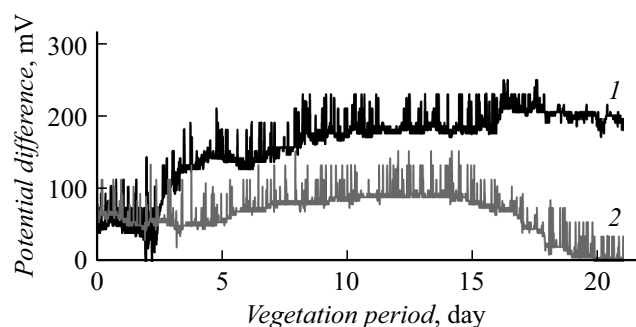


Рис. 1. Разность потенциалов в корнеобитаемой среде. 1 — при культивировании растений салата, 2 — в системе для выращивания без растительных объектов.

в условиях интенсивной светокультуры на биополигоне ФГБНУ АФИ в вегетационной установке с лампами ДНаТ-400 в качестве источников света. Облученность составляла $70\text{--}75\text{ W/m}^2$ в области фотосинтетически активной радиации, световой период 16 h в сутки, температура воздуха $+20\text{--}22^\circ\text{C}$ днем и $+18\text{--}20^\circ\text{C}$ ночью, относительная влажность воздуха $65\text{--}70\%$. Экспериментальный концентрационный элемент представлял собой ячейку площадью 0.039 m^2 и высотой 0.06 m , в которой размещались и выращивались пророщенные семена салата в количестве 15 растений. Вегетационный опыт проводился дважды, с трехкратной повторностью исследуемых вариантов в каждом эксперименте. Статистическая обработка данных проводилась с применением программы Excel 2010. Определялись средние значения изучаемых показателей, доверительные интервалы. Достоверность различий между вариантами оценивалась методами параметрической (t -критерий Стьюдента) статистики. Различия между вариантами считались достоверными при $p \leq 0.05$.

Измеряемой характеристикой, отражающей биоэлектрическую активность корневой системы и сопутствующих микроорганизмов и протекание метаболических процессов в корнеобитаемой среде, служил биоэлектрический потенциал (БЭП) — разность потенциалов, измеряемая в нашем случае между корневой шейкой и дном емкости для выращивания. Для регистрации БЭП, формируемых в корнеобитаемой среде, в системы для культивирования были установлены коррозионностойкие биосовместимые электроды с большой удельной поверхностью [12], обеспечивающие поверхностный контакт с корнями. Мониторинг изменения разности потенциалов проводился с помощью аппаратной платформы Arduino каждые 15 min в течение всего вегетационного периода.

В системе для выращивания, содержащей питательный раствор Кнопа, наблюдалось возникновение разности потенциалов (кривая 2 на рис. 1), по-видимому вследствие различий концентраций составляющих питательного раствора на верхнем и нижнем электродах. Со временем напряжение в ячейке спадало до нуля, что указывает на выравнивание концентраций. В случае размещения в системе культивирования растительных

объектов наблюдается увеличение разности потенциалов (кривая 1 на рис. 1), вероятно связанное с развитием корневой системы, жизнедеятельностью ризосферных микроорганизмов, транспортом минеральных веществ и, как следствие, усилением диффузионных процессов.

Для выявления потенциалобразующих ионов был проведен эксперимент по определению роли состава питательного раствора в генерации биоэлектрического потенциала в корнеобитаемой среде. Нитрат может выступать в качестве акцептора электронов [13] и восстанавливаться до N_2 с последующим его удалением из раствора в результате реакции денитрификации [14] или до NH_4^+ , который используется растениями для биосинтеза [15]. Данные процессы могут приводить к конкуренции за электроны в окислительно-восстановительных реакциях [16]. В литературе имеются неоднозначные данные по влиянию форм азота в растворе на электрические характеристики биоэлектрохимических систем. Например, в работе [17] показано, что присутствие нитрата не влияло на величину выходной мощности микробного топливного элемента, тогда как для РМТЭ на основе спартинны (*Spartina anglica*) при использовании модифицированного раствора Хогланда (безнитратного, с высоким содержанием аммония) отмечается увеличение силы тока в 2.5 раза [18], а в [19] еженедельное добавление нитрата аммония (NH_4NO_3) в РМТЭ, содержащий кактусы (*Opuntia joconostle*), повысило выработку энергии почти в 13 раз.

В связи с этим в настоящей работе были исследованы следующие варианты питательного раствора Кнопа [20], модифицированные по форме азота: вариант 1 (классический раствор Кнопа) содержал нитратную форму азота ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KNO_3); вариант 2 — смешанную нитратно-аммонийную (NH_4NO_3 , KNO_3), вариант 3 — органическую аммонийную ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). В каждый вариант были дополнительно добавлены микроэлементы по методике Чеснокова с соавторами [20]. Исследуемые варианты растворов были максимально выровнены по концентрациям элементов питания.

На рис. 2 представлена динамика разности потенциалов в корнеобитаемой среде растений салата, выра-

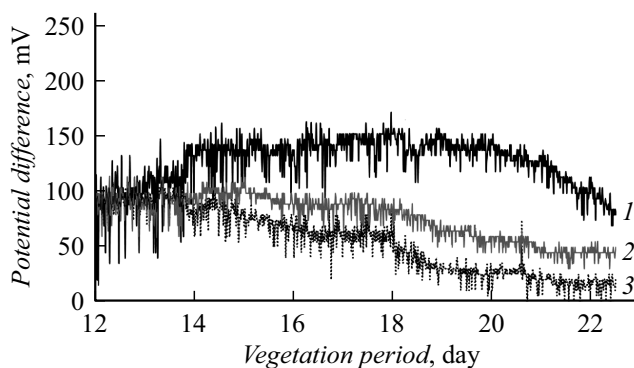


Рис. 2. Динамика биоэлектрического потенциала в корнеобитаемой среде салата в зависимости от формы азота в питательном растворе. 1 — вариант 1 (нитратная форма азота), 2 — вариант 2 (смешанная форма азота), 3 — вариант 3 (органическая аммонийная форма азота).

Показатели роста и биохимический состав растительной продукции в экспериментальных ячейках с различным по форме азота питательным раствором

Параметр	Вариант питательного раствора		
	1 (нитратная форма азота)	2 (смешанная форма азота)	3 (органическая аммонийная форма азота)
Средняя масса растения, g	18.0 ± 5.0	13.0* ± 2.0	12.0* ± 2.0
Средняя высота растения, см	19.0 ± 1.0	20.0 ± 3.0	18.0 ± 3.0
Сухое вещество, %	5.8 ± 0.3	6.0 ± 0.3	5.1* ± 0.4
Сумма сахаров, %	15.5 ± 1.2	18.5* ± 1.3	18.9* ± 1.1
Витамин С, mg/kg	145.2 ± 7.2	169.4* ± 6.4	160.6* ± 5.8
Нитрат, mg/kg	940.0 ± 30.0	1157.0* ± 82.0	247* ± 9.8
Общий азот, %	3.4 ± 0.3	3.6 ± 0.3	4.7* ± 0.4

* Значение достоверно отличается от варианта 1 на 5-процентном уровне значимости.

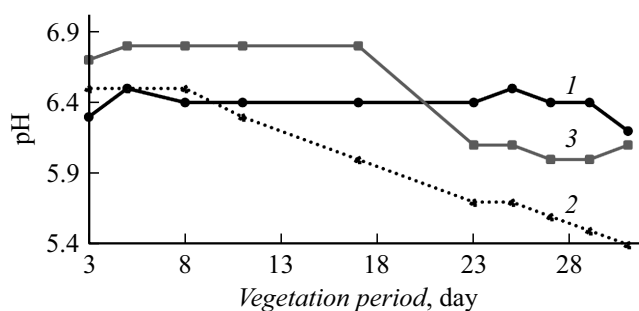


Рис. 3. Изменение водородного показателя pH корнеобитаемой среды в процессе вегетации растений в зависимости от формы азота в питательном растворе. 1 — вариант 1 (нитратная форма азота), 2 — вариант 2 (смешанная форма азота), 3 — вариант 3 (органическая аммонийная форма азота).

щиваемых в разных по составу питательных растворах. Поверхностный контакт кончиков корней и электрода, расположенного на дне емкости для выращивания на расстоянии 50 mm от корневой шейки, происходил примерно на 7–13 день вегетационного периода. Наибольшая величина БЭП 170 mV зарегистрирована при выращивании в растворе Кнопа (вариант 1), среднее значение составило 125 mV. Для варианта 2 наблюдаются пониженные значения биопотенциала со средним значением 75 mV. Ожидаемого увеличения разности потенциалов для варианта 3, не содержащего потенциального акцептора электронов NO_3^- , не произошло, средняя величина БЭП была на уровне 50 mV. Интересно отметить более быстрое снижение БЭП для вариантов 2 и 3, содержащих аммонийный азот, уже на 15-й день вегетационного периода, тогда как для варианта 1 уменьшение биопотенциала наблюдается начиная лишь с 20-го дня развития. Этот период связан с интенсивным нарастанием зеленой массы [21].

В процессе роста растений были также зафиксированы значения pH в питательном растворе для всех исследуемых вариантов (рис. 3). Можно выделить некоторую вза-

имосвязь между динамикой БЭП и изменением pH: увеличение концентрации ионов водорода в растворе (подкисление) приводило к уменьшению разности потенциалов в корнеобитаемой среде. Для регистрации возможных различий концентраций ионов вдоль корневой системы были измерены значения pH водной вытяжки из электродов варианта 1. Кислотность раствора, которым был пропитан верхний электрод, составила 6.5 ± 0.1 , а нижнего — 6.1 ± 0.2 . Эти показатели соответствуют наблюдаемой в системе полярности: верхний электрод электроотрицателен, нижний электроположителен.

Результаты показателей роста и биохимического анализа листьев салата, выращенного в разных питательных растворах, представлены в таблице. При одинаковой высоте растений во всех вариантах салат в вариантах 2 и 3 имеет тенденцию к снижению биомассы. Присутствие в растворах аммонийной формы азота способствует повышению содержания в растениях сахаров и витамина С. Как и ожидалось, отмечаются значительные различия в концентрациях нитрата, не превышающие предельно допустимые концентрации (СанПиН 2.3.2.1078-01) во всех вариантах.

Таким образом, предварительные эксперименты показали, что лучшим из исследованных вариантов питательного раствора для создания концентрационного элемента на основе электрогенных процессов в ризосфере растений, выращиваемых методом паноупоники, является классический раствор Кнопа, содержащий азот в нитратной форме. Перемещение ионов в корнеобитаемой среде и разделение электрических зарядов корневой системой в процессе жизнедеятельности растений может стать новым альтернативным зеленым источником электроэнергии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-4397.2022.5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Левин, *Теоретические основы электрохимии* (Металлургия, М., 1963), с. 173–174.
- [2] Б.Д. Бабасв, *ISJAEE*, **21**, 121 (2015). DOI: 10.15518/isjaee.2015.21.014
- [3] А.И. Поздняков, А.Д. Позднякова, *Электрофизика почв* (М.-Дмитров, 2004).
- [4] В.И. Савич, Д.Н. Никиточкин, Д.С. Скрыбина, *Агрохим. вестн.*, № 5, 16 (2013).
- [5] А.И. Поздняков, Л.А. Позднякова, А.Д. Позднякова, *Стационарные электрические поля в почвах* (КМК Scientific Press Ltd., М., 1996).
- [6] F.T. Kabutey, Q. Zhao, L. Wei, J. Ding, P. Antwi, F.K. Quashie, W. Wang, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **110**, 402 (2019). DOI: 10.1016/j.rser.2019.05.016
- [7] S. Seveda, K. Mohanty, T.R. Sreekrishnan, *Environmental microbiology and biotechnology* (Springer, Singapore, 2021), p. 105. DOI: 10.1007/978-981-15-7493-1_5
- [8] Т.Э. Кулешова, Н.Р. Галль, А.С. Галушко, Г.Г. Панова, *ЖТФ*, **91** (3), 510 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.03.50531.185-20 [T.E. Kuleshova, N.R. Gall', A.S. Galushko, G.G. Panova, *Tech. Phys.*, **66** (3), 496 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221030142].
- [9] D.P.B.T.V. Strik, H.V.M. Hamelers, J.F. Snel, C.J. Buisman, *Int. J. Energy Res.*, **32** (9), 870 (2008). DOI: 10.1002/er.1397
- [10] K. Wetser, E. Sudirjo, C.J. Buisman, D.P.B.T.V. Strik, *Appl. Energy*, **137**, 151 (2015). DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.10.006
- [11] Г.Г. Панова, О.Р. Удалова, Е.В. Канаш, А.С. Галушко, А.А. Кочетов, Н.С. Прияткин, М.В. Архипов, И.Н. Черноусов, *ЖТФ*, **90** (10), 1633 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49792.429-19 [G.G. Panova, O.R. Udalova, E.V. Kanash, A.S. Galushko, A.A. Kochetov, N.S. Priyatkin, M.V. Arkhipov, I.N. Chernousov, *Tech. Phys.*, **65** (10), 1563 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220100163].
- [12] Т.Э. Кулешова, А.В. Бушлякова, Н.Р. Галль, *Письма в ЖТФ*, **45** (5), 6 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47387.17541 [T.E. Kuleshova, A.V. Bushlyakova, N.R. Gall', *Tech. Phys. Lett.*, **45** (3), 190 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019030106].
- [13] J.R. White, K.R. Reddy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65** (3), 941 (2001). DOI: 10.2136/sssaj2003.0339
- [14] R. Knowles, *Microbiol. Rev.*, **46** (1), 43 (1982). DOI: 10.1128/mr.46.1.43-70.1982
- [15] R.S. Johnson, K. Uriu, *Mineral nutrition. Peach, plum and nectarine: growing and handling for fresh market* (University of California, Oakland, 1989), p. 68.
- [16] Y. Pan, B.J. Ni, P.L. Bond, L. Ye, Z. Yuan, *Water Res.*, **47** (10), 3273 (2013). DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.054
- [17] J.M. Morris, S. Jin, *Chem. Eng. J.*, **153** (1-3), 127 (2009). DOI: 10.1016/j.cej.2009.06.023
- [18] M. Helder, D.P.B.T.V. Strik, H.V.M. Hamelers, R.C.P. Kuijken, C.J.N. Buisman, *Bioresource Technol.*, **104**, 417 (2012). DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.005
- [19] W. Apollon, L.L. Valera-Montero, C. Perales-Segovia, V.A. Maldonado-Ruelas, R.A. Ortiz-Medina, J.F. Gómez-Leyva, M.A. Vázquez-Gutiérrez, S. Flores-Benítez, S.K. Kamaraj, *Sustainable Energy Technol. Assess.*, **49**, 101730 (2022). DOI: 10.1016/j.seta.2021.101730
- [20] В.А. Чесноков, Е.Н. Базырина, Т.М. Бушуева, *Выращивание растений без почвы* (Изд-во ЛГУ, 1960).
- [21] С.В. Любова, М.А. Кудрявцева, *Вестн. КрасГАУ*, № 4(67), 71 (2012).