

УДК 66.098.4

БИОХИМИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА БИОГАЗА КАК АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСТОЧНИКА ЭНЕРГИИ

© О.А. Шенна, В.А. Сысов

Ключевые слова: альтернативные источники энергии, биогаз, биохимия, метановое сбраживание.

Рассмотрены преимущества биогаза как альтернативного источника энергии. Проведен анализ литературных данных об исследовании биохимических процессов, протекающих при получении биогаза.

Сегодня в мире продолжают развиваться явления, нарушающие цивилизованное течение жизни: исчерпываются традиционные источники энергии, растет стоимость их добычи, интенсивно загрязняется окружающая среда, разрушается биосфера, образовывается чрезмерное количество органических отходов промышленного, сельскохозяйственного и бытового происхождения. Ликвидация всех этих проблем должна осуществляться ускоренными темпами.

Биоэнергетика – это выбор, имеющий глобальную перспективу для дальнейшего успешного развития цивилизации. Преодоление современных и предотвращение вероятных экологических кризисов невозможно без применения новейших экобиотехнологий для очистки сточных вод, биосорбции тяжелых металлов из стоков, обезвреживания опасных газовых выбросов, обогащения воздуха кислородом, использования перспективных средств обезвреживания твердых и жидких промышленных отходов, биodeградации нефтяных загрязнений в почве и воде, биodeградации химических пестицидов и инсектицидов, повышения эффективности методов биологического восстановления загрязненных почв, замены ряда агрохимикатов на биотехнологические препараты и т. д. Важными направлениями также должны стать разработка экобиотехнологий, направленных на производство биогаза и водорода из органических отходов, микробиологическая деструкция ксенобиотиков, применение биоиндикации и биотестирования в системе экологического мониторинга.

Сырье для производства биогаза – это, прежде всего, разнообразные органические отходы агропромышленного комплекса, которые богаты целлюлозой и прочими полисахаридами. Преобразование органических отходов в биогаз происходит в результате целого комплекса сложных биохимических превращений. Этот процесс получил название ферментации биомассы. Он происходит только благодаря бактериям и осуществляется в специальных технологических установках – ферментаторах. Биогазовые установки являются также оборудованием для переработки навоза и прочих органических отходов.

По принятой ООН терминологии, все виды энергии, в основе которых лежит солнечная энергия, называются возобновляемыми. В России и Европе доля солнечной энергии в виде биомассы к гидроэнергии

составляет 6 % в общем производстве энергии, в развивающихся странах – 80 %. Согласно решению Евросоюза, к 2010 г. необходимо удвоить с 6 до 12 % использование возобновляемых источников энергии. В сценарии Мирового энергетического Совета к 2050 г. предусматривается также удвоение доли использования мировых возобновляемых источников энергии (с 20 до 40 %) в общем производстве энергии. Возобновляемые источники энергии будут замещать уголь, нефть, газ и уран в производстве электроэнергии и тепла.

Для местностей, ориентированных на животноводческое производство (а к ним относится и Тамбовская область), наиболее перспективным оказывается биогаз – универсальное топливо, являющееся продуктом метанового брожения жидких органических отходов (канализационных стоков, навоза).

В России до сих пор к биогазу относились как к экзотическому топливу, и о его промышленном использовании никто серьезно не задумывался. Однако переход к рынку и окончание эры дешевой нефти заставляют пересмотреть отношение к биогазу по крайней мере в наиболее запущенном секторе нашей экономики – сельском хозяйстве.

В настоящее время разработано и применяется достаточно большое количество технологий получения биогаза, основанных на использовании различных вариаций температурного режима, влажности, концентраций бактериальной массы, длительности протекания биореакций и так далее, при этом содержание метана в биогазе варьируется в зависимости от химического состава сырья и может составлять от 50 до 90 %.

В биореакторах происходит распад органического вещества. Значительная часть компонентов переходит в газ и в раствор. Брожение называется метановым, т. к. одним из основных конечных продуктов распада органических веществ является метан.

Общая схема метанового брожения предложена Баркером [1]. Он рассматривал весь процесс, состоящий из двух фаз. В первой фазе (кислое или водородное брожение) из сложных органических веществ с участием воды образуются кислоты (уксусная, муравьиная, молочная, масляная, пропионовая и др.), спирты (этиловый, пропиловый, бутиловый и др.), газы (углекислый, водород, сероводород, аммиак), аминокислоты, глицерин и др. Этот распад осуществляют обычные

сапрофитные анаэробные бактерии, которые широко распространены в природе, быстро размножаются и живут при pH среды 4,5-7. Кислое брожение характеризуется обильным образованием и выделением кислот, что сопровождается подкислением среды и снижением pH до 5-4,5, а также появлением неприятного гнилостного запаха.

Во второй фазе (щелочное или метановое брожение) метан-образующие бактерии осуществляют дальнейшее разложение веществ, образовавшихся в первой фазе. При этом выделяется газ, состоящий из метана, углекислого газа, водорода и азота.

Схема Баркера не имеет строгой термодинамической основы. Однако представление о двух фазах процесса достаточно удобно для ведения технологического контроля, и этим широко пользуются на практике [2, 3].

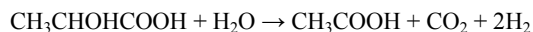
Другие исследователи считают, что в анаэробном разрушении органического вещества следует выделить три стадии, и выделяют три физиологические группы бактерий [4].

На первой стадии гетерогенная группа анаэробных бактерий, так называемые «первичные» анаэробы, подвергают ферментативному гидролизу сложные многоуглеродные вещества, представляющие собой основные классы органических соединений – белки, липиды и полисахариды. При этом вместе с бактериями, осуществляющими гидролиз полимеров, функционируют микроорганизмы, которые расщепляют моносахара, органические кислоты, спирты и метанол. Результатом деятельности этих микроорганизмов является образование водорода, углекислого газа, низкомолекулярных жирных кислот и спиртов, а также некоторых других соединений. В этой стадии участвуют облигатные анаэробные бактерии: *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Butyrivibrio*, а также факультативные: *Escherichia coli* и *Bacillus* sp. [5].

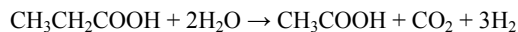
На второй стадии ацетогенные микроорганизмы, такие, как *Syntrophobacter*, *Syntrophomonas*, *Desulfovibrio*, ферментируют H₂ и CO₂ и другие одноуглеродные соединения, а также некоторые более сложные вещества в низкомолекулярные органические кислоты через промежуточное образование ацетил-КоА [6, 7]. Реакции проходят по следующим уравнениям:

1) окисление органических кислот:

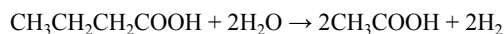
а) молочной



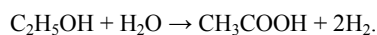
б) пропионовой [8]



в) масляной [8]



2) окисление спиртов [8]

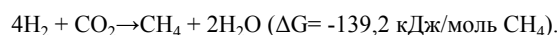


На этой стадии действуют ацетогенные бактерии, включая как облигатные, так и факультативные виды, способные сбраживать органические кислоты и нейтральные соединения до водорода и уксусной кислоты,

и гомоацетогенные бактерии, способные сбраживать одно- и многоуглеродсодержащие соединения только до уксусной кислоты [8, 7]. Микробиология этой стадии изучена слабо.

Распад органического вещества на последней стадии осуществляется метанобразующими и сульфатредуцирующими микроорганизмами, которые используют метаболиты, образующиеся на первых стадиях. На заключительном этапе анаэробного разрушения органического вещества в экосистемах с низким содержанием сульфатов образуются главным образом CH₄ и CO₂ и незначительное количество H₂S. В естественных экосистемах сульфатвосстанавливающие бактерии являются донорами H₂ для метаногенов. При повышении концентрации сульфатов до 0,5 ммоль/л сульфатвосстанавливающие бактерии становятся конкурентоспособными с метаногенами за энергетические субстраты (H₂ и ацетат), т. к. образующиеся сульфиды ингибируют рост метаногенов [9].

Источниками углерода и энергии для метаногенов обычно является смесь водорода и углекислого газа. Некоторые бактерии используют эту смесь как единственный субстрат роста [4]:



При этом клетки используют одновременно газообразный водород и водород, входящий в состав молекул воды.

Следующим потенциально используемым источником углерода и энергии у метаногенов является формиат. На первом этапе формиат разлагается до CO₂ и H₂, затем CO₂ восстанавливается до CH₄.



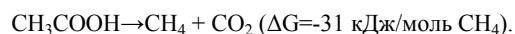
Имеются также данные о том, что формиат может включаться в процесс метаногенеза прямым путем без образования H₂ и CO₂ [10].

По данным некоторых авторов [11], количество CH₄, образованного из формиата в биореакторе, незначительно, что объясняется низкой активностью формиатдегидрогеназы и метаногенных бактерий. По данным других авторов, около половины метаногенов способны использовать формиат.

При концентрациях формиата и H₂, достаточных для нормальной жизнедеятельности, *Methanobacterium formicium* используют оба субстрата, при концентрации H₂ менее 6 мкМ и высоком содержании формиата скорость потребления водорода снижается.

Акцептором водорода для формиатдегидрогеназы является фла-винаденинмононуклеотид или флавинадениндинуклеотид. Формиат восстанавливает NADP⁺ только при наличии коэнзима F₄₂₀ и коэнзим-F₄₂₀: NADP⁺-оксидоредуктазы.

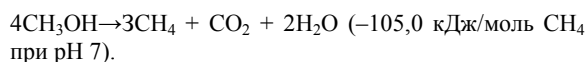
Более важным субстратом для метаногенеза является ацетат. Количество CH₄, образующегося из ацетата в биореакторе, по некоторым данным, составляет 72% [8, 4].



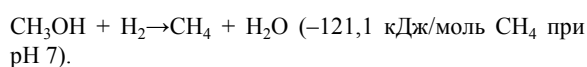
Известный интерес представляют работы, показывающие существование метанобразующих бактерий, для

которых ацетат является единственным и незаменимым энергетическим и углеродным субстратом [3, 12].

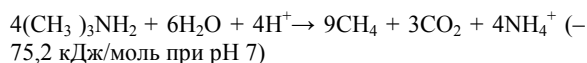
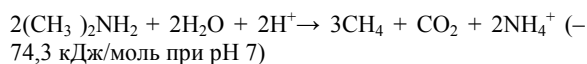
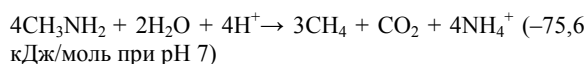
Брожение метанола с образованием CH_4 проходит в реакции дисмутации, в течение которой одна молекула утилизируемого субстрата окисляется до муравьиной кислоты, другая – восстанавливается до CH_4 и H_2 . Образующиеся затем муравьиная кислота и H_2 снова включаются в цепь синтеза метана. Конечный процесс описывается [4] уравнением



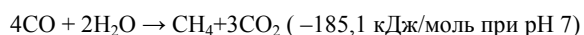
Описан новый метаноген, для роста которого требуется метанол и H_2 . Никакие другие комбинации субстратов этот организм не утилизировал. Реакция протекала следующим образом [13, 4]:



В последние годы выделено и описано несколько новых микроорганизмов, которые для своего роста используют метиламиды. Реакции метаболизма следующие [8, 14, 4]:



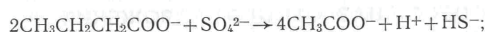
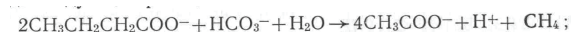
Известно [15, 16, 4], что ряд видов бактерий образуют метан из оксида углерода:



или $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ [16].

Многие метаногены кроме основных субстратов роста требуют также и дополнительных факторов. Такими являются дрожжевой экстракт, ацетриптиказа, а также витамины и микроэлементы [17].

При изучении микроорганизмов, которые развиваются в тесной связи с метаногенами, было установлено, что ферментация в ряде случаев осуществляется благодаря симбиотическим отношениям между микроорганизмами. Например, в настоящее время известно, что *Methanobacillus kuznecovii*, *M. propionicum* и *Methanobacillus omelianskii* представляют собой ассоциации. Процессы, осуществляемые синтрофными ассоциациями бактерий, представлены в виде следующих реакций:



При развитии синтрофных ассоциаций отмечено:

а) повышение степени потребления субстратов,

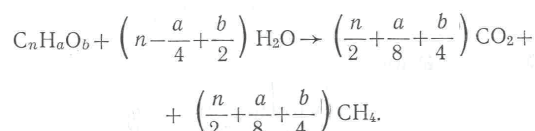
б) изменение соотношения конечных восстановленных продуктов,

в) увеличение скорости роста обоих организмов,

г) создание более благоприятного термодинамического баланса биохимических реакций.

В биореакторах при нормальном ходе процесса все группы микроорганизмов действуют согласованно. Все промежуточные продукты распада одной стадии перерабатываются бактериями другой стадии.

В общем случае в процессе разложения органического вещества количество конечных продуктов можно получить согласно уравнению



В каждом конкретном случае выход биогаза зависит от состава органического вещества, условий процесса и т.д. Например, по данным Даниелс с соавт. [10], из глюкозы получается следующее количество конечных продуктов: 1,0 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 0,25$ г $\text{CH}_4 + 0,69$ г $\text{CO}_2 + 0,06$ г клеточной массы + 632 кДж энергии, или из 1 моля глюкозы можно получить 2,8 моля CH_4 и 2,6 моля CO_2 .

Биогаз, полученный после анаэробного разложения органических веществ, содержит также этан, пропан, бутан. Предполагается, что они образуются в результате алкильного переноса радикалов с участием коэнзима М. По-видимому, реакции между двумя молекулами метил-КоМ, катализируемые соответствующими ферментами, приводят к синтезу этана. При воздействии метил-КоМ и этил-КоМ может образоваться пропан и т.д.

Таким образом, исследование особенностей процесса метанового брожения позволит оптимизировать этот процесс, что, в свою очередь, открывает широкие возможности его использования в создании экологически чистых, возобновляемых источников энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Barker H. A.* Biological formation of methane // *Bacterial fermentations*. N. Y., 1956. P. 1–95.
2. *Хаммер М.* Технология обработки природных и сточных вод: пер. с англ. Ю. В. Матвеева; под ред. Т. А. Карюхиной. М., 1979. 400 с.
3. *Яковлев С. В., Карюхина Т. А.* Биохимические процессы в очистке сточных вод. М., 1980. 200 с.
4. *Zehnder A. I. B., Ingvorsen K., Marti T.* Microbiology of methane bacteria: Anaerobic digestion, 1981 // *Proc. 2nd Intern. symp. on anaerobic digestion*, Travemünde, Sept. 6–11. Amsterdam etc., 1981. P. 45–67.
5. *Daniels L.* Biological methanogenesis: physiological and practical aspects // *Trends Biotechnol.* 1984. V. 2. № 4. P. 91–98.
6. *Панчава Е. С.* Применение метанового брожения для очистки сточных вод // *Микробиология очистки воды*. Киев, 1982. С. 167–168.
7. *Zeikus I. G.* Microbial populations in digesters // *Proc. 1st Intern. symp. on anaerobic digestion*, Sept. 1979, Cardiff, Wales. Amsterdam etc., 1982. P. 61–87.
8. *Дубровский В. С., Виестур У. Э.* Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. Рига: Зинатне, 1988.
9. *Winfrey M. R., Zeikus J. G.* Effects of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments // *Appl. Environmental Microbiol.* 1977. V. 33. P. 275–281.
10. *Daniels L., Sparling R., Spratt G. D.* The bioenergetics of methanogenesis // *Biochem. Biophys. Acta.* 1984. V. 768. P. 113–168.
11. *Ананашвили Г. Д.* Основы биоэнергетики и биоэнергетического строительства в сельском хозяйстве: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. М., 1959. 29 с.

12. *Balch W. E., Fox G. E., Hagrum L. I. et al.* Methanogens: Revolution of a unique biological group // *Microbiol. Rev.* 1979. V. 43. № 2. P. 260–296.
13. *Беляев С.С.* Метанобразующие бактерии и их роль в биохимическом цикле углерода: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Пушкино, 1984. 45 с.
14. *Anthony C.* The biochemistry of methylotrophs. N. Y.; L., 1982. 431 p.
15. *Бекер М.Е., Швинка Ю.Э., Лука В.Т. и др.* Трансформация продуктов фотосинтеза. Рига, 1984. 249 с.
16. *Панцхава Е.С.* Биоконверсия солнечной энергии в газообменном топливе (метан) // *Биоконверсия солнечной энергии.* Пушкино, 1984. С. 68–79.
17. *Zeikus I.G.* The biology of methanogenic bacteria // *Bacteriol. Rev.* 1977. V. 41. № 2. P. 514–541.
3. *Yakovlev S.V., Karyukhina T.A.* Biochemical processes in treatment of sewage water. M., 1980. 200 pp.
4. *Zehnder A.L.B., Ingvorsen K., Marti T.* Microbiology of methane bacteria: Anaerobic digestion, 1981 // *Proc. 2nd Intern. symp. on anaerobic digestion.* Travemünde, Sept. 6–11. Amsterdam etc., 1981. P. 45–67.
5. *Daniels L.* Biological methanogenesis: physiological and practical aspects // *Trends Biotechnol.* 1984. V. 2. № 4. P. 91–98.
6. *Pantskhava E.S.* Application of methane fermentation for sewage treatment // *Microbiology of water treatment.* Kiev, 1982. P. 167–168.
7. *Zeikus I.G.* Microbial populations in digesters // *Proc. 1st Intern. symp. on anaerobic digestion.* Sept. 1979, Cardiff, Wales. Amsterdam etc., 1982. P. 61–87.
8. *Dubrovsky V.S., Viestur W.E.* Methane fermentation of agrowastes. Riga: Zinatne, 1988.
9. *Winfrey M.R., Zeikus J.G.* Effects of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments // *Appl. Environmental Microbiol.* 1977. V. 33. P. 275–281.
10. *Daniels L., Sparling R., Sproot G.D.* The bioenergetics of methanogenesis // *Biochem. Biophys. Acta.* 1984. V. 768. P. 113–168.
11. *Ananiashvili G.D.* Bases of bioenergetics and bioenergetic construction in agriculture: Author's Abstract of Thesis of ... Doctor of Agrocult. M., 1959. 29 pp.
12. *Balch W.E., Fox G.E., Hagrum L.I. et al.* Methanogens: Revolution of a unique biological group // *Microbiol. Rev.* 1979. V. 43. № 2. P. 260–296.
13. *Беляев С.С.* Methane-forming bacteria and their role in biochemical cycle of carbon: Author's Abstract of the Thesis of ... Doctor of Biol. Scienc. Pushchino, 1984. 45 pp.
14. *Anthony C.* The biochemistry of methylotrophs. N. Y.; L., 1982. 431 P.
15. *Beker M.E., Shvinka Yu.E., Luka V.T. et al.* Transformation of photosynthesis products. Riga, 1984. 249 pp.
16. *Pantskhava E.S.* Bioconversion of solar energy in gas exchange fuel (methane) // *Bioconversion of solar energy.* Pushchino, 1984. P. 68–79.
17. *Zeikus I.G.* The biology of methanogenic bacteria // *Bacteriol. Rev.* 1977. V. 41. № 2. P. 514–541.

Поступила в редакцию 15 ноября 2008 г.

Sheina O. A., Sysoyev V. A. Biochemistry of process of biogas production as an alternative energy source. The advantages of biogas as an alternative energy source are considered. The analysis of the literary data about research of biochemical processes proceeding at reception of biogas is carried out.

Key words: alternative energy sources, biogas, biochemistry, methane fermentation.

LITERATURE

1. *Barker H.A.* Biological formation of methane // *Bacterial fermentations.* N. Y., 1956. P. 1–95.
2. *Khammer M.* Technology of processing of natural and waste waters: translated from English by Yu.V. Matveev; Edited by T.A. Karyukhina. M., 1979. 400 pp.

УДК 614

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ДЛЯ ИНТЕГРАТИВНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗДОРОВЬЯ

© В.П. Шибкова, А.С. Драничкин

Ключевые слова: уровень соматического (физического) здоровья, порог анаэробного обмена.

Рассмотрены возможности и проанализирована степень корректности использования в качестве показателей здоровья физиологических характеристик, таких как максимальное потребление кислорода, порог анаэробного обмена, а также комплексных функциональных проб. Показано, что уровень соматического (физического) здоровья соответствует вполне определенному уровню физического состояния человека.

Здоровье – это не только отсутствие болезней, определенный уровень физической тренированности, подготовленности, функционального состояния организма, который является физиологической основой физического и психического благополучия. Исходя из концепции физического (соматического) здоровья (Г.Л. Апанасенко, 1988), основным его критерием следует считать энергопотенциал биосистемы, поскольку жизнедеятельность любого живого организма зависит от возможности потребления энергии из окружающей среды, ее аккумуляции и мобилизации для обеспечения физиологических функций. По В.И. Вернадскому, организм представляет собой открытую термодинамическую систему, устойчивость которой (жизнеспособность) определяется ее энергопотенциалом. Чем больше мощность и емкость реализуемого энергопотенциала, а также эффективность его расходования, тем выше

уровень здоровья индивида. Так как доля аэробной энергопродукции является преобладающей в общей сумме энергопотенциала, то именно максимальная величина аэробных возможностей организма является основным критерием его физического здоровья и жизнеспособности. Такое понятие биологической сущности здоровья полностью соответствует нашим представлениям об аэробной производительности, которая является физиологической основой общей выносливости и физической работоспособности (их величина детерминирована функциональными резервами основных систем жизнеобеспечения – кровообращения и дыхания).

Таким образом, основным критерием здоровья следует считать величину МПК данного индивида. Именно МПК является количественным выражением уровня здоровья, показателем «количества» здоровья. Помимо