

УДК 541.135

КОНВЕРСИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ С ПОМОЩЬЮ МИКРОБНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

И. А. Казаринов ✉, М. О. Мещерякова, Л. В. Карамышева

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83*

✉ E-mail: kazarinovia@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.16 г.

Сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Восстановление энергии и ценных продуктов может частично компенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить зависимость от ископаемого топлива.

Существует несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод: очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов; метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах; ферментативное производство водорода из сточных вод; биологическое химическое производство. Первые три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород).

В настоящем обзоре анализируются современное научно-техническое состояние и проблемы указанных выше биоэнергетических стратегий обработки сточных вод, содержащих органические вещества.

Ключевые слова: конверсия органических отходов в биоэнергию, микробные топливные элементы, метаногенез, ферментативное производство водорода.

CONVERSION OF WASTES INTO ELECTRICAL ENERGY THROUGH MICROBIAL ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES

I. A. Kazarinov ✉, M. O. Meshcheryakova, L. V. Karamysheva

*Saratov State University
83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia*

✉ E-mail: kazarinovia@mail.ru

Received 21.10.16

The wastewater is potential processing facilities, from which you can receive bioenergy and biochemicals. Recovery of energy and valuable products can partially compensate for the cost of wastewater treatment and reduce some of the dependence on fossil fuels

There are several strategies for biological treatment of industrial and agricultural wastewater: using microbial fuel cells; methanogenic anaerobic enzymatic degradation of organic matter in the wastewater; enzymatic production of hydrogen from wastewater; biological chemical production. The first three of these strategies lead to the development of bioenergy (electricity, methane, hydrogen).

This review analyzes the current state of scientific and technical problems and the above bioenergy strategies of treating wastewater containing organic matter.

Key words: conversion of organic waste into bioenergy, microbial fuel cells, methanogenesis, enzymatic production of hydrogen.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-4-207-225

ВВЕДЕНИЕ

Сокращение зависимости от ископаемого топлива и снижение загрязнений – это основные тенденции, заставляющие человечество искать новые источники энергии. Обработка сточных вод – область, в которой две эти цели могут быть совмещены.

Проблема очистки сточных вод начиная со второй половины XX века является актуальной для всех стран мира. В США на обработку богатых органикой сточных вод затрачивается около 15 гВт мощности электроэнергии (3% всей электроэнергии, производимой в стране), сами же сточные воды содержат 17 гВт

мощности электроэнергии [1]. С коллоидно-химической точки зрения сточные воды – это гетерогенная смесь растворённых, коллоидных и взвешенных в воде примесей органического и неорганического характера. Органическое вещество, которое ныне идёт в отходы или теряется в процессах переработки сточных вод, богато энергией. Утилизация части этой энергии обеспечила бы новый источник электроэнергии. Либо мы могли бы освободить эту скрытую энергию в производственных процессах, чтобы получить другие полезные химикаты, такие как биотопливо или индустриальные химикаты, на производство которых

в настоящее время требуются затраты электроэнергии или органических субстратов.

Промышленные сточные воды, например, от отраслей пищевой промышленности и пивоваренных заводов, сахарных производств, сельскохозяйственные сточные воды от животноводческих ферм, сточные воды целлюлозно-бумажных отраслей производства являются идеальным сырьём для биообработки, поскольку они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к экономической выгоде, даже когда требуется подогревание жидкости.

Кроме того, они уже имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость её добавления. Такие сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Восстановление энергии и ценных продуктов могло бы частично компенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива.

Есть несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод [2]:

1) очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов (МТЭ);

2) метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах;

3) ферментативное производство водорода из сточных вод;

4) биологическое химическое производство.

Три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая – к ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

Рассмотрим современное научно-техническое состояние и проблемы указанных выше биоэнергетических стратегий обработки сточных вод, содержащих органические вещества.

1. МИКРОБНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Биологические топливные элементы (БТЭ) представляют собой устройства, которые используют биологические компоненты как катализаторы для генерации электричества [3–7]. В БТЭ в качестве катализаторов применяют либо целые микроорганизмы, либо ферментные препараты. В связи с этим

БТЭ подразделяются на ферментные топливные элементы (ФТЭ) и микробные топливные элементы (МТЭ). Кроме того, в отличие от химических топливных элементов, использующих водород, этанол и метанол как топливо, БТЭ в качестве топлива могут использовать энергетически ёмкие, но электрохимически пассивные вещества (углеводы, органические кислоты, спирты, а также многие органические отходы). Это открывает возможность одновременного решения экологической и энергетической проблем.

В настоящем обзоре рассмотрим принципы работы только микробных топливных элементов. Использование микроорганизмов в биотопливных элементах избавляет от необходимости выделять индивидуальные ферменты, тем самым давая более дешёвые катализаторы для биотопливных элементов. Микроорганизмы для выработки электроэнергии могут использоваться в четырёх типах МТЭ [3].

1. Микробные топливные элементы косвенного действия. В них микроорганизмы производят электрохимически активные вещества посредством ферментации или метаболизма. Для целей генерации энергии в отдельных реакторах производятся топлива и транспортируются к аноду обычного топливного элемента. В них микробный биореактор отделён от собственно топливного элемента (рис. 1, а).

2. Микробные топливные элементы прямого действия. В них процесс микробиологической ферментации протекает непосредственно в анодном отсеке топливного элемента (рис. 1, б).

3. Медиаторные микробные топливные элементы. Они также относятся к микробным топливным элементам прямого действия. В них медиаторы электронного переноса переносят электроны между микробной биокаталитической системой и электродом. Молекулы медиатора принимают электроны от цепи биологического переноса электронов микроорганизмов и переносят их к аноду биотопливного элемента (рис. 2).

4. Безмедиаторные микробные топливные элементы. В них металловосстанавливающие бактерии, имеющие цитохромы в наружной мембране и способные электрически контактировать с электродной поверхностью, непосредственно напрямую обеспечивают работу микробного топливного элемента.

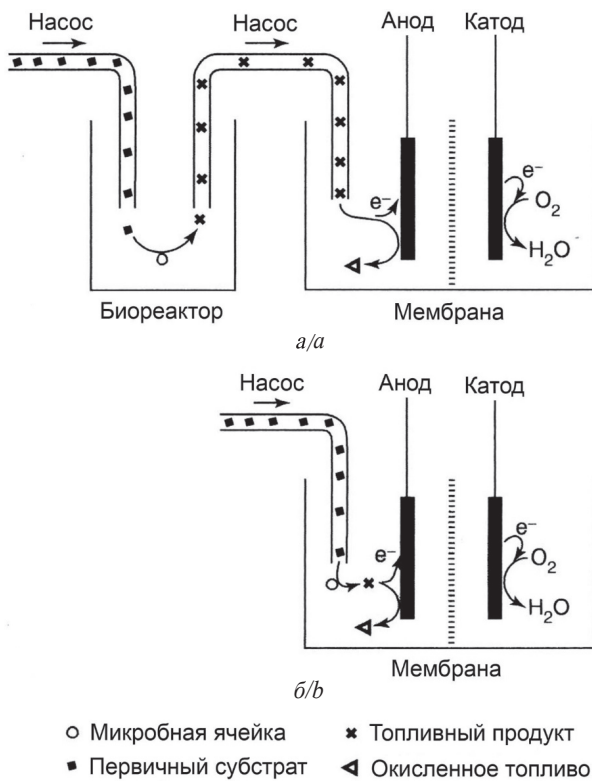


Рис. 1. Схема микробного биотопливного элемента: а – с микробным биореактором, вырабатывающим топливо отдельно от анодного отсека электрохимической ячейки; б – с микробным биореактором, вырабатывающим топливо прямо в анодном отсеке электрохимической ячейки [4]

Fig. 1. Scheme of microbial biofuel cell: a – a microbial bioreactor that can produce fuel separately from the anode compartment of an electrochemical cell; b – microbial bioreactor that can produce fuel directly into the anode compartment of an electrochemical cell [4]

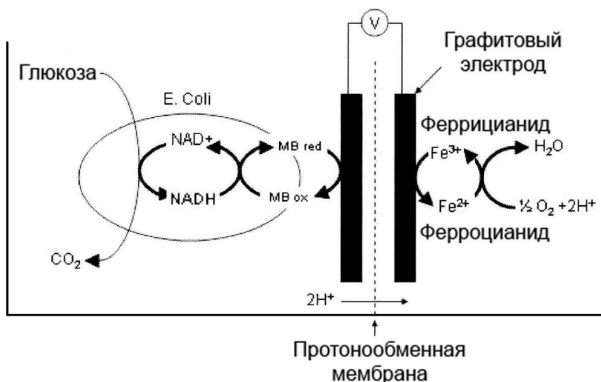


Рис. 2. Схема медиаторной микробной топливной ячейки с метиленовым синим в качестве медиатора переноса электронов

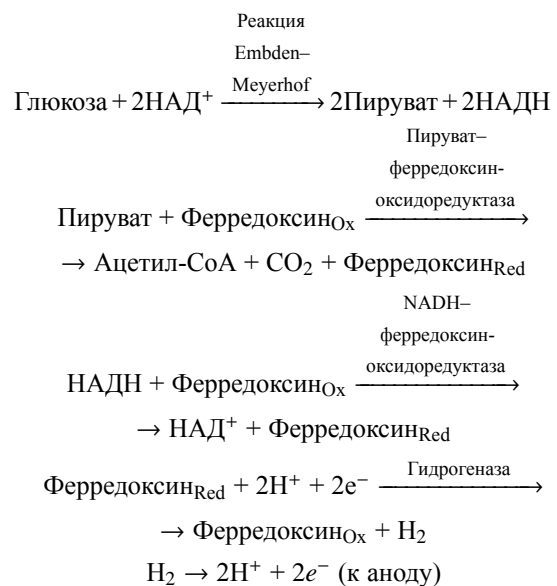
Fig. 2. Scheme mediator microbial fuel cells with methylene blue as a mediator of electron transfer

1.1. Микробные системы, производящие водород как топливо для обычных топливных элементов

В качестве примера микробных топливных элементов косвенного типа покажем микробную си-

стему, производящую водород как топливо для химических топливных элементов. Известно, что различные бактерии и морские водоросли, например, *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutylicum* и *Clostridium perfringens*, способны производить водород в анаэробных условиях [8–12]. Наиболее эффективные водородопродуцирующие микроорганизмы – *Clostridium butyricum*, *Escherichia coli* и *Enterobacter aerogenes* – факультативные анаэробы, ферментирующие глюкозу и лактозу как источник углерода для производства водорода.

Преобразование углевода в водород достигается посредством мультиферментной системы. В бактериях она включает преобразование глюкозы в 2 моля НАДН, восстановленную форму кофермента 1 (никотинамидадениндинуклеотид) и 2 моля пировиноградной кислоты, образованной по реакции Embden–Meyerhof. Пировиноградная кислота затем окисляется посредством пируват-ферредоксин-оксидоредуктазы, образуя ацетил-КоА, CO₂ и восстановленный ферредоксин. НАДН-ферредоксин – оксидоредуктаза окисляет НАДН и восстанавливает ферредоксин. Восстановленный ферредоксин повторно окисляется, образуя водород посредством гидрогеназы. В результате из 1 моля глюкозы в идеальных условиях получается 4 моля H₂, как показано ниже. На практике, однако, выход H₂ составляет лишь ~25% от теоретического [13]. Улучшить выработку H₂ можно методами генной инженерии и отбором новых водородопродуцирующих бактерий [5].

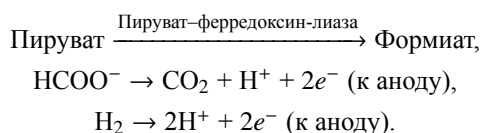


Водородно-кислородный топливный элемент, включающий анод из платиновой черни на никелевой решётке и катод из палладиевой черни на нике-

левой решётке, разделённые нейлоновым фильтром, работающий при комнатной температуре, был соединён с биореактором, производящим водород. Выходные ток и напряжение зависели от скорости производства водорода в ферментаторе. Например, напряжение разомкнутой цепи ($V_{\text{рц}}$) 0.95 В и плотность тока короткого замыкания ($i_{\text{кз}}$) 40 мА/см² получались при потоке H₂ 40 мл/мин. Биотопливный элемент, работающий в стабильных условиях в течение недели, давал постоянный ток 500–550 мА [14].

1.2. Микробные системы, производящие электрохимически активные метаболиты в анодном отсеке биотопливного элемента

В этом типе БТЭ процесс ферментации протекает непосредственно на электродной поверхности, поставляя аноду топливо (H₂). Дополнительные побочные продукты процесса ферментации (муравьиная, уксусная и молочная кислоты) также используются как топлива. Кроме того, при использовании для процесса ферментации основного субстрата глюкозы в анодный ток могли вносить вклад также побочные продукты. Следовательно, H₂, выделяемый микроорганизмами, может служить источником анодного тока по реакциям [15, 16]:



1.3. Медиаторные микробные топливные элементы

Поскольку восстановленные частицы, получающиеся при метаболических процессах внутри микробных клеток, изолированы микробной мембраной, контакт микробных клеток с электродом плохой и обычно приводит только к слабому переносу электронов через мембрану, за исключением некоторых частных случаев, описываемых ниже. Электроактивные группы, ответственные за окислительно-восстановительную активность ферментов в микробных клетках, находятся в глубине их простетических групп, что ведёт к плохому электрическому контакту между клетками и электродной поверхностью. Низкомолекулярные окислительно-восстановительные частицы могут помогать переносу электронов между внутриклеточным бактериальным пространством и электродом, они называются медиаторами.

Молекулы медиатора должны удовлетворять следующим требованиям [3]:

- 1) окисленный медиатор должен легко проникать через бактериальную мембрану к восстановленным частицам внутри бактерий;
- 2) редокс-потенциал медиатора должен соответствовать потенциалу восстановленного метаболита;
- 3) медиатор ни в одной степени окисления не должен мешать другим метаболическим процессам;
- 4) восстановленный медиатор должен легко покидать клетку через бактериальную мембрану;
- 5) медиаторы и в окисленном и в восстановленном состояниях должны быть химически устойчивыми в растворе электролита, легко растворимы и не должны адсорбироваться на бактериальных клетках и электродной поверхности;
- 6) электрохимическая кинетика процесса окисления восстановленного состояния медиатора на электроде должна быть быстрой.

Был изучен ряд органических соединений в комбинации с бактериями для проверки эффективности переноса электронов медиатором между микроорганизмами и анодной поверхностью. Тионин и некоторые органические красители часто использовались как медиаторы в биотопливных элементах. Редокс-потенциалы и структуры некоторых из электронных медиаторов представлены в табл. 1.

Однако экзогенные медиаторы слишком дороги для применения на практике, токсичны для биокатализатора при концентрациях, которые требуются для получения хороших характеристик МТЭ, и разрушаются при длительной работе.

Электрохимически активные микроорганизмы в МТЭ способны при определённых условиях производить собственные медиаторные соединения, которые вовлечены в процессы внеклеточного электронного переноса [17]. Это может произойти двумя путями: посредством производства вторичных и первичных метаболитов [18].

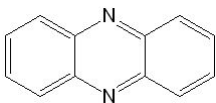
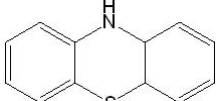
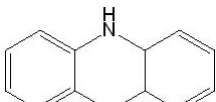
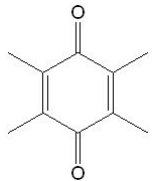
Вторичные метаболиты (эндогенные медиаторы) являются редокс-активными веществами и служат обратимыми конечными электронными акцепторами, транспортирующими электроны от бактериальной клетки к твёрдому окислителю (аноду МТЭ) или в аэробные слои биоплёнки, где они окисляются и вновь могут участвовать в редокс-процессах.

Примеры эндогенных редокс-медиаторов представлены в табл. 2.

Общая эффективность медиаторов электронного переноса зависит от многих параметров, особен-

Таблица 1 / Table 1

Структура и редокс-потенциалы некоторых экзогенных медиаторов
The structure and the redox-potentials of some exogenous mediators

Класс вещества	Структура	Редокс-медиатор	E , В (н. в. э.)
Феназины		Нейтральный красный Сафранин Феназинэтосульфат	-0.32 -0.29 0.06
Фенотиазины		Новый метиленовый синий Толуидиновый синий О Тионин Фенотиазинон	-0.02 0.03 0.06 0.13
Феноксазины		Резорфин Галлоцианин	-0.05 0.02
Хиноны		2-Гидрокси-1,4-нафтохинон Антрахинон-2,6-дисульфат	-0.14 -0.18

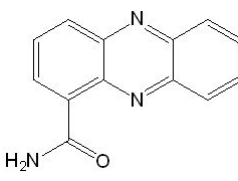
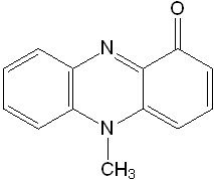
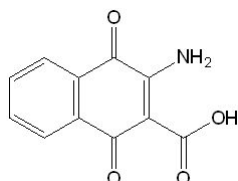
но от константы скорости электрохимического реокисления медиатора, которая зависит от материала электрода [19, 20]. Идеальные условия для электронного переноса от бактериальной клетки к электроду реализовать трудно. Смесь двух медиаторов может оказаться полезна для оптимизации эффективности. Два медиатора – тионин и Fe(III)-ЭДТА – используются с биокатализатором *Escherichia coli* для окисления глюкозы [21]. Обнаружили, что тионин восстанавливается более чем в 100 раз быстрее, чем Fe(III)-ЭДТА. Но электрохимическое окисление тионина протекает намного медленнее, чем окисление Fe(II)-ЭДТА. Поэтому электроны, полученные от биокаталитического окисления глюкозы, переносятся главным образом к тионину. Восстановленный тионин быстро повторно окисляется Fe(III)-ЭДТА. Восстановленный Fe(II)-ЭДТА кинетически быстро передаёт электроны аноду.

Электроды должны быть сконструированы так, чтобы облегчить электрический контакт между биокаталитической системой и анодом. Медиаторы могут быть соединены с микроорганизмами тремя способами (рис. 3) [22, 23]:

1) диффузионный медиатор, осуществляющий посредничество между микробной суспензией и анодной поверхностью;

Таблица 2 / Table 2

Структура и редокс-потенциалы эндогенных медиаторов
The structure and the redox-potentials of endogenous mediators

Редокс-медиатор	Структура	E , В (н.в.э.)
Феназин-1-карбоксамид		-0.115
Пиоцианин		-0.03
2-амино-3-карбокси-1,4-нафтохинон		-0.071

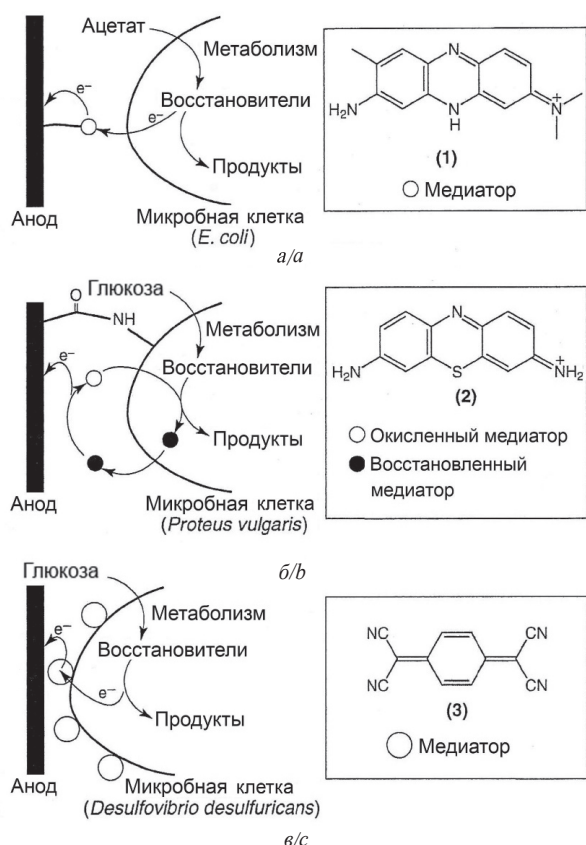


Рис. 3. Способы организации электрического контакта между биокаталитической системой и анодом с использованием медиаторов переноса электронов: *a* – диффузионный медиатор, «челночащий» между микробной суспензией и поверхностью анода; *б* – диффузионный медиатор, «челночащий» между анодом и микробными клетками, ковалентно связанными с электродом; *в* – медиатор, адсорбированный на микробных клетках и обеспечивающий транспорт электронов от клеток к аноду. (1) – нейтральный красный; (2) – метиленовый синий; (3) – тетрацианохинодиметан

Fig. 3. Electrical conductivity of microbial cells to the anode of an electrochemical cell using electron transfer mediators: *a* – a diffusion mediator moving between the microbial suspension and the anode surface; *b* – a diffusion mediator moving between the anode and the microbial cells covalently bound to the electrode; *c* – a mediator adsorbed on the microbial cells and provides an electronic transfer from the cells to the anode. (1) – methylene blue; (2) – methylene blue; (3) – tetracyanoquinodimethane

2) диффузионный медиатор, осуществляющий посредничество между анодом и микробными клетками, ковалентно соединёнными с электродом; Микробные клетки могут быть соединены ковалентно с электродной поверхностью, имеющей группы –COOH, посредством аминогрупп микробной мембраны, что приводит к образованию амидной связи; для связи микробных клеток с поверхностью используются стандартные органические реактивы (цианамид и ацетилхлорид);

3) медиатор, адсорбированный на микробных клетках и обеспечивающий электронный перенос от них к аноду.

1.4. Катоды для микробных топливных элементов

Работа катода существенным образом влияет на генерацию электричества в микробном топливном элементе. Катодные реакции могут быть как химическими, так и биохимическими.

Кислород – это наиболее подходящий электронный акцептор для МТЭ, благодаря его высокому редокс-потенциалу, низкой цене, доступности, устойчивости и отсутствию химических отходов (вода является единственным конечным продуктом) (рис. 4). Однако низкая скорость восстановления кислорода на поверхности графитовых электродов является одним из лимитирующих факторов для оптимальной работы МТЭ. Поэтому платину обычно используют в качестве катализатора для растворённого кислорода или воздушных катодов. Однако её применение ограничено из-за высокой стоимости и возможного отравления компонентами, присутствующими в растворе [24].

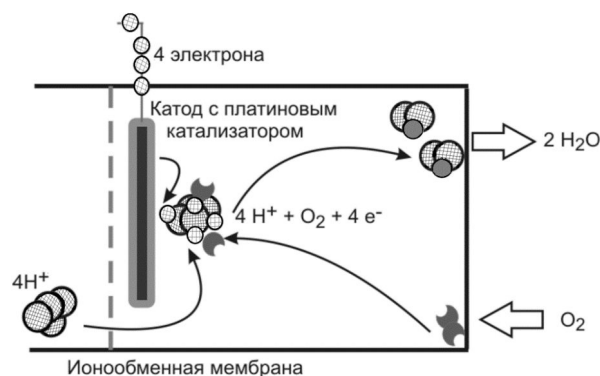


Рис. 4. Схема «химического» катода для биотопливного элемента на основе кислородного электрода

Fig. 4. Scheme of «chemical» cathode for the biofuel cell based on the oxygen electrode

Для эффективной работы катода требуются катализаторы или электронные медиаторы, использовать которые дорого. В этом плане биокатоды, которые используют микроорганизмы как катализаторы (рис. 5), чтобы способствовать катодным реакциям, представляют весьма перспективную альтернативу [25].

Биокатоды могут быть аэробными и анаэробными в зависимости от конечного электронного акцептора на катоде. Для аэробных биокатодов с кислородом в качестве конечного электронного акцептора электронные медиаторы, такие как железо или марганец, сначала восстанавливаются на катоде, а затем заново окисляются микроорганизмами. Анаэробные биокатоды прямо восстанавливают конечные электронные акцепторы, такие как нитрат – и сульфат-ионы.

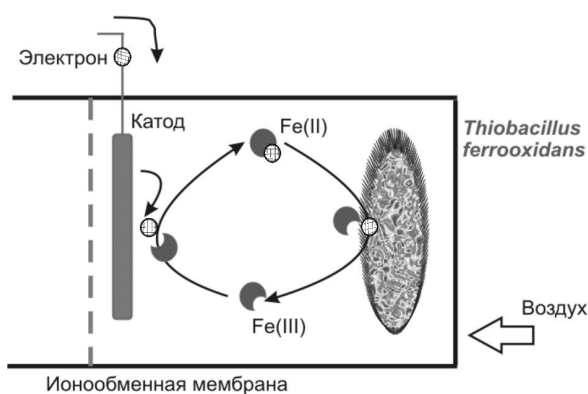


Рис. 5. Схема микробного катода для биотопливного элемента на основе клеток *Thiobacillus ferrooxidans*

Fig. 5. Scheme of the cathode microbial biofuel cell based *Thiobacillus ferrooxidans* cells

Для успешного применения биокатодов необходимы дополнительные исследования.

Во-первых, должны быть полностью изучены механизмы бактериального электронного переноса на катоде. Это необходимо для установления ограничений электронного переноса и уменьшения биологического перенапряжения.

Во-вторых, должно быть поддержано преобладание электрохимически активных бактерий над другими бактериями на катоде, в особенности в природных системах или когда сточные воды используют как католит. Присутствие наряду с электродом других электронных доноров может уменьшить мощность МТЭ.

В-третьих, необходимо изучать биокатоды в полных МТЭ, а не в полуэлементах, где достигнуты определённые успехи. К сожалению, таких работ пока очень мало.

Значительные трудности представляет собой выбор и срок службы ионнообменной мембраны, разделяющей анодное и катодное пространства.

Мембрана «Nafion» широко используется как протонообменная мембрана для МТЭ [26, 27]. Эта мембрана является высокоселективной для протонов, но низкой по стабильности, поскольку чувствительна к загрязнению (например, аммонием).

Лучшие результаты были получены при использовании катионообменной мембраны «Ultrex». Эта мембрана является менее селективной, но более стабильной и способна работать в течение трёх месяцев [28].

Протонообменная мембрана увеличивает внутреннее сопротивление системы, поэтому в некоторых исследованиях её удаляют, чтобы увеличить мощность МТЭ, однако из-за диффузии кислорода в анодную камеру происходит уменьшение кулоновской эффективности элемента.

1.5. Безмедиаторные топливные элементы

Некоторые виды микроорганизмов в МТЭ способны прямо передавать электроны на анод. К ним можно отнести металловосстанавливающие бактерии, такие как *Geobacter sulfurreducens* [29, 30], *Rhodospirillum rubrum* [31] и *Shewanella putrefaciens* [32–36], которые найдены в осадках, где они используют нерастворимые электронные акцепторы, например, оксид железа (III) или оксид марганца (IV). Прямой перенос электронов осуществляется благодаря наличию в их наружной мембране цитохромов или благодаря способности развивать электронно-проводящие молекулярные пилы (нанопровода).

Прямой электронный перенос через внешние мембранные цитохромы требует физического контакта бактериальной клетки с анодом топливного элемента, следовательно, только бактерии в первом монослое на анодной поверхности являются электрохимически активными. Таким образом, работа МТЭ зависит от максимальной клеточной плотности в этом бактериальном монослое. Нанопровода могут обеспечить структурную опору для образования толстых электроактивных биоплёнок и, таким образом, увеличить рабочие характеристики МТЭ.

Бактерии *Rhodospirillum rubrum* способны эффективно переносить электроны на графитовый анод, используя глюкозу как единственный источник углерода. Эти бактерии могут превращать глюкозу в CO_2 , при этом генерация электричества происходит с 90%-ной эффективностью. Микроорганизмы *Geobacter sulfurreducens* и *Shewanella oneidensis* не могут использовать глюкозу в качестве субстрата и должны полагаться на низкомолекулярные органические кислоты и спирты, произведённые ферментативными бактериями.

Разработка безмедиаторных микробных топливных элементов, использующих *Shewanella putrefaciens* IR-1, описана в статье Kim с соавторами [35]. В этих топливных элементах электрохимическая активность микроорганизмов была подтверждена циклической вольтамперометрией при выращивании в анаэробных условиях, хотя при выращивании в аэробных условиях активности не наблюдалось. Постепенное уменьшение кулоновского выхода и максимальных величин тока наблюдалось в течение последовательной работы микробных топливных элементов.

В табл. 3 приведены характеристики медиаторных и безмедиаторных МТЭ, которые достигнуты в настоящее время.

Таким образом, сравнение приведённых данных показывает, что по мощностным характери-

Таблица 3 / Table 3

Плотности мощности некоторых медиаторных и безмедиаторных микробных топливных элементов [36–43]

Power densities of some mediator and mediator-free microbial fuel cells [36–43]

Механизм электронного переноса	Микроорганизмы	Субстрат	Электрод	P , мВт/м ²
Медиаторный электронный перенос	<i>Proteus vulgaris</i> <i>Proteus vulgaris</i> <i>Escherichia coli</i>	Глюкоза	Стеклоуглерод	4.5
		Глюкоза	Стеклоуглерод	85
	Лактат	Графитовая ткань	1.2	
	Лактат	Гладкий графит	91	
	Глюкоза	Гладкий графит	88	
Прямой электронный перенос	<i>Schewanella putrefaciens</i> <i>Geobacter sulfurreducens</i> <i>Rhodospirillum rubrum</i> Смешанная культура	Сульфид/ацетат	Графит	32
		Лактат	Графитовая ткань	0.19
		Ацетат	Гладкий графит	13
		Глюкоза	Гладкий графит	8
		Глюкоза	Графитовая ткань	17.4
	Глюкоза	Пористый графит	33	

стикам безмедиаторные топливные элементы пока ещё не превосходят медиаторные системы. Однако их преимущество перед медиаторными топливными элементами по стоимости, отсутствию ядовитых медиаторов очевидно. В безмедиаторных топливных элементах имеется также много возможностей для увеличения эффективности электронного переноса.

В заключение на рис. 6 приведена схема, отражающая все вышеизложенные механизмы электронного переноса от микробной клетки на электрод.

На рис. 7 изображена общая схема работы МТЭ в случае очистки сточных вод. Анаэробные микроорганизмы окисляют органический материал в анод-

ной камере и передают полученные восстановленные эквиваленты (электроны) электроду. Например, диссимильная металловосстанавливающая бактерия (DMRB) *Geobacter spp.* устанавливает прямой физический контакт с твёрдыми электронными акцепторами и использует периплазматические белки цитохрома *c*-типа в качестве металл-редуктазы [44, 45]; следовательно, эти организмы должны расти как биоплёнка на поверхности электрода [46]. Другие типы DMRB, такие как *Shewanella spp.*, могут передавать электроны твёрдым акцепторам или через прямой контакт, или вырабатывая растворимые хиноны, действующие как электронные челноки [47, 48]. Для

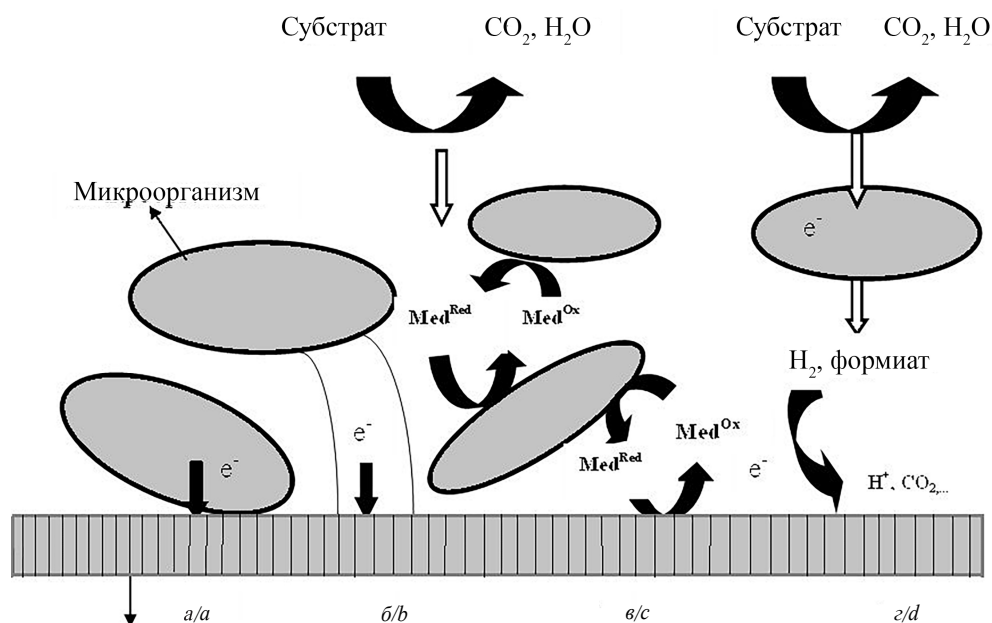


Рис. 6. Схематическое изображение механизмов электронного переноса [38]: *a* – через цитохромы на внешней стороне клеточной мембраны; *b* – через электронно-проводящие нанопровода; *c* – посредством вторичных метаболитов; *d* – посредством первичных метаболитов.

Fig. 6. Schematic representation of the electron transfer mechanisms [38]: *a* – by cytochromes on the outside of the cell membrane; *b* – through the electron-conducting nanowires; *c* – by means of secondary metabolites; *d* – by means of primary metabolites

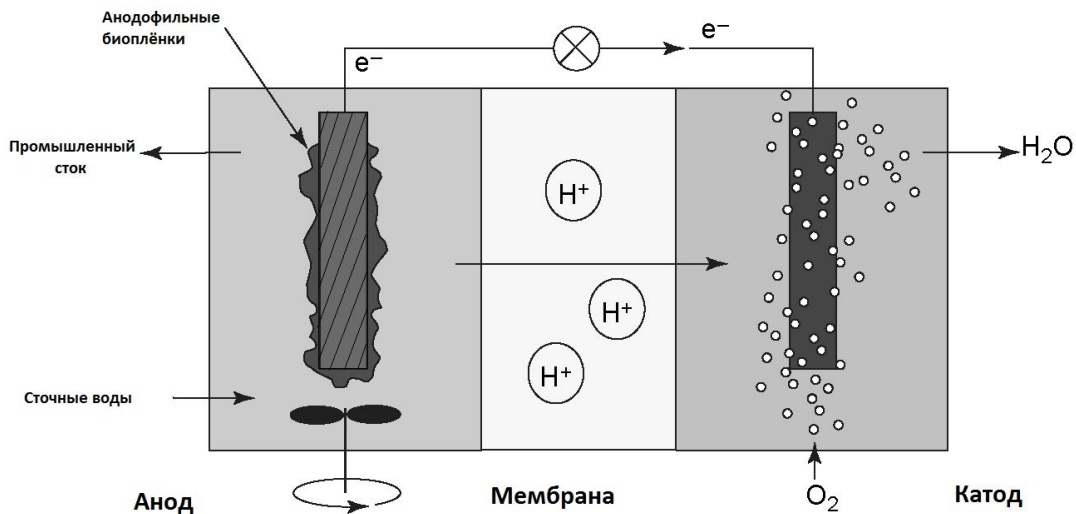


Рис. 7. Схема двухкамерного микробного топливного элемента (МТЭ), используемого при очистке сточных вод

Fig. 7. Scheme of the dual-chamber microbial fuel cell (MFC), used in wastewater treatment

организмов этого типа прямой контакт с поверхностью электрода не требуется. В дополнение к микроорганизмам, передающими электроны аноду, присутствие других организмов, возможно, благоприятствует работе МТЭ. В работе [49] было показано, что смешанная культура производила ток, который был шестикратно выше, чем производимый чистой культурой.

Следовательно, у микробных сообществ, развивающихся в анодной камере, может быть функция, подобная обнаруженной в метаногенных анаэробных котлах, за исключением того, что микроорганизмы, которые могут передавать электроны поверхности электрода, заменяют метаногены. Rabaey и др. [31] назвали такие микробные сообщества адаптированными анодофильными консорциумами.

1.6. Достоинства микроорганизмов как биокатализаторов

Изменчивость микроорганизмов очень велика, и в принципе они могут служить биокатализаторами для широкого круга природных соединений углерода. Стоимость производства многих микроорганизмов не слишком велика, тогда как выделение фермента из его источника обходится дорого. Микробные катализаторы позволяют получить более высокий выход электронов (окисление в клетках включает несколько стадий разложения субстрата). В микроорганизмах устойчивость и активность ферментов обеспечивается естественной внутриклеточной средой, которую трудно имитировать, а способы иммобилизации клеток довольно просты, а также ферменты лучше защищены от мешающих или ингибирующих растворённых веществ (например, соединений

тяжёлых металлов). Для ферментативного биоэлектрохимического переноса электронов часто необходимы коферменты. При использовании микроорганизмов не требуется вводить экзогенные кофакторы, поскольку эти вещества регенерируются в клетках. Многие микроорганизмы подробно охарактеризованы генетически, а методы селекции штаммов с высоким выходом определённых ферментов достаточно отработаны. Разумное использование мутации позволяет дополнительно увеличить активность, селективность и специфичность микроорганизмов

1.7. Проблемы микробных топливных элементов

Низкие удельные характеристики (удельная энергия, удельная мощность) микробных топливных элементов в сравнении с характеристиками химических источников тока. По-прежнему главной проблемой является повышение скорости переноса заряда из клеток на электроды. Перспективными являются исследования с использованием бактерий-электрогенов, способных к прямой передаче электронов на электрод, с использованием ассоциаций микроорганизмов. В этой связи для усовершенствования МТЭ всё большее значение будут иметь фундаментальные знания о составе электрогенных сообществ и о роли отдельных видов бактерий в этом сообществе, о механизмах передачи электронов на электрод и между членами сообщества, о метаболических цепях и физиологии электрогенов.

По-прежнему большой проблемой при разработке микробных топливных элементов является создание эффективных катодов. Сегодня перспективными направлениями являются использование хими-

ческого или ферментного кислородных (воздушных) электродов. В этих случаях создание гибридного биотопливного элемента в основном сводится к разработке эффективного биоанода.

Несмотря на то что коммерческое развитие МТЭ по некоторым направлениям находится в стадии реализации, необходимы дальнейшие исследования для разработки стратегии повышения характеристик микробных топливных элементов, их сроков службы и надёжности.

2. МЕТАНОГЕННОЕ АНАЭРОБНОЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

Метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органического материала в сточных водах использовалось практически в течение всего прошлого века и выгодно по сравнению с аэробными активными системами отстоя из-за высоких темпов удаления органики, низкого энергопотребления, выработки энергии (т. е. метана) и низкого производства отстоя. Пищевая сеть анаэробного ферментативного расщепления хорошо известна и приведена на рис. 8.

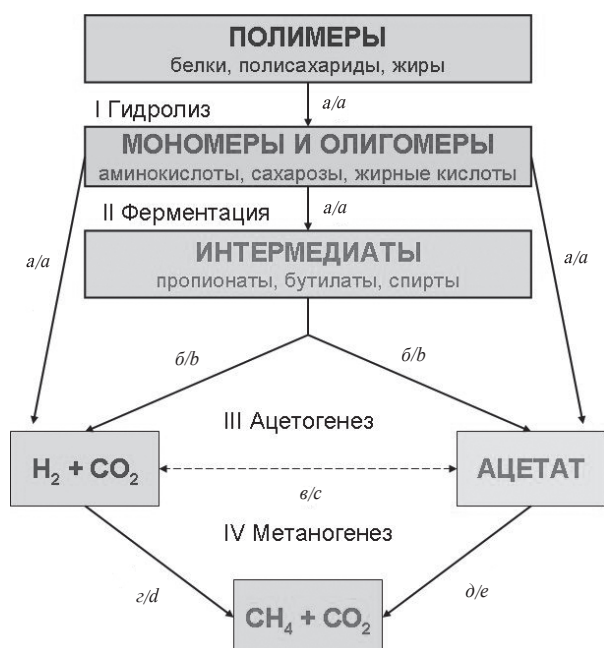


Рис. 8. Схема метаногенного анаэробного ферментативного расщепления органических веществ [2]: *a* – ферментативные бактерии; *б* – водород-производящие ацетогенные бактерии; *в* – ацетогенные и гомоацетогенные бактерии; *з* – гидрогенотрофные метаногены; *д* – ацетокластические метаногены

Fig. 8. Scheme of the methanogenic anaerobic enzymatic degradation of organic substances [2]: *a* – fermentative bacteria; *b* – hydrogen-producing acetogenic bacteria; *c* – acetogenic and homoacetogenic bacteria; *d* – hydrogenotrophic ethanogenes; *e* – acetoclastic methanogens

Анаэробная биоконверсия сложного органического материала в метан требует четырёх главных ша-

гов и пяти физиологически различных групп микроорганизмов. Как показано на рис. 8, сложные органические полимеры (например, белки, полисахариды) гидролизуются до мономеров ферментативными бактериями (рис. 8, *a*), которые ферментируют мономеры до смеси низкомолекулярных органических кислот и спиртов. Эти продукты брожения далее окисляются до уксусной кислоты и водорода облигаторными водородо-производящими ацетогенными бактериями (рис. 8, *б*) посредством процесса, названного ацетогенезом. Ацетогенез также включает образование ацетата из водорода и углекислого газа путём ацетогенов и гомоацетогенов (рис. 8, *в*). Водород-производящие ацетогенные бактерии (рис. 8, *б*) растут в синтропных ассоциациях с гидрогенотрофными метаногенами (рис. 8, *з*), которые поддерживают парциальное давление водорода достаточно низким, чтобы сделать ацетогенез термодинамически возможным (этот процесс называют межчастичной передачей водорода) [50]. Наконец, ацетокластические метаногены (рис. 8, *д*) преобразуют ацетат в метан и углекислый газ (метаногенез).

Хотя ~70% метана, произведённого во многих естественных и инженерных системах, происходит из ацетокластических метаногенов, всё более и более ясно, что много стрессовых и термофильных систем используют альтернативный путь: синтропное окисление ацетата до углекислого газа и водорода ацетогенными или гомоацетогенными бактериями (см. рис. 8, *в*) вкпе с потреблением водорода гидрогенотрофными метаногенами [51, 52]. Реакции метаногенного анаэробного ферментативного расщепления органических веществ приведены в табл. 4.

Важный прогресс был достигнут примерно 30 лет назад с разработкой реактора вертикального потока для анаэробного отстоя [UASB] [50], который эффективно сохраняет сложный микробный консорциум без потребности в иммобилизации на материале носителя (например, биоплёнке) формированием биологических гранул (т. е. гранулирование; самоиммобилизация) с хорошими осадительными свойствами. Среднее время резиденции клетки, т. е. среднее время, в течение которого типичная микробная клетка остаётся в реакторе, для UASB намного дольше, чем гидравлическое время резиденции (среднее время, которое сточные воды остаются в реакторе), благодаря этому процессу самоиммобилизации. Эксплуатационные характеристики зависят от среднего времени резиденции клетки, а реакторный объём зависит от гидравлического времени резиденции, поэтому UASB может эффективно преобразовать органические соединения сточных вод в метан в малых «высокоскоростных» реакторах. Приблизительно 60% из тысяч анаэробных полномас-

Таблица 4 / Table 4

Реакции метаногенного анаэробного ферментативного расщепления органических веществ [2]

Reactions of methanogenic anaerobic enzymatic degradation of organic substances [2]

Био- или абиотический процесс	Реакция	Номер реакции (буква соотв. схеме, рис. 8)
Водородная ферментация в уксусную кислоту	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$	1 (а)
Водородная ферментация в масляную кислоту	$C_6H_{12}O_6 = 2H_2 + CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2$	2 (а)
Ферментация в этанол	$C_6H_{12}O_6 = CH_3CH_2OH + 2CO_2$	3 (а)
Выработка пропионовой кислоты с водородом	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 = 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	4 (а)
Выработка этанола с водородом	$CH_3COOH + 2H_2 = CH_3CH_2OH + H_2O$	5
Синтрофное окисление пропионовой кислоты	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O = 3H_2 + CH_3COOH + CO_2$	6 (б)
Синтрофное окисление масляной кислоты	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O = 2H_2 + 2CH_3COOH$	7 (б)
Синтрофное окисление уксусной кислоты	$CH_3COOH + 2H_2O = 4H_2 + 2CO_2$	8 (б)
Гидрогенотрофный метаногенез	$4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$	9 (з)
Ацетокластический метаногенез	$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$	10 (д)
Получение метана из глюкозы	$C_6H_{12}O_6 = 3CH_4 + 3CO_2$	11 (а-д)
Каталитическая конверсия метана в синтез-газ	$CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$	12
Каталитическая реакция газового сдвига	$CO + H_2O = H_2 + CO_2$	13
Метановая топливная ячейка	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + \text{электричество}$	14
Водородная топливная ячейка	$2H_2 + O_2 = 2H_2O + \text{электричество}$	15
Микробные топливные элементы	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + \text{электричество}$	16

штабных устройств для обработки во всём мире теперь основано на концепции проекта UASB, обрабатывая широкий диапазон промышленных сточных вод [51, 52].

Метан, производимый анаэробным ферментативным расщеплением, традиционно использовался в качестве источника топлива, обычно для местного отопления или производства электроэнергии. Недавно метан также преобразовывали в другие полезные продукты, такие как метанол для использования в производстве биодизеля, например, путём производства синтез-газа (смесь водорода и монооксида углерода; см. табл. 4, реакции 12 и 13) в химических процессах далее по потоку [53]. Производство синтез-газа требует удаления примесей, таких как сероводород, из биогаза, который может отравить катализатор. Кроме того, скоро могло бы стать реализуемым прямое преобразование метана в электричество в твёрдоокисных топливных элементах после одноступенчатого анаэробного котла (см. табл. 4, реакция 14) [54].

3. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Последние годы большой интерес проявляется к биологическому производству водорода из сточных вод с помощью «тёмной» ферментации из-за потенциальной важности для экономики [55, 56]. Био-

логическое производство водорода имеет много общих черт с метаногенным анаэробным ферментативным расщеплением, особенно относительную лёгкость, с которой два газообразных продукта отделяются от очищенных сточных вод. Смешанные сообщества, участвующие в обоих биопроцессах, имеют некоторые общие элементы, но с одним важным отличием: успешное биологическое производство водорода требует ингибирования водород использующих микроорганизмов, таких как гомоацетогены (см. рис. 8, группа в) и метаногены (см. рис. 8, группа з). Ингибирование обычно осуществляется термической обработкой посевного материала (инокулюма), чтобы убить все микроорганизмы, кроме спорообразующих ферментирующих бактерий (например, виды из семейств *Clostridiaceae*, *Streptococcaceae*, *Sporolactobacillaceae*, *Lachnospiraceae* и *Thermoanaerobacteriaceae* [57, 58] (см. рис. 8, группа а). Другие используемые методы включают работу реакторов при высоких разбавлениях [59] или низких pH [2].

Значительные усилия были направлены на оптимизацию эксплуатационных экологических условий, чтобы максимизировать производство водорода (примеры действий по оптимизации приведены в табл. 5). Концептуально значительные усилия должны прилагаться к предотвращению потребления водорода, например, бактериями-продуцентами пропи-

оной кислоты, этанола и гомоацетогенами (см. табл. 4, реакции 4, 5 и обратная реакция 8 соответственно), а также к канализированию более восстановительных эквивалентов в сторону восстановления протонов гидрогеназами.

Получение водорода из органических субстратов ограничено термодинамикой гидрогеназной реакции, которая включает катализируемую ферментами передачу электронов от внутриклеточной молекулы электронного носителя к протонам. К сожалению, протоны являются плохими акцепторами электронов ($E'_{H_2} = -414$ мВ), так что донор электронов должен быть сильным восстановителем. Ферредоксин является низкопотенциальным ($E'_{Fd} = -400$ мВ, в зависимости от источника) железо-серо-содержащим белком, способным восстанавливать протоны до водорода [68]. Другой важный внутриклеточный носитель электронов, НАДН, имеет более высокий окислительно-восстановительный потенциал ($E'_{NADH} = -320$ мВ). Способность восстановленных ферредоксина и НАДН восстанавливать протоны определяется окислительно-восстановительным потенциалом чистой реакции в реальных условиях. Если предположить, что внутриклеточные концентрации окисленной и восстановленной форм ферредоксина и НАДН примерно равны, производство водорода становится термодинамически невыгодным при парциальных давлениях водорода выше чем

$$P_{H_2, \max} \leq \exp \left\{ \frac{2F(E'_{H_2} - E'_x)}{RT} \right\},$$

где F – постоянная Фарадея, E'_x – окислительно-восстановительный потенциал донора электронов, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Для ферредоксина производство водорода может продолжаться до тех пор, пока парциальное давление водорода меньше ~ 0.3 атм ($\cdot 10^4$ Па), для НАДН парциальное давление водорода должно быть меньше $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ атм (60 Па). Следует обратить внимание, что эти значения предполагают равные концентрации окисленной и восстановленной форм доноров электронов. Более высокие парциальные давления водорода могут быть достигнуты, если отношение восстановленного ферредоксина к окисленному ферредоксину больше единицы. Изменение свободной энергии реакции пируват-ферредоксин оксидоредуктаза ($\Delta G^0 = -8.8$ кДж/моль) достаточно, чтобы разрешить протекать реакции с более чем десятикратным избытком продуктов над реагентами. Следовательно, частое наблюдение более 30% водорода в реакторном свободном пространстве не является неожиданным. В большинстве систем биологического производства водорода весь наблюдаемый водород можно отнести к электронам, полученным из одной реакции: окислительное декарбоксилиро-

Таблица 5 / Table 5

Максимальные выходы водорода, достигнутые из органического материала смешанной культурой, выполняющей «тёмную» ферментацию во время действий по оптимизации [2]

Maximum hydrogen yields achieved in organic material fermentation by a mixed culture, performing «dark» during the fermentation of action for optimization [2]

Действие по оптимизации	Тип реактора	Субстрат	Макс. выход водорода (моль/моль) по гексозе	Источники
Начальный pH и уксусная/масляная кислота	Batch	Сахароза/Крахмал	1.8	[60]
Конфигурация реактора	Fluidized bed reactor	Сахароза	1.3	[61]
Парциальное давление водорода	CSTR	Пшеничный крахмал	1.9	[62]
Ингибирование уксусной/масляной кислоты	Batch-fed	Глюкоза	2.0	[63]
Работа реактора, температура	Upflow reactor	Сточные воды	2.1	[64]
Иммобилизованная биомасса	Batch	Сахароза	2.0	[65]
Иммобилизованная биомасса, гранулы	Fermentor	Сахароза	2.1	[65]
pH	Fermentor	Глюкоза	2.1	[66]
Парциальное давление водорода, субстрат	Batch	Сахароза, лактат	0.5	[62]
Время гидравлического удержания	CSTR	Глюкоза, Сахароза	2.2	[63]
Добавление пептона	Batch/chemostat	Целлюлоза	2.0	[66]
Источник азота	Batch	Глюкоза	2.4	[67]
pH или уровни субстрата	Batch	Сахароза	2.5	[57]
Парциальное давление водорода	CSTR	Глюкоза	1.4	[57]

вание пирувата пируват-ферредоксиновой оксидоредуктазой (рис. 9). Гексозы могут метаболизироваться до пирувата несколькими путями, часто с участием пути Embden–Meyerhoff–Parnas (т. е. гликолиза) или пути Entner–Doudoroff. Оба эти пути дают два моля пирувата и два моля NADH на каждый моль гексозы. Таким образом, гексозный метаболизм бактерий, содержащих пируват – ферредоксин оксидоредуктазу, может привести к образованию 2 молей водорода на моль гексозы. Если парциальное давление водорода достаточно низко (< 60 Па), NADH, который производится, также может быть использован для получения водорода (в лучшем случае дополнительные 2 моля водорода на моль гексозы), но в большинстве случаев NADH, вероятно, будет окисляться через другие пути ферментации, такие как бутиратная ферментация (см. рис. 9, шаг 4). Некоторые продукты ферментации (например, этанол и лактат) представляют функционирование альтернативных путей метаболизма пирувата, которые конкурируют с пи-

руват-ферредоксин оксидоредуктазой. Как таковые, они, как правило, будут связаны с системами, производящими менее двух молей водорода на моль гексозы.

К сожалению, оптимизация биопроизводства водорода затрагивает относительно небольшую долю от общего объёма водорода, присутствующего в сточных водах. Например, оптимизация производства водорода из гексоз в лучшем случае приведёт к получению четырёх молей водорода на моль гексозы, так как также образуются два моля ацетата (см. табл. 4, реакция 1). Полное окисление до двуокиси углерода и водорода, однако, даст 12 молей водорода на моль гексозы (реакция 1 плюс реакция 8, см. табл. 4). Фактические выходы даже ниже, чем теоретически возможные четыре моля водорода, как правило, в диапазоне от <1 до ~ 2.5 моль водорода на моль гексозы (см. табл. 5). Когда в качестве основного продукта ферментации производится масляная кислота, только два моля водорода могут быть полу-

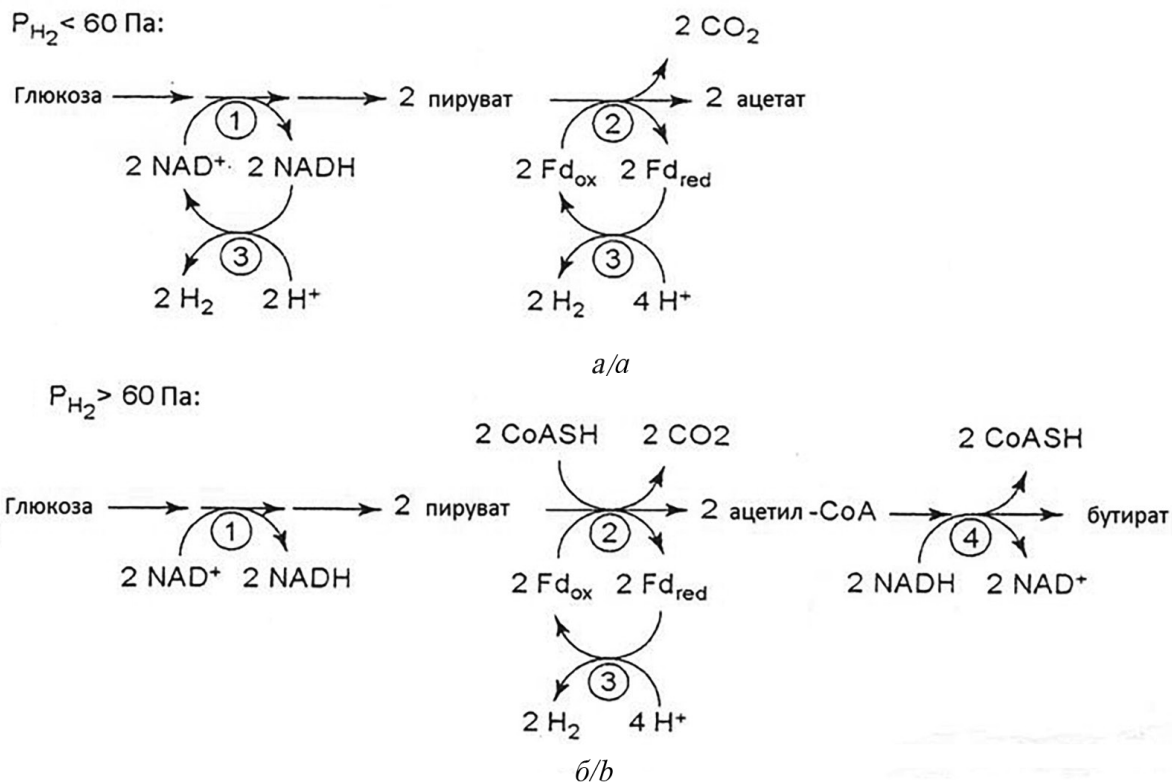


Рис. 9. Влияние парциального давления водорода на биологическое производство водорода: а – парциальное давление водорода менее 60 Па, окисление NADH с выработкой водорода термодинамически выгодно; б – парциальное давление водорода более 60 Па, должны получаться другие продукты ферментации [68]. 1 – метаболизм глюкозы через гликолиз или путь Entner–Doudoroff; 2 – окислительное декарбоксилирование пирувата пируват-ферредоксин оксидоредуктазой; 3 – образование водорода гидрогеназой; 4 – бутират-ферментация

Fig. 9. The effect of hydrogen partial pressure on the biological production of hydrogen: a – a hydrogen partial pressure of less than 60 Pa, NADH oxidation with generation of hydrogen is thermodynamically favorable; b – a hydrogen partial pressure of more than 60 Pa, should receive other fermentation products [68]. 1 – the metabolism of glucose through glycolysis or pathway Entner–Doudoroff; 2 – oxidative decarboxylation of pyruvate pyruvate-ferredoxin oxidoreductase; 3 – formation of hydrogen by hydrogenase; 4 – butyrate-fermentation

чены (см. табл. 4, реакция 2). Выход водорода даже ниже, когда более восстановленные органические соединения, такие как молочная кислота, пропионовая кислота и этанол, получают в качестве продуктов ферментации, поскольку они представляют собой конечные продукты метаболических путей в обход основной реакции получения водорода при ферментации углеводов (см. табл. 4, реакция 3).

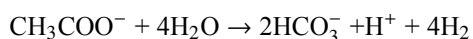
Похоже, что даже в оптимальных условиях нельзя ожидать извлечения более ~15% электронных эквивалентов из сточных вод с высоким содержанием углеводов в виде водорода. Таким образом, неудивительно, что несколько исследовательских групп рассматривают реализацию двухэтапных процессов, включающих производство биоводорода, затем метаногенное анаэробное ферментативное расщепление, чтобы увеличить энергетический выход процесса в целом [58].

Как описано выше, метаногенное анаэробное ферментативное расщепление является зрелой, надёжной технологией, которая реализована в тысячах полномасштабных объектов по всему миру. Каталитическая конверсия метана в газообразный водород – также хорошо развитый и надёжный процесс (см. табл. 4, реакции 12 и 13). Таким образом, прямое биологическое производство водорода «тёмной» ферментацией, по-видимому, ограничено стадией предварительной обработки в большой концепции производства биоэнергии или биохимии. Другим ожидаемым недостатком крупномасштабного производства водорода, который следует рассмотреть в ходе расширения масштабов, является утечка водорода через большие пластиковые корпуса и тонкие металлические листы, которые могут возникнуть в связи с высокой диффузией водорода.

Интересной альтернативой метаногенному анаэробному ферментативному расщеплению может быть получение водорода с помощью модифицированных микробных топливных элементов, работающих на органических отходах.

Биокатализируемый электролиз [69, 70] выполняется с использованием электрохимически активных микроорганизмов в анодной камере.

Если используется ацетат, то он превращается в водород по следующей реакции:



Практический же выход водорода при биокатализируемом электролизе ацетата составляет 2.9 моля H_2 /моль ацетата [71].

Китайские исследователи построили экспериментальный аппарат, в котором колония микроорганизмов вырабатывает водород из ацетатов (рис. 10).

При этом, что важно, устройству не требуется никакого внешнего электропитания.

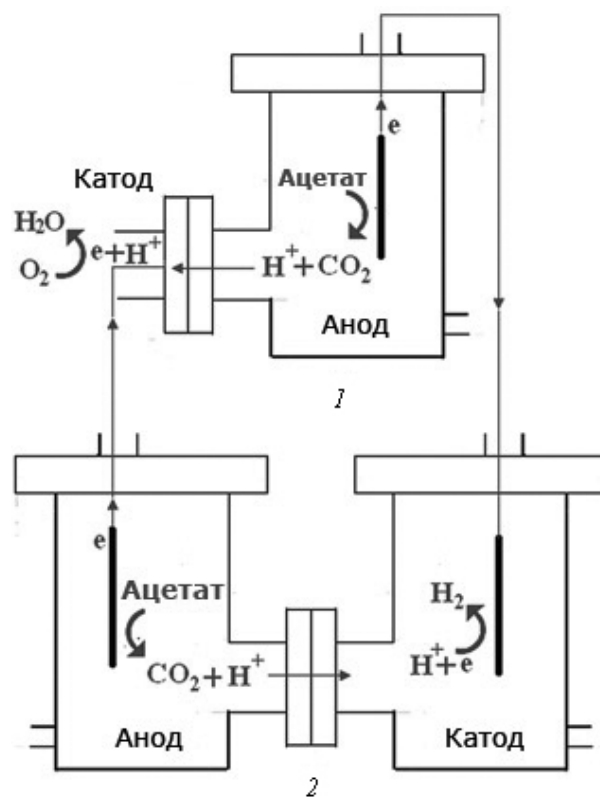


Рис. 10. Схема микробного генератора водорода: 1 – микробный топливный элемент; 2 – микробная электролизная ячейка. Камеры каждого из двух приборов разделены протонообменной мембраной. Колонии бактерий живут на анодах каждого из блоков

Fig.10. Scheme of the hydrogen generator based on the MFC: 1 – microbial fuel cell; 2 – microbial electrolysis cell. Chambers of the two devices are separated by a proton exchange membrane. Colonies of bacteria living on the anodes of each of the blocks

Данная работа интересна тем, что в качестве сырья применяется группа соединений, относительно дешёвых и широко распространённых в химической (и не только) промышленности. Если полномасштабная установка на основе этого сырья окажется рентабельной, это может открыть альтернативный путь для массовой выработки водорода. В микробных топливных элементах (МТЭ) бактерии потребляют какое-либо органическое топливо, выдавая на выходе электрический ток, а в микробных электролизных ячейках (МЭЯ) бактерии при содействии внешнего источника напряжения разлагают сложные вещества на простые (водород).

В анодной камере последнего «мини-реактора» МЭЯ бактерии разлагают ацетат при помощи ряда метаболических реакций, выпуская углекислый газ. При этом образуются ионы водорода, которые мигрируют через мембрану. На катоде они объединяются с электронами, пришедшими с анода МТЭ (на кото-

ром идёт аналогичная реакция разложения органики), что и даёт чистый водород.

Протоны же с топливного элемента, пройдя через свою мембрану, соединяются с кислородом воздуха, образуя воду. Так достигается полный баланс по веществу и электричеству.

В общем случае произведённый водород должен быть чистым и его количества должно быть достаточно, чтобы оправдать затраты на осуществление данного процесса.

СРАВНЕНИЕ СТРАТЕГИЙ БИООБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В табл. 6 приводится сравнение четырёх стратегий биобработки сточных вод, содержащих органические вещества, по следующим показателям: уровень зрелости, разделение продуктов, культура и добавленная стоимость.

Микробные топливные элементы и водородная ферментация находятся на стадии лабораторных исследований, когда как анаэробное метаногенное ферментативное расщепление давно используется в промышленности. Разделение продуктов в биохимическом производстве является трудным, продукты растворимы, в отличие от других стратегий, где разделение лёгкое, с образованием газа или электричества. Также в биохимическом производстве используется только чистые или со-культуры, когда как в остальных стратегиях – смешанные. Самых низких вложений требуют анаэробное метаногенное ферментативное расщепление и МТЭ, средних – водородная ферментация, а достаточно высоких – биохимическое производство.

Попытки повысить эффективность биоконверсии органического материала из потоков отходов являются главным центром исследований, приведённых в литературе. Главными подходами к достижению этой цели являются открытие новых микроорга-

низмов и контроль углеродных потоков за счёт добавления внешнего субстрата и ингибиторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анаэробное ферментативное расщепление промышленных и сельскохозяйственных сточных вод до метана – зрелый процесс, полномасштабно используемый во всём мире. Хотя метан – продукт низкой стоимости (см. табл. 5), метаногенное анаэробное ферментативное расщепление всё ещё может представлять наиболее экономически рентабельную технологию, потому что каталитическое преобразование биогаза (т. е. метана) в синтез-газ (т. е. водород и угарный газ) относительно просто. Синтез-газ может использоваться для производства жидкого топлива и продукты высокой стоимости посредством обычных химических производственных процессов. Водородное производство «тёмной» ферментацией обладает самым большим потенциалом как этап предварительной обработки, за которым может следовать подходящий вторичный этап процесса, такой как биоконверсия летучих жирных кислот в другие продукты, такие как полигидроксикалканаты.

Возможность прямого преобразования органического материала из сточных вод в биоэлектричество захватывающая, но требует фундаментального понимания микробиологии и дальнейшего развития технологии. Низкие удельные характеристики (удельная энергия, удельная мощность) микробных топливных элементов являются основным сдерживающим фактором в реализации этой микробной электрохимической технологии. Так, максимальные плотности мощности, производимые в МТЭ с использованием одних только бытовых сточных вод (без других источников энергии), достигло 12 Вт/м^3 [72], что эквивалентно $0.07 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$, производимым в течение 6 часов (сопоставимо со временами активированной обработки отстоя). Эта утилизация энергии является

Таблица 6 / Table 6

Сравнение четырёх стратегий биобработки сточных вод [2]
Comparison of four strategies wastewater biotreatment [2]

Стратегия биопроцесса	Уровень зрелости	Разделение продуктов	Культура	Добавленная стоимость
Анаэробное метаногенное ферментативное расщепление	Зрелая	Лёгкое, газ	Смеш.	Низкая
Водородная ферментация	Лабораторная фаза	Лёгкое, газ	Смеш.	Низкая-средняя
МТЭ	Лабораторная фаза	Лёгкое, электричество	Смеш.	Низкая
Биохимическое производство	Фаза внедрения	Трудное, растворимые продукты	Чистые или со-культуры	Средняя-высокая

низкой, учитывая, что бытовые сточные воды содержат ~ 2 кВт·ч/м³ [73].

Метаногенное анаэробное ферментативное расщепление, водородная ферментация и производство биоэлектричества – все они используют смешанное микробное сообщество, которое выбирается согласно необходимой функции. Это хорошо подходит к нестерильной, постоянно меняющейся, сложной среде при обработке сточных вод. Кроме то-

го, продукты этих биопроцессов легко отделяются как газы или биоэлектричество (см табл. 5). Однако в современной экономике такое крупномасштабное внедрение пока экономически рентабельно без дальнейшего преобразования в более ценные продукты. Производство из сточных вод специализированных биохимикатов высокой стоимости может поднять биообработку на уровень экономической рентабельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logan E., Rabaey K. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technology // *Science*. 2012. Vol. 337. P. 686–690.
2. Angenent L. T., Karim K., Al-Dahhan M. H., Wrenn B. A., Domínguez-Espinosa R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater // *TRENDS in Biotechnology*. 2004. Vol. 22, № 9. P. 478–485.
3. Казаринов И. А. Введение в биологическую электрохимию. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2012. 216 с.
4. Katz E., Shipway A. N., Willner I. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Application. / eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. London, 2003. Vol. 1. P. 355.
5. Shukla A. K., Suresh P., Berchmans S., Rajendran A. Biological fuel cells and their applications // *Current Science*. 2004. Vol. 87, № 4. P. 455–468.
6. Davila D., Esquivel J., Vignes N. Development and Optimization of Microbial Fuel Cells // *J. New Mater. Electrochem. Systems*. 2008. Vol. 11. P. 99–103.
7. Tanisho S., Kamiya N. Microbial fuel cell using *Enterobacter aerogenes* // *Bioelectrochem. and Bioenerg.* 1985. Vol. 21. P. 25–32.
8. Lewis K. Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms, IV. Biochemical Fuel Cells // *Bacteriol. Rev.* 1966. Vol. 30. P. 101.
9. Thauer R. K., Kirchniawy F. H., Jungermann K. A. Properties and function of the pyruvate formate lyase reaction in clostridia // *Eur. J. Biochem.* 1972. Vol. 27. P. 282.
10. Raeburn S., Rabinowitz J. C. Pyruvate: ferredoxin oxidoreductase. I. The pyruvate-CO₂ exchange reaction // *Arch. Biochem. Biophys.* 1971. Vol. 146. P. 9.
11. Jungermann K. A., Thauer R. K., Leimenstoll G., Deker K. Function of reduced pyridine nucleotide-ferredoxin oxidoreductase in saccharolytic Clostridia // *Biochim. Biophys. Acta*. 1973. Vol. 305. P. 268.
12. Thauer R. K., Jungermann K. A., Deker K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria // *Bacteriol. Rev.* 1977. Vol. 41. P. 100.
13. Suzuki S., Karube I., Matsuoka H., Ueyama S., Kawakubo H., Isoda S., Murahashi T. Biochemical energy conversion by immobilized whole cells // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1983. Vol. 413. P. 133.
14. Suzuki S., Karube I., Matsunaga T., Kuriyama S., Suzuki N., Shirogami T., Takamura T. Biochemical energy conversion using immobilized whole cells of *Clostridium butyricum* // *Biochimie*. 1980. Vol. 62. P. 353.
15. Karube I., Matsunaga T., Tsuru S., Suzuki S. Biochemical fuel cell utilizing immobilized cells of *Clostridium butyricum* // *Biotechnol. Bioeng.* 1977. Vol. 19. P. 1727.
16. Liu C. C., Carpenter N. A., Schiller J. G. Role of platinum black in a bio-fuel cell using glucose or hydrogen as fuel source // *Biotechnol. Bioeng.* 1978. Vol. 20. P. 1687–1689.
17. Rabaey K., Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation // *TRENDS in biotechnology*. 2005. Vol. 435, № 6. P. 291–298.
18. Schröder U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 2619–2629.
19. Kano K., Ikeda T. Fundamentals and practices of mediated bioelectrocatalysis // *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. P. 1013.
20. Davis J. B., Yarbrough Jr. H. F. Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell // *Science*. 1962. Vol. 137. P. 615.
21. Tanaka K., Vega C. A., Tamamushi R. Thionine and ferric chelate compounds as coupled mediators in microbial fuel cells // *Bioelectrochem. Bioeng.* 1983. Vol. 11. P. 289.
22. Sell D., Kramer P., Kreysa G. Use of an oxygen gas diffusion cathode and a three-dimensional packed bed anode in a bioelectrochemical fuel cell // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1989. Vol. 31. P. 211.
23. Park D. H., Kim S. K., Shin I. H., Jeong Y. Electricity production in biofuel cell using modified graphite electrode with neutral red // *J. Biotechnol. Lett.* 2000. Vol. 22. P. 1301.
24. Liu H., Logan B. E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane // *Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, № 14. P. 4040.
25. Zhen He, Largus T. Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells // *Electroanalysis*. 2006. № 19–20. P. 2009–2015.
26. Bond D. R., Holmes D. E., Tender L. M., Lovley D. R. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments // *Science*. 2002. Vol. 295. P. 483.
27. Logan B. E., Murano C., Scott K., Gray N. D., Head I. M. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell // *Water Research*. 2005. Vol. 39. P. 942.
28. Rabaey K., Lissens G., Siciliano S., Verstraete W. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency // *Biotechnol. Lett.* 2003. Vol. 25. P. 531.
29. Bulter J. I. A di-heme c-type cytochrome involved in Fe (III) reduction by *Geobacter sulfurreducens* // *J. Bacteriol.* 2004. Vol. 186. P. 4042–4045.
30. Methe B. A. Genome of *Geobacter sulfurreducens*: metal reduction in subsurface environments // *Science*. 2003. Vol. 302. P. 1967–1969.
31. Rabaey K. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity driven and driving communities // *The ISME Journal*. 2007. Vol. 1. P. 9–18.
32. Lovley D. R. Microbial energizers: fuel cells that keep on going // *Microbe*. 2006. Vol. 1. P. 323–329.
33. Myers C. R. Localization of cytochromes to the outer membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1 // *J. Bacteriol.* 1992. Vol. 194. P. 3429–3438.
34. Myers C. R. Role of outer membrane cytochromes OmcA and OmcB of *Shewanella putrefaciens* MR-1 in reduction of manganese dioxide // *Appl. Environ. Biotechnol.* 2001. Vol. 67. P. 260–269.
35. Kim H. J. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* // *Enzyme Microb. Technol.* 2002. Vol. 30. P. 145–152.

36. Kim B. H. Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* // J. Microbiol. Biotechnol. 1999. Vol. 9. P. 127–131.
37. Choi Y. Dynamic behaviors of redox mediators within the hydrophobic layers as an important factor for effective microbial fuel cell operation // Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 24, № 4. P. 437–440.
38. Park D. H. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation // Biotechnol. Bioeng. 2003. Vol. 81. P. 348–355.
39. Vega C. A. Mediating effect of ferric chelate compounds in microbial fuel cells with *Lactobacillus planetarium*, *Streptococcus lactis* and *Erwinia dissolvens* // Bioelectrochem. Bioenerg. 1987. Vol. 17. P. 217–222.
40. Tender L. M. Harnessing microbially generated power on the seafloor // Nat. Biotechnol. 2002. Vol. 20. P. 821–825.
41. Kim H. J. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* // Enzyme Microb. Technol. 2002. Vol. 30. P. 145–152.
42. Bond D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes // Appl. Environ. Microbiol. 2003. Vol. 69. P. 1548–1555.
43. Zhang X. Modelling of a microbial fuel cell process // Biotechnol. Lett. 1995. Vol. 17. P. 809–812.
44. Nevin K. P., Lovley D. R. Lack of production of electronshuttling compounds or solubilization of Fe (III) during reduction of insoluble Fe (III) oxide by *Geobacter metallireducens* // Appl. Environ. Microbiol. 2000. Vol. 66. P. 2248–2251.
45. Magnuson T. S., Isoyama N., Hodges-Myerson A. L., Davidson G., Maroney M. J., Geesey G. G., Lovley D. R. Isolation, characterization and gene sequence analysis of a membrane-associated 89 kDa Fe (III) reducing cytochrome c from *Geobacter sulfurreducens* // Biochem. J. 2001. Vol. 359. P.147–152.
46. Bond D. R., Lovley D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes // Appl. Environ. Microbiol. 2003. Vol. 6. P.1548–1555.
47. Nevin K. P., Lovley D. R. Mechanisms for accessing insoluble Fe (III) oxide during dissimilatory Fe (III) reduction by *Geothrix fermentans* // Appl. Environ. Microbiol. 2002. Vol. 68. P. 2294–2299.
48. Newman D. K., Kolter R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer // Nature. 2000. Vol. 405. P. 94–97.
49. Park D. H., Zeikus J. G. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. Vol. 59. P. 58–61.
50. Lettinga G. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment // Biotechnol. Bioeng. 1980. Vol. 22. P. 699–734.
51. Jantsch T. G. Anaerobic biodegradation of spent sulphite liquor in a UASB reactor // Bioresour. Technol. 2002. Vol. 84. P. 15–20.
52. Karim K., Gupta S. K. Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions // Water Res. 2003. Vol. 37. P. 2953–2959.
53. Kalogo Y. Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspectives // World J. Microbiol. Biotechnol. 1999. Vol. 15. P. 523–534.
54. Angenent L. T. Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste // Water Res. 2002. Vol. 36. P. 4648–4654.
55. Logan B. E. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers // Environ. Sci. Technol. 2002. Vol. 36. P. 2530–2535.
56. Yokoi H. Microbial production of hydrogen from starch-manufacturing wastes // Biomass Bioenergy. 2002. Vol. 22. P. 389–395.
57. Bungay H. R. Confessions of a bioenergy advocate // Trends Biotechnol. 2004. Vol. 22. P. 67–71.
58. Laufenberg G. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations // Bioresour. Technol. 2003. Vol. 87. P. 167–198.
59. Khanal S. K. Biological hydrogen production: effects on pH and intermediate products // Intern. J. Hydrogen Energy. 2004. Vol. 29. P. 123–131.
60. Wu S. Y. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactors // Biotechnol. Prog. 2003. Vol. 19. P. 828–832.
61. Hussy I. Continuous fermentative hydrogen production from a wheat starch co-product by mixed microflora // Biotechnol. Bioeng. 2003. Vol. 84. P. 619–626.
62. Yu H. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 1359–1365.
63. Wu S. Y. Microbial hydrogen production with immobilized sewage sludge // Biotechnol. Prog. 2002. Vol. 18. P. 921–926.
64. Fang H. H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture // Bioresour. Technol. 2002. Vol. 82. P. 87–93.
65. Chen C. C. Start-up of anaerobic hydrogen producing reactors seeded with sewage sludge // Acta Biotechnol. 2001. Vol. 21. P. 371–379.
66. Ueno Y. Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. Vol. 57. P. 555–562.
67. Ginkel S. V. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration // Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. P. 4726–4730.
68. Gottschalk G. Bacterial Metabolism. Springer-Verlag. 1986. P. 359. DOI: 10.1007/978-1-4684-0465-4.
69. Rozendal R. A., Hamelers H. V. M., Molencamp R. J., Buisman C. L. N. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes // Water Research. 2007. Vol. 41. P. 1984–1994.
70. Clauwaert P., Toledo R., D. van der Ha, Crab R., Verstraete W., Hu H., Udert K. M., Rabaey K. Combining biocatalyzed electrolysis with anaerobic digestion // Water Science. 2008. Vol. 57. P. 575–579.
71. Liu H., Grots S., Logan B. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 4317–4320.
72. Решетилов А. Н., Понаморев О. Н., Решетилова Т. А., Богдановская В. А. Генерация электрической энергии в биотопливном элементе на основе клеток микроорганизмов // Вестн. биотехнологии. 2005. Т. 1, № 2. С. 54–62.
73. Heidrich E. S., Curtis T. P., Dolfing J. Determination of the internal chemical energy of wastewater // Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45. P. 827.

REFERENCES

1. Logan E., Rabaey K. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies. *Science*, 2012, vol. 337, pp. 686–690.
2. Largus T. Angenent, Khursheed Karim, Muthanna H. Al-Dahhan, Brian A. Wrenn, Rosa Domiguez-Espinosa. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *TRENDS in Biotechnology*, 2004, vol. 22, no. 9, pp. 478–485.
3. Kazarinov I. A. *Vvedenie v biologicheskuyu jelektrohimiyu*. [Introduction to biological electrochemistry]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2012. 216 p. (in Russian).
4. Katz E., Shipway A. N., Willner I. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Application, Eds by W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. London, 2003, vol. 1, pp. 355.
5. Shukla, A. K., Suresh P., Berchmans S., Rajendran A. Biological fuel cells, and their applications. *Current Science*, 2004, vol. 87, pp. 455–468.

6. Davila D., Esquivel J., Vignes N. Development and Optimization of Microbial Fuel Cells. *J. New Mater. Electrochem. Systems*, 2008, vol. 11, pp. 99–103.
7. Tanisho S., Kamiya N. Microbial fuel cell using *Enterobacter aerogenes*. *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 1985, vol. 21, pp. 25–32.
8. Lewis K. Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms, IV. Biochemical Fuel Cells. *Bacteriol. Rev.*, 1966, vol. 30, pp. 101.
9. Thauer R. K., Kirchniawy F. H., Jungermann K. A. Properties and function of the pyruvate formate lyase reaction in clostridia. *Eur. J. Biochem.*, 1972, vol. 27, pp. 282.
10. Raeburn S., Rabinowitz J. C. Pyruvate: ferredoxin oxidoreductase. I. The pyruvate-CO₂ exchange reaction. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1971, vol. 146, pp. 9.
11. Jungermann K. A., Thauer R. K., Leimenstoll G., Deker K. Function of reduced pyridine nucleotide-ferredoxin oxidoreductase in saccharolytic Clostridia. *Biochim. Biophys. Acta*, 1973, vol. 305, pp. 268.
12. Thauer R. K., Jungermann K. A., Deker K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.*, 1977, vol. 41, pp. 100.
13. Suzuki S., Karube I., Matsuoka H., Ueyama S., Kawakubo H., Isoda S., Murahashi T. Biochemical energy conversion by immobilized whole cells. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1983, vol. 413, pp. 133.
14. Suzuki S., Karube I., Matsunaga T., Kuriyama S., Suzuki N., Shirogami T., Takamura T. Biochemical energy conversion using immobilized whole cells of Clostridium butyricum. *Biochimie*, 1980, vol. 62, pp. 353.
15. Karube I., Matsunaga T., Tsuru S., Suzuki S. Biochemical fuel cell utilizing immobilized cells of Clostridium butyricum. *Biotechnol. Bioeng.*, 1977, vol. 19, pp. 1727.
16. Liu C. C., Carpenter N. A., Schiller J. G. Role of platinum black in a bio-fuel cell using glucose or hydrogen as fuel source. *Biotechnol. Bioeng.*, 1978, vol. 20, pp. 1687–1689.
17. Rabaey K., Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in biotechnology*, 2005, vol. 435, no. 6, pp. 291–298.
18. Schröder U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, pp. 2619–2629.
19. Kano K., Ikeda T. Fundamentals and practices of mediated bioelectrocatalysis. *Anal. Sci.*, 2000, vol. 16, pp. 1013.
20. Davis J. B., Yarbrough Jr. H. F. Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell. *Science*, 1962, vol. 137, pp. 615.
21. Tanaka K., Vega C. A., Tamamushi R. Thionine and ferric chelate compounds as coupled mediators in microbial fuel cells. *Bioelectrochem. Bioeng.*, 1983, vol. 11, pp. 289.
22. Sell D., Kramer P., Kreysa G. Use of an oxygen gas diffusion cathode and a three-dimensional packed bed anode in a bioelectrochemical fuel cell. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1989, vol. 31, pp. 211.
23. Park D. H., Kim S. K., Shin I. H., Jeong Y. Electricity production in biofuel cell using modified graphite electrode with neutral red. *J. Biotechnol. Lett.*, 2000, vol. 22, pp. 1301.
24. Liu H., Logan B. E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Sci. Technol.*, 2004, vol. 38, no. 14, pp. 4040.
25. Zhen He, Largus T. Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells. *Electroanalysis*, 2006, no. 19–20, pp. 2009–2015.
26. Bond D. R., Holmes D. E., Tender L. M., Lovley D. R. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science*, 2002, vol. 295, pp. 483.
27. Logan B. E., Murano C., Scott K., Gray N. D., Head I. M. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research*, 2005, vol. 39, pp. 942.
28. Rabaey K., Lissens G., Siciliano S., Verstraete W. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.*, 2003, vol. 25, pp. 531.
29. Bulter J. I. A dihem c-type cytochrome involved in Fe (III) reduction by *Geobacter sulfurreducens*. *J. Bacteriol.*, 2004, vol. 186, pp. 4042–4045.
30. Methe B. A. Genome of *Geobacter sulfurreducens*: metal reduction in subsurface environments. *Science*, 2003, vol. 302, pp. 1967–1969.
31. Rabaey K. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity driven and driving communities. *The ISME Journal*, 2007, vol. 1, pp. 9–18.
32. Lovley D. R. Microbial energizers: fuel cells that keep on going. *Microbe*, 2006, vol. 1, pp. 323–329.
33. Myers C. R. Localization of cytochromes to the outer membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1. *J. Bacteriol.*, 1992, vol. 194, pp. 3429–3438.
34. Myers C. R. Role of outer membrane cytochromes OmcA and OmcB of *Shewanella putrefaciens* MR-1 in reduction of manganese dioxide. *Appl. Environ. Biotechnol.*, 2001, vol. 67, pp. 260–269.
35. Kim H. J. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microb. Technol.*, 2002, vol. 30, pp. 145–152.
36. Kim B. H. Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, vol. 9, pp. 127–131.
37. Choi Y. Dynamic behaviors of redox mediators within the hydrophobic layers as an important factor for effective microbial fuel cell operation. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2003, vol. 24, no. 4, pp. 437–440.
38. Park D. H. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, vol. 81, pp. 348–355.
39. Vega C. A. Mediating effect of ferric chelate compounds in microbial fuel cells with *Lactobacillus planetarium*, *Streptococcus lactis* and *Erwinia dissolvens*. *Bioelectrochem. Bioeng.*, 1987, vol. 17, pp. 217–222.
40. Tender L. M. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nat. Biotechnol.*, 2002, vol. 20, pp. 821–825.
41. Kim H. J. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microb. Technol.*, 2002, vol. 30, pp. 145–152.
42. Bond D. R. Electricity production by *Geobacter Sulfurreducens* attached to electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, vol. 69, pp. 1548–1555.
43. Zhang X. Modelling of a microbial fuel cell process. *Biotechnol. Lett.*, 1995, vol. 17, pp. 809–812.
44. Nevin K. P., Lovley D. R. Lack of production of electronshuttling compounds or solubilization of Fe (III) during reduction of insoluble Fe (III) oxide by *Geobacter metallireducens*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000, vol. 66, pp. 2248–2251.
45. Magnuson T. S., Isoyama N., Hodges-Myerson A. L., Davidson G., Maroney M. J., Geesey G. G., Lovley D. R. Isolation, characterization and gene sequence analysis of a membrane-associated 89 kDa Fe (III) reducing cytochrome c from *Geobacter sulfurreducens*. *Biochem. J.*, 2001, vol. 359, pp. 147–152.
46. Bond D. R., Lovley, D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, vol. 6, pp. 1548–1555.
47. Nevin K. P., Lovley D. R. Mechanisms for accessing insoluble Fe (III) oxide during dissimilatory Fe (III) reduction by *Geothrix fermentans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2002, vol. 68, pp. 2294–2299.
48. Newman D. K., Kolter R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature*, 2000, vol. 405, pp. 94–97.
49. Park D. H., Zeikus J. G. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, vol. 59, pp. 58–61.
50. Lettinga G. Use of the uflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.*, 1980, vol. 22, pp. 699–734.
51. Jantsch T. G. Anaerobic biodegradation of spent sulphite liquor in a UASB reactor. *Bioresour. Technol.*, 2002, vol. 84, pp. 15–20.

52. Karim K., Gupta S. K. Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions. *Water Res.*, 2003, vol. 37, pp. 2953–2959.
53. Kalogo Y. Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspectives. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, vol. 15, pp. 523–534.
54. Angenent L. T. Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. *Water Res.*, 2002, vol. 36, pp. 4648–4654.
55. Logan B. E. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, vol. 36, pp. 2530–2535.
56. Yokoi H. Microbial production of hydrogen from starch-manufacturing wastes. *Biomass Bioenergy*, 2002, vol. 22, pp. 389–395.
57. Bungay H. R. Confessions of a bioenergy advocate. *Trends Biotechnol.*, 2004, vol. 22, pp. 67–71.
58. Laufenberg G. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresour. Technol.*, 2003, vol. 87, pp. 167–198.
59. Khanal S. K. Biological hydrogen production: effects on pH and intermediate products. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2004, vol. 29, pp. 123–131.
60. Wu S. Y. Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three-phase fluidized-bed bioreactors. *Biotechnol. Prog.*, 2003, vol. 19, pp. 828–832.
61. Hussy I. Continuous fermentative hydrogen production from a wheat starch co-product by mixed microflora. *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, vol. 84, pp. 619–626.
62. Yu H. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2002, vol. 27, pp. 1359–1365.
63. Wu S. Y. Microbial hydrogen production with immobilized sewage sludge. *Biotechnol. Prog.*, 2002, vol. 18, pp. 921–926.
64. Fang H. H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour. Technol.*, 2002, vol. 82, pp. 87–93.
65. Chen C. C. Start-up of anaerobic hydrogen producing reactors seeded with sewage sludge. *Acta Biotechnol.*, 2001, vol. 21, pp. 371–379.
66. Ueno Y. Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2001, vol. 57, pp. 555–562.
67. Ginkel S. V. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, vol. 35, pp. 4726–4730.
68. Gottschalk G. *Bacterial Metabolism*. Springer-Verlag, 1986. P. 359. DOI: 10.1007/978-1-4684-0465-4.
69. Rozendal R. A., Hamelers H. V. M., Molencamp R. J., Buisman C. L. N. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research*, 2007, vol. 41, pp. 1984–1994.
70. Clauwaert P., Toledo R., D. van der Ha, Crab R., Verstraete W., Hu H., Udert K. M., Rabaey K. Combining biocatalyzed electrolysis with anaerobic digestion. *Water Science*, 2008, vol. 57, pp. 575–579.
71. Liu H., Grots S., Logan B. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, pp. 4317–4320.
72. Reshetilov A. N., Ponamoreva O. N., Reshetilova T. A., Bogdanovskaja V. A. Generation of electricity in the biofuel cell based on microbial cells. *Messenger of biotechnology*, 2005, vol. 1, no.2, pp. 54–62. (in Russian).
73. Heidrich E. S., Curtis T. P., Dolfing J. Determination of the internal chemical energy of wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, pp. 827.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Казаринов Иван Алексеевич – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(8452) 51-64-13, e-mail: kazarinovia@mail.ru

Мещерякова Мария Олеговна – студентка, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(8452) 51-64-13, e-mail: mmo24@mail.ru

Карамышева Людмила Валерьевна – студентка, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(8452) 51-64-13, e-mail: kazarinovia@mail.ru