

УДК 544.6.076.342,66.087.97,544.725.2

ВЛИЯНИЕ ЛАКТОЗЫ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Н. В. Лоза^а *, Н. А. Кутенко^а, М. А. Бровкина^а, А. А. Самков^а, М. Н. Круглова^а

^аФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Изучено влияние лактозы на основные транспортные характеристики ионообменных мембран, в том числе катионообменных мембран, поверхностно модифицированных полианилином. Обнаружено в разной степени выраженное положительное влияние модифицирования полианилином мембран МК-40 и Ralex CMHPES на их биообращение клетками культур *Bacillus* sp. или *Shewanella oneidensis* MR-1, что обусловлено разной площадью проводящей поверхности этих мембран. Выявлено, что присутствие в растворе лактозы приводит к снижению удельной электропроводности всех исследованных мембран, однако наиболее существенно эффект проявляется для мембраны МК-40, модифицированной полианилином: ее электропроводность, снижается на 15–25%. Диффузионная проницаемость анионообменных и исходных катионообменных мембран слабо зависит от присутствия лактозы в растворе, однако в случае модифицированных полианилином катионообменных мембран наблюдается ее снижение в 2–2.5 раза. Обнаружено существенное влияние лактозы на вольтамперные характеристики анионообменных мембран, что указывает существенную адсорбцию лактозы на их поверхности в условиях внешнего постоянного электрического поля. Показано, что ионообменные мембраны остаются достаточно эффективными для электродиализа растворов молочной сыворотки, однако более эффективным будет их использование в допредельных токовых режимах.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, полианилин, лактоза, диффузионная проницаемость, удельная электропроводность, вольтамперная характеристика, биообращение, *Bacillus*, *Shewanella*

DOI: 10.31857/S2218117223040041, EDN: RTBTES

ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературы показывает, что интерес к электромембранной переработке продуктов питания, таких как соки и вино или сырья пищевой промышленности, а также отходов пищевых производств в последние годы существенно вырос [1–3]. Это связано с экологичностью и эффективностью электромембранных методов, которые позволяют без использования реагентов скорректировать кислотность продуктов и/или их состав, выделять отдельные компоненты, получать концентраты [2, 4, 5].

Одним из распространенных отходов молочного производства является молочная сыворотка, которая образуется при производстве белковых продуктов (сыр, творог, казеин), и в зависимости от вида этого продукта получают подсырную, творожную или казеиновую сыворотку [6]. Молочная сыворотка может являться сырьем для получения белков и лактозы [2, 7, 8], но относительно

высокая концентрация солей (до 2% в подсырной сыворотке) отрицательно влияет на ее функциональность и органолептические свойства и ограничивает ее использование в пищевой промышленности [9, 10]. Высокое содержание соли приводит к повышенным затратам на дополнительную подготовку сыворотки, направленную на удаление солей и молочной кислоты [9].

В настоящее время разработаны и используются в производстве технологии переработки молочной сыворотки, одним из этапов которых является электродиализное обессоливание ее ультрафильтрата, что позволяет снижать содержание в ней солей [1, 11]. При этом существенной проблемой электродиализной переработки является осаждение белка на поверхности мембран из-за электростатических взаимодействий между функциональными группами мембран и белков [12, 13]. Использование импульсного режима электродиализа [14] или гибридной технологии, включающей

электродиализ с биполярными мембранами в сочетании с ультрафильтрацией [15], позволяет уменьшить этот негативный эффект. Биообращение также снижает эффективность электродиализа и может приводить к выходу из строя оборудования. Для его снижения процесс электродиализа проводят при температуре 10–15°C [16], однако это приводит к появлению дополнительных энергозатрат, связанных с уменьшением эффективности электродиализа.

Еще одной проблемой является выпадение осадков на поверхности мембран в результате изменения pH раствора вблизи межфазной границы из-за развития концентрационной поляризации электромембранной системы [17, 18]. Появление осадков нерастворимых соединений на мембране ведет к уменьшению эффективной полезной площади поверхности мембран, увеличению электрического и гидродинамического сопротивления электромембранной системы, что вызывает существенное возрастание энергозатрат и в конечном итоге приводит к необходимости замены мембранного пакета. Частично решить эту проблему помогает применение биполярных мембран для коррекции pH раствора и использование импульсных токовых режимов работы [14, 15, 17]. Другим путем уменьшения осадкообразования является создание условий для развития электроконвекции, которая будет препятствовать диссоциации воды, а также модифицирование поверхности анионообменных мембран для снижения их каталитической активности к реакции диссоциации воды [1, 19].

Анализ литературы показывает, что мало внимания уделяется исследованию свойств ионообменных мембран в растворах с компонентами неорганической и органической природы, в то время как именно ионообменные мембраны являются основной частью электродиализаторов и обеспечивают эффективность их работы. Так же недостаточно информации имеется об особенностях электропереноса в таких системах. При этом известно, что органические неэлектролиты могут оказывать заметное влияние на транспорт ионов через ионообменные мембраны. Так в работе [20] показано, что концентрация сахарозы влияет на перенос аминокислоты и ионов минеральной соли при электродиализном обессоливании. При этом происходит уменьшение потока фенилаланина и увеличение степени обессоливания раствора с увеличением концентрации сахарозы.

В литературе имеются данные о применении в электродиализе сывотки мембран, поверхность которых модифицирована функциональными группами, имеющими знак заряда, противоположный фиксированным ионам мембраны [12].

Однако до сих пор не проводилось изучение влияния органических неэлектролитов на свойства катионообменных мембран, модифицированных полианилином (ПАНИ). Кроме того, открытым является вопрос о влиянии модификатора на биообращение мембран, которое является одной из проблем, возникающих при переработке молочной сыворотки. Известно, что полианилин и его производные в большинстве случаев оказывают негативное воздействие на биологические объекты и связанные с ними процессы. Так в работе [21] было установлено, что покрытие полиэтилентерефталата полианилином ингибировало адгезию и образование биопленок грамотрицательных бактерий рода *Pseudomonas* в среде LB. Известно прямое антимикробное действие полианилина [22, 23], распространяющееся как на грамположительные, так и на грамотрицательные бактерии. В то же время известны прецеденты положительного влияния ПАНИ на некоторые процессы, осуществляемые отдельными эукариотическими культурами клеток [24, 25].

В связи с этим целью данной работы является изучение влияния лактозы на удельную электропроводность, диффузионную проницаемость и вольтамперные характеристики (ВАХ) гетерогенных катионо- и анионообменных мембран и композитов на основе катионообменных мембран и полианилина, а также оценка влияния модификатора на биообращение мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы гетерогенные исходные и поверхностно модифицированные ПАНИ катионообменные мембраны МК-40 (АО “Щекиноазот”, г. Щекино, Россия) и Ralex CMHPES (MEGA as, Прага, Чехия), а также анионообменные мембраны МА-41 (АО “Щекиноазот”, г. Щекино, Россия) и Ralex AMHPES (MEGA as, Прага, Чехия). Все базовые мембраны являются промышленно производимыми гетерогенными мембранами и представляют собой композицию из измельченных ионообменных смол и полиэтилена. Для обеспечения оптимальных прочностных свойств мембраны дополнительно армированы капроновой тканью в случае мембран МК-40 и МА-41 и полиэстром в случае мембран Ralex. Характеристики мембран приведены в табл. 1.

Ионообменные смолы представляют собой сульфированный в случае катионообменных или аминированный в случае анионообменных мембран полистирол, сшитый дивинилбензолом. Основным отличием между мембранами является

Таблица 1. Физико-химические свойства базовых и модифицированных мембран

Мембрана	Ионообменная смола	Q , ммоль/г _{сух}	W , %	l , мкм
МК-40	КУ-2	2.06	35	530
МК-40/ПАНИ			36	550
Ralex СМНРЕS	Lewatit S100	1.78	35	530
Ralex СМНРЕS/ПАНИ			36	560
МА-41	АВ-17	0.87	38	450
Ralex АМНРЕS	Lewatit M500	1.36	40	545

более высокая степень измельчения смол в случае мембран Ralex чешского производства по сравнению с отечественными [26, 27] и более низкая обменная емкость анионообменной мембраны МА-41 по сравнению с импортным аналогом.

Все мембраны прошли стандартную предподготовку: с поверхности сухих мембран удаляли масляную пленку четыреххлористым углеродом, далее на 6 ч помещали в спирт для удаления остатков мономеров и других веществ, участвующих в синтезе составляющих мембраны. Затем по 48-ми часовому циклу мембраны последовательно погружали в насыщенный раствор хлорида натрия и в растворы NaCl с концентрацией 100 и 30 г/л. После этого мембраны отмывали деионизованной водой. Далее катионообменные мембраны помещали в 10% раствор соляной кислоты, а анионообменные — в 10% раствор гидроксида натрия. Затем их отмывали деионизованной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину для анионообменных мембран и метиловому оранжевому для катионообменных мембран соответственно. Для перевода мембран в нужную ионную форму их помещали в 2 М раствор соответствующего реагента на 48 ч, после чего отмывали деионизованной водой.

Для определения обменной емкости исходные катионообменные и анионообменные мембраны переводили в H^+ и OH^- форму соответственно. Далее катионообменные мембраны помещали в раствор 0.1 М гидроксида натрия, а анионообменные — в раствор 0.1 М соляной кислоты на 24 ч. После чего определяли концентрацию оставшегося гидроксида натрия или соляной кислоты кислотнo-основным титрованием и рассчитывали обменную емкость (Q) по формуле

$$Q = \frac{\Delta n(W + 1)}{m \times 100\%},$$

где m — масса набухшей мембраны, Δn — изменение количества вещества соляной кислоты или гидроксида натрия в растворе в случае анионо- или катионообменных мембран соответственно,

W — общее влагосодержание мембраны. Поскольку модифицирование полианилином не приводит к изменению количества сульфогрупп в мембране, то обменная емкость модифицированных образцов принималась равной исходным мембранам. Общее влагосодержание мембран (W) определялось для катионообменных мембран в Na^+ -форме и анионообменных мембран в Cl^- -форме соответственно.

Модифицированные ПАНИ катионообменные мембраны получены двухстадийным методом окислительной полимеризации анилина *in situ* в условиях последовательной диффузии раствора мономера (0.1 М анилин в 0.05 М серной кислоты) и окислителя (0.1 М персульфат аммония) через мембрану в воду в течение 3 ч по методике, описанной в [28].

Так как условия получения модифицированных мембран являются одинаковыми, состав и структура катионообменных смол близкие, обменная емкость мембраны МК-40 незначительно превышает обменную емкость Ralex СМНРЕS (на 15%), то количество сорбированного мономера, которое зависит от обменной емкости, будет примерно одинаковым для обеих мембран. На этапе окислительной полимеризации в системе присутствует только то количество мономера, которое было поглощено мембраной на первой стадии. Соответственно, можно полагать, что количество образующегося ПАНИ будет примерно одинаковым для обеих катионообменных мембран. Однако разная степень дисперсности смол будет определять его различное распределение на поверхности мембран, поскольку известно, что модификатор образуется на зернах ионообменных смол [29].

Краевой угол смачивания набухших мембран (θ) был определен методом покоящейся капли. На поверхность ионообменной мембраны с помощью шприца падала капля дистиллированной воды. Через 5 с регистрировался профиль капли и определялся угол смачивания [19].

Измерение диффузионной проницаемости и удельной электропроводности (ЭП) мембран вы-

полнялись по методикам, подробно описанным в работе [30]. Погрешность определения ЭП и коэффициентов диффузионной проницаемости (КДП) на одном образце мембраны не превышала 5% для исходных мембран и 10% — для модифицированных. Все эксперименты проводились в изотермических условиях при 25°C.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембран измерялись в проточной четырехкамерной ячейке по методике, описанной в [29]. В качестве основных параметров ВАХ были использованы величина предельного тока (i_{lim}), наклоны омического и сверхпредельного участка (di_{ohm}/dE_{ohm} и $di_{overlim}/dE_{overlim}$), а также протяженность плато предельного тока (Δ), которые определялись методом касательных. Погрешность определения i_{lim} не превышает 5% для исходных и 10% — для модифицированных мембран, для остальных параметров погрешность составляет не более 10%.

Для выявления влияния лактозы на электротранспортные свойства мембран использовались растворы электролитов с добавкой лактозы с концентрацией 40 г/л, что примерно соответствует ее содержанию в молочной сыворотке [17, 31]. Эксперименты по изучению влияния лактозы на ЭП проводились следующим образом. Сначала мембраны приводились в равновесие с раствором хлорида натрия с концентрацией 0.1 М в случае исходных образцов и 0.5 М в случае модифицированных. Контроль за установлением равновесия осуществлялся на основании измерения ЭП раствора. Критерием установления равновесия между раствором и мембраной являлось равенство ЭП раствора до и после суток контакта раствора с мембраной. После этого измерялась ЭП мембран. Далее раствор заменялся на раствор с такой же концентрацией хлорида натрия, но с добавлением лактозы в концентрации 40 г/л. Затем выполнялись измерения ЭП мембран через определенные промежутки времени. После каждого измерения порция раствора заменялась на свежую и перед каждым измерением контролировалась ЭП растворов. По критерию неизменности величины ЭП раствора до и после контакта с мембраной во всех случаях равновесие между мембраной и раствором сохранялось. Для учета влияния неоднородности структуры и свойств исходных гетерогенных мембран во всех экспериментах использовалось по 2 образца каждой мембраны, которые обозначены в тексте как образец 1 и образец 2.

Для выявления влияния лактозы на диффузионную проницаемость и ВАХ исследуемая мембрана уравнивалась с раствором электролита без лактозы, после чего выполнялся эксперимент по измерению КДП мембраны или ВАХ в этом растворе. После этого мембрана на сутки помещалась в раствор электролита с такой же концентрацией, но с добавлением лактозы. Затем

повторялся эксперимент по изучению диффузионной проницаемости или ВАХ мембраны в присутствии лактозы в рабочем растворе.

Для оценки влияния модифицирования поверхности мембраны ПАНИ на адгезию бактериальных клеток и формирование микробных биопленок проводилось моделирование иммобилизации клеток в условиях предварительного формирования на поверхности исходных и модифицированных полианилином мембран МК-40 и Ralex СМНРЕS микрослоя загрязняющих веществ, образующегося при нахождении в молочной сыворотке. Эксперименты проводились в стерильных условиях. Химическая стерилизация мембран проводилась путем погружения в 70% этиловый спирт на 10 мин, после чего этиловый спирт удалялся стерильной дистиллированной водой.

Для проведения эксперимента в качестве модельного биологического объекта были выбраны культуры с разным типом клеточной стенки — чистые культуры грамположительных *Bacillus* sp., а также грамотрицательных *Shewanella oneidensis* MR-1, выращенных в течение трех суток при температуре 30°C на питательном агаре. В качестве среды иммобилизации использовали стерилизованную молочную сыворотку (ТУ 9229-110-04610209-2002). Стерилизацию среды иммобилизации проводили автоклавированием при 0.5 атм в течение 30 мин. После выдерживания мембран в молочной сыворотке в течение суток в стерильных условиях при перемешивании вносили суспензии клеток *Bacillus* sp. или *Shewanella oneidensis* MR-1 в конечной концентрации около 10^6 кл/мл. После двухсуточной иммобилизации и формирования биопленок, при перемешивании на орбитальном шейкере, мембраны извлекали и смывали водой неадгезированные клетки. Для учета количества иммобилизованных на мембранах клеток использовали светлопольную и люминесцентную микроскопию с окрашиванием метиленовыми синим и акридиновым оранжевым соответственно. Для получения изображений использовали микроскоп Olimpus CX-41 с люминесцентной приставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния полианилина на биообрастание гетерогенных мембран

Выполнено экспериментальное исследование биообрастания мембран МК-40 и Ralex СМНРЕS в молочной сыворотке для выявления влияния ПАНИ на поверхности мембран на этот процесс. Анализ полученных данных показал (рис. 1), что появление слоя полианилина на поверхности мембраны МК-40 разнонаправленно влияет на адгезию бактерий с разным типом строения кле-

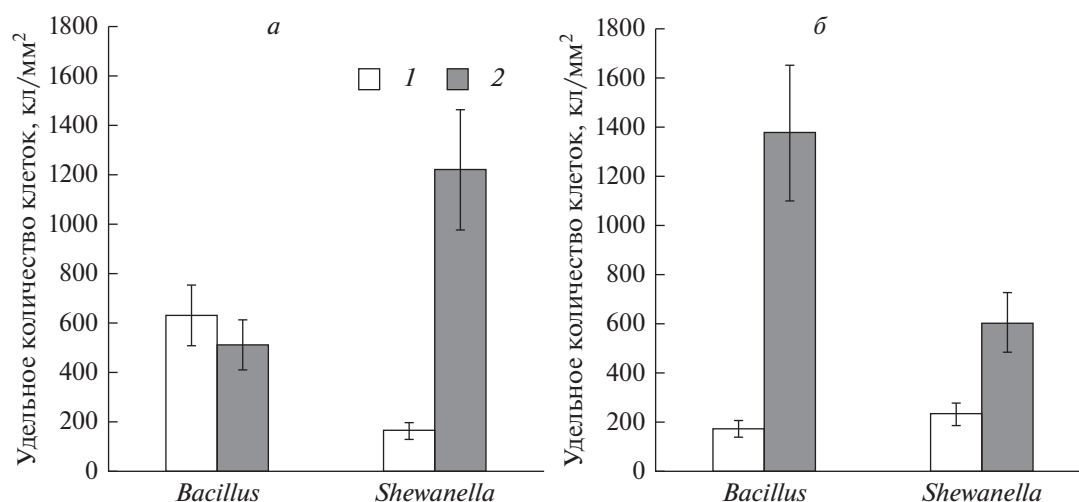


Рис. 1. Удельные показатели биообрастания исходных (1) и модифицированных ПАНИ (2) мембран МК-40 (а) и Ralex CMHPES (б) клетками культур *Bacillus* sp. и *Shewanella oneidensis* MR-1.

точной стенки. В случае с грамположительными бактериями рода *Bacillus* модифицирование мембраны несколько снизило биообрастание поверхности: удельное количество клеток на исходной мембране составило 628 кл/мм², в то время как на модифицированной 512 кл/мм². Однако при этом существенно усилилось биообрастание бактериями рода *Shewanella*, которые обладают клеточной стенкой граммотрицательного типа: удельное количество клеток на исходной мембране составило 166 кл/мм², а на модифицированной — 1217 кл/мм².

Однако для мембран Ralex CMHPES обнаружено существенное увеличение клеток на поверхности после модифицирования полианилином: удельное количество бактерий рода *Bacillus* достигало 1373 кл/мм², а бактерий рода *Shewanella* — 603 кл/мм², а в случае исходной мембраны — 173 и 233 кл/мм² соответственно.

Таким образом, появление слоя ПАНИ на поверхности мембран приводит к возрастанию показателей биообрастания клетками *Bacillus* sp. или *Shewanella oneidensis* MR-1, что может коррелировать с возрастанием адгезии лактозы и других компонентов, содержащихся в среде иммобилизации — молочной сыворотке, на более развитой поверхности. Более выраженное положительное влияние ПАНИ на биообрастание Ralex CMHPES по сравнению с МК-40 обусловлено тем, что большая часть поверхности Ralex CMHPES по сравнению с МК-40 покрыта зернами катионообменной смолы, на которой образуется модификатор. Площадь модифицированной поверхности мембраны больше в случае мембран Ralex CMHPES по сравнению с МК-40, что приводит к большему биообрастанию поверхности мембран.

Влияние лактозы на удельную электропроводность, диффузионную проницаемость и вольтамперные характеристики исходных и модифицированных мембран

На рис. 2 приведена ЭП базовых мембран в растворах, содержащих только хлорид натрия и хлорид натрия с добавлением лактозы. Оказалось, что добавка лактозы в раствор хлорида натрия приводит к снижению ЭП исходных мембран (рис. 2). Однако повторные измерения на протяжении нескольких дней показали, что невозможно получить воспроизводимые величины, поскольку результаты измерений отличались более чем в пределах погрешности их определения. При этом более значительное уменьшение ЭП наблюдалось для катионообменных мембран, которое составило 15 и 20% для мембран Ralex CMHPES и МК-40 соответственно. Для анионообменных мембран уменьшение ЭП составило около 10%.

Наблюдаемое снижение величины ЭП можно объяснить адсорбцией лактозы на поверхности мембран, величина которой, по-видимому, больше для катионообменных мембран. Так снижение ЭП для катионообменных мембран составляет 15–17%, в то время как для анионообменных — не более 10%. При этом в случае анионообменных мембран зависимость величины ЭП от времени контакта с раствором, содержащим лактозу, практически отсутствует и изменения носят случайный характер. В случае катионообменных мембран наблюдается уменьшение ЭП с увеличением времени контакта с раствором с лактозой. Это может указывать на увеличение количества адсорбируемой лактозы при увеличении времени контакта с раствором на катионообменных мембранах.

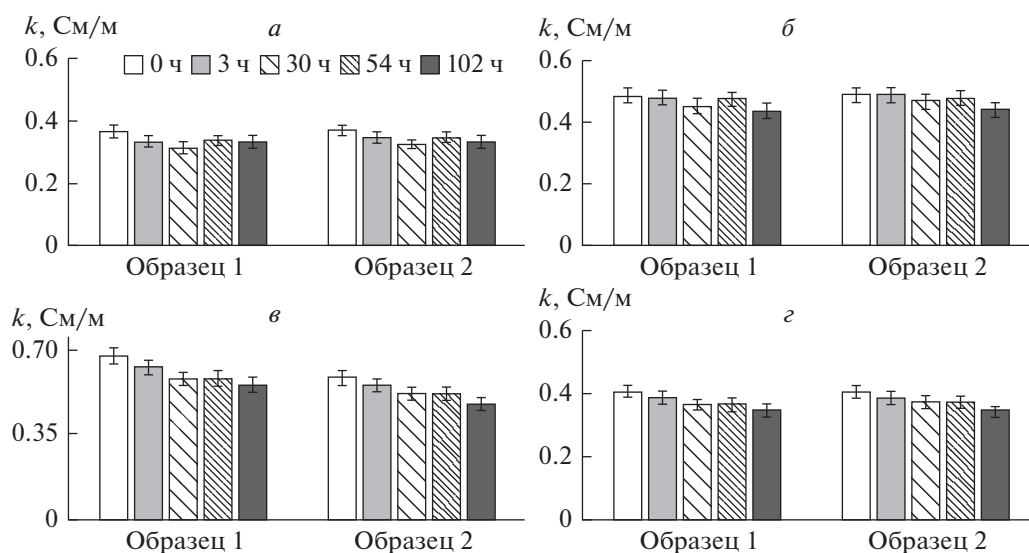


Рис. 2. ЭП мембран МА-41 (а), Ralex АМНРЕS (б), МК-40 (в) и Ralex СМНРЕS (г) в растворе 0.1 М NaCl (0 ч) и в растворе 0.1 М NaCl + 40 г/л лактозы. Время контакта с раствором, содержащим лактозу, указано на рисунке, время контакта 0 ч соответствует ЭП мембран в растворе 0.1 М NaCl.

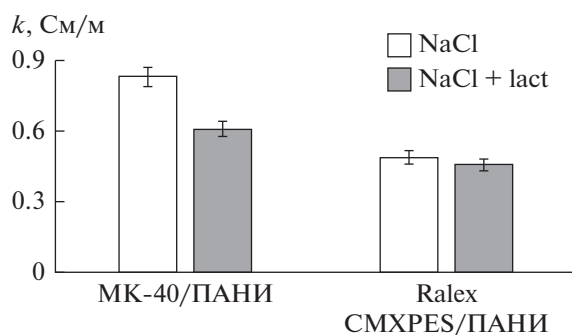


Рис. 3. ЭП мембран МК-40/ПАНИ и Ralex СМНРЕS/ПАНИ в растворе 0.5 М хлорида натрия и 0.5 М хлорида натрия с лактозой (NaCl + lact). Время контакта с раствором 0.5 М NaCl + 40 г/л лактозы составило 4 сут.

Аналогичные результаты получены и для модифицированных образцов: добавление лактозы приводит к некоторому понижению их ЭП. При этом более сильное снижение, до 15–25%, наблюдается для композитов на основе мембраны МК-40, в то

время как для мембраны Ralex СМНРЕS/ПАНИ уменьшение ЭП составляет 7–10% (рис. 3). Это может указывать на большую величину адсорбции лактозы на поверхности мембраны МК-40. Как и в случае с исходными мембранами, получить стабильные значения ЭП не удалось.

Изменение гидрофобно-гидрофильных свойств поверхности мембран может являться причиной изменения сорбции лактозы. В табл. 2 и на рис. 4 приведены результаты определения краевых углов смачивания (θ) модифицированной и немодифицированной поверхностей катионообменных мембран.

Величина θ для немодифицированной поверхности мембраны Ralex СМНРЕS/ПАНИ на 16% меньше, чем для этой же поверхности МК-40/ПАНИ, что указывает на большую гидрофильность мембраны Ralex СМНРЕS. Полученные результаты согласуются с приведенными в работе [32], где приведены результаты определения краевых углов смачивания на поверхности исходных мембран и также показано, что большей гидрофильностью обладает мембрана Ralex СМНРЕS по сравнению с МК-40. Поскольку состав мембран МК-40 и Ralex СМНРЕS примерно одинаковый, разница в гидрофильности может быть обусловлена более высокой степенью измельчения катионообменной смолы в случае Ralex СМНРЕS и, как следствие, большим ее содержанием на поверхности мембраны [26].

Краевой угол смачивания полианилина в форме эмеральдина составляет 65° [33]. Можно предположить, что синтез ПАНИ на поверхности

Таблица 2. Краевые углы смачивания модифицированных катионообменных мембран

Образец	Поверхность	θ°
МК-40/ПАНИ	Модифицированная	64 ± 3
	Немодифицированная	72 ± 3
Ralex СМНРЕS/ПАНИ	Модифицированная	58 ± 3
	Немодифицированная	60 ± 3

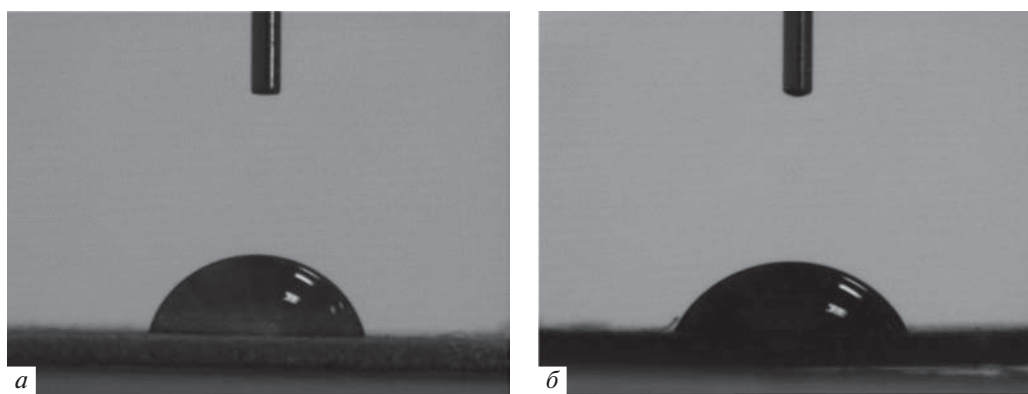


Рис. 4. Капля воды на немодифицированной (а) и модифицированной (б) поверхности мембраны МК-40/ПАНИ.

мембраны должен приводить к уменьшению значения краевого угла смачивания и увеличению гидрофильности ее поверхности. Действительно, модифицирование поверхности мембраны МК-40 приводит к уменьшению θ на 11%. Вместе с тем, появление ПАНИ на поверхности мембраны Ralex CMHPES не влияет на величину θ . Увеличение гидрофильности поверхности мембраны МК-40/ПАНИ, по-видимому, способствует лучшей адсорбции лактозы на ее поверхности, что приводит к существенному изменению ее транспортных свойств в отличие от мембраны Ralex CMHPES/ПАНИ.

Важным вопросом в случае ухудшения свойств мембран в ходе эксплуатации является возможность их регенерации. В качестве критерия восстановления свойств использовалась величина ЭП мембран. Процедура регенерации включала выдерживание каждого образца в индивидуальной емкости с раствором хлорида натрия при интенсивном перемешивании. Объем используемого раствора превышал объем образца примерно в 20 раз. Порции раствора менялись на свежие примерно 2 раза в сутки. Перед каждой сменой раствора измерялось значение ЭП образцов. Оказалось, что для полного восстановления значений ЭП понадобилось в среднем не менее 16 порций раствора хлорида натрия.

Изучение диффузии раствора хлорида натрия через исходные катионообменные мембраны показало, что в присутствии лактозы наблюдается незначительное, около 10–15%, возрастание КДП по сравнению с раствором хлорида натрия той же концентрации. При этом величина КДП мембран не зависит от времени контакта с раствором лактозы и остается одинаковой в пределах погрешности ее определения. В случае анионообменных мембран добавление лактозы приводит к небольшому, в пределах 5–7% снижению КДП, что практически не выходит за пределы погрешности изме-

рения. Так для мембраны МА-41 величина КДП снижается от 8.5×10^{-12} до 7.9×10^{-12} м²/с в 0.5 М растворе NaCl в результате добавления лактозы. Для мембраны Ralex AMHPES КДП снижается от 8.4×10^{-12} до 8.0×10^{-12} м²/с в тех же условиях.

Однако в случае модифицированных катионообменных мембран наличие в растворе лактозы приводит к существенному, в 2–2.5 раза, снижению КДП по сравнению с раствором хлорида натрия (рис. 5). Объяснением этому факту может быть то, что на модифицированной поверхности в результате ее развития полианилином создаются благоприятные условия для адсорбции лактозы, что затрудняет диффузию электролита. При этом очевидно, что адсорбция лактозы в случае модифицированных мембран будет больше, чем на исходных. Кроме того, как и в случае с ЭП, более выраженное уменьшение КДП наблюдается в случае мембраны МК-40.

Для оценки влияния лактозы на поляризационное поведение исходных и модифицированных мембран были измерены их ВАХ в растворе хло-

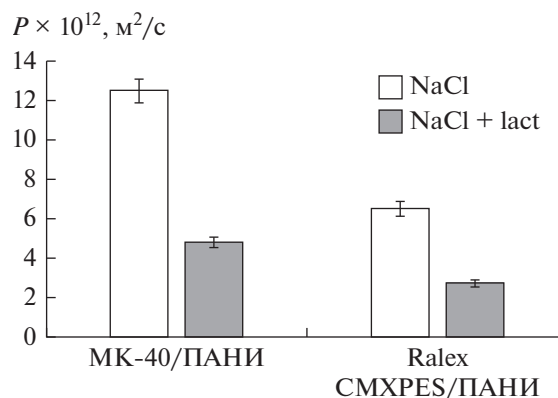


Рис. 5. КДП модифицированных мембран в растворе 0.5 М NaCl и 0.5 М NaCl с лактозой (NaCl + lact).

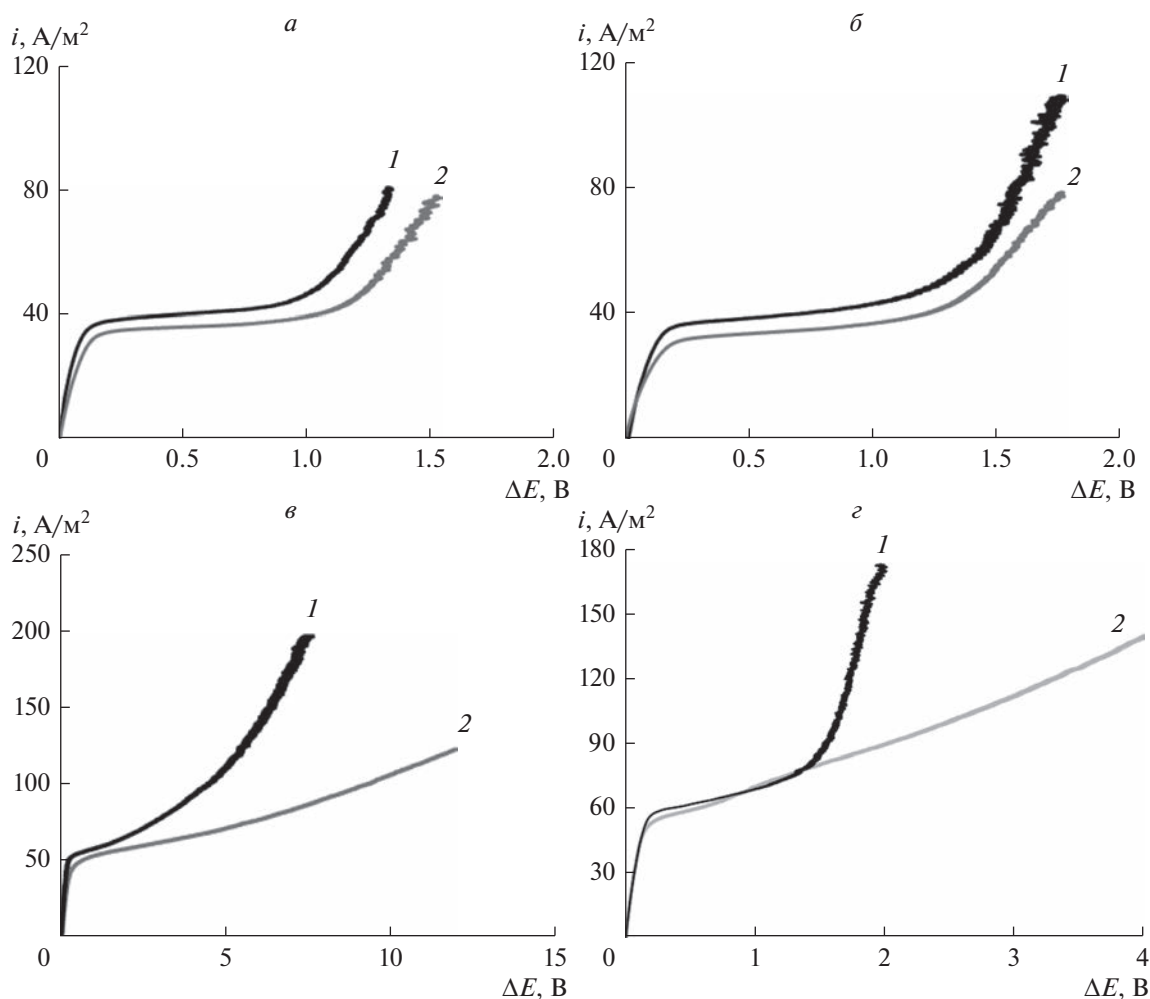


Рис. 6. ВАХ исходных катионообменных мембран МК-40 (а) и Ralex CMHPES (б), а также анионообменных мембран МА-41 (в) и Ralex AMHPES (г) в растворе 0.05 моль/л NaCl без лактозы (1) и с лактозой (2).

рида натрия с концентрацией 0.05 моль/л, содержащих 40 г/л лактозы. Обнаружено, что в целом присутствие лактозы практически не оказывает влияния на параметры ВАХ исходных и модифицированных катионообменных мембран (рис. 6а, 6б, табл. 3). Однако в случае обеих анионообменных мембран происходит существенное, в 4.5–7 раз, уменьшение наклона сверхпредельной области форма ВАХ в присутствии лактозы в растворе (рис. 6в, 6г). Такое изменение указывает на затруднение развития сопряженных эффектов концентрационной поляризации и в первую очередь электроконвекции [18, 34]. Поскольку единственным изменением в системе является появление лактозы, такие изменения ВАХ можно объяснить только адсорбцией лактозы на поверхности анионообменной мембраны под действием электрического поля. Поскольку существенных изменений ЭП и КДП анионообменных мембран в растворе,

содержащем лактозу, не наблюдалось, то адсорбция, по-видимому, возникает в результате наложения постоянного электрического поля на систему мембрана/раствор.

Можно предположить, что основной причиной адсорбции лактозы на поверхности анионообменных мембран является ион-дипольное взаимодействие между гидроксогруппами лактозы и аминогруппами, находящимися на поверхности мембран. В постоянном электрическом поле происходит ориентация молекул лактозы в соответствии с линиями напряженности электрического поля, что способствует их адсорбции в области ионогенных групп мембран. Не исключено также проникновение лактозы в селективные нанопоры [35]. В целом, наблюдаемая адсорбция лактозы сходна с адсорбцией белков на поверхности анионообменной мембраны [36]. В данном случае эффект начинает развиваться при плотностях то-

Таблица 3. Влияние лактозы на величину i_{lim} и Δ модифицированных катионообменных мембран при их ориентации немодифицированной (1) и модифицированной (2) поверхностью к потоку противоионов

Параметр	Раствор	МК-40/ПАНИ		Ralex CMHPES/ПАНИ	
		ориентация 1	ориентация 2	ориентация 1	ориентация 2
$i_{\text{lim}}, \text{A/m}^2$	NaCl	34.64 ± 0.35	33.08 ± 0.28	34.45 ± 0.16	34.54 ± 0.55
	NaCl + lact	33.23 ± 0.15	31.93 ± 0.25	33.39 ± 0.27	31.16 ± 0.35
$\Delta, \text{В}$	NaCl	1.01 ± 0.02	1.33 ± 0.03	1.60 ± 0.08	1.53 ± 0.02
	NaCl + lact	1.14 ± 0.02	1.33 ± 0.06	1.45 ± 0.09	1.57 ± 0.04

ка, близких к предельному значению, поскольку на омическом участке изменения ВАХ не наблюдаются. Возможно, это связано с повышением напряженности электрического поля в отдающем диффузионном слое раствора в результате уменьшения концентрации хлорида натрия вследствие развития концентрационной поляризации. Однако данное предположение требует дополнительного изучения.

Поскольку в случае анионообменных мембран в сверхпредельной области токов наблюдается значительное увеличение сопротивления электромембранной системы из-за адсорбции лактозы, более эффективно будет использование допредельных режимов электродиализа молочной сыворотки для исключения возрастания энергозатрат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияния лактозы на основные транспортные характеристики ионообменных мембран, такие как удельная электропроводность, диффузионная проницаемость и вольтамперные характеристики. В ходе проведенных исследований было выявлено значительное положительное влияние модифицирования поверхности мембран МК-40 и RalexCMHPES полианилином на адгезию и формирование биопленок из клеток *Bacillus* sp. и *Shewanella oneidensis* MR-1 в молочной сыворотке. Модифицирование Ralex CMHPES привело к усилению формирования обоих типов биопленок по сравнению с исходной мембраной. Однако более существенно эффект был выражен для грамположительных микробных клеток *Bacillus*. В то же время модифицирование МК-40, достоверно не изменяя адгезию *Bacillus*, значитель-

но увеличивало такой показатель для *Shewanella*. Обнаруженный эффект может быть связан с экранированием полианилина, который негативно влияет на бактерии, слоем органических соединений, которые более интенсивно адсорбируются из среды иммобилизации по сравнению с исходными мембранами.

Обнаружено, что добавление лактозы ведет к снижению удельной электропроводности исходных и модифицированных мембран, которое изменяется в ряду: МА-41, Ralex AMHPES < МК-40, Ralex CMHPES, Ralex CMHPES/ПАНИ < МК-40/ПАНИ. Диффузионная проницаемость анионообменных и исходных катионообменных мембран слабо зависит от присутствия лактозы в растворе, однако в случае модифицированных полианилином катионообменных мембран наблюдается снижение коэффициента диффузионной проницаемости в 2–2.5 раза. Добавка лактозы приводит к большему снижению транспортных характеристик модифицированных мембран МК-40 по сравнению с мембранами Ralex CMHPES. Это является подтверждением более существенной адсорбции лактозы на модифицированной полианилином поверхности мембраны МК-40, что обусловлено увеличением гидрофильности ее поверхности в результате модифицирования ПАНИ.

Параметры вольтамперных характеристик исходных и модифицированных полианилином катионообменных мембран не зависят от присутствия лактозы в растворе. Однако в случае анионообменных мембран наблюдается существенное уменьшение проводимости электромембранной системы в области сверхпредельных токов, которое обусловлено адсорбцией лактозы на поверхности анионообменных мембран в условиях электродиа-

лиза. Таким образом, адсорбция лактозы на анионо-обменных мембранах происходит преимущественно в условиях наложения постоянного внешнего электрического поля и приводит к существенному изменению электротранспорта ионов при плотностях тока выше предельного значения.

В целом полученные результаты показывают, что несмотря на наблюдаемое снижение транспортных характеристик, ионообменные мембраны остаются достаточно эффективными для электродиализа растворов молочной сыворотки, однако более эффективным будет их использование в допредельных токовых режимах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края (проект № 19-48-230040 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Jiang C., Bazinet L., Xu T. // Elsevier Inc. 2018. ISBN 9780128150566.
2. Chen G.Q., Eschbach F.I.I., Weeks M., Gras S.L., Kentish S.E. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 158. P. 230.
3. Wang Z., He P., Zhang H., Zhang N., Lü F. // Chem. Eng. J. 2022. V. 446. P. 136996.
4. Pelletier S., Serre É., Mikhaylin S., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 186. P. 106.
5. Serre E., Rozoy E., Pedneault K., Lacour S., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 163. P. 228.
6. Chen G.Q., Talebi S., Gras S.L., Weeks M., Kentish S.E. // J. Environ. Manage. 2018. V. 224. P. 406.
7. Faucher M., Perreault V., Ciftci O.N., Gaaloul S., Bazinet L. // Futur. Foods. 2021. V. 4. P. 100052.
8. Merkel A., Vavro M., Ondrušek M., Voropaeva D., Yaroslavtsev A., Dvořák L., Stulac M., Bauer S.A.W. // Int. Dairy J. 2021. V. 121. P. 105102.
9. Ozel B., McClements D.J., Arıkan C., Kaner O., Oztop M.H. // Food Res. Int. 2022. V. 160. P. 111682.
10. Blaschek K.M., Wendorff W.L., Rankin S.A. // J. Dairy Sci. 2007. V. 90. P. 2029.
11. Fidaleo M., Moresi M. // Adv. Food Nutr. Res. 2006. V. 51. P. 265.
12. Persico M., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2018. V. 549. P. 486.
13. Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81.
14. Ruiz B., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Araya-Farias M., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2007. V. 287. P. 41.
15. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L. // Green Chem. 2015. V. 18. P. 307.
16. Šimová H., Kysela V., Černín A. // Desalin. Water Treat. 2010. V. 14. P. 170.
17. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. // J. Dairy Sci. 2018. V. 101. P. 7833.
18. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266.
19. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Sharafan M.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Desalination. 2022. V. 537. P. 115821.
20. Харина А.Ю., Чарушина О.Е., Елисеева Т.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 145.
21. Gallarato L.A., Mulko L.E., Dardanelli M.S., Barbero C.A., Acevedo D.F., Yslas E.I. // Colloids Surf. B. 2017. V. 150. P. 1.
22. Gizdavic-Nikolaidis M.R., Bennett J.R., Swift S., Eastel A.J., Ambrose M. // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4204.
23. Gizdavic-Nikolaidis M.R., Pagnon J.C., Ali N., Sum R., Davies N., Roddam L.F., Ambrose M. // Colloids Surf. B. 2015. V. 136. P. 666.
24. Milakin K.A., Morávková Z., Acharya U., Kašparová M., Breitenbach S., Taboubi O., Hodan J., Hromádková J., Unterwieser C., Humpolíček P., Bober P. // Polymer (Guildf). 2021. V. 217. P. 123450.
25. Yslas E.I., Cavallo P., Acevedo D.F., Barbero C.A., Rivala V.A. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 51. P. 51.
26. Akberov E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // J. Membr. Sci. 2018. V. 566. P. 317.
27. Заболоцкий В.И., Новак Л., Коваленко А.В., Никоненко В.В., Уртенев М.Х., Лебедев К.А., Бут А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 4. С. 265.
28. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirkaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Y. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2623.
29. Andreeva M.A., Loza N.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. 145.
30. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Ghusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
31. Kravtsov V., Kulikova I., Mikhaylin S., Bazinet L. // J. Food Eng. 2020. V. 277. P. 109891.
32. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. // Membranes. 2022. V. 12. Iss. 8. P. 765.
33. Jamadade V.S., Dhawale D.S., Lokhande C.D. // Synth. Metals. 2010. V. 160. Iss. 9–10. P. 955.
34. Письменская Н.Д., Мареев С.А., Похидня Е.В., Ларше К., Даммак Л., Никоненко В.В. // Электрохимия. 2019. V. 55. С. 1471.
35. Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Pismenskaya N., Grande D. // J. Memb. Sci. 2013. V. 446. P. 255.
36. Persico M., Mikhaylin S., Doyen A., Firdaous L., Hamtami R., Bazinet L. // J. Memb. Sci. 2016. V. 520. P. 914.

The Effect of Lactose on the Transport Properties of Ion-Exchange Membranes

N. V. Loza^{1, *}, N. A. Kutenko¹, M. A. Brovkina¹, A. A. Samkov¹, and M. N. Kruglova¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

The influence of lactose on the basic transport characteristics of ion exchange membranes, including cation-exchange membranes modified by polyaniline, has been studied. A positive effect on biofouling by *Bacillus* sp. or *Shewanella oneidensis* MR-1 cell cultures of modified MK-40 and Ralex CMHPES membranes has been found. That is mainly due to the different area of the conductive surface of these membranes. It has been revealed that the presence of lactose in a solution leads to a decrease in the conductivity of all studied membranes. However, the most significant effect is manifested for MK-40 membrane modified by polyaniline: its electrical conductivity is reduced by 15–25%. The diffusion permeability of the anion-exchange and initial cation-exchange membranes is poorly dependent on the presence of lactose in the solution. However, its decrease is observed by 2–2.5 times in the case of cation-exchange membranes modified by polyaniline. A significant effect of lactose on the current-voltage characteristics of the anion-exchange membranes has been found. This fact indicates significant adsorption of lactose on membrane surface in an external electric field. It is shown that ion-exchange membranes remain quite effective for electrodialysis of hydrochloric serum solutions, but their use is more effective at under limiting current modes.

Keywords: ion-exchange membrane, polyaniline, lactose, diffusion permeability, conductivity, current-voltage characteristics, biofouling, *Bacillus*, *Shewanella*