

УДК 577.121.2:628.336.098.4:66.098.4

## ОПТИМИЗАЦИЯ КОНВЕРСИИ ОТХОДОВ АГРАРНО-ПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА В ЛЕТУЧИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

М.А. Гладченко, С.Н. Гайдамака, В.П. Мурыгина, С.Д. Варфоломеев

*(кафедра химической энзимологии; e-mail: gladmarina@yandex.ru)*

Проведена селекция биокатализатора и впервые получена оптимальная микробная ассоциация, способная проводить конверсию продуктов деполимеризации опилок, лигнина и соломы в жирные кислоты с кислотогенной активностью, в 1,3 раза превышающей исходный метаногенный биокатализатор. Наибольший выход масляной кислоты (40%) и этанола (14%) был получен на гидролизованной биомассе из соломы при концентрации растворимых органических веществ от 2,5 до 6,3 г<sub>ХПК</sub>/л. На деполимеризованной биомассе из опилок и лигнина при концентрации органических веществ от 4,0 до 8,0 г<sub>ХПК</sub>/л и длительности процесса конверсии до 18 сут получен выход масляной кислоты в два раза меньший, чем на биомассе из соломы.

**Ключевые слова:** анаэробные процессы, биокатализатор, гидролиз, солома, опилки, лигнин.

Получение топлива из возобновляемого сельскохозяйственного или техногенного сырья аграрно-промышленного комплекса (АПК) в настоящее время весьма актуально. Этот процесс заключается в конверсии углеводов из сырья (биомассы) АПК в углеводороды или углеводородные фрагменты. В России производится 70–80 млн т. зерна в год, а объем отходов составляет 175–200 млн т., что соответствует 89–102 млн т. энергосодержащей продукции в пересчете на алифатические углеводороды [1].

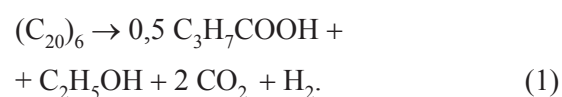
Наиболее перспективным в этом плане является процесс анаэробной конверсии биомассы в биогаз. Так, 86% биогазового потенциала содержится в сельскохозяйственном сырье и 8% в промышленных и коммунальных отходах. Поэтому в последнее время более быстрыми темпами стало развиваться производство биогаза из органических отходов сельскохозяйственного производства и переработки сельскохозяйственных энергетических культур [2, 3].

Применяемые в настоящее время схемы конверсии биомассы в биогаз ориентированы на использование легко разлагаемых субстратов, таких как, например, отходы пищевой промышленности [4–6], твердые бытовые отходы ТБО [7], отходы при производстве биодизеля из микроводорослей и цианобактерий [8]. Шагом вперед является конверсия в энергию целлюлозосодержащих отходов АПК. При получении биогаза из биомассы АПК происходит образование метана через стадию образования разнообразных жирных кислот с помощью анаэробно-

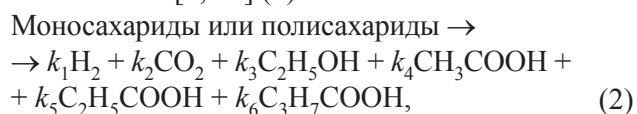
го микробного сообщества [1, 9]. Однако процесс метаногенеза имеет ряд недостатков [9, 10]. Это относительно невысокая скорость функционирования сложного метаногенного консорциума микроорганизмов, лимитированного в большинстве случаев деструкцией биополимеров, например лигноцеллюлозных (при этом лигнин слабо подвергается процессу метаногенеза), а также неустойчивостью и даже прекращением процесса метаногенеза при снижении pH среды. Поэтому цель настоящей работы состояла в получении гиперпродукции органических кислот путем блокирования процесса метаногенеза. В дальнейшем предполагается превращать жирные кислоты с помощью этерификации в сверхкритических условиях в эффективные добавки к углеводородному топливу.

Детальное исследование механизма функционирования метаногенной микробной ассоциации [1, 9, 10] позволяет использовать первую стадию метаногенеза – кислотогенез (образование летучих жирных кислот) – для дальнейшего получения высококалорийного жидкого топлива, которое можно применять в качестве высокооктановых добавок в автомобильное топливо, а также как источник энергии.

В устойчивом стационарном состоянии при пониженных значениях pH конверсия биомассы может протекать с образованием масляной кислоты в соответствии со стехиометрическим уравнением (1):



Однако в реальных условиях процесс более сложен и сопровождается накоплением также уксусной и пропионовой кислот [9, 10] (2):



где стехиометрические коэффициенты (для мезофильного режима кислотогенной стадии в метаногенном сообществе микроорганизмов) слабо зависят от природы углевода:  $k_1 = 1,1-1,2$ ;  $k_2 = 1,1-1,2$ ;  $k_3 = 0,3-0,4$ ;  $k_4 = 1$  (пентозы) и  $1,4-1,6$  (гексозы);  $k_5 = 0,1-0,3$ ;  $k_6 = 0,1-0,2$ .

Следует подчеркнуть, что образование жирных кислот в оптимальных условиях достаточно устойчивый и интенсивный процесс. Перевод жирных кислот в топливную форму (применение в качестве моторного топлива для двигателя внутреннего сгорания) может быть осуществлен несколькими путями. В частности, проведением этерификации жирных кислот в суперкритическом этаноле с использованием этанола, частично получаемого на стадии образования жирных кислот (2), поскольку известно, что процессы этерификации органических кислот протекают весьма эффективно с большими скоростями в сверхкритических спиртах [11].

В качестве общего способа предобработки твердофазного сырья – биомассы АПК (солома, опилки и лигнин) предполагается использование как щелочно-го, так и кислотного гидролиза [12].

Цель настоящей работы – получение за минимально короткое время максимального количества летучих жирных кислот и спирта из деполимеризованной биомассы АПК (соломы, опилок и лигнина) с помощью блокирования образования биогаза на стадии кислотогенеза при использовании отселектированного кислотогенного биокатализатора, а также выбор метода предобработки биомассы АПК, обеспечивающего максимальную эффективность процесса кислотогенеза.

### Материалы и методы

В работе мы использовали кислотогенные микроорганизмы, выделенные в результате селекционной работы из анаэробного метаногенного ила, взятого из действующего анаэробного метаногенного реактора с очистных сооружений завода по изготовлению чипсов «ФритоЛей» (г. Кашира). Начальные характеристики анаэробного ила, определенные по методике [13], были следующие: беззольное вещество биомассы (БВБ) 36 г/л; сухой вес 58 г/л; зольность 37%.

Т а б л и ц а 1

Химический состав модельных стоков

Номер модельного стока	Состав модельного стока	
	глюкоза, г/л	молочная сыворотка*, г/л
№ 1	от 1 до 4	–
№ 2	–	от 3 до 6

\*Молочная сыворотка содержит 83% лактозы, 13% белка, 1% жира.

Селекцию кислотогенных микроорганизмов для последующей конверсии деполимеризованной биомассы проводили в анаэробном реакторе (конструкция типа UASB, поток жидкости, восходящий через слой гранулированной биомассы) объемом 1,25 л, высотой 0,5 м при двух температурных режимах: мезофильном (35°C) и субмезофильном (22–28°C). В качестве инокулята для реактора использовали 750 мл анаэробного метаногенного ила (2/3 от общего объема реактора), а в качестве субстрата – модельные стоки двух составов (табл. 1), приготовленные в минеральной среде [14].

Для приготовления 1 л минеральной среды использовали фосфатный буфер со значениями pH от 5,4 до 5,6. Величину pH контролировали потенциометрически (рН-метр «Mettler Toledo 8603», Швейцария). Реакторные характеристики, такие как время пребывания среды в реакторе (ВП, сут), нагрузка по органическому веществу (НОВ, г<sub>ХПК</sub>/л/сут), эффективность конверсии органических веществ (ОВ) в этанол (Et, г/л) и в летучие жирные кислоты (уксусная, пропионовая, масляная) в процессе кислотогенеза рассчитывали по формулам, описанным в работе [14].

Определение кислотогенной активности биокатализаторов (исходного и селекционного), расчет ее удельной величины, изучение эффективности и скорости образования летучих жирных кислот (ЛЖК) на разных субстратах проводили согласно ранее разработанным методикам [13, 14] в четырех температурных режимах (35, 30, 20 и 15°C).

Предобработку биомассы (солома, опилки и лигнин) для последующей конверсии в ЛЖК и этиловый спирт проводили по описанным ранее методикам при помощи кислотного гидролиза [12], а также путем каталитического окисления с использованием в качестве катализатора солей меди (щелочная среда, диапазон температур от комнатной до 90°C) [15, 16] Пшеничная солома, предварительно измельченная на шаровой мельнице, после кислотного гидро-

лиза [12] содержала ОВ в концентрации 17,6 г<sub>ХПК</sub>/л, в том числе растворимого ОВ 6,9 г<sub>ХПК</sub>/л, сумма восстанавливающих сахаров составляла 2,4 г/л. Опилки хвойных пород деревьев и лигнин после проведения окислительной деструкции [15, 16] содержали ОВ в концентрации 44 и 94 г<sub>ХПК</sub>/л соответственно.

Все исследования по биоконверсии преобразованной биомассы в ЛЖК и этиловый спирт проводили в *batch*-условиях (периодическое культивирование во флаконах в стационарных условиях) в двух температурных режимах (35 и 20°C). Для этого во флаконы (120 мл) вносили по 50 мл исследуемого образца, разбавленного минеральной средой до концентрации органического вещества 2,5–8,5 г<sub>ХПК</sub>/л и добавляли по 5 мл кислотогенного биокатализатора из рабочего реактора (9% от общего объема жидкой фазы), после чего газовое пространство реактора замещали аргоном (анаэробные условия). Эффективность конверсии органических веществ в этиловый спирт (Et, г/л) и ЛЖК рассчитывали по формулам, представленным в работе [14].

Продукты, образующиеся в процессе кислотогенеза (водород, углекислый газ и ЛЖК) анализировали с помощью газовой хроматографии, используя хроматограф «ЛХМ 8 МД модель 3» с катарометром (газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя 20 мл/мин, колонка длиной 2 м заполнена порпаком Q, температура термостата колонок 50°C) и хроматограф «GC-15A Shimadzu» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя 30 мл/мин, температура термостата колонок, детектора и испарителя 190, 210 и 220°C соответственно) [17].

Концентрацию глюкозы в модельном стоке № 1 определяли с помощью стандартного набора реагентов («Импакт», Россия).

Концентрацию органических веществ в модельном стоке № 2 и в последующих образцах преобразованной биомассы (ХПК, г/л) определяли известным методом [18]. Содержание суммы восстанавливающих сахаров определяли согласно методике, описанной в работе [19].

### Результаты и их обсуждение

Один из эффективных методов селекции и адаптации микроорганизмов – непрерывный проточный процесс. Поэтому для создания оптимальной кислотогенной микробной ассоциации использовали анаэробный реактор типа UASB, обладающий относительно простой конструкцией и не требующий применения загрузочных материалов. В качестве иноку-

лята для селекции и роста кислотогенных микроорганизмов в UASB-реакторе использовали анаэробный метаногенный ил с действующих очистных сооружений, как было описано в разделе «Материалы и методы». Селекцию биокатализатора проводили в условиях проточного культивирования при начальных значениях pH не выше 5,6 в мезофильном (35°C) и субмезофильном (26–28°C) режимах, конвертируя ОВ двух модельных стоков, содержащих в качестве источника углерода глюкозу или молочную сыворотку. Каждый режим поддерживался до достижения квазистационарного состояния, т.е. до достижения постоянных значений эффективности и скорости конверсии жирных кислот при смене не менее 3–5 объемов реактора.

Оптимальные условия для получения максимального количества ЛЖК на глюкозе: pH 4,7 и диапазон температур от 35 до 27°C. Средняя эффективность конверсии глюкозы в ЛЖК (уксусную, пропионовую и масляную) в обоих температурных режимах (35 и 27°C) составила 64%. При этом образование уксусной кислоты составляло 28 и 25%, пропионовой кислоты – 11 и 10%, а масляной кислоты – 25 и 29% соответственно. Таким образом, на глюкозе при 27°C средний выход масляной кислоты был выше (1,22г<sub>ХПК</sub>/л, что соответствует 0,36 молей/моль глюкозы), чем при 35°C (1,05г<sub>ХПК</sub>/л, что соответствует 0,31 молей/моль глюкозы).

Селекцию кислотогенного биокатализатора продолжали на молочной сыворотке в тех же диапазонах pH, но при сниженной (от 27 до 23°C) температуре проведения процесса кислотогенеза. Полученные результаты показали увеличение эффективности конверсии ОВ (с концентрацией 7,0 г<sub>ХПК</sub>/л) в ЛЖК до 67%. При этом наблюдалось снижение степени конверсии (до 20% ОВ в уксусную кислоту, до 10% ОВ в пропионовую кислоту) и увеличение степени

Т а б л и ц а 2

Удельная кислотогенная активность (А, г<sub>ХПК</sub>/г<sub>БВБ</sub>/сут) биокатализатора до и после селекции

Температура, °C	Удельная кислотогенная активность биокатализатора, г <sub>ХПК</sub> /г <sub>БВБ</sub> /сут	
	до селекции	после селекции
35	0,50±0,01	0,63±0,01
30	0,42±0,01	0,58±0,01
20	0,29±0,01	0,39±0,01
15	0,20±0,01	0,25±0,01

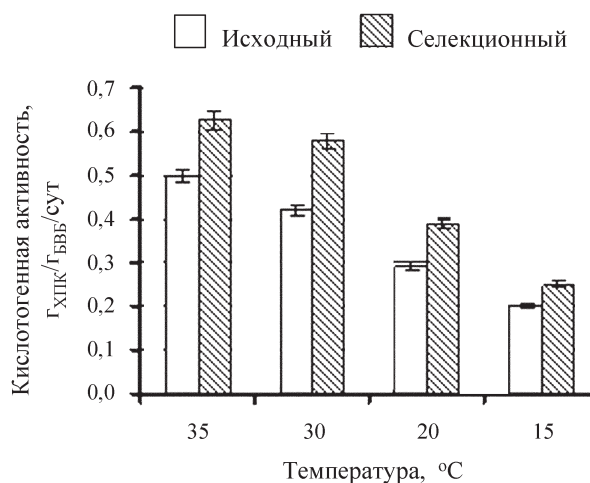


Рис. 1. Удельная кислотогенная активность исходного и отсеleccionированного биокатализаторов, полученная при нескольких значениях температуры культивирования

конверсии в масляную кислоту до 37% ОВ (что соответствует выходу масляной кислоты  $2,51 \text{ г}_{\text{ХПК}}/\text{л}$ ).

После проведения селекции (77 сут) исходного анаэробного биокатализатора были получены значения удельной кислотогенной активности при четырех температурных режимах. Полученные результаты (табл. 2) показали увеличение в  $1,31 \pm 0,07$  раза кислотогенной активности биокатализатора во всех случаях, более наглядно это представлено на рис. 1.

Для кислотогенного биокатализатора после селекции в течение 77 сут получены характеристики по тем же параметрам, что и для исходного: беззольное вещество биомассы (БВБ)  $41 \text{ г/л}$  (увеличилось на 14%); сухой вес  $63 \text{ г/л}$  (увеличился на 9%); зольность 35% (снизилась на 5%).

Кинетика образования ЛЖК под действием кислотогенного биокатализатора на модельных стоках глюкозой и молочной сывороткой при четырех значе-

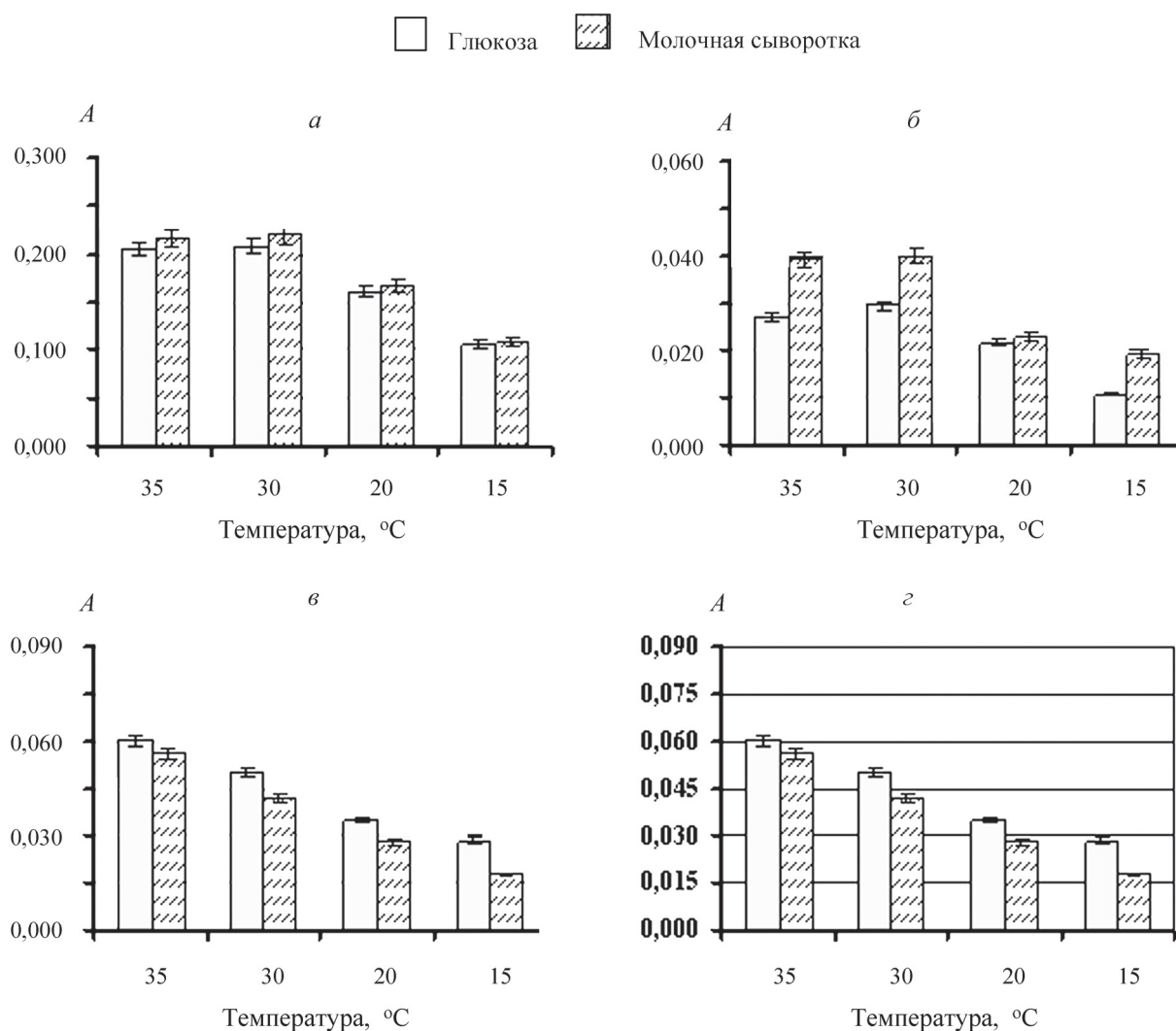


Рис. 2. Расчетная удельная активность ( $A, \text{ г}_{\text{ХПК}}/\text{ г}_{\text{БВБ}}/\text{сут}$ ) образования масляной (а), пропионовой (б) и уксусной (в) кислот и этанола (г) из глюкозы и молочной сыворотки под действием биокатализатора

ниях температуры представлена в табл. 3, откуда видно, что максимальная эффективность конверсии ОВ в масляную кислоту (51–54%) на обоих модельных стоках наблюдалась при 15°C, однако для этого требовался более длительный контакт биокатализатора с субстратом (6 сут). При этом эффективность конверсии субстратов в уксусную и пропионовую кислоты была низкой и составляла соответственно 14 и 6% (глюкоза), 10 и 8% (молочная сыворотка).

При повышении температуры проведения процесса кислотогенеза наблюдали более интенсивное образование уксусной кислоты. Образование пропионовой кислоты менялось несущественно, а эффективность образования масляной кислоты снижалась (табл. 3), оставаясь все же достаточно высокой при 20°C (47–52%). При 30 и 35°C наблюдалось некоторое снижение эффективности конверсии субстратов в масляную кислоту и повышение эффективности

Т а б л и ц а 3

**Кинетика образования ЛЖК и этанола из глюкозы и молочной сыворотки в зависимости от температуры и времени контакта субстратов с кислотогенным биокатализатором**

Температура, °С	Время контакта субстрата, сут	Эффективность конверсии в этанол, %	Эффективность конверсии в уксусную кислоту, %	Эффективность конверсии в пропионовую кислоту, %	Эффективность конверсии в масляную кислоту, %
		субстрат – глюкоза в концентрации 5,6 г/л (6,0 г <sub>ХПК</sub> /л)			
35	4	4,1±0,2	26,6±0,4	7,8±0,2	43,0±0,4
30	4	3,9±0,1	22,3±0,5	6,9±0,2	45,0±0,4
20	10	4,0±0,2	19,1±0,5	6,6±0,1	47,2±0,6
15	16	3,4±0,1	14,4±0,3	6,3±0,1	50,6±0,5
субстрат – молочная сыворотка в концентрации 4,4 г/л (6,1 г <sub>ХПК</sub> /л)					
35	4	5,6±0,3	22,8±0,5	8,5±0,4	44,5±0,5
30	4	4,2±0,2	18,9±0,6	8,1±0,2	48,5±0,4
20	10	3,7±0,2	14,2±0,4	7,8±0,3	51,7±0,4
15	16	2,8±0,1	9,7±0,3	8,3±0,4	53,8±0,6

Т а б л и ц а 4

**Конверсия гидролизованной соломы в этиловый спирт и ЛЖК в зависимости от концентрации субстрата, температуры и времени контакта с кислотогенным биокатализатором**

Начальная концентрация растворимых ОВ, г <sub>ХПК</sub> /л	Время контакта субстрата, сут	Эффективность конверсии в этанол, %	Эффективность конверсии в уксусную кислоту, %	Эффективность конверсии в пропионовую кислоту, %	Эффективность конверсии в масляную кислоту, %
		температура конверсии 35 °С			
6,3	6	14,8±0,3	22,4±0,3	2,5±0,1	40,6±0,4
3,8	6	14,0±0,3	21,2±0,4	3,5±0,1	41,6±0,5
2,5	6	13,1±0,2	21,4±0,2	4,0±0,2	42,5±0,6
температура конверсии 20 °С					
6,3	10	13,5±0,3	22,1±0,2	4,9±0,3	29,3±0,3
3,8	10	13,9±0,2	21,1±0,1	4,5±0,2	38,3±0,4
2,5	10	14,0±0,4	21,5±0,3	4,7±0,3	39,6±0,4

Т а б л и ц а 5

**Конверсия деполимеризованных опилок в этиловый спирт и ЛЖК в зависимости от концентрации субстрата, температуры и времени контакта с кислотогенным биокатализатором**

Начальная концентрация общих ОВ, $\Gamma_{\text{ХПК}}/\text{л}$	Время контакта субстрата, сут	Эффективность конверсии в этанол, %	Эффективность конверсии в уксусную кислоту, %	Эффективность конверсии в пропионовую кислоту, %	Эффективность конверсии в масляную кислоту, %
8,0	14	1,5±0,1	18,8±0,3	4,2±0,2	18,7±0,4
6,4	14	2,4±0,1	21,3±0,4	5,8±0,1	20,0±0,4
4,0	14	3,5±0,2	23,9±0,2	6,6±0,1	22,4±0,3
температура конверсии 20 °С					
8,0	18	1,4±0,1	13,7±0,2	3,3±0,1	11,3±0,3
6,4	18	1,8±0,1	15,5±0,3	4,2±0,2	13,3±0,3
4,0	18	3,0±0,2	19,6±0,4	6,2±0,3	17,1±0,4

Т а б л и ц а 6

**Конверсия деполимеризованного лигнина в этиловый спирт и ЛЖК в зависимости от концентрации субстрата, температуры и времени контакта с кислотогенным биокатализатором**

Начальная концентрация общих ОВ, $\Gamma_{\text{ХПК}}/\text{л}$	Время контакта субстрата, сут	Эффективность конверсии в этанол, %	Эффективность конверсии в уксусную кислоту, %	Эффективность конверсии в пропионовую кислоту, %	Эффективность конверсии в масляную кислоту, %
8,5	14	0	6,1±0,1	3,4±0,1	13,3±0,2
6,8	14	0	9,0±0,2	4,7±0,2	16,1±0,3
4,3	14	0	12,5±0,2	5,9±0,3	19,0±0,3
температура конверсии 20 °С					
8,5	18	0	5,1±0,1	2,0±0,1	7,6±0,1
6,8	18	0	6,0±0,2	2,8±0,1	10,1±0,2
4,3	18	0	9,9±0,4	4,1±0,2	13,0±0,2

конверсии субстрата в уксусную кислоту, но время контакта биокатализатора с субстратами составляло лишь 4 сут (табл. 3). Это подтверждают значения расчетной удельной активности образования ЛЖК под действием биокатализатора на глюкозе и молочной сыворотке, представленные на рис. 2.

На глюкозе и молочной сыворотке значения расчетной удельной активности биокатализатора по образованию масляной кислоты составили максимальные величины от 0,2016 до 0,2153  $\Gamma_{\text{ХПК}}/\Gamma_{\text{БВБ}}/\text{сут}$  при температуре процесса 30–35°С.

Полученные результаты показывают, что конверсию исследуемых субстратов можно проводить с хорошей эффективностью и при 30–35°С, и при 20°С, однако при этом следует учитывать длительность проведения процесса конверсии и высокий выход ненужного побочного продукта (уксусной кислоты). Температура 20°С при длительности контакта субстрата с биокатализатором 10 сут представляется наиболее приемлемой для получения максимального количества масляной кислоты из исследуемых субстратов.

После завершения селекции биокатализатора исследовали биоконверсию в двух температурных режимах (35 и 20°C) трех образцов предобработанной биомассы – соломы, опилок и лигнина (см. раздел «Материалы и методы») с помощью высокоактивного кислотогенного биокатализатора. Полученные результаты представлены в табл. 4–6. Эффективность конверсии растворимых ОВ гидролизованной соломы в масляную кислоту при 35°C на шестые сутки эксперимента, как видно из представленных в табл. 4 результатов, составила от 40 до 43%, при этом не было обнаружено какой-либо зависимости образования ЛЖК (масляной, пропионовой и уксусной) от начальной концентрации растворимых ОВ.

При 20°C наблюдалось влияние начальной концентрации ОВ на выход масляной кислоты (на выход других ЛЖК начальная концентрация растворимых ОВ не повлияла). На десятые сутки эксперимента эффективность образования масляной кислоты достигла 40, 38 и 29% при трех значениях концентрации (соответственно 2,5; 3,8 и 6,3 г<sub>ХПК</sub>/л) растворимых ОВ (табл. 4). Следует отметить, что концентрация этилового спирта составляла около 14% во всех вариантах экспериментов (табл. 4)

В табл. 5 представлены результаты исследования конверсии деполимеризованных опилок в этиловый спирт и ЛЖК под действием отселекционированного биокатализатора. Эффективность конверсии общих ОВ деполимеризованных опилок в масляную кислоту при 35°C на четырнадцатые сутки эксперимента составила от 19 до 22%, при этом наблюдали увеличение образования ЛЖК (масляной, пропионовой и уксусной) при снижении начальной концентрации ОВ. При 20°C наблюдалась обратная зависимость выхода всех трех летучих жирных кислот и этанола от начальной концентрации ОВ. На восемнадцатые сутки эксперимента была достигнута эффективность образования масляной кислоты 17, 13 и 11% при трех значениях концентрации (соответственно 4,0; 6,4 и 8,0 г<sub>ХПК</sub>/л) растворимых ОВ.

Конверсия деполимеризованного лигнина в ЛЖК под воздействием биокатализатора представлена в табл. 6. Эффективность конверсии общих ОВ деполимеризованного лигнина в масляную кислоту при 35°C на четырнадцатые сутки эксперимента составляла от 13 до 19% (табл. 6), при этом наблюдалась обратная зависимость образования ЛЖК (масляной, пропионовой и уксусной) от начальной концентрации ОВ. Такая же картина выхода всех трех летучих жирных кислот наблюдалась при 20°C, но этанол не образовывался ни в том, ни в другом случае. На восемнадцатые сутки эксперимента при 20°C и концентрации растворимых ОВ, составляющей 4,3; 6,8 и 8,5 г<sub>ХПК</sub>/л, была достигнута эффективность образования масляной кислоты 13, 10 и 8% соответственно (табл. 6).

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что наиболее перспективной биомассой для получения ЛЖК из отходов АПК является предобработанная солома. На ней получены при температуре 35°C и длительности процесса 6 сут максимальные выходы (до 68%) суммарной ЛЖК под действием кислотогенного биокатализатора. На деполимеризованных опилках и лигнине максимальные выходы суммарной ЛЖК составляют 53 и 37% соответственно, при аналогичной температуре и длительности процесса 14 сут. Такие результаты были получены благодаря предварительной селекции в UASB-реакторе кислотогенного биокатализатора (сначала на глюкозе, а затем на молочной сыворотке), позволившей увеличить в 1,31±0,07 раза кислотогенную активность биокатализатора. Процесс конверсии биомассы АПК можно проводить с хорошей эффективностью и при 30–35°C, и при 20°C, однако при этом следует учитывать длительность проведения процесса конверсии и высокий выход побочного продукта – уксусной кислоты.

Авторы искренне благодарны вед. науч. сотр. ИБХФ РАН докт. хим. наук С.Д. Разумовскому, А.М. Сахарову и П.А. Сахарову за предоставление для исследований предобработанной биомассы АПК.

Работа была проведена в рамках Проекта 05-РАН-07 от 2012 г

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. // Усп. хим. 2010. **79**. № 6 С. 544.
2. Где применять биогазовые технологии // Информационно-аналитическое агентство «ИНФОБИО». www.infobio.ru (15.07 2013).
3. Васильев Р.Г. // Вестн. биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. 2007. **3**. № 3. С. 54.
4. Kalyuzhnyi S.V., Gladchenko M.A., Sklyar V.I. et. al. // Environ. Technol. 2000. **21**. P. 919.
5. Sklyar V.I., Epov A.N., Gladchenko M.A. et. al. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2003. **109**. N 1-3. P. 253.
6. Калюжный С.В., Гладченко М.А., Старостина Е.А. и др. // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2004. № 3. С. 10.

7. Kalyuzhnyi S.V., Gladchenko M.A. // *Wat. Sci. Technol.* 2004. **49**. N 5-6. P. 301.
8. Сенько О.В., Гладченко М.А., Лягин И.В. и др. // *Альтернативная энергетика и экология.* 2012.107. № 3. С. 89.
9. Калюжный С.В., Данилович Д.А., Ножевникова А.Н. // *Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология.* М., 1991. С. 29.
10. Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В., Медман Д.Я. // *Усп. хим.* 1988. № 57. С. 1201.
11. Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Гумеров Ф.М. и др. // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика.* 2011. **6**. № 3. С. 45.
12. Кузнецов Б.Н. // *Соровский образовательный журнал. Химия.* 1996. № 12. С. 47.
13. Hooijmans C.M., Veenstra S., Lubberding H. J. // *Int. course in anaerobic waste water treatment.* Delft, 1990. P. 44
14. Гладченко М.А. *Разработка биотехнологических способов утилизации отходов виноделия.* Дис. ... канд. техн. наук. М., 2001.
15. RU 2204547 C1 (2003) // Скибида И.П., Асеева Р.М., Сахаров П.А., Сахаров А.М.
16. RU 2425069 C2 (2011) // Варфоломеев С.Д., Ломакин С.М., Горшенев В.Н. и др.
17. Kalyuzhnyi S.V., Gladchenko M.A., Starostina E.A. et. al. // *Wat. Sci. Technol.* 2005. **52** N 10-11. P. 273.
18. Dubber D., Gray N.F. // *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2010. **45**. N 12. P. 1595.
19. Клесов А.А., Рабинович М.Л., Синицин А. П. // *Биоорган. хим.* 1980. **6**. № 8. С. 1225.

Поступила в редакцию 14.01.14

## OPTIMIZATION OF AN AGRICULTURAL WASTE CONVERSION INTO VOLATILE FATTY ACIDS IN ANAEROBIC CONDITIONS

M.A. Gladchenko, S.N. Gaydamaka, V.P. Murygina, S.D. Varfolomeev

(Division of Chemical Enzymology)

**Selection of biocatalyst was performed and the first optimal microbial association was obtained. This association was capable to convert products of depolymerization of sawdust, straw and lignin into volatile fatty acids with acid production activity greater in 1.3 times than the initial methane activity. The largest percentage of butyric acid (40%) and ethanol (14%) was obtained from biomass out of the straw in concentrations of soluble OS from 2.5 till 6.3g COD/l. On a biomass from sawdust and a lignin at studied concentration of OS from 4.0 to 8.0 g COD/L and the duration of the conversion process up to 18 days received an exit of butyric acid twice smaller, than on a biomass from straw.**

**Key words:** anaerobic processes, biocatalyst, hydrolysis, straw, sawdust, lignin.

**Сведения об авторах:** Гладченко Марина Анатольевна – ст. науч. сотр. кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ, канд. техн. наук (gladmarina@yandex.ru); Гайдамака Сергей Николаевич – вед. инженер кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ (s.gaidamaka@gmail.com); Мurygina Валентина Павловна – науч. сотр. кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ, канд. биол. наук (vp\_murygina@mail.ru); Варфоломеев Сергей Дмитриевич – профессор кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ, член-корр. РАН, докт. хим. наук (sdvarf@sky.chph.ras.ru).