

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КРУГЛОГОДИЧНОГО МОНИТОРИНГА ПАРАМЕТРОВ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕНТОСНЫХ МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. Н. Н. Волченко^{2, *}, А. А. Лазукин³, С. И. Масленников¹,
А. А. Пахлеваян¹, А. А. Самков², А. А. Худокормов²

¹Национальный научный центр морской биологии имени А.В. Жирмунского ДВО РАН,
Владивосток, Россия

²Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

³Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: volchenko.n@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.22 г.

После доработки 27.03.23 г.

Принята к публикации 27.03.23 г.

С помощью микробных топливных элементов (МТЭ) бентосного (донного) типа и системы автоматического онлайн-мониторинга проведено исследование биоэлектрогенной активности естественных природных микробных сообществ донных осадков залива Петра Великого Японского моря в круглогодичном эксперименте с параллельным мониторингом температуры, освещенности, электрической проводимости воды. Разработаны микробные топливные элементы бентосного типа, датчики мониторинга водной среды, системы сбора и передачи информации. Устройства способны создавать электрическое напряжение до 216 мВ и удельную мощность (по площади анода) до 239 мВт/м². Электрогенная активность природной микрофлоры зависит при температуре воды 20–25°C. Подобные устройства могут служить основой для автономных станций мониторинга состояния водной среды на протяжении длительного времени. Электрогенная активность донной микробной деятельности потенциально может стать новым возобновляемым источниками энергии для маломощной морской электроники, в том числе применяемой в марикультуре.

Ключевые слова: бентосный микробный топливный элемент, мониторинг водной среды, электрогенная активность микрофлоры, вещества-токсиканты

DOI: 10.31857/S0030157423060163, **EDN:** QVVZNQ

Интенсивное развитие марикультуры в прибрежных морских акваториях России [4] требует все более точных методов мониторинга морской среды. При этом основным методом получения данных является периодический отбор проб воды и донных осадков с последующим их анализом в береговых лабораториях или, реже, непосредственно на исследовательском судне [7]. Применяются и инструментальные методы дистанционного автоматизированного мониторинга — как правило для климатических параметров с помощью метеобуев [6]. При этом, если активность планктонных организмов можно оценить дистанционно стандартными методами, то интенсивность биологических процессов в донных осадках остается относительно малоисследованной в силу дефицита методов удаленного мониторинга. В то же время именно биогеохимические процессы на морском дне являются ключевыми в круговороте

органических и минеральных веществ биосферы. Бентосная микробиота способна к ассимиляции как естественных оседающих соединений, так и детоксикации антропогенных поллютантов, неизменно попадающих в морскую среду. Отдельный интерес представляет оценка ее жизнедеятельности в зонах с интенсивной марикультурой, создающей повышенную органическую нагрузку на местные экосистемы. Таким образом оценка ее активности является актуальной научной и прикладной задачей.

Другой, в большей степени инженерно-технической проблемой, является вопрос автоматизация мониторинга, а также энергообеспечения находящихся в водной среде устройств. Как правило в таких случаях применяются солнечные батареи, гальванические или радиоизотопные источники энергии. Наряду с ними в качестве потенциально перспективного направления рассматриваются

микробные топливные элементы (МТЭ) бентосного (донного, седиментного) типа – биоэлектрохимические устройства, способные создавать маломощную электроэнергию за счет процессов анаэробного переноса электронов бактериями естественной микрофлоры донных осадков [22]. Подобные устройства с одной стороны способны служить индикатором биологической активности донных осадков, в том числе в режиме биосенсоров на появление в среде токсикантов. А с другой – вырабатываемая ими электроэнергия может быть применена для питания автономных морских электронных устройств [18]. Третьим важным фактором служит возможность биоремедиации загрязненных донных осадков за счет активизации окислительно-восстановительных процессов при функционировании МТЭ [14].

Принципы работы микробных топливных элементов как биоэлектрохимических систем описаны в ряде фундаментальных трудов и обзоров [15, 20]. Общим принципом для них является перенос электронов с терминальных цитохромов дыхательных цепей бактерий не на кислород, а на анод устройства. Далее электроны передаются через внешнюю цепь с измерительными устройствами на катод, находящийся в более аэробных условиях. Туда же по градиенту концентрации поступают протоны. В случае бентосных МТЭ (бМТЭ) – анод соответственно заглублен в грунт, а катод расположен на его границе с водной толщей выше или непосредственно в ней. Такие МТЭ относятся к безмембранным и безмедиаторным. В ряде зарубежных исследований показана возможность функционирования донных МТЭ в условиях пресных и морских водоемов, однако для российских условий такие исследования единичны [2, 5]. Так в работе [21] показана возможность извлечения энергии из донных осадков в количестве, достаточном для питания плавающего метеобуя. В работе [10] донный МТЭ в морских условиях на протяжении 112 суток генерировал 3–10 мВт, при колебаниях напряжения от 0 до 500 мВ. Этой энергии хватало для функционирования гидрофона, вместо двух штатных литий-ионных батарей по 3.6 В. В эксперименте в заливе Сан-Диего донный МТЭ ВМФ США применяли для питания магнитометра, регистрирующего прохождение кораблей [8]. Удельная мощность установки составляла 1–5 мВт/м² площади анода, что позволяло заряжать питающие магнитометр две LiFePO₄ 12-вольтовые батареи. Известны исследования по возможности применения МТЭ в режиме биосенсоров, когда по электрическому отклику системы можно судить о наличии в воде ассимилируемых бактериями органических веществ и появлении токсикантов, угнетающих метаболическую активность бентосной микрофлоры [1]. Другим перспективным направлением считается усиление биодеградации веществ-поллютантов в

донных осадках за счет биоэлектрохимических процессов [12]. Известны работы по исследованию биоэлектродеградаций углеводов [24], пестицидов [9], детекции [17] и детоксикации [11] тяжелых металлов. Ведутся исследования по применению бентосных МТЭ в аквакультуре [19, 25], в составе устройств для мониторинга водной среды [3].

В целом, на фоне взрывного интереса к теме за рубежом, исследования функционирования подобных систем в полевых условиях в РФ практически отсутствуют. Таким образом, актуальной представляется оценка микробного биоэлектrogenеза в полевых условиях морских водоемов, в том числе в разные климатические периоды и в сочетании с электронным дистанционным мониторингом параметров водной среды.

В связи с вышеизложенным, целью нашего исследования являлась оценка биоэлектрической активности естественных природных микробных сообществ донных осадков залива Петра Великого Японского моря в круглогодичном эксперименте с параллельным мониторингом температуры, освещенности, электрической проводимости воды. Задачами исследования являлись:

– конструирование модельной установки микробных топливных элементов, способной к круглогодичному функционированию в прибрежных условиях с непрерывной автоматической передачей данных;

– описание динамики уровня биоэлектrogenеза донной микрофлоры на протяжении годового климатического цикла, в том числе в условиях низких температур;

– оценка эффекта влияния на биоэлектrogenез веществ-токсикантов и веществ-стимуляторов анаэробных микробиологических процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперимент проводился с тремя последовательно испытанными приборами контроля окружающей среды с функцией измерения электродвижущей силы (ЭДС), создаваемой в микробных топливных элементах. В экспериментах применяли устройства включающие 8 и 16 МТЭ. Они представляли собой погружной каркас, на котором устанавливались микробные топливные элементы и подводный электронный блок контроля окружающей среды. Блок имел микропроцессорное управление и поддерживал подключение датчиков температуры, освещенности и электропроводности воды, а также осуществлял измерение, обработку, и передачу информации на берег посредством коммуникационного кабеля. Все микробные топливные элементы подключались к подводному электронному блоку, для последующего измерения ЭДС каждого отдельного МТЭ.

Питание электронного блока осуществлялось с берега, посредством коммуникационного кабеля, проложенного от погруженного устройства до наземной инфраструктуры, где функционировал блок-ретранслятор, осуществляющий обработку, хранение и передачу информации посредством сети “Интернет” в облачное хранилище. Таким образом электропитание датчиков и электронного блока осуществлялось от наземного сетевого источника тока для обеспечения непрерывности регистрации данных.

Подводный электронный блок имел водонепроницаемый корпус, в который были встроены датчики температуры и освещенности. В качестве коммуникационного был применен гидроаккустический кабель ГПЭУ 0.2 × 4 длиной 100 м. Коммуникация между подводным электронным блоком и наземным блоком-ретранслятором осуществлялась посредством протокола UART. Период измерений параметров воды и ЭДС МТЭ составлял 30 мин на протяжении более 12 месяцев. Устройства погружались на глубину 2 м на биостанции “Запад” Национального центра морской биологии ДВО РАН им. А.В. Жирмунского в бухте Тихая Заводь залива Восток, залив Петра Великого Японского моря. Микробные топливные элементы были изготовлены в цилиндрических пластиковых ПСХ корпусах-сосудах. В разные периоды экспериментов размеры корпусов МТЭ отличались (обозначим их как варианты “А” “Б” “В”). Микробные топливные элементы варианта “А”, имели размеры (высота × диаметр) – 20 × 10 см, варианта “Б” – 30 × 5 см; варианта “В” – 15 × 15 см. Внутренняя конструкция всех вариантов МТЭ была идентичной, за исключением того, вариант “В” имел перфорированные крышки. В нижней части каждого МТЭ размещался слой иловых осадков высотой до 10 см и объемом соответственно для “А”, “Б” и “В” 2460, 196 и 1766 см³. Во всех МТЭ в нижней части илового слоя размещался анодный электрод, в виде диска углеродного войлока марки “Карбопон” (ООО “М-Карбо”) толщиной 5 мм. Диаметр анодов для вариантов “А”, “Б” и “В” составлял соответственно 10, 5 и 15 см. Полностью аналогичный катодный электрод размещался над поверхностью ила у горловины сосуда.

Измерение электрического напряжения, создаваемого в МТЭ, производилось при условии подключения к внешнему сопротивлению в виде резистора номиналом 1000 Ом. Мощность рассчитывали с применением формулы:

$$P = \frac{U^2}{R},$$

где P – мощность МТЭ (Вт), U – напряжение МТЭ (В), R – электрическая нагрузка (Ом).

Удельная мощность по отношению к площади анода рассчитывалась по формуле

$$P_a = \frac{P}{S_a},$$

где P_a – удельная мощность (Вт/м²), P – мощность МТЭ (Вт), S_a – площадь анода (м²).

В качестве соединений-токсикантов вносились нефтепродукты на основе моторного масла в концентрации 5 мг/г сухого ила. Как модельный токсикант из группы тяжелых металлов вносили нитрат кадмия, в концентрации (по катиону) 8 мг/кг сухого ила, соответствующей 10 ПДК. Для стимуляции анаэробных микробиологических процессов сульфидогенеза и моделирования естественного органического загрязнения донных осадков вносили смесь гипса, целлюлозы и белка (соответственно 50, 50 и 4 г/кг ила), как это применяется в модельных колонках Виноградского.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы нами был исследован биоэлектrogenез образцов бентосной микрофлоры и динамика температуры, освещенности, солености воды с помощью трех вариантов устройств. Они имели общий принцип работы, отличаясь массогабаритными характеристиками, последовательно усовершенствуемой электронной системой регистрации и передачи данных. На рис. 1 показан один из вариантов устройств, отражающий все ключевые составляющие его компоненты.

Первичным вопросом при работе с биоэлектрoхимическими системами на основании природных образцов является воспроизводимость их работы, которая зависит от ряда физических, химических, биологических, технических факторов. Из литературных данных известно, что подобные системы, помещенные в полевые условия водной среды, могут давать значительные флуктуации результатов. Так в эксперименте [18] с донными МТЭ даже на глубине 580 м периодически наблюдались значительные флуктуации создаваемой устройством мощности в диапазоне 8–32 мВт, при меньших глубинах установки устройств колебания мощностных показателей носили постоянный характер.

В июле 2019 г нами был испытан первый вариант (“А”) исследуемой системы, состоящей из 9 однотипных МТЭ, заполненных одинаковыми образцами донного грунта. Автоматическое измерение напряжения велось на протяжении более 100 часов с периодичностью 1 раз в 2 часа. Как видно из рисунка 2 все устройство показали сходную динамику электрогенеза – на протяжении первых 2 суток напряжение большинства из них колебалось в пределах от 5 до 24–40 мВ. Начиная с 3-х суток отмечался непрерывный рост до 130–

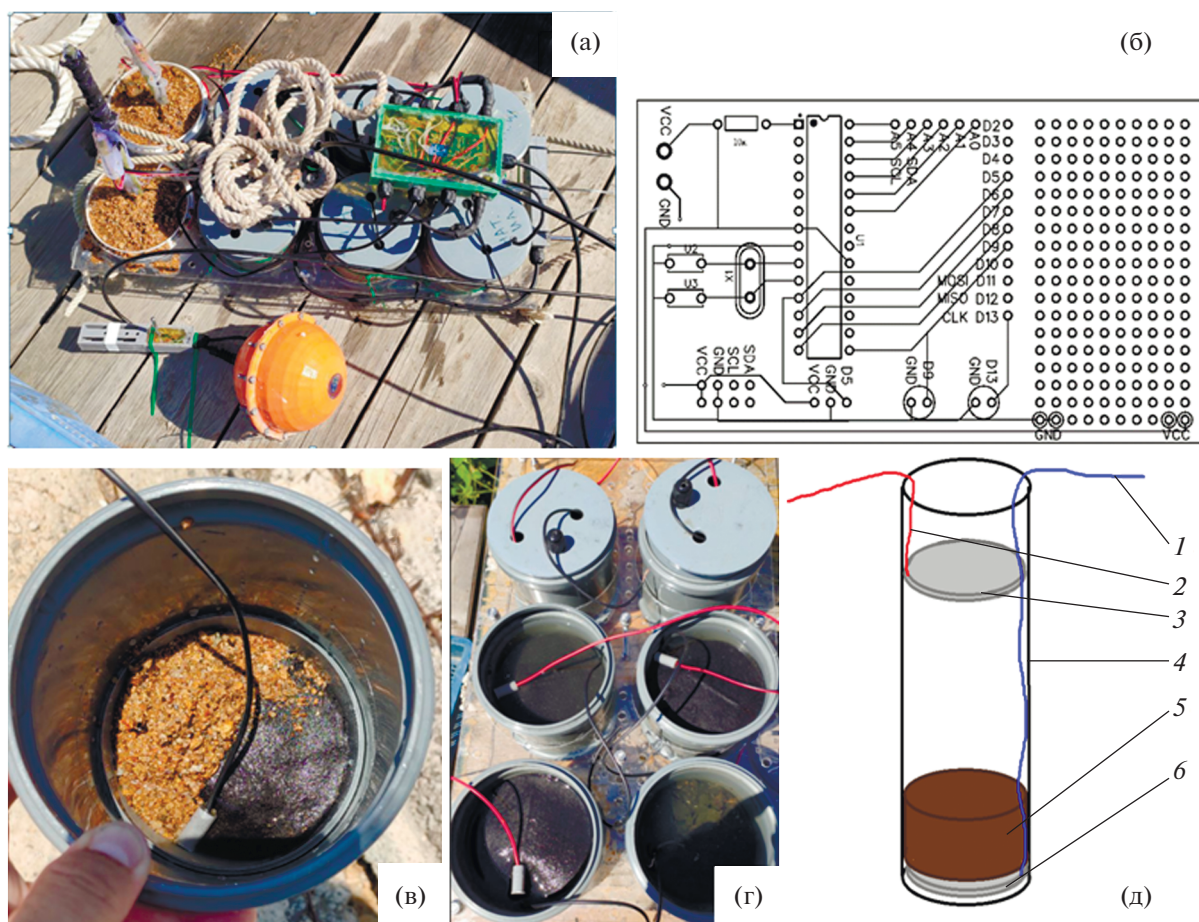


Рис. 1. Схема устройства и внешний вид системы бентосных МТЭ (вариант “В” на 8 элементов), с датчиками мониторинга.
 (а) – внешний вид устройства в сборке, включая донный модуль, поверхностный модуль, донные и поверхностные датчики температуры, освещенности, электропроводности воды
 (б) – Чертеж печатной платы электронного блока донной части измерительного комплекса
 (в) – Внешний вид емкости микробного топливного элемента перед загрузкой образцами донного грунта (виден анод)
 (г) – Внешний вид шести микробных топливных элементов после загрузки образцами донного грунта (видны катоды)
 (д) – Схема устройства бентосного МТЭ (1 – анодный провод; 2 – катодный провод; 3 – катод; 4 – корпус МТЭ; 5 – донный грунт; 6 – анод).

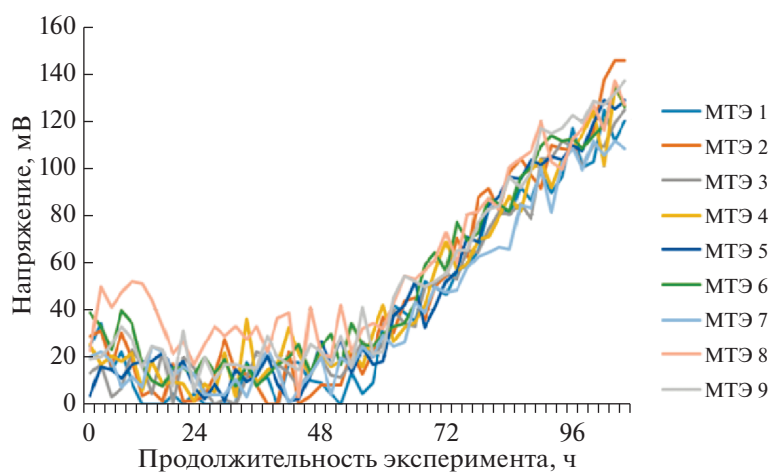


Рис. 2. Электрическое напряжение (милливольты), создаваемое девятью однотипными МТЭ (№ 1–9, вариант “А”) в течение 100 часов вначале эксперимента (июль 2019 г).

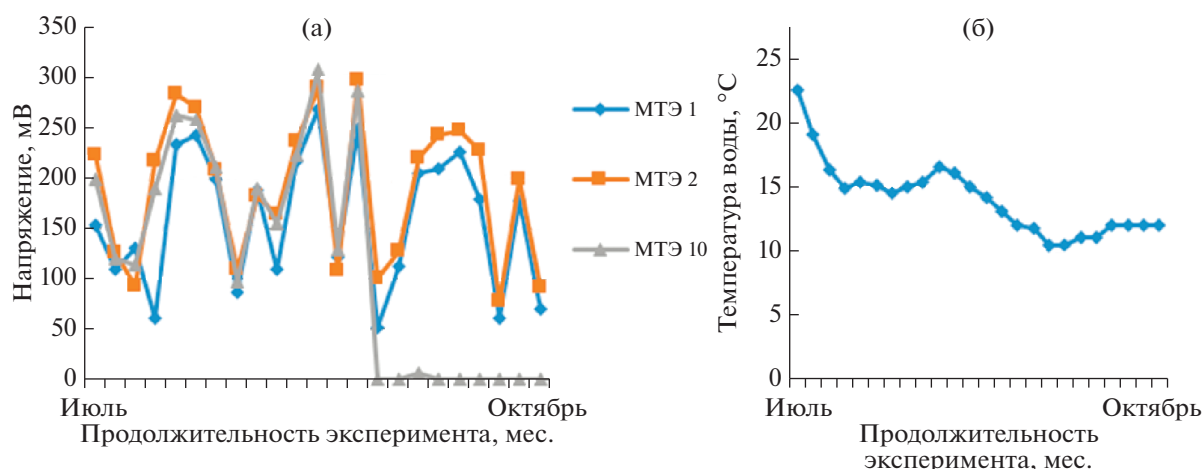


Рис. 3. Электрическое напряжение (милливольты) создаваемое МТЭ № 1, 2 и 10 в течение июля–октября 2019 г. (а) и температура воды за этот же период (б).

140 мВ с некоторым снижением флуктуации данных. Это может быть объяснено тем, что вначале опыта у микрофлоры доминировала аэробная дыхательная активность за счет кислорода, попавшего в грунт при заполнении ячеек. По мере его исчерпания и перехода к анаэробному метаболизму, биоэлектрогенез вырос и стабилизировался.

В дальнейшем электрогенез во всех устройствах возрос к 10 сут до 200–250 мВ, однако далее начали увеличиваться колебания значений с постепенным отключением большей части устройств к концу октября 2019. Последующее извлечение установки показало, что причиной флуктуаций было как воздействие донной биоты, так и коррозионные процессы электрических проводов с поврежденной крабами изоляцией. При этом снижение температуры воды не оказало критического влияния на электрогенную активность тех МТЭ, что сохранили работоспособность.

На рис. 3а показаны уровни биоэлектрогенеза трех сохранивших работоспособность (величины электрического напряжения порядка десятков сотен милливольт) МТЭ и динамика температуры воды около установки за этот же период рис. 3б). Биотопливные элементы на протяжении 4 месяцев демонстрировали колебания электрического напряжения в диапазоне 100–300 мВ, с сохранением воспроизводимости показателей. Причины данных колебаний не известны. Так в работе [8] наблюдаемые в ходе 38-суточного эксперимента значительные колебания электрической мощности бентосных МТЭ объясняли волнением, иным возмущениями в придонной зоне, приводящими к изменениям физико-химических условий вокруг электродов. Снижение температуры среды с 22 до 12 °С не привели к кратному снижению электрогенеза, как это следовало бы из закона Вант-Гоффа.

Была рассчитана средняя электрическая мощность (мкВт), создаваемая микробными топливными элементами в период июля–октября 2019 г. Она составляла соответственно для МТЭ № 1 – 24.3; № 2 – 32.4; № 3 – 1.6; № 4 – 3.2; № 5 – 2.0; № 6 – 5.1; № 7 – 3.0; № 8 – 2.7; № 10 – 15.3 мкВт. Таким образом, полученные мощностные характеристики теоретически могут позволить батарею из донных микробных топливных элементов служить источником питания для микроэлектронных устройств с низкими энергетическими потребностями [23]. В период наиболее полной работы системы ее мощность составляла 180–350 мкВт, что теоретически может обеспечивать периодическую отправку радиосигнала. Периодические колебания электрических показателей устройств и их снижение в зимний период могут быть компенсированы масштабированием количества биоэлектрохимических ячеек и применением специальных вольтамперных преобразователей.

На **втором этапе** эксперимента было изготовлено устройство (вариант “Б”) с повышенной коррозионной и механической устойчивостью для эксплуатации, в том числе в зимних условиях. В рамках данного этапа изучалась возможность запуска системы в холодный период года с возможностью дальнейшей активизации микроорганизмов по мере наступления благоприятных условий. В качестве факторов влияния оценивали негативные эффекты внесения в донные осадки токсикантов в виде углеводов и нитрата кадмия. В качестве возможных субстратов-стимуляторов анаэробных микробиологических процессов сульфидогенеза применяли смесь гипса, целлюлозы и белка. Все вещества вносились в донный ил, хранившийся в высушенном состоянии около полугода. Он был извлечен со дна в летний пери-

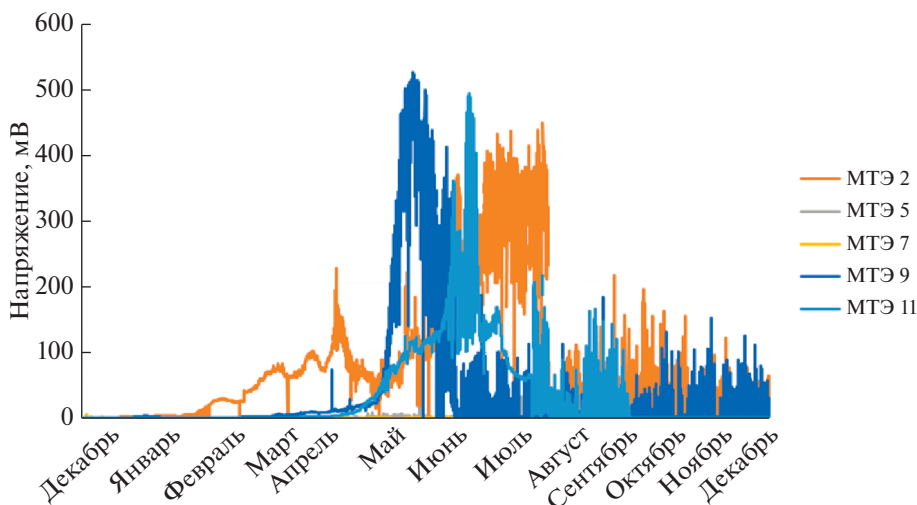


Рис. 4. Электрическое напряжение (милливольты) создаваемое МТЭ № 2 (ил без внесения дополнительных соединений), № 5 (ил с добавлением углеводов), № 7 (ил с добавлением Cd^{2+}), № 9 (ил с добавлением веществ-субстратов для сульфидогенеза), № 11 (ил с добавлением углеводов, Cd^{2+} и веществ-субстратов для сульфидогенеза) в течение декабря 2019 г.–декабря 2020 г.

од и применялся специалистами биостанции для кормления трепангов в условиях их аквариально-го выращивания. Нами он был применен в качестве заменителя свежего нативного ила, извлечение которого со дна было затруднительно в зимний период запуска данного эксперимента. Для восстановления активности анаэробных микробных сообществ, ответственных за биоэлектрогенез, во все образцы вносилось несколько милли-

литров водной вытяжки ила, извлеченного из анодной зоны активных МТЭ первого этапа эксперимента. Графики динамики электрогенеза на протяжении годового цикла измерений показаны на рис. 4.

Состав иловой среды каждого МТЭ, средние величины электрического напряжения и удельной мощности в каждом за год и в период летней пиковой активности приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав иловой среды микробных топливных элементов, средние величины электрического напряжения и удельной мощности в каждом за год и в период июня–августа 2020

	МТЭ № 2	МТЭ № 5	МТЭ № 7	МТЭ № 9	МТЭ № 11
Состав	Ил без внесения дополнительных соединений	Ил с добавлением углеводов	Ил с добавлением Cd^{2+}	Ил с добавлением субстратов для сульфидогенеза	Ил с добавлением УВ, Cd^{2+} и субстратов для сульфидогенеза
Среднее напряжение (мВ) за 12 мес.	60.67	2.84	0.50	31.62	30.24
Средняя удельная мощность (мВт/м ²) за 12 мес.	18.77	0.40	0.001	5.09	4.65
Среднее напряжение (мВ) за июнь–август	216.16	2.43	0.73	128.48	131.74
Удельная мощность (мВт/м ²) за июнь–август	239.06	0.029	0.0025	84.14	96.20

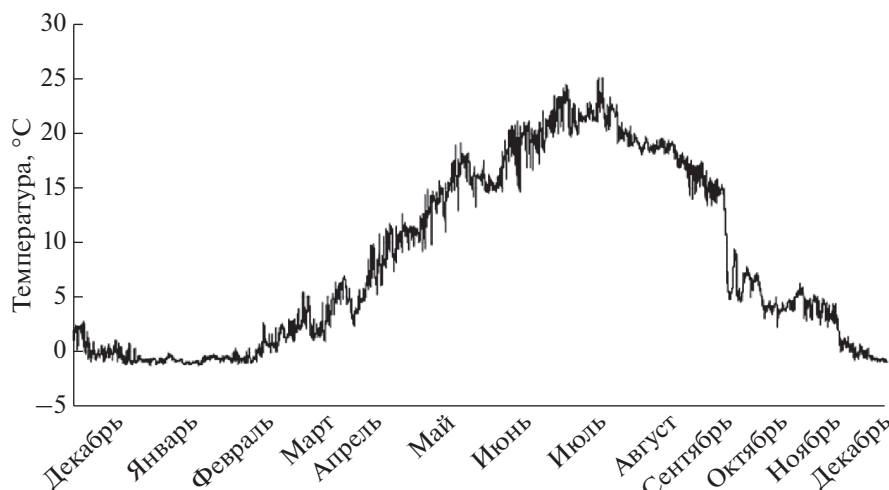


Рис. 5. Температура придонного слоя воды в месте расположения устройства, автоматически регистрируемая в течение декабря 2019 г.—декабря 2020 г.

В литературе имеется ограниченное количество сведений о длительных круглогодичных испытаниях донных МТЭ в открытых природных системах [18]. Как правило, длительность полевых экспериментов ограничивается десятками суток [8, 14, 16] или несколькими месяцами [13]. Сравнение с ними полученных нами данных показывает, что например уровень мощности МТЭ в эвтрофицированных донных отложениях Токийского залива Японского моря на протяжении 5 месяцев эксперимента в теплый период года колебался от 2 до 12 мВт/м², что объяснилось приливно-отливными процессами, колебаниями концентрации растворенного кислорода, колебаниями температуры воды.

Уровень электрогенеза МТЭ в нашем эксперименте был различен, исходя из состава внесенного ила и веществ. Максимальные величины наблюдались у нативного ила без внесения дополнительных соединений — в среднем за год 60.67 мВ, что соответствует по удельной мощности (на геометрическую площадь анода) 18.77 мВт/м². Внесение токсикантов в исследуемых концентрациях практически полностью подавило биоэлектрическую активность — до 2.84 мВ (0.40 мВт/м²) в случае углеводов и до 0.5 мВ (0.001 мВт/м²) в случае кадмия. Однако наблюдался эффект ее повышения в случае внесения в загрязненный обоими токсикантами ил веществ-индукторов сульфидогенеза — до 30.24 мВ (4.65 мВт/м²). Характерно, что практически такие же величины наблюдались и в случае внесения сульфидогенных соединений в нативный ил без токсикантов — 31.62 мВ (5.09 мВт/м²).

Динамика биоэлектрогенеза на протяжении года положительно зависела от динамики темпе-

ратуры воды в придонном слое (рис. 5) и не зависела от ее солености (рис. 6).

На начальном периоде эксперимента, в течение декабря, все устройства демонстрировали около нулевые величины напряжения, что вероятно было связано как с отсутствием метаболически активной микрофлоры в них, так и низкой температурой водной среды (+3...–1°C). В январе, несмотря на стабильно отрицательные температуры (до –1.25 °C) начался рост напряжения (1–5 мВ) в МТЭ № 2 с нативным илом. В феврале произошел рост до 24 мВ (при –1...–0.5°C), в марте — до 74 мВ (при –0.5...+2.9°C), в апреле — до 227 мВ с последующим падением до 107 мВ (при +3.0...+8.4°C). После резкого снижения неизвестной природы в мае он вновь вырос в июне и на протяжении лета имел колебательный характер в области 200–400 мВ. С марта начался рост биоэлектрогенеза в МТЭ № 9 с веществами-индукторами микробного сульфидогенеза, в апреле — в МТЭ № 11 с обоими токсикантами и индукторами микробного сульфидогенеза. В МТЭ № 5, содержащем углеводородный загрязнитель, в течение 6 месяцев произошла адаптация микробного сообщества к присутствию поллютанта, возможно с автоселекцией аборигенной нефтеокисляющей микрофлоры, что привело к росту электрогенеза в июле–сентябре до 30–40 мВ. В МТЭ № 7, содержащем кадмий, значимого роста электрогенеза не произошло, отмечались небольшие его показатели в пределах 10 мВ в августе–сентябре.

В целом в летний период у всех МТЭ отмечались максимальные показатели биоэлектрогенеза, кратно превышающие средние годовые — до 216.16 мВ (239.09 мВт/м²) у МТЭ № 2 с нативным илом. Одновременно в летний период во

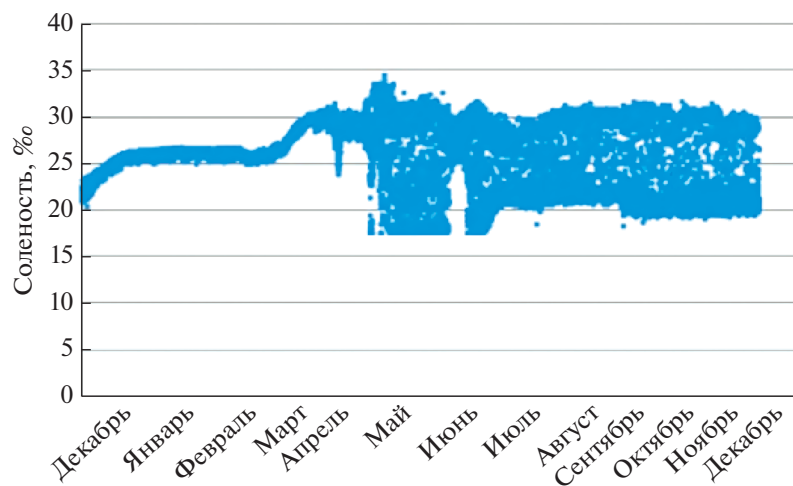


Рис. 6. Соленость придонного слоя воды в месте расположения устройства, автоматически регистрируемая в течение декабря 2019 г.—декабря 2020 г.

всех биотопливных ячейках возросли колебания напряжения, составляя например до 30% от среднего уровня в течение нескольких суток, с последующим кратным падением во всех трех активных МТЭ в период июня—июля. Данный феномен не был связан с температурой, т.к. она в этот период имела оптимальные значения 20–25°C. Более того, МТЭ № 2 и № 9 сохранили электрогенез до 20–30 мВ в декабре, при температуре воды 0...–1°C, что соответствует сходным величинам электрического напряжения и температуры в марте и свидетельствует о формировании психрофильного электрогенного микробного сообщества. Наиболее вероятной причиной нарастания колебаний электрогенеза с последующим падением максимальных летних показателей мы считаем внешнее биологическое воздействие морского макробентоса — при финальном демонтаже установки внутри всех корпусов ячеек были обнаружены крабы, черви, иные беспозвоночные, приведшие к смещению располагающихся исходно сверху катодов, их заиливанию и, как следствие, снижению биоэлектрохимических градиентов в МТЭ. Перемещение беспозвоночных внутри слоя ила ниже катода, вероятно приводило к колебаниям показателей напряжения.

Для нейтрализации подобного эффекта с точки зрения применения МТЭ в качестве источника электроэнергии целесообразно применять сборки из большого количества МТЭ, где колебания напряжения в отдельных устройствах будут взаимно компенсироваться.

Отключение 2 из 4 действующих МТЭ в начале сентября связано с разрушительным действием тайфуна “Майсак”, ставшего одним из сильнейших за последние десятилетия. Однако в целом все устройство, находившееся на глубине 2 м в зо-

не прибора, показало высокую штормоустойчивость, сохранив механическую целостность и работу всех трех датчиков. На рис. 7 показана регистрируемая в автоматическом режиме динамика освещенности на уровне дна, за период 1–5 сентября 2020 г. Как видно 03.IX.2020 года, в день прохождения тайфуна над Приморьем, она была из-за мутности воды в 7–9 раз ниже, чем в предшествующие и последующие двое суток.

На третьем этапе эксперимента было изготовлено устройство, включающее как донные, так и поверхностные датчики температуры, освещенности, солености (электропроводности), а также усиленную защиту от повреждений гидробионтами и заиливания катода. Устройство было размещено на глубине 3 м на естественное дно и функционировало в течение августа—октября 2021 г. Глубина погружения соответствовала средним глубинам в бухте в районе пирса на котором был установлен береговой электронный блок, кроме того она позволяла осуществлять визуальный осмотр устройства без применения водолазного

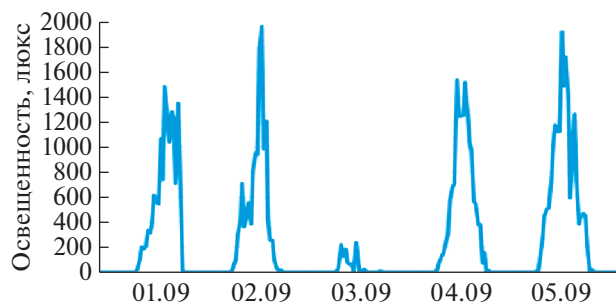


Рис. 7. Освещенность придонного слоя воды в месте расположения устройства, автоматически регистрируемая в период 1–5 сентября 2020 г.

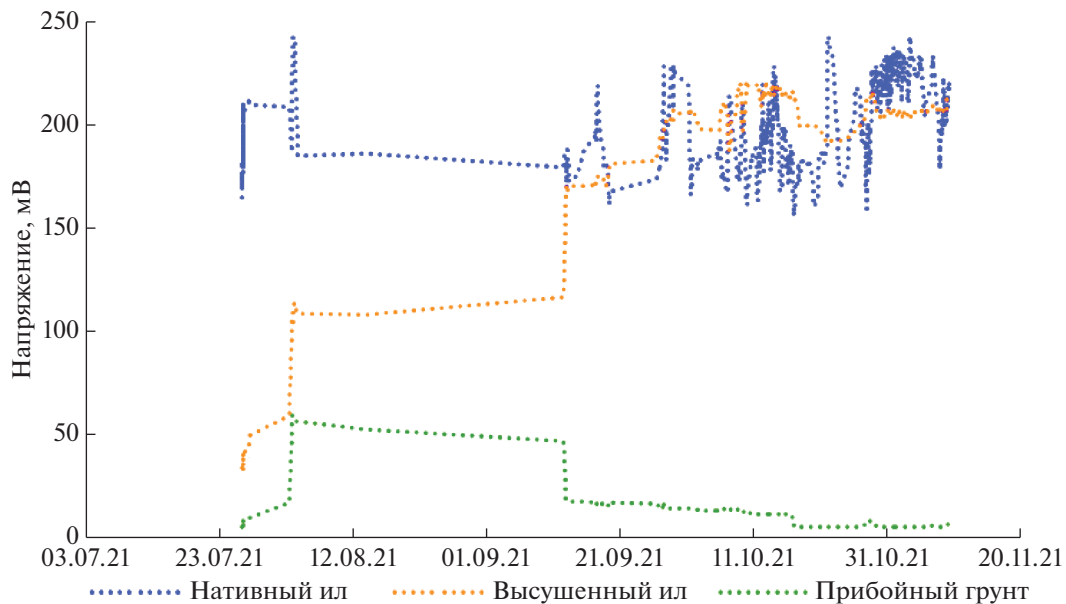


Рис. 8. Электрическое напряжение (милливольты) создаваемого бентосными МТЭ с тремя различными типами донного грунта.

оборудования. Задачей эксперимента являлась сравнительная оценка биоэлектrogenеза донных грунтов с различной биологической активностью и содержанием органических веществ. Соответственно в микробные топливные элементы были заправлены 3 образца: (1) нативный свежий ил, отобранный с глубины 1 м из участков с признаками анаэробного разложения органических остатков водорослей и др.; (2) высушенный ил (как в предыдущем опыте, для сравнительной оценки его показателей в зимний и летний периоды), предварительно увлажненный в течении суток; (3) песчано-ракушечный грунт из прибойной полосы, глубины до 0.5 м.

На рис. 8 приведена динамика напряжения, создаваемого микробными топливными элементами, заполненными тремя различными вариантами грунтов. Образцы на основе обоих типов ила показали сходные величины биоэлектrogenеза на уровне около 200 мВ, прибойный грунт — около 15 мВ. Наблюдаемая разница вероятно связана с наличием в иловых осадках разнообразной микрофлоры, в том числе анаэробно дышащей, и запаса органических веществ, ею ассимилируемых. В прибойном песчано-ракушечном грунте, могут присутствовать потенциально электрогенные микроорганизмы, за счет приспособленности к регулярной смене уровня окислительно-восстановительного потенциала среды, однако лимитирующим фактором будет выступать дефицит органических веществ для ассимиляции ими. Что и подтверждается нисходящей динамикой электrogenеза, на фоне постепенного его нарастания в случае иловых образцов.

Графики динамики напряжения в МТЭ с образцами ила показывают, что исходно сухой ил, при помещении в МТЭ обладал биоэлектрической активностью на уровне 30 мВ (0.11 мВт/м² анода), выросшей в течении месяца до 200 мВ (5.1 мВт/м² анода). Что, вероятно, обусловлено развитием в нем анаэробно-дышащих микробных сообществ, образованием анодофильной биопленки, создающей эффект переноса электронов. В МТЭ, в которых был размещен нативный свежий ил с явными признаками анаэробных процессов, исходный уровень демонстрируемого им электрического потенциала был сразу высок (около 210 мВ, 5.62 мВт/м² анода). Вероятно, он был обусловлен градиентом окислительно-восстановительного потенциала между более восстановленной средой в глубине ила вокруг анода и более окисленной вокруг катода на границе с аэробным водным слоем. В дальнейшем потенциал заметно не вырос, колеблясь около 200 ± 40 мВ (3.26–7.34 мВт/м² анода). Сравнение динамики разброса колебаний электрического напряжения обоих образцов ила подтверждает тезис о заметном влиянии на их показатели присутствующей в бентосе макробиоты. Исходно сухой ил, не имеющий зообентоса, давал более стабильные показатели. Нативный ил, отобранный со дна, содержал визуально массово присутствующих полихет, моллюсков, которые перемещаясь в его объеме между электродами, меняли структуру ила, его проводимость и, как следствие, вызывали колебания напряжения.

ВЫВОДЫ

Показана возможность круглогодичного функционирования микробных топливных элементов бентосного (донного) типа и системы автоматического онлайн-мониторинга параметров водной среды в морских условиях в заливе Петра Великого Японского моря. Подобные экспериментальные устройства могут быть основой для автономных станций мониторинга на протяжении длительного времени и в широком диапазоне изменения условий, в том числе в подледном режиме. В данном эксперименте автоматическая регистрация температуры, освещенности, солёности воды и ЭДС МТЭ с периодичностью 48 раз в сутки проводилась на протяжении 13 месяцев (28.11.2019–31.12.2020) при электропитании от берегового источника тока.

Биоэлектрическая активность донных осадков в составе бентосных микробных топливных элементов меняется в разные климатические периоды – от 5–10 мВ в зимний, до 300–500 мВ в летний. Среднегодовые величины биоэлектрогенеза составляли – 61 мВ по напряжению, 19 мВт/м² по удельной мощности. Максимальные показатели (июнь-август) составляли – 216 мВ по напряжению, 239 мВт/м² по удельной мощности, при температуре воды в летний период 15–25°C. Это может послужить в качестве нового показателя микробиологической активности донной микробиоты, с возможностью автоматической его регистрации, без отбора донных проб. Полученные результаты могут послужить основой для оценки потенциала применения донных биотопливных элементов как источников электропитания автономных морских устройств.

Внесение в образцы донных осадков таких веществ-токсикантов как кадмий (8 мг/кг сухого грунта) и углеводороды (5 г/кг сухого грунта) снижает уровень биоэлектрогенеза на 95–99%. Внесение в загрязненный токсикантами ил веществ-стимуляторов микробного сульфидогенеза приводило к восстановлению его биоэлектрогенной активности. Изменение уровня биоэлектрогенеза донных осадков в ответ на изменение их химического состава может рассматриваться как основа для биосенсорной технологии детекции загрязняющих веществ, аккумуляция которых может происходить в донных осадках вследствие техногенной деятельности человека.

Благодарности. Авторы признательны сотруднику ННЦМБ ДВО РАН Л.А. Боцун, Т.А. Геворгяну, Л.Н. Куличковой, А.Ю. Николенко и В.Н. Югаю за помощь в работе и предоставленные данные по измерениям параметров водной среды.

Источники финансирования. Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (№ гос. регистрации 21-74-30004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волченко Н.Н., Лазукин А.А., Самков А.А., Худокормов А.А. Биосенсор для определения наличия органических веществ в воде // Патент RU 2650634 С1. 2018. Бюл. № 11.
2. Волченко Н.Н., Лазукин А.А., Масленников С.И. и др. Биоэлектрическая активность донных микробных топливных элементов в круглогодичном полевом эксперименте в условиях Японского моря // 3-й Российский микробиологический конгресс. (Псков, 26 сентября–01 октября 2021 г.). Псков: Псковский государственный университет. 2021. С. 159–160.
3. Лазукин А.А., Волченко Н.Н., Самков А.А., Худокормов А.А. Биоплато для очистки водоёмов с электронным блоком // Патент RU2753349 С1. 2021. Бюл. № 23.
4. Масленников С.И., Шукина Г.Ф. Взаимодействие плантаций марикультуры и морских прибрежных экосистем // Рыбное хозяйство. 2018. № 4. С. 96–99.
5. Самков А.А., Волченко Н.Н., Барышев М.Г. Биотопливный элемент // Патент RU2657289 С1. 2018. Бюл. № 17.
6. Трусенкова О.О., Лобанов В.Б., Лазарюк А.Ю. Течения в юго-западной части залива Петра Великого, Японское море (по данным стационарного буя Wavescan, 2016 г.) // Океанология. 2022. Т. 62. № 3. С. 365–379.
7. Шевченко О.Г., Масленников С.И., Блошко Т.В. Мониторинг потенциально токсичных микроводорослей в бухте Северной (Славянский залив) в 2008, 2009 г. // Научные труды Дальрыбвтуза. 2011. Т. 24. С. 34–42.
8. Arias-Thode Y. M., Hsu L., Anderson G. et al. Demonstration of the SeptiStrand benthic microbial fuel cell powering a magnetometer for ship detection. // Journal of Power Sources. 2017. V. 356. P.419–429.
9. Cao X., Li X.-N., Song H.-L., Yu C.-Y. Simultaneous degradation of toxic refractory organic pesticide and bioelectricity generation using a soil microbial fuel cell // Bioresource Technology. 2015. V. 189. P. 87–93.
10. Donovan C., Dewan A., Heo D. et al. Sediment microbial fuel cell powering a submersible ultrasonic receiver: New approach to remote monitoring // Journal of Power Sources. 2013. V. 233. P. 79–85.
11. Gustave W., Yuan Z., Liu F., Chen Z. Mechanisms and challenges of microbial fuel cells for soil heavy metal(loid)s remediation // Science of The Total Environment. 2021. V. 756. Art. 143865.
12. Idris M.O., Kim H.-C., Yaqoob A.A., Ibrahim M.N.M. Exploring the effectiveness of microbial fuel cell for the degradation of organic pollutants coupled with bio-energy generation // Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2022. V. 52, part B. Art. 102183.
13. Kubota K., Watanabe T., Maki H. et al. Operation of sediment microbial fuel cells in Tokyo Bay, an extremely eutrophicated coastal sea // Bioresource Technology Reports. 2019. V. 6. P.39–45.
14. Li W.W., Yu H.-Q. Stimulating sediment bioremediation with benthic microbial fuel cells // Biotechnology Advances. 2015. V. 33. № 1. P.1–12.

15. Logan B. E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells // *Nature Reviews Microbiology*. 2009. V. 7. P. 375–381.
16. Martins G., Peixoto L., Ribeiro D.C. et al. Towards implementation of a benthic microbial fuel cell in lake Furnas (Azores): Phylogenetic affiliation and electrochemical activity of sediment bacteria // *Bioelectrochemistry*. 2010. V.78. № 1. P. 67–71.
17. Noori M.T., Thatikayala D., Pant D. et al. A critical review on microbe-electrode interactions towards heavy metal ion detection using microbial fuel cell technology // *Bioresource Technology*. 2022. V. 347. Art. 126589.
18. Reimers C.E., Wolf M., Allelau Y., Cheng L. Benthic microbial fuel cell systems for marine applications // *Journal of Power Sources*. 2022. V. 522. Art. 231033.
19. Sajana T.K., Ghangrekar M.M., Mitra A. Application of sediment microbial fuel cell for in situ reclamation of aquaculture pond water quality // *Aquacultural Engineering*. 2013. V. 57. P. 101–107.
20. Santoro C., Arbizzani C., Erable B., Leropoulos I.A. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review // *Journal of power sources*. 2017. V. 356. P. 225–244.
21. Tender L.M., Gray S.A., Grovman E. et al. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: powering a meteorological buoy // *Journal of Power Sources*. 2008. V. 179. № 2. P. 571–575.
22. Xu B., Ge Z., He Z. Sediment microbial fuel cells for wastewater treatment: challenges and opportunities // *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2015. V. 1. № 3. P.279–284.
23. Yamashita T., Hayashi T., Iwasaki H et al. Ultra-low-power energy harvester for microbial fuel cells and its application to environmental sensing and long-range wireless data transmission // *Journal of Power Sources*. 2019. V. 430. P. 1–11.
24. Zhao L., Deng J., Hou H. et al. Investigation of PAH and oil degradation along with electricity generation in soil using an enhanced plant-microbial fuel cell // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 221. P. 678–683.
25. Zou S., Guan L., Taylor D.P. et al. Nitrogen removal from water of recirculating aquaculture system by a microbial fuel cell // *Aquaculture*. 2018. V. 497. P. 74–81.

Application of Benthic Microbial Fuel Cells in Systems of Year-Round Monitoring of Water Environment Parameters

N. N. Volchenko^{b, #}, A. A. Lazukin^c, S. I. Maslennikov^a, A. A. Pakhlevanyan^a,
A. A. Samkov^b, A. A. Khudokormov^b

^a*A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b*Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation*

^c*National Research University ITMO, St. Petersburg, Russian Federation*

[#]*e-mail: volchenko.n@mail.ru*

The bioelectrogenic activity of sediments of natural microbial association of the Peter's Bay of Japanese sea research was performed in a year-round experiment with parallel temperature, illumination and water electrical conductivity monitoring by means of benthic microbial fuel cell (MFC) and automatic online-monitoring. Several variants of underwater devices, including benthic microbial fuel cells, monitoring water environment sensor, information collection and transmission systems, have been developed. This device make electrical voltage up to 216 mV, specific power up to 239 mW/m². Electrogenic activity of natural microflora depends on water temperature and reach maximum on summer with temperature about 20–25°C. The introduction of toxicants in form as hydrocarbons and cadmium into the sluge led to the suppression of microbial electrogenesis. However the introduction of inductor substances of microbial sulfidogenesis led to the stimulation of microbial electrogenesis. The possibility of functioning of the benthic MFC in the field of the Peter's Great Bay in various climatic periods is shown. It is shown that such experimental devices serve as a basis for autonomous stations monitoring the state of the aquatic environment for a long time and in a wide range of conditions change. Thus, automatic registration of temperature, illumination and salinity of water with a frequency of 48 times a day was carried out for 13 months (11/28/2019–12/31/2020). The electrogenic activity of this microbiota upon MFC scaling can potentially become a new renewable energy source for low-power marine electronics, including those used in mariculture.

Keywords: benthic microbial fuel cell, monitoring of the aquatic environment, electrogenic activity of microflora, toxic substances