

висновок, що завдяки використанню ферментного препарату вихід біоетанолу для полину збільшено на 37,1%, для амброзії – на 42,8%, а при використанні молочнокислих бактерій вихід біоетанолу для полину збільшено на 27,8%, а для амброзії – на 16,7%.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гуреев А.А. Производство высокооктановых бензинов [Текст] / А.А.Гуреев, Ю.М.Жоров, Е.В.Смидович. – М.: Химия, 1981. – 224с.
2. Чирик Д.П. Биологоагрономические аспекты возделывания овсяно-люпиновых смесей на зеленую массу и силос: монография / Чирик Д.П., Степанова Н.В. – Минск: Белорусская наука, 2011. – 136с.

*Надійшла до редколегії 03.05.2017*

УДК 661.152.4

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

### **ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА З ВІДХОДІВ**

**Вступ.** У даний час великого значення в державі набувають питання економії матеріалів і паливно-енергетичних ресурсів, охорони навколишнього середовища [1]. Світовий досвід використання технології анаеробної переробки осадів та інших органічних відходів для одержання добрив і біогазу свідчить про рентабельність та перспективність її реалізації в промислових умовах [2].

Розвинені країни світу мають величезні досягнення у розвитку та використанні біотехнологій [3]. Сьогодні країни Європи (Австрія, Данія, Голландія, Норвегія, Фінляндія та Швеція) використовують від 40 до 65 відсотків екологічно чистої біоенергетики, вирощують до 50% екологічно безпечної продукції і планують до 2015-2020 років мати 100% [3]. В Україні екологічно чиста енергія складає близько 3 відсотків [3].

Одними з невирішених питань впровадження установок анаеробного зброджування в Україні є те, що середня тривалість перебування сировини у реакторі коливається на рівні 30-55 діб, що ускладнює можливість їх масового застосування в державі. Крім того, експлуатація таких реакторів супроводжується великими капітальними та експлуатаційними затратами, а міжремонтна тривалість роботи триває декілька років.

Застосування ферментативного каталізу у технології отримання біоінеральних добрив є новим науковим напрямком. Ферменти – біологічні каталізатори білкової природи. Таке загальне визначення підкреслює хімічну природу практично всіх існуючих ензимів, тобто всі ферменти – білки [4-7].

Для пояснення деталей будови та функціонування ферментів вводять такі поняття, як «субстрат» та «продукт» реакції. Субстратом (S) називають молекулу, яка під дією ферменту перетворюється на кінцевий продукт реакції (P): S→P. Для утворення продукту фермент може зв'язувати один або декілька субстратів [4-7].

Кожний фермент має функціонально активну ділянку – активний центр (для зв'язування та перетворення субстрату). Як правило, субстрат приєднується до функціональних груп в активному центрі нековалентно, іноді можуть утворюватися короткотривалі ковалентно зв'язані комплекси [6].

Ферменти прискорюють біохімічні реакції за рахунок зниження енергії активації. Фермент знижує енергію активації шляхом збільшення числа активованих молекул, які стають більш реакційно здатними на нижчому енергетичному рівні.

У роботі у якості ферментативної добавки для інтенсифікації процесу анаеробного зброджування використовували молочну сироватку, що містить в своєму складі ферменти, які збільшують швидкість метаногенезу. Сироватка є вторинним сировинним ресурсом молочного підкомплексу агропромислового комплексу України.

З цього випливає, що дослідження та інтенсифікація процесу анаеробного зброджування відходів із використанням ферменту є актуальним та перспективним науковим завданням.

**Постановка задачі.** Метою даної роботи є дослідження та інтенсифікація процесу отримання біомінерального добрива і біогазу з відходів. Для проведення досліджень використовували лабораторну установку анаеробного зброджування, що працює в мезофільному режимі (при температурі 33°C).

Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор анаеробного зброджування, представлено у табл.1.

Таблиця 1 – Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор анаеробного зброджування

Компонент	Вміст, %
Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з міських стічних вод рослинним адсорбентом	84,6
Ущільнений активний мул ферум (III) хлоридом	15,4

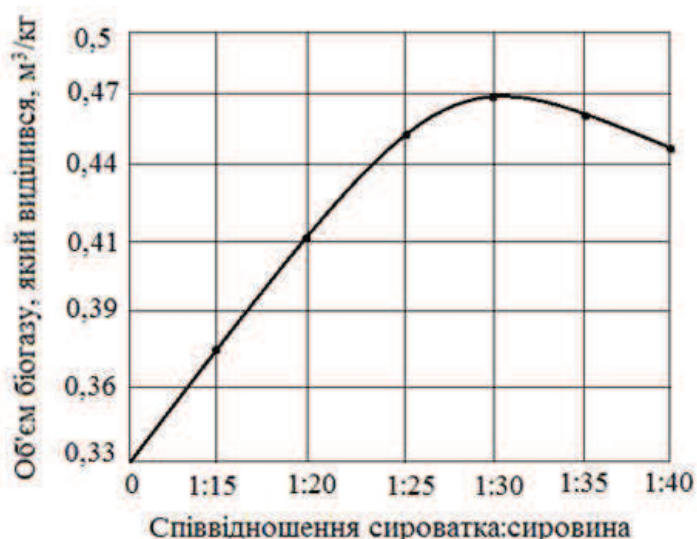


Рисунок 1 – Вплив співвідношення «сироватка-сировина» на вихід біогазу при застосуванні у якості сировини осаду після адсорбції фосфатів з міських стічних вод та ущільненого активного мулу при тривалості процесу зброджування 20 діб

**Результати роботи.** Досліджено вплив співвідношення «сироватка-сировина» на вихід біогазу (рис.1). Процес зброджування тривав 20 діб.

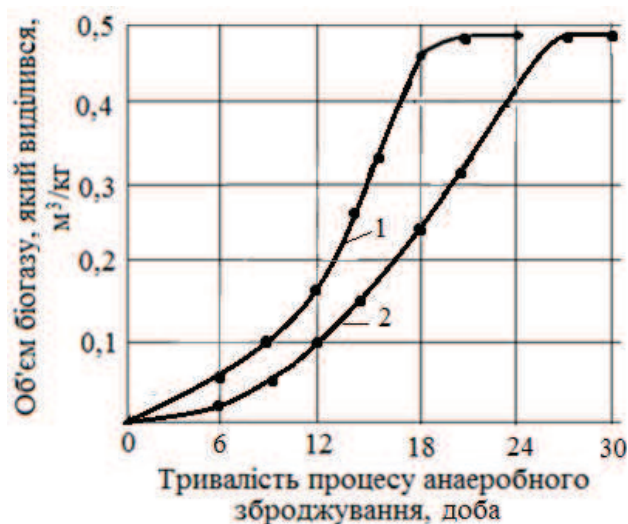
Показано, що співвідношення «сироватка-сировина» 1:30 є оптимальним, адже за даних умов спостерігається максимальний вихід біогазу 0,47 м³/кг. В подальших дослідженнях використовували саме це співвідношення.

На наступному етапі експериментальних досліджень встановили вплив добавки сироватки на інтенсифікацію процесу анаеробного зброджування вихідної сировини в порівнянні з пробою без ферментативної добавки (рис.2).

Встановлено, що для даного типу сировини добавка сироватки призводить до скорочення часу перебування сировини в біогазовому реакторі з 30 до 20 діб, тобто в 1,5 рази. Вологість зброженого добрива становить 78%.

Проаналізовано хімічний склад одержаного зброженого біомінерального добрива (табл.2) в перерахунку на суху речовину.

Визначено, що вміст карбону (С) у добриві складає 41,8%, мінеральних компонентів – 58,2 %. Показано, що даний вид біомінерального добрива містить достатню



- 1 – з додаванням сироватки;  
2 – без додаванням сироватки

Рисунок 2 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування

кількість поживних для рослин елементів в перерахунку на суху речовину,%, зокрема,  $N_{\text{заг.}} - 5,2$ ;  $CaO - 13,8$ ;  $K_2O - 12,2$ ;  $P_2O_5 - 11,5$ .

Припускаємо, що механізм дії ферментів на прискорення процесу анаеробного зброджування описується законами Л.Міхаеліса та М.Ментен, зокрема, що ферментативна реакція є двостадійною. На першій стадії фермент  $E$  вступає в швидку зворотну взаємодію з субстратом з утворенням фермент-субстратного комплексу ( $ES$ ), а під час другої стадії, яка відбувається повільніше і лімітує швидкість процесу, комплекс  $ES$  розпадається з утворенням продукту реакції ( $P$ ) та відновленого стану ферменту [8]:

Таблиця 2 – Хімічний склад зброженого біомінерального добрива на основі фосфатовмісного осаду та ущільненого активного мулу в перерахунку на суху речовину

Елемент	Вміст, %
C	41,80
$N_{\text{заг.}}$	5,20
$K_2O$	12,20
$CaO$	13,80
$P_2O_5$	11,50
$SiO_2$	12,90
$ZnO$	0,88
$TiO_2$	0,67
$MnO_2$	0,34
$CuO$	0,36
$ZrO$	0,14
$SrO$	0,12
$PbO$	0,03
$SnO$	0,03



де  $k_1$  – константа швидкості утворення  $ES$ ;

$k_{-1}$  – константа швидкості зворотної реакції (розпаду  $ES$ );

$k_2$  – константа швидкості утворення продукту реакції.

Рівняння Міхаеліса-Ментен для процесу накопичення біогазу має вигляд [8]:

$$W = \frac{W_{\text{max}}V}{K_m + V}, \quad (2)$$

де  $W$  – швидкість анаеробного зброджування, м³/добу;

$W_{max}$  – максимальна швидкість анаеробного зброджування, м<sup>3</sup>/добу;

$K_m$  – величина Міхаеліса, що дорівнює об'єму накопичення біогазу, при якому швидкість реакції становить половину від максимальної [8];

$V$  – об'єм накопичення біогазу, м<sup>3</sup>.

Швидкість ферментативної реакції ( $W$ ) – важлива величина, яка є мірою активності ферменту, тобто між поняттями «швидкість реакції» та «активність ферменту» можна поставити знак дорівнює (говоримо «швидкість реакції» – розуміємо «активність ферменту») [8].

Опишемо процес анаеробного зброджування при використанні у якості сировини фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів з міських стічних вод та ущільненого активного мулу. Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування описується кривою 1 (рис.2).

Залежність швидкості  $W$  виділення біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування представлено на рис.3.

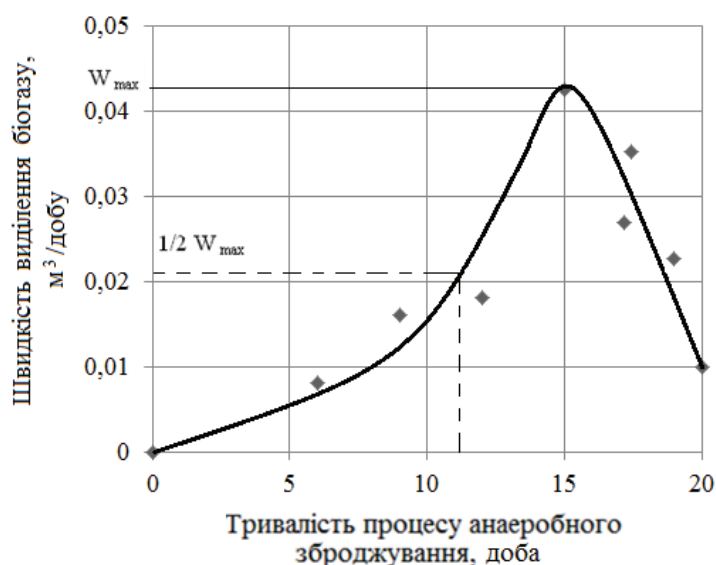


Рисунок 3 – Залежність швидкості виділення біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування

тоді, коли швидкість реакції дорівнює половині максимальної швидкості ( $W = 1/2 W_{max}$ ). Згідно з рис.3 це 11 діб.

Нижче на рис.4 наведено ілюстрований процес поступового насичення ферменту субстратом [4, 8].

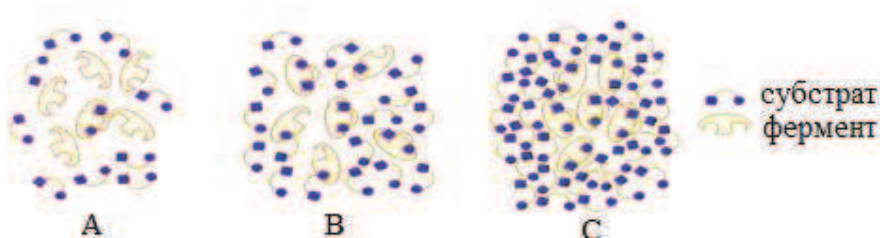


Рисунок 4 – Поступове насичення ферменту субстратом

На рис.4 стан А – при низькому значенні об'єму накопичення біогазу, коли залежність швидкості реакції від тривалості процесу має ще прямо пропорційну залежність (лінійна частина графіка на рис.3). Стан В – коли відбувається найбільша спорід-

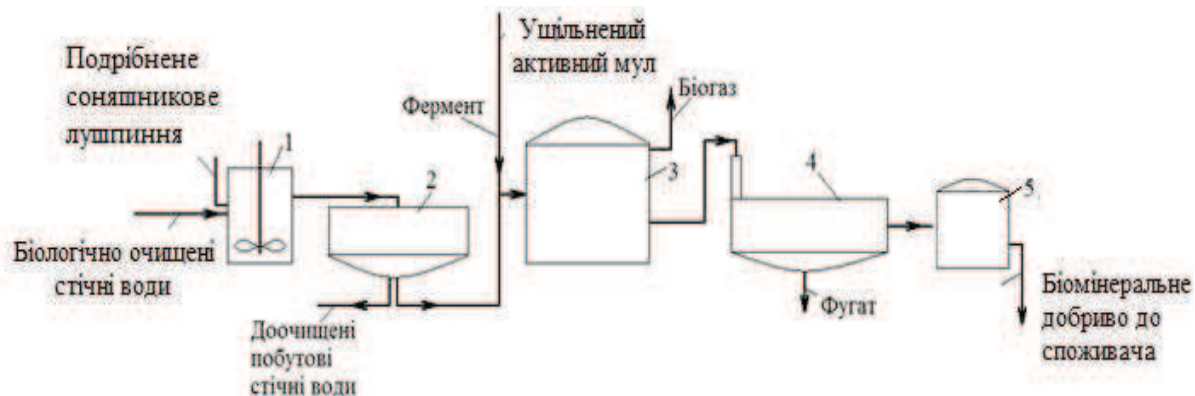
Форма кривої ілюструє той факт, що поступово зі збільшенням тривалості процесу відбувається насичення активних центрів ферменту молекулами субстрату (сировини) і підвищується швидкість реакції. Наближення до максимальної швидкості  $W_{max} = 0,0425$  м<sup>3</sup>/добу (рис.3) означає, що усі активні центри молекул ферменту зайняті, і подальше збільшення швидкості неможливе – вона досягла максимально значення (ефект насичення).

Згідно з теорією Міхаеліса-Ментен максимальна спорідненість ферменту з субстратом відбувається



неність ферменту з субстратом. Стан С – при «ефекті насичення», коли швидкість реакції наближається до максимальних значень і у зв'язку з обмеженою кількістю активних центрів більше не може зростати [4, 8].

На основі експериментальних досліджень розроблено технологічну схему одержання біомінерального добрива з відходів із використанням ферментативної добавки, представлену на рис.5.



- 1 – реактор з мішалкою; 2 – радіальний відстійник; 3 – біореактор;  
4 – центрифуга; 5 – склад для упаковки і зберігання добрива

Рисунок 5 – Технологічна схема ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів із використанням ферментативної добавки

Схема працює наступним чином. Біологічно очищену стічну воду подають до реактора з мішалкою 1, де проходить глибока адсорбційна очистка стічної води від фосфатів відходами виробництва соняшникової олії. Доза адсорбенту становить  $0,25 \text{ г/дм}^3$ , час перебування у реакторі 5-60 хвилин. Осад, насичений фосфатами, подають до реактора анаеробного зброджування. До апарату 1 також направляють ущільнений ферум (III) хлоридом дозою  $60 \text{ мг/дм}^3$  при часі контактування 30 хвилин активний мул та ферментативну добавку для інтенсифікації процесу метаногенезу. Далі зброжену суміш подають до центрифуги 4 для зневоднення, а потім до складу 5. Фугат, що утворився в результаті зневоднення добрива, направляють на початок процесу у трубопровід подачі біологічно очищеної стічної води. Біомінеральне добриво зі складу 5 відправляють споживачеві.

**Висновки.** Вперше показано, що додаванням молочної сироватки у оптимальному співвідношенні 1:30 можна зменшити тривалість перебування сировини у реакторі анаеробного зброджування у 1,5 рази. Проаналізовано хімічний склад зброженого біомінерального добрива, визначено, що вміст карбону (С) у ньому складає 41,8%,  $N_{\text{зар.}}$  – 5,2%; СаО – 13,8%;  $K_2O$  – 12,2%;  $P_2O_5$  – 11,5% в перерахунку на суху речовину. Використовуючи рівняння Міхаеліса-Ментен встановлено, що максимальна спорідненість ферменту з субстратом відбувається на 11 добу зброджування. На основі експериментальних досліджень розроблено технологічну схему одержання біомінерального добрива з відходів із використанням ферментативної добавки, особливістю якої є застосування молочної сироватки для інтенсифікації процесу зброджування.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Чайковська Є.Є. Розробка енергозберігаючої технології функціонування біогазової установки у складі когенераційної системи / Є.Є.Чайковська // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/ 8 (75). – С.44-49.
2. Сорокіна К.Б. Технологія перероблення та утилізації осадів: навч. посібник / К.Б.Сорокіна, С.Б.Козловська. – Харків: Вид-во ХНАМГ, 2012. – 226с.
3. Друкований М.Ф. Розвиток комплексу біотехнологій – головний шлях розвитку аграр-

- ного сектора України / М.Ф.Друкований // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. – 2012. – № 1 (58), т. 10. – С.33-38.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие для студ. высш. учеб. завед. / В.М.Байрамов. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 256с.
  5. Протопопов А.В. Химическая кинетика. Катализ: методическое пособие к лабораторному практикуму по физической химии / А.В.Протопопов, Н.Г.Комарова. – Алт. гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2011. – 76с.
  6. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд, А.З.Книжник. – М.: Высшая школа, 2000. – 560с.
  7. Курс лекцій з біохімії. Розділ «Біохімія ферментів» / Л.І.Гребеник, І.Ю. Висоцький. – Суми: Сумський державний університет, 2011. – 71с.
  8. Губський Ю.І. Біологічна хімія: підручник / Ю.І.Губський. – Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508с.

Надійшла до редколегії 03.05.2017.

УДК 548.736:546.562:541.49.677.21

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент  
КИЗЫМИШИНА Т.О., зав. лабораторией

Днепропетровский государственный технический университет, г. Камянское

## ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИОМЕТАЛЛОВ С АМИНОСПИРТАМИ РЕАКТИВИРОВАТЬ ХОЛИНЭСТЕРАЗУ И МЕМБРАННЫЕ МЕХАНИЗМЫ АНТИДОТНО-ЛЕЧЕБНОГО ДЕЙСТВИЯ

**Введение.** Лечение отравлений пестицидами с антихолинэстеразным механизмом токсикологического действия в настоящее время в медицинской практике осуществляется с помощью реактиваторов холинэстеразы (РХЭ) из класса оксимов (дипироксим, алооксим и др.) [1-3]. Существует острая необходимость в совершенствовании известных препаратов и разработке новых средств для антидотной терапии интоксикаций фосфорорганических пестицидов (ФОП), особенно, сочетающимися антихолинэстеразное действие с другими механизмами отравлений, например, со свободно радикальным или гепатотоксическим. Актуальность таких исследований связана с недостаточной эффективностью оксимов – РХЭ при отравлениях различными типами фосфорорганических пестицидов, с плохим проникновением их в центральную нервную систему, слабой активностью по отношению к центральным эффектам и с относительно высокой точностью. Принципиально новым направлением в изыскании средств терапии отравлений антихолинэстеразными веществами и регуляции (нормализации) процессов передачи нервного импульса является синтез и изучение эффективности координационных соединений биометаллов с различными физиологически активными лигандами, особенно из класса аминокислот [4-6].

**Постановка задачи.** Установлено, что в составе детоксицирующих свойств лежит физиологический механизм – восстановление активности ингибированной холинэстеразы. Некоторые комплексы сочетают реактивирующую способность с активацией фермента, центральным терапевтическим действием, со способностью непосредственно взаимодействовать с ядами и элиминировать их из организма.

Проведена оценка координационных соединений Cu(II), Ni(II) с оксиалкилпроизводными аминов в сравнительном плане с аминокислотными комплексами других биометаллов (аналогами антидота ФОП диалкоба  $[\text{Co}(\text{АДЭА})_2]\cdot\text{Cl}_2$ ) [7] на модели интоксикации по терапевтической эффективности и по способности повышать активность ацетилхолинэстеразы с последующим исследованием клеточных мембранных механизмов их действия.