

УДК 579.62

ЭЛЕКТРОМЕТАНОГЕНЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ BIOTEХНОЛОГИЯ АНАЭРОБНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ (ОБЗОР)

© 2022 г. Ю. В. Литти¹, *, Ю. И. Русскова¹, Е. А. Журавлёва¹, С. Н. Паршина¹, А. А. Ковалёв², Д. А. Ковалёв², А. Н. Ножевникова¹

¹Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

²Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 109428 Россия

*e-mail: litty-yuriy@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 02.09.2021 г.

Способность микроорганизмов в анаэробных условиях осуществлять межвидовой перенос электронов в процессе деградации органических веществ открывает новые возможности управляемого повышения эффективности метаногенного разложения органических отходов. В обзоре представлены основные принципы воздействия постоянного электрического тока на анаэробную деградацию органических веществ, параметры процесса, изменение состава микробного сообщества и факторы, влияющие на оптимизацию работы гибридных систем МЭЯ-АР (микробная электролизная ячейка (МЭЯ)-анаэробный реактор (АР)). Проведен анализ исследований в данной области для последующего применения электрометаногенеза – новой энергоэффективной технологии анаэробной очистки сточных вод и переработки органических отходов.

Ключевые слова: анаэробное сбраживание, микробная электролизная ячейка, анаэробный реактор, система МЭЯ-АР, электроактивные микроорганизмы, электрометаногенез

DOI: 10.31857/S0555109922010056

Более ста лет назад английский ботаник Поттер (М.С. Potter) показал, что бактерии и дрожжи при разложении органических веществ могут образовывать небольшое количество электричества. Однако это открытие не привлекло должного внимания, и последующие исследования по использованию микроорганизмов в качестве источников энергии не воспринимались всерьез при рассмотрении их возможного практического применения [1, 2]. В дальнейшем отдельные группы исследователей изучали биоэлектрохимические системы (БЭС) – устройства, в которых используются микроорганизмы для катализа реакций окисления или восстановления на электродах с целью разложения органических веществ. Повышенный интерес к БЭС возродился только к началу XXI в. благодаря осознанию обществом последствий экологических проблем, включая необходимость переработки органической составляющей коммунальных отходов и, соответственно, разработки технологий для устойчивого управления окружающей средой и ресурсами нашей планеты. В настоящее время активно развивается концепция применения БЭС для очистки сточных вод с одновременным получением энергии и полезных веществ [2–4].

Открытие восстановления ионов металлов микроорганизмами и внеклеточного переноса электронов (ВПЭ, EET – Extracellular Electron Transfer) положило начало развитию современной электромикробиологии, изучающей электрокаталитическую активность электроактивных микроорганизмов: экзоэлектрогенов (электрогенов, электронодоноров) и электротрофов (электроноакцепторов). Первые могут осуществлять перенос электронов на аноды различных типов БЭС и производить электрический ток. Эксперименты с чистыми культурами показали, что многие микроорганизмы: бактерии, дрожжи и археи – являются экзоэлектрогенами. Электротрофы получают электроны с катода и используют разнообразные концевые акцепторы электронов для клеточного дыхания, включая диоксид углерода, с образованием метана [5, 3]. Многие генерирующие энергию биосистемы (бактерии, археи, митохондрии и хлоропласты) осуществляют перенос электронов через электрические “проводники” – мембранные системы с растворимыми донорами и акцепторами электронов. В то же время микроорганизмы, способные к ВПЭ, обладают молекулярными механизмами, обеспечивающими поток электронов с нерастворимыми

донорами и акцепторами электронов. Способность микроорганизмов к ВПЭ и взаимодействие между электроактивными микроорганизмами в синтрофных ассоциациях в природе определяют устойчивость природных систем на Земле [1].

В настоящее время выделяют два типа межвидового переноса электронов (МПЭ, IET – Interspecies Electron Transfer): опосредованный (ОМПЭ, IIET – Indirect Interspecies Electron Transfer) и прямой (ПМПЭ, DIET – Direct Interspecies Electron Transfer), которые лежат в основе синтрофных взаимодействий микроорганизмов в процессе анаэробной деградации органических веществ. Микроорганизмы, участвующие в ПМПЭ, связаны друг с другом через клеточные компоненты, такие как мембранно-ассоциированные цитохромы или проводящие пилы, которые позволяют проводить обмен электронов без окислительно-восстановительных медиаторов, характерных для процесса ОМПЭ. Имеются доказательства осуществления процесса ПМПЭ между экзоэлектрогенными и электротрофными микроорганизмами в экспериментальных синтрофных культурах, кокультурах и в анаэробных реакторах (АР, AD – Anaerobic Digester) [5–8]. Исследования показали, что большое количество электронодонорных бактерий и электротрофных метаногенов могут создавать основанные на ПМПЭ синтрофные консорциумы в зависимости от условий в АР: тип субстрата, концентрация и скорость подачи органических веществ, конфигурация АР и др. [6]. Электропроводящие материалы могут выступать в качестве замены биологических проводящих структур и стимулировать ПМПЭ между микроорганизмами в АР [9, 6]. В последние годы в мире произошел всплеск исследований, посвященных роли ПМПЭ в процессе анаэробной деградации органических веществ. Внесение различных форм электропроводящих материалов: магнетита, графита, пироугля, гранулированного активированного угля (ГАУ) и углеродной ткани – стимулирует ПМПЭ и тем самым повышает производительность АР [7, 10–12]. На русском языке вышел первый обзор о механизмах процесса ПМПЭ и исследованиях о применении электропроводящих материалов в АР с целью ускорения ПМПЭ для анаэробного разложения органических веществ синтрофными сообществами микроорганизмов [13]. В настоящем обзоре, который является продолжением вышеуказанного первого обзора, приводятся сведения о стимуляции реакций ПМПЭ путем приложения внешнего напряжения к электродам, размещенным в АР, и ускорении процесса электрометаногенеза [14–16].

Интеграция микробной электролизной ячейки (МЭЯ, MEC-Microbial Electrolysis Cell) с метантенком, обычным АР (МЭЯ-АР), ускоряет процессы ПМПЭ и производства биометана [14, 15, 17–19]. Совмещение МЭЯ и АР в исследованиях и

на практике возможно в двух конфигурациях: электроды встраиваются внутри АР, или АР располагается отдельно и гидравлически связан с внешним МЭЯ [20]. Такое совмещение помогает компенсировать недостатки МЭЯ и АР и, взаимно дополняя друг друга, позволяет улучшить конверсию отходов и производство энергии [21]. Следует отметить, что система МЭЯ-АР показала свою эффективность не только на примере синтетических сточных вод, но и для получения биометана из высококонцентрированных сточных вод, образующихся в различных отраслях промышленности. МЭЯ могут использоваться для последующего процесса доочистки стоков, но не заменяют обычные АР [20].

Электрометаногенез в системе МЭЯ-АР является одним из направлений современного биоэлектросинтеза и новым подходом к переработке отходов и получению возобновляемой энергии в химически стабильном соединении – метане. Такая технология является экологичной, поскольку осуществляется с фиксацией диоксида углерода.

Микробные электрохимические технологии. При биологическом разложении органических веществ в БЭС происходит электрохимическое окисление на аноде и восстановление на катоде. Биоэлектрохимические процессы обеспечивают поток электронов и стимулируют рост определенных микроорганизмов при решении конкретной технологической задачи. Например, процесс получения биоводорода называется “электрогидрогенез”. Таким образом, электрохимия распространяется и на область биоэлектрохимии [2].

БЭС подразделяются на: (1) микробные топливные элементы (МТЭ), преобразующие энергию химических связей органических веществ в электричество с помощью микроорганизмов; (2) микробные электролизные ячейки (МЭЯ), где с приложением электрического напряжения происходит производство продуктов с добавленной стоимостью [22, 23].

Термин “МЭЯ” был предложен для замены ранее применяемых определений “биокатализируемая электролизная камера” (БЭК, BEC – Bio-Electrochemical Cell) или “биоэлектрохимический микробный реактор” (БЭМР, BEAMR – Bioelectrochemically Assisted Microbial Reactor) при разработке первых биоэлектрохимических процессов, когда в анаэробных условиях микроорганизмы образовывали газообразный водород за счет электролиза органических веществ в противоположность электролизу воды в МТЭ [22, 24, 25]. Выработка электроэнергии в МТЭ происходит с окислением органического вещества, например, ацетата, экзоэлектрогенными бактериями на аноде ($E_{An} = -0.2$ В относительно стандартного водородного электрода, СВЭ) и восстановлением кислорода на катоде ($E_{Cat} = 0.2$ В), с потенциа-

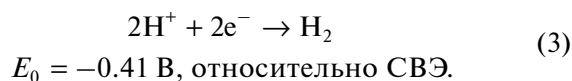
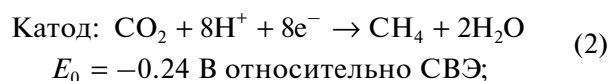
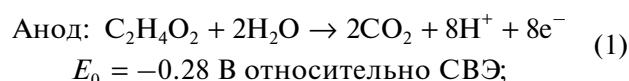
лом рабочей ячейки приблизительно 0.4 В и теоретическим потенциалом до 1.1 В при нейтральном рН 7.0. В МЭЯ на аноде также происходит окисление органических веществ с высвобождением электронов и протонов, а затем электроны переносятся на катод, где объединяются с протонами, образуя газообразный водород (H₂). В отличие от МТЭ, в МЭЯ суммарные реакции на электродах осуществляются с положительной энергией Гиббса (ΔG) и, таким образом, для функционирования системы требуется подача энергии [9, 22, 26]. В однокамерной МЭЯ, работающей при атмосферном давлении при рН 7.0 равновесное напряжение в ячейке составляет 0.123 В, и при использовании ацетата в качестве субстрата становится возможным получение газообразного водорода при всего 1/10 равновесного напряжения 1.23 В для электролиза воды [27]. Однако, учитывая перенапряжение и внутреннее сопротивление, необходима подача небольшого напряжения (обычно в диапазоне от 0.2 до 1.0 В) для выделения водорода на катоде. Потребность в энергии для МЭЯ составляет всего около 0.6 кВт ч м⁻³, тогда как при электролизе воды требуется 4.5–5.0 кВт ч м⁻³ [22].

Из-за слабых токов, получаемых в МТЭ, в настоящее время исследователи чаще выбирают своим объектом изучения МЭЯ, в которых за счет приложения небольшой дополнительной внешней энергии происходит разложение органических веществ отходов с образованием ценных продуктов (например, метана), и эти системы являются перспективными для практического применения.

Электрометаногенез. Впервые, согласно литературным данным, метан был получен в электрохимическом устройстве – аналоге МЭЯ в 1999 г., когда в процессе на катоде с приложенным потенциалом –1.5 В электрически восстановленный диазолиновый краситель нейтральный красный служил в качестве единственного донора электронов вместо H₂ для восстановления CO₂ и получения метана [28]. Термин “электрометаногенез” в значении образования метана на биокатоде МЭЯ был предложен для процесса получения метана из CO₂ в качестве единственного источника углерода с использованием биокатода. При оценке влияния различных потенциалов катода (от –0.6 до –1.2 В относительно Ag/AgCl) на получение метана из CO₂ в однокамерном МЭЯ образование метана было отмечено только тогда, когда потенциал катода смещался в более отрицательную область –0.7 В относительно Ag/AgCl (–0.5 В относительно СВЭ), при этом на биокатоде доминировал единственный представитель архей *Methanobacterium palustre* [29]. Эти отрицательные величины катодного потенциала значительно отличались от теоретического окислительно-восстановительного потенциала превра-

щения CO₂ в CH₄ (–0.24 В относительно СВЭ) или CO₂ в ацетат (–0.29 В относительно СВЭ). Наблюдаемые различия в катодных окислительно-восстановительных потенциалах можно отнести к перенапряжениям (катодной поляризации) [22].

Как и при электрогенезе, в МЭЯ анодные экзоэлектрогенные бактерии окисляют простые органические кислоты и переносят электроны в среду посредством ВПЭ. Катодный электрометаногенез включает образование метана через (1) прямое потребление электронов от электрода (прямой электрометаногенез на основе ПМПЭ) и (2) опосредованное водородом или другими соединениями, такими как формиат, ацетат или другие медиаторы (опосредованный электрометаногенез по принципу ОМПЭ) [14, 30]. Ряд уравнений описывает биоэлектрохимические процессы на аноде (1) и катоде (2 и 3) МЭЯ в процессе электрометаногенеза (рис. 1) [16, 22].



Таким образом, теоретически электрометаногенез может происходить с более низким потреблением энергии, чем то, которое требуется для абиотического образования H₂. Поддержание катодного потенциала более положительным, чем –0.41 В относительно СВЭ, может способствовать осуществлению метаногенеза посредством ПМПЭ путем ограничения образования H₂. Однако на практике требуется более отрицательный катодный потенциал (от –0.5 В), чтобы компенсировать высокое перенапряжение электродов и внутреннее сопротивление в системе, что в конечном итоге увеличивает потребление энергии для осуществления процесса электрометаногенеза [31].

Одна из первых систем МЭЯ-АР представляла собой совмещение МЭЯ в однокамерном АР из нержавеющей стали, который сам служил катодом МЭЯ посредством подключения небольшого напряжения (1.0 В). При функционировании МЭЯ-АР содержание CH₄ в биогазе увеличивалось до 98% и скорость удаления органических веществ, выраженных в ХПК (химическое потребление кислорода), повышалась втрое, при этом выход CH₄ увеличился в 2.3 раза, а потребление углерода повысилось на 56.2%. Углекислота (CO₂) превращалась *in situ* в CH₄, на аноде доминирующими гидрогенотрофными метаногенами были представители *Methanospirillum*, потреблявшие газообразный водород, генерируемый на

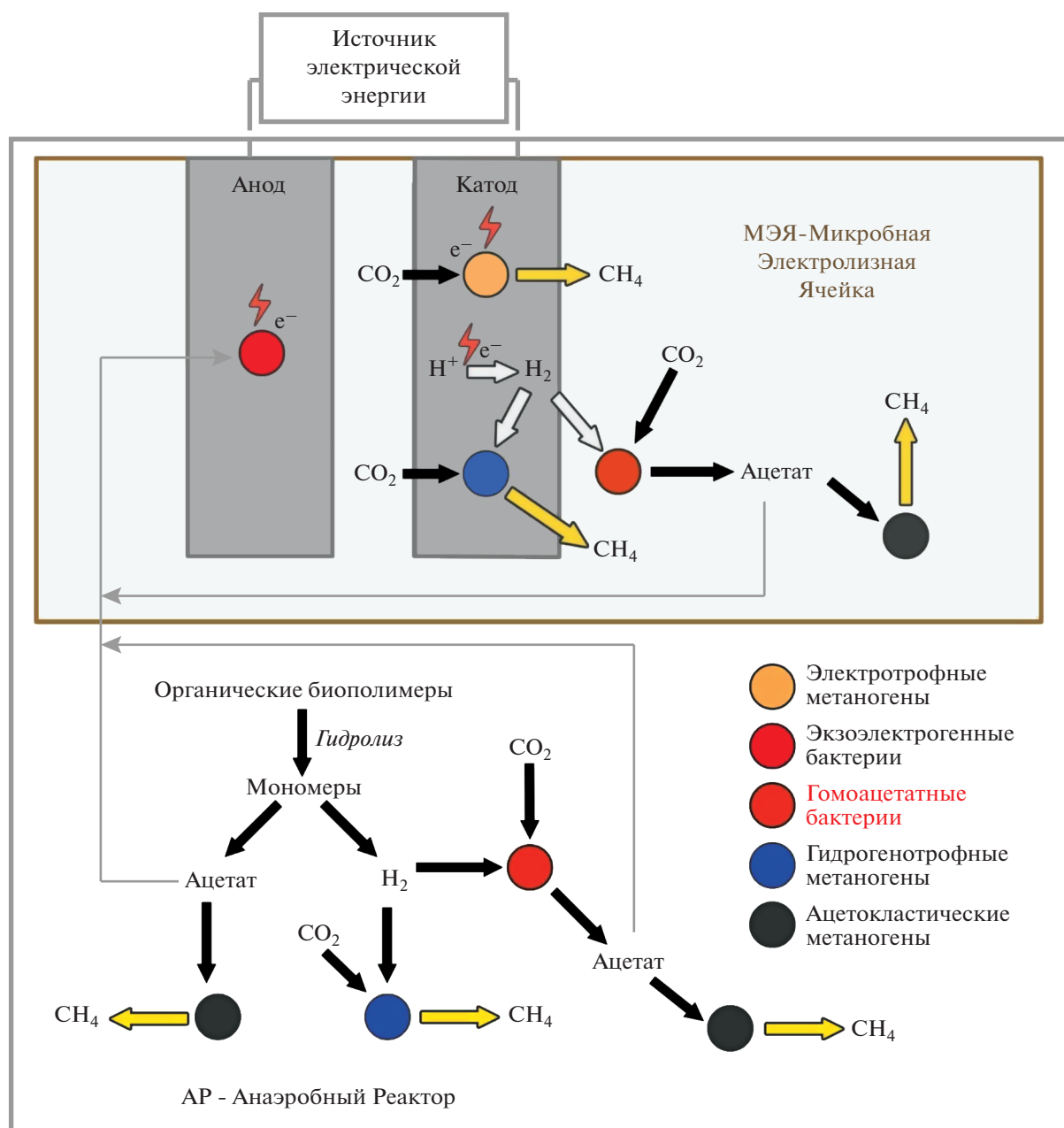


Рис. 1. Концептуальная схема различных путей метаногенеза в системе МЭЯ-АР [19, 34].

внутренней поверхности АР (катода МЭЯ). Общая энергоэффективность МЭЯ-АР составила 66.7% [32].

МЭЯ – многообещающая технология для улучшения производства биогаза при анаэробной переработке органических отходов. Биоэлектрохимическое производство метана из возобновляемых источников в настоящее время считается основным перспективным применением электрометаногенеза [14]. В табл. 1 приведены технологические параметры МЭЯ-АР, перерабатывающих различные органические отходы. Эффективность процесса продемонстрирована на

основании показателей снижения ХПК и увеличения выхода метана. В сравнении с АР в МЭЯ-АР процесс анаэробного метаногенного разложения органических веществ ускоряется за счет стимулирования электрометаногенеза наряду с обычными путями метаногенеза [16]. Оптимизация конструкций метанпроизводящих МЭЯ может способствовать коммерциализации технологии, при этом МЭЯ являются не конкурентной, но дополняющей технологией для АР. Электрометаногенез имеет неоспоримые преимущества перед электрогенезом, так как нет строгих требований к хранению метана в отличие

Таблица 1. Технологические параметры и характеристики процесса метанообразования в системах МЭЯ-АР [19, 20]

Субстрат	ХПК субстрата, г/л	Тип реактора, (объем)	Электрическое напряжение, В	Температура, °С	Удаление ХПК, %	Увеличение выхода метана (раз)
Избыточный активный ил	15.65	1-камерный МЭЯ-АР (0.7 л)	0.8	20	41.2	1.56
Избыточный активный ил	11.75	1-камерный МЭЯ-АР (0.3 л)	1.4–1.8	37	–	11.4–13.6
Избыточный активный ил	16.98	1-камерный МЭЯ-АР (0.3 л)	0.6–2.3	37	39.65–96.65	1.2–1.79 (0.6–1.8 В); 0.34 (2.3 В)
Избыточный активный ил	114.2	1-камерный МЭЯ-АР (2.0 л)	0.3–0.6	35	–	1.63 (0.3 В) 0.65 (0.6 В)
Избыточный активный ил	36.69	1-камерный МЭЯ-АР (0.6 л)	0.6	35	36.7	1.30
Осадки сточных вод	10	1-камерный МЭЯ-АР (1.2 л)	0.3–0.6	35	–	1.81–1.85
Ферментированный жидкий ил	17.51	1-камерный МЭЯ-АР (0.65 л)	0.8	20–25	–	1.64
Осадки сточных вод	74	2-камерный МЭЯ-АР (2.4 л + 0.18 л)	$E_{\text{раб}} = -0.8$	55	50–78	1.3–3.57
Избыточный активный ил	–	1-камерный МЭЯ-АР (1 л)	0.3–1.5	35	–	1.2–1.76 (0.3; 0.6; 1.2; 1.5 В) 0.52 (0.9 В)
Синтетическая среда	10.7	1-камерный МЭЯ-АР (0.18 л)	0.4–1.0	30	100	1.9–2.3
Пищевые отходы	60.3	1-камерный МЭЯ-АР (25 л)	0.3	35	76.1	1.03–1.68
Личаты пищевых отходов	63	1-камерный МЭЯ-АР (25 л)	0.3	35	80.7	2.55
Бытовые сточные воды	15.5	2-камерный МЭЯ-АР (20 л + 4.2 л)	2.0	30	85	5
Промывная вода мусоросжигания	4.8–21.0	1-камерный МЭЯ-АР (0.5 л)	0.7	35	32–94	1.25–1.57
Метанольные сточные воды	13.3	1-камерный МЭЯ-АР* (0.5 л)	0.4–0.6	35	98.9	1.10–1.29
Сточные воды процесса Фишер-Тропш	28.9–31.2	1-камерный МЭЯ-АР (4.8 л)	1.5	34	86.8	1.31
Избыточный активный ил	7.89	1-камерный МЭЯ-АР (0.18 л)	0.5–1	22.5	83	–
Избыточный активный ил/глюкоза	1	1-камерный МЭЯ-АР (0.5 л)	0.6	37	17	1.1
Глюкоза	1–7	1-камерный МЭЯ-АР* (1.0 л)	1	35	–	3–4.8
Глюкоза	3	1-камерный МЭЯ-АР (0.75 л)	0.3	35	–	1.7

* В качестве АР использован реактор типа АИВП.

от водорода, не требуется дорогостоящая платина для материала катода, как для получения водорода биоэлектрохимическим путем, и нет необходимости прилагать усилия по подавлению метаногенеза в системе, как при получении водорода [22, 33]. Последние исследования показали, что применение МЭЯ-АР может ускорить деградацию субстрата, включая трудноразлагаемые соединения, и обеспечить стабильность процесса по сравнению с традиционными АР. Важным показателем эффективности МЭЯ-АР относительно АР является изменение микробного сообщества АР вследствие активного роста электроактивных микроорганизмов с образованием метана преимущественно по гидрогенотрофному пути, что приводит к увеличению производства биогаза с повышенным содержанием метана [18, 19, 34, 35].

Микробное сообщество МЭЯ-АР. Исследование процессов, происходящих в микробных (бактерии и археи) сообществах при приложении разницы потенциалов к системе имеют важное значение для контроля и управления процессом. В настоящее время активно изучается микробный состав биопленок электродов и свободноплавающей биомассы, состоящей из планктонных или агрегированных микроорганизмов в жидкой среде между поляризованными биоэлектродами в МЭЯ-АР. Электрохимическое воздействие стимулирует микробный метаболизм и скорость роста микроорганизмов, а также влияет на изменение состава сообщества бактерий/архей в смешанных консорциумах микроорганизмов [36, 37].

ПМПЭ между экзоэлектрогенными окислителями летучих жирных кислот (ЛЖК) и электротрофными метаногенами играет важную роль в поддержании сбалансированного общего процесса анаэробного разложения. К настоящему времени можно определенно утверждать, что электропроводящие материалы и поданное в АР внешнее электрическое напряжение стимулируют процессы метаболизма органических веществ и выход биогаза по механизму ПМПЭ [11, 12, 15].

Процесс электрометаногенеза осуществляют комплексные синтрофные сообщества микроорганизмов МЭЯ-АР, входящие в состав биопленок электродов и планктонной биомассы и состоящие из экзоэлектрогенных бактерий, гидролитиков, бройдильщиков и электротрофных метаногенов [19, 38, 39]. Взаимодействие между электроактивными/кислотогенными/гидролитическими бактериями и метаногенными археями в МЭЯ-АР описывается термином “электросинтрофия” как и для процессов взаимодействия микроорганизмов в присутствии электропроводящих материалов [14]. Различные микроорганизмы развиваются на аноде, катоде или в жидкой среде, поэтому важно охарактеризовать как прикрепленное, так и планктонное сообщество, чтобы понять функцио-

нальные роли микроорганизмов, а также их взаимодействие в процессе электрометаногенеза. Знание того, как производительность МЭЯ-АР соотносится с изменениями в популяциях бактерий и архей при электрическом воздействии, какие консорциумы микроорганизмов и их метаболические свойства будут влиять на производительность системы – помогут оптимизировать энергоэффективность МЭЯ-АР [14, 40].

Состав микробного сообщества биопленок анода и катода МЭЯ, а также взвешенной биомассы в АР изменяется при приложении напряжения к системе МЭЯ-АР [19, 20, 37]. В табл. 2 обобщены сведения о доминирующих представителях микробного сообщества биопленок электродов и взвешенной биомассы в МЭЯ-АР, перерабатывающих различные органические субстраты: ацетат, другие ЛЖК, глюкозу, этанол, фенол, пищевые отходы, анаэробный ил. Сопоставление применяемых субстратов в МЭЯ-АР и обычном АР выявляет общую закономерность: чем сложнее субстрат, тем более разнообразные микроорганизмы представлены в биопленках электродов и планктонной биомассе [15]. В бактериальных сообществах анода и взвешенной биомассы доминируют экзоэлектрогенные бактерии, гидролитики и бройдильщики. Состав сообществ микроорганизмов, растущих в электроактивных биопленках на электродах, отличается от структуры исходного инокулята. Заметные различия в составе сообществ можно было наблюдать при сравнении анодов и катодов. Также на увеличение разнообразия микробных популяций в МЭЯ значительное влияние оказывают применяемые материалы электродов [40].

ВПЭ возникает как на аноде (электрод/металл восстанавливается), так и на катоде (электрод/металл окисляется). Электроактивность наблюдается у грамположительных и грамотрицательных бактерий, архей, микроскопических грибов, как иммобилизованных в электрогенные биопленки, так и у планктонных микроорганизмов [3, 8]. Микроорганизмы переносят электроны на анод различными способами: путем прямого контакта цитохромов внешней мембраны с поверхностью клетки; через флавины, которые способны передавать электроны между клеткой и анодом; через проводящие пилы (нанопровода), которые могут обеспечить перенос электронов на большие расстояния [3, 7]. Некоторые экзоэлектрогенные бактерии могут играть двойную роль и осуществлять процессы, как брожения, так и ВПЭ к электродам. Однако большинство электронодоноров находятся в синтрофных ассоциациях с гидролитиками, бройдильщиками, гомоацетогенами, способность которых к ВПЭ окончательно не доказана [6]. В системах МЭЯ-АР анодные экзоэлектрогенные бактерии имеют преимущество перед медленно растущими ацетокластическими метаногенами при использовании ацетата в качестве субстрата, а образующиеся

Таблица 2. Состав микробного сообщества в однокамерных МЭЯ-АР [16, 19, 37]

Инокулят	Субстрат	Анод		Катод		Суспензия	
		археи	бактерии	археи	бактерии	археи	бактерии
Избыточный активный ил	Ацетат	–		Гидрогенотрофные метаногены			
Ил АР	Меласса	<i>Methanosaeta</i>	<i>Peritoniophilus</i>	<i>Methanosaeta</i>		<i>Methanosaeta</i>	<i>Peritoniophilus</i>
Ил реактора UASB	Осадки сточных вод (ОСВ)	–	<i>Methylovirgulaligni</i>	<i>Methanosarcina</i>			
Ил реактора UASB	Глюкоза	–	<i>Bifidobacterium</i>	<i>Methanobacterium</i>		<i>Methanobacterium</i>	<i>Bifidobacterium</i>
Избыточный активный ил	Избыточный активный ил	–	<i>Levilinea</i>			<i>Methanosaeta</i>	<i>Syntrophomonas</i>
Избыточный активный ил	Ацетат	–	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Acetobacterium</i>		
Избыточный активный ил	Глюкоза	–				<i>Methanosaeta</i>	
Ил АР	Ацетат и смесь ЛЖК	–				<i>Methanosarcina</i>	<i>Geobacter</i>
Ил АР	Избыточный активный ил	–				<i>Methanomicrobiales</i>	
Ил АР	Пищевые отходы	–				<i>Methanosarcina</i>	<i>Clostridia</i>
Ил АР	ЛЖК (ацетат, пропионат, бутират)	–	<i>Geobacter</i>			<i>Methanobacterium</i>	
Биоэлектрохимический активный ил	ОСВ	–					<i>Cloacimonas</i>
Ил АР	Первичный ОСВ	–				Гидрогенотрофные метаногены	<i>Pseudomonas</i>
Ил АР	Ацетат	–	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Geobacter, Pseudomonas</i>
Осадок пресноводного болота	Ацетат	–	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Geobacter</i>
Избыточный активный ил	Ацетат	<i>Methanosarcina</i>	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Geobacter</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>Geobacter</i>

электроны через катодное электрохимическое восстановление протонов переносятся на H_2 [16]. Наиболее изученными и часто встречающимися экзоэлектрогенами являются представители филума *Proteobacteria* класса *Geobacteriaceae* рода *Geobacter*, которые доминировали в анодных биопленках, а также присутствовали в суспензии и в биопленках катода [37, 40, 41]. Виды *Geobacter* способны непосредственно передавать электроны электротрофным бактериям и метаногенам через ПМПЭ [7]. На аноде, как правило, доминируют представители филума *Firmicutes* (классы *Clostridia* и *Negativicutes*) и представлены филумы *Bacteroidetes* (класс *Bacteroidia*), которые составляют более 70% бактерий на аноде. Кроме того, экзоэлектрогенная бактерия *Syntrophaceticus schinkii* класс *Clostridia* была типичным обитателем анода [42]. В анодных биопленках количество представителей филума *Proteobacteria* (классы *Geobacteriaceae* и *Rhodocyclaceae*) увеличивалось до 52.44% с приложенным напряжением 0.8 В и снижалось до 18.82% после снятия напряжения [37]. Приложенные напряжения 1.0 В ускоряло рост бактерий родов *Ruminococcus* и *Veillonellaceae* и уменьшало рост бактерий родов *Clostridium* и *Thermoanaerobacterium*, что приводило к накоплению пропионата и этанола и снижению концентрации бутирата. При этом в системе наблюдали накопление ацетата, что не нашло однозначного объяснения [43]. В катодных биопленках в большинстве исследований преимущественно доминировали гидрогенотрофные метаногены (*Methanobacterium*, *Methanospirillum* и др.), что можно объяснить образованием на катоде H_2 (уравнение 3), устойчивостью этих архей по сравнению с ацетокластическими метаногенами к колебаниям рН и к ингибированию аммиаком, выделяемым при разложении богатых белком отходов [19, 44]. При характеристике биопленок на поверхности катода выделяли внутренние и внешние слои, при этом между этими слоями не было обнаружено существенных различий. В контрольном АР преобладали метаногенные археи рода *Methanobrevibacter* и *Methanosarcina*, а на катоде МЭЯ-АР при приложенном напряжении 0.8 В – *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter* и представители рода *Methanobacteriaceae* [45].

Метаногенные археи ответственны за заключительную стадию анаэробного разложения – производство метана. Метан, основной продукт метаногенеза, образуется: (1) автотрофно из водорода и CO_2 гидрогенотрофными метаногенами, из всех известных семейств: *Methanoculleus* и *Methanolineales*, *Methanosarcinales* и др., за исключением *Methanomassiliicoccales*; (2) метилотрофно из С1 соединений – метанола, формиата, метиламинов: *Methanosarcinales* и другие метилотрофные метаногены *Methanomassiliicoccales*, *Methanobacteriales*; (3) путем разложения ацетата ацетокластическими метаногенами порядка *Methanosarcinales* [46], пред-

ставители которого содержат цитохром и могут использовать не только ацетат, но и метанол, метиламины и H_2/CO_2 в качестве субстратов [37]. Образование метана в классических АР происходит главным образом из ацетата (70% – ацетокластический путь), и в меньшем количестве из газообразного водорода – гидрогенотрофный путь [47]. Напротив, в МЭЯ-АР преобладает гидрогенотрофный путь метаногенеза, поскольку гидрогенотрофные метаногены могут использовать образующийся на катоде водород для преобразования CO_2 в CH_4 [29, 48].

Ацетат также может быть превращен в метан при участии синтрофных ацетатоокисляющих бактерий (САОБ, SAOB – syntrophic acetate-oxidizing bacteria), для которых данная реакция сама по себе термодинамически невозможна, и она происходит при условии немедленного потребления гидрогенотрофными метаногенами в качестве донора электронов водорода, который образуется при окислении ацетата. Однако независимо от типа метаногенных реакций все пути в конечном итоге приводят к процессу, в котором кофермент М (CoM) превращает метильную группу в метил CoM (Me-CoM) для получения CH_4 . Таким образом, CoM играет решающую роль в общем процессе метаногенеза, а, следовательно, его можно использовать в качестве маркера контроля получения метана [34]. При анализе образцов биомассы на катоде было количественно определено больше копий архейного гена *mcrA*, кодирующего фермент для катализа терминальной стадии метаногенеза метил-коэнзим М редуктазу (methyl-coenzyme M reductase – MCR), чем в планктонной биомассе, что подтвердило ускорение роста гидрогенотрофных метаногенов на катоде и, возможно, преимущественное образование метана по гидрогенотрофному пути в системе МЭЯ-АР при 0.8 В с ацетатом (1.5 г/л) в качестве субстрата. Соответственно, была отмечена положительная корреляция между образованием CH_4 и обилием копий генов *mcrA* в биопленках [37].

Одна из стратегий быстрого запуска МЭЯ-АР заключается в предварительном подборе подходящего микробного сообщества и использования его в качестве инокулята [49]. Суспензия микроорганизмов из МТЭ, соскоб биопленки анода, болотный ил и ил из других источников, содержащих экзоэлектрогенные бактерии, обычно применяются в качестве инокулята в МЭЯ для очистки сточных вод (табл. 2) [50]. Обогащенные определенными электроактивными микроорганизмами сообщества МЭЯ-АР может служить в качестве инокулята для успешного запуска МЭЯ-АР. Например, было показано, что в результате предварительного экспонирования сообщества микроорганизмов к электропроводящим материалам, в частности, в среде с ГАУ, последующее примене-

ние такого инокулята в МЭЯ-АР вызвало положительный эффект [51]. Инокулят из природного болотного ила с большим количеством гидрогенотрофных метаногенов показал более высокое производство метана в МЭЯ, чем анаэробный ил из АР, содержащий, главным образом, ацетокластические метаногены [52]. Исследование микробного состава биопленок биокатодов в АР, инокулированных различными культурами активного ила (гидрогенотрофными метаногенами, ацетогенами, сульфатредукторами, денитрификаторами и ацетокластическими метаногенами) продемонстрировало, что в зависимости от присутствия в среде различных донора и акцептора электронов сформировались различающиеся микробные сообщества. Примечательно, что представители рода *Methanobacterium* появились на всех биокатодах с первоначально разными инокулятами, тем самым было подтверждено, что это ключевой микроорганизм, участвующий в реакциях, протекающих на биокатоде (уравнения 2, 3) [49]. Встраивание электродов в реактор анаэробного ила с восходящим потоком жидкости (АИВП, UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket) может компенсировать низкое содержание метаногенов при запуске этих реакторов [48].

Процесс ПМПЭ играет важную роль в анаэробном разложении органических веществ, а скорость этого процесса в синтрофных консорциумах микроорганизмов увеличивается при электрическом воздействии на систему. Однако влияние процесса ПМПЭ на микробное разнообразие не является однозначным, поскольку некоторые исследования подтвердили снижение разнообразия в результате стимуляции ПМПЭ, а в других, наоборот, отмечалось увеличение микробного разнообразия при стимулировании этого процесса [15].

Для МЭЯ-АР с субстратом в виде простых ЛЖК электроактивные представители рода *Geobacter* являются одними из доминирующих микроорганизмов [18, 53]. Они были представлены и в анодной и катодной биопленках, а также в планктонной биомассе при росте на ацетате в МЭЯ с внешним напряжением 0.8 В [37]. Рост экзоэлектрогенных бактерий, особенно видов *Geobacter*, ускоряется в МЭЯ-АР, что приводит к улучшению разложения субстратов [54]. Такое увеличение количества *Geobacter* в МЭЯ-АР совпадает с фактическими данными в ходе исследований ПМПЭ в анаэробных реакторах, где также были обнаружены представители *Geobacter* и метаногенных архей *Methanosaeta* на поверхности ГАУ и других проводящих материалов, и, соответственно, отмечалось увеличение производства метана [51, 55]. Для двух модельных организмов *Shewanella oneidensis* и *Geobacter sulfurreducens* изучали молекулярные механизмы способности экзоэлектрогенов к ВПЭ благодаря наличию большого количества мультигемных цитохромов с-ти-

па (МН-сytCs), которые обеспечивают транспорт электронов от внутренней мембраны к внешней. Метатранскриптомный анализ и реконструкция метаболического пути показали, что доминирующие микроорганизмы *Geobacteriaceae* регулировали ВПЭ и метаболические пути в ответ на изменения поверхностного окислительно-восстановительного потенциала и источника углерода. Представители *Geobacter* способны непосредственно передавать электроны электротрофным метаногенам в реакторе АИВП посредством ПМПЭ [6, 19]. Использование сложных субстратов (например, осадок сточных вод, глюкоза и т.д.) приводило к более разнообразному сообществу с более высоким содержанием различных гидролитических/кислотогенных бактериальных видов, таких как анаэробные грамм-положительные *Bifidobacterium* (филум *Actinobacteria*) и *Levilinea* (филум *Chloroflexi*) [19].

Секвенирование гена *mcrA* показало, что электрическое воздействие 0.8 В в МЭЯ-АР вызывало смену доминирующих в биопленке на катоде архей с ацетокластических (в основном *Methanosarcina mazei* LYC) на гидрогенотрофные метаногены (в основном алкалофильные *Methanobacterium alcaliphilum*). Доля *Methanobacterium alcaliphilum* на аноде, в среде и на катоде составляла 37.63, 71.03 и 41.10% соответственно, а снятие внешнего потенциала приводило к снижению численности этих архей. В целом, приложенное внешнее напряжение не только влияло на увеличение количества и разнообразия микроорганизмов, включая экзоэлектрогенов (*Geobacteriaceae*, *Clostridiaceae*) и метаногенов, но также изменяло состав бактериального и архейного сообщества. При подаче электрического напряжения можно было проследить методом тепловых карт заметное увеличение в биопленках анода *Geobacteriaceae*, а на катоде базофильных клостридий рода *Alkaliphilus* и гидрогенотрофных архей *Methanobacterium alcaliphilum*. При прекращении подачи электричества численность этих микроорганизмов в МЭЯ-АР снижалась, следовательно состав микробного сообщества определяется электрическим воздействием на МЭЯ-АР [37].

По сравнению с контрольным АР в реакторе МЭЯ-АР с пропионатом в качестве единственного источника углерода количество анаэробных синтрофных пропионат-окисляющих бактерий рода *Smithella* (филум *Proteobacteria*) увеличилось с 2 до 9% и возросла численность *Geobacter sulfurreducens*, *Bifidobacterium* и *Clostridium* (филум *Firmicutes*), разлагающие сложные органические отходы до H₂ и ацетата, имели более высокую относительную численность 38.2 и 21.1% соответственно в МЭЯ-АР, по сравнению с АР – 13.7 и 13.2% соответственно [56]. В свободноплавающей биомассе в большинстве случаев преобладали различные гидролитические/кислотогенные бакте-

рии, такие как *Bifidobacterium*, *Cloacamonas* и *Pseudomonas* [18].

Знание того, как производительность МЭЯ соотносится с изменениями в популяциях бактерий и связанными с ними метаболическими процессами, а особенно стадией ацетогенеза, важно для создания благоприятных условий в системе. В консорциумах микроорганизмов бактерии выступают в качестве биокатализаторов и обеспечивают энергоэффективность систем МЭЯ, поставляя субстраты метаногенным археям для образования метана. С одной стороны, бактерии могут участвовать в образовании водорода и/или убирать токсичный кислород из системы, с другой стороны, они могут негативно влиять на систему, синтезируя нежелательные продукты, например, ацетат.

Гомоацетогены, которые используют CO_2/H_2 для образования ацетата, часто обнаруживаются в МЭЯ [57]. Синтрофный ацетогенез часто рассматривался как узкое место, которое в значительной степени регулирует всю скорость анаэробного процесса [15]. *Acetobacterium* spp. и *Acetoanaerobium* spp. были обнаружены на слоистом катоде мембранного МЭЯ-АР, где ацетогенез и метаногенез происходили одновременно, и в этих процессах потреблялся водород, образуемый на катоде (уравнение 3) [40]. Автотрофные ацетатобразующие бактерии потенциально могут снизить энергетическую эффективность системы, поскольку ацетат, образуемый гомоацетогенными бактериями, растущими на катоде, может вызывать сбой в работе МЭЯ-АР и увеличение ХПК в эффлюенте МЭЯ-АР [40]. Роль синтрофных ацетогенов в МПЭ изучается также и для ускорения анаэробной деградации органических веществ. Важными являются исследования параметров роста и роли ОМПЭ и ПМПЭ. Для ускорения ОМПЭ требуется поддержание низкого парциального давления водорода, а ПМПЭ может стимулироваться как внесением электропроводящих материалов, так и электрическим воздействием на систему [15]. Было показано, что ацетогенез доминировал при более низких потенциалах, а метаногенез – при более высоких, поэтому поддержание достаточно высоких значений катодных потенциалов является перспективным способом контроля ацетогенеза. Это позволило бы получать достаточное количество водорода и метана, а также ингибировать нежелательную активность ацетогенных микроорганизмов. Преимущественное развитие гидрогенотрофных архей рода *Methanobacterium* в среде с ацетатом показало возможное использование ацетата в большей степени экзоэлектрогенными бактериями, чем ацетокластическими метаногенами. Присутствие гомоацетогенов незначительно и их неблагоприятное воздействие на энергоэффективность МЭЯ-АР не велико, поскольку термодинамически производство ацетата

является более энергозатратным, чем образование метана гидрогенотрофным путем [40].

В МЭЯ-АР, перерабатывающем подвергнутый предварительному щелочному гидролизу активный ил, преимущественно развивались представители семейства *Geobacteraceae* и продуцирующие водород бактерии рода *Petrimonas* (филум *Bacteroidetes*). Представители архей рода *Methanocorpusculum*, образующие метан из CO_2 и H_2 , были доминирующими в сообществе (96.01%). Присутствие большого количества бактерий рода *Petrimonas*, известных как активные продуценты водорода, и архей рода *Methanocorpusculum* указывало на наличие гидрогенотрофного пути метаногенеза в МЭЯ-АР [58]. Состав микробного сообщества в МЭЯ-АР менялся при электрическом воздействии относительно контрольного АР. Так, *Methanobacterium beijingense* и *Methanobacterium petrolearium* были доминирующими видами гидрогенотрофных архей в контрольном АР, в то время как в МЭЯ-АР преобладали *Methanosarcina thermophila* и *Methanobacterium formicicum*, при этом в МЭЯ-АР выход метана увеличивался на 70%. Следует отметить, что представители рода *Methanosarcina* являются уникальными метаногенами, способными переключаться между ацетокластическим и гидрогенотрофным метаногенезом. Существенных различий в доминирующих бактериальных видах в АР и МЭЯ-АР не наблюдалось. В обоих реакторах бактерии класса *Clostridia* были представлены в большем количестве, чем класса *Bacteroidia*. По сравнению с контрольным АР, МЭЯ-АР демонстрировал увеличение общей популяции бактерий на 40%, лучшее разложение органических веществ до ЛЖК. Также, наблюдалось изменение состава метаногенных архей и увеличение производства метана [39].

Метагеномный и метатранскриптомный анализы используются для выяснения биологических механизмов передачи электронов от электрода к клетке и межклеточного переноса электронов. Анализ катодной биопленки показал наличие популяции архей преимущественно рода *Methanobacterium* (>70% видов) в активном состоянии. Эта архея являлась основным производителем метана в двухкамерном МЭЯ при приложенном напряжении 1 В. С целью изучения предполагаемых механизмов передачи электронов и обнаружения участвующих в этом процессе ферментов *Methanobacterium*, определяли кратковременные изменения уровней экспрессии шести генов *ehaB*, *ehbL*, *mvhA*, *hdrA*, *frhA* и *hypD*, кодирующих белки: [NiFe]-гидрогеназ (*Eha*, *Ehb* и *Mvh*), гетеродисульфидредуктазы (*Hdr*), кофермент F_{420} восстанавливающей [NiFe]-гидрогеназы (*Frh*), а также белка созревания гидрогеназы (*HypD*). Наблюдалось небольшое увеличение относительной экспрессии четырех из этих генов (*ehaB*, *ehbL*, *hdrA* и *hypD*) при воздей-

ствии электричества. Для того, чтобы подтвердить наблюдаемую тенденцию и включить в исследование другие белки: ферредоксины или белки пили, вероятно, участвующие в электрометаногенезе в *Methanobacterium*, необходимо проведение дополнительных исследований [59].

Полученные данные о влиянии электрического воздействия на микробное сообщество МЭЯ-АР являются важными для понимания и применения электрометаногенеза при очистке сточных вод. На аноде происходит рост представителей семейства *Geobacteraceae*, на катоде развиваются гидрогенотрофные метаногены. Для ускорения анаэробного разложения органических веществ и увеличения производства метана также большое значение имеют планктонные микроорганизмы.

Предварительная электрическая обработка субстрата перед анаэробным сбраживанием. Анаэробное разложение органических веществ метаногенным сообществом бактерий и архей проходит несколько стадий: гидролиз – разложение сложных полимерных субстратов на более простые; кислотогенез (брожение) – сбраживание мономеров до ЛЖК, а также спиртов метанола и этанола; ацетогенез – разложение ЛЖК, спиртов и некоторых других соединений, образовавшихся на предыдущих этапах, до H_2 , CO_2 и ацетата, включая также деградацию ацетата; метаногенез – образование биогаза, состоящего в основном из метана и углекислого газа, а также небольшого количества водорода и других примесей [13].

Направление реакций в анаэробном сообществе меняется в зависимости от преобладающих концентраций субстратов и продуктов в среде, и кинетика самой медленной стадии обычно определяет общую кинетику процесса [60]. Микробиология анаэробной деградации сложная в связи с участием нескольких групп микроорганизмов, каждая из которых имеет собственные оптимальные условия роста. Эти группы чувствительны к потенциально ингибирующим параметрам процесса, таким как рН, щелочность, концентрация свободного аммиака, водорода, натрия, калия, тяжелых металлов, ЛЖК и других. Основными факторами, ограничивающими более широкое применение анаэробного сбраживания, являются низкие скорости превращения отходов в метан, невысокая эффективность (50–70% теоретического выхода метана для обычных анаэробных реакторов), восприимчивость к токсичным соединениям и высоким нагрузкам по органическому веществу [12, 13]. Гидролиз комплексного субстрата, состоящего из твердых органических частиц, признан одной из основных лимитирующих стадий анаэробного процесса. С целью ускорения анаэробного разложения и увеличения производства биогаза следует использовать различные предварительные механические, тепловые, химические и биологиче-

ские методы обработки субстрата для обеспечения его последующей биодеградации [19, 38].

Предварительная электрическая обработка сложного сырья используется для улучшения его дальнейшего анаэробного разложения. Например, применение импульсного электрического поля для предобработки разных типов биомассы (свиной навоз, ОСВ, избыточный активный ил) показало хорошие результаты, поскольку в среду высвобождалось больше внеклеточных полимерных веществ, субстрат становился менее вязким и скорость его деградации увеличивалась. Предварительный электрический гидролиз (электрофорез, электроосмос и омический нагрев) отходов лигноцеллюлозы в шламе целлюлозно-бумажного комбината приводил к увеличению производства метана на 13%, поскольку происходил распад частиц лигноцеллюлозы с высвобождением полимеров в среду [61]. Приложение более высоких напряжений 0.9, 1.2 и 1.5 В ускоряло процесс гидролиза комплексных органических веществ анаэробного ила с накоплением ЛЖК и приводило к подкислению среды. Возможно, это связано с возникновением микроаэробных условий вследствие электролиза воды с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде при 1.2 и 1.5 В. При небольших напряжениях 0.3 и 0.6 В ЛЖК также образовывались, но в меньших количествах и быстрее потреблялись [38].

При обработке в аппарате вихревого слоя, в котором осуществляется комплексное воздействие на субстрат, в том числе электромагнитным полем, было показано последующее повышение эффективности метанового сбраживания модельных органических отходов [62], ОСВ [63], органической фракции твердых коммунальных отходов (ОФ-ТКО) [64], эффлюента метантенка при его рециркуляции [65].

Полученные экспериментальные данные о положительном влиянии электрической обработки субстратов открывают новые возможности для применения подобной экологически чистой и эффективной предобработки отходов для последующего ускорения анаэробной биодеградации.

Влияние рабочих параметров на эффективность МЭЯ-АР. Величина приложенного к системе электрического напряжения. Оптимизация величины подаваемой внешней электрической энергии путем приложения разности потенциалов к системе и генерации электрического тока играет ключевую роль в формировании продукта (CH_4) и снижения ХПК [16]. Изменение внешнего напряжения МЭЯ может также косвенно влиять на рН из-за абиотических реакций на поверхности электрода [66].

Изучение электрометаногенеза в основном проводили при прикладываемом напряжении к МЭЯ-АР в диапазоне 0.3–1.5 В. Однако на осно-

вании полученных данных оптимальное значение приложенного напряжения для максимальной производительности процесса электрометаногенеза не является однозначной величиной, и диапазон колебаний оптимальных значений составляет от 0.1 до 1.0 В [19].

Хотя минимальный электрический потенциал на катоде для образования метана составляет -0.24 В, в большинстве работ используют более отрицательный потенциал катода [26]. Анализ воздействия различных подаваемых в систему напряжений на производство CH_4 из различных органических отходов показывает, что небольшой (-0.3 – 1.8 В относительно СВЭ) электрический потенциал приводил к значительным увеличениям выхода CH_4 (20–1360%), при этом оптимальный диапазон может быть -0.3 – 1.4 В или -0.2 – 0.8 В относительно СВЭ. Для разложения глюкозы и активного ила, используя диапазоны -0.5 – 1.5 В и -0.6 – 1.2 В относительно СВЭ, экспериментально установлено, что оптимальными были -1.0 и -0.8 В, соответственно. Показано, что напряжение до 2 В, поданное в систему, может увеличить как общий выход метана, так и его содержание в биогазе, несмотря на повышенный риск сбоя из-за электролиза и повреждения клеток микроорганизмов [15]. В МЭЯ-АР скорость образования метана при 55°C с ацетатом в качестве субстрата (0.8 г/л) зависела от прикладываемого к углеродным электродам электрического потенциала и увеличивалась в 13 раз с 1347 ммоль л^{-1} сут $^{-1}$ до максимума $17\ 653$ ммоль л^{-1} сут $^{-1}$ при изменении напряжения в системе с 0.4 до 0.8 В [50].

При исследовании влияния величины приложенного напряжения (0.5; 0.7; 1.0 и 1.5 В) на биоэлектрохимическую продукцию метана при приложенном напряжении 1.0 В были получены самые высокие выходы метана из глюкозы равные 408.3 мл CH_4 /г ХПК, что было на 30.3% выше, чем в контроле (313.4 мл CH_4 /г ХПК), при этом также наблюдалось ускорение процесса гидролиза при применении МЭЯ по сравнению с АР [67]. Экспериментальные результаты работы лабораторных реакторов на синтетической сточной воде с углеродной тканью в качестве катода и анода при приложенных напряжениях 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0 В показали, что эффективность удаления ХПК (2–3 г/л) и выход метана увеличивались при увеличении напряжения до диапазона 0.8–1.0 В, а при более высоком напряжении эффективность работы МЭЯ снижалась. При 1 В эффективность снижения ХПК была больше на 5%, чем при 0.8, но авторы с учетом экономической составляющей предложили считать 0.8 В оптимальным напряжением для очистки сточных вод с применением МЭЯ [68].

При проверке влияния низкого напряжения (0.05–0.2 В) как более экономичного для ускорения процесса анаэробного разложения, наилуч-

шие результаты были получены при напряжении 0.10 В, при этом удаление ХПК (5.8 г/л) с ЛЖК в качестве субстрата увеличивалось на 16.72% в первые 6 ч, а общее выделение CH_4 увеличилось на 23.39%. Средний выход метана в МЭЯ-АР был на 15.69% выше, чем в контрольном АР [69].

Скорости разложения ацетата и бутирата были значительно увеличены в МЭЯ с биоанодом из графита при напряжении 0.5 В, по сравнению с АР без электрического воздействия [41].

По сравнению с контролем, производство метана из ОСВ в МЭЯ с железграфитовым электродом при приложенном напряжении 0.3 В увеличивалось на 22.4%. Однако при возрастании напряжения до 0.6 В производство метана уменьшалось и на катоде наблюдалось образование водорода. При более высоком напряжении 0.6 В чрезмерное абиогенное образование из H^+ водорода на катоде (уравнение 3) приводило к подщелачиванию среды до значений pH 9.1, что ингибировало метаногенез [70]. Также были получены данные об отсутствии влияния напряжения в этих пределах на снижение ХПК или увеличение производства метана, следовательно, важно установить верхний предел напряжения и подобрать оптимальные значения напряжения с учетом энергоэффективности процесса [18, 71].

При приложенном напряжении 0.3 В наблюдалась быстрая стабилизация метаногенеза от запуска до достижения стационарного режима без снижения pH или накопления ЛЖК, а также увеличение скорости производства метана из высококонцентрированных пищевых отходов. Однако выход CH_4 было одинаковым для МЭЯ-АР и контрольного реактора [72]. Отмечено, что разные напряжения влияют на разные стадии анаэробного разложения, например, 1.2–1.5 В ускоряют стадию гидролиза, а 0.3–0.6 В – стадию брожения [38]. В отдельных исследованиях скорость удаления ХПК и образования метана не отличались при двух разных приложенных напряжениях для ацетата и глюкозы в качестве субстрата, например, 0.4 и 1.0 В при разложении ацетата, а для глюкозы в экспериментах с 0.3 и 0.6 В, а также 0.5 и 0.8 В [18, 32].

Показано, что выход метана при разложении глюкозы или ЛЖК зависел от количества анаэробных планктонных микроорганизмов в жидкой среде, а не на поверхности биоэлектрода при приложенном напряжении 0.5 В. В результате электрического воздействия возросло количество электроактивных анаэробных планктонных микроорганизмов в жидкой среде. В отсутствии планктонной биомассы в МЭЯ-АР скорости и выход метана из поляризованного биоэлектрода снижались, в то время как производство водорода увеличивалось. Таким образом, было показано, что электроактивные планктонные микроорга-

низмы вносят значительный вклад в производство метана в АР с поляризованными электродами [73]. В ряде исследований подтверждена важная роль планктонных микроорганизмов, когда при воздействии приложенного напряжения происходило изменение состава консорциума микроорганизмов и увеличение метаболической активности. Эффективный вклад в повышение ПМПЭ, по-видимому, больше связан с планктонными микроорганизмами в среде, чем с биопленкой на электродах, так как в нескольких исследованиях количество CH_4 , выделяемого на электродах, было значительно меньше, чем из жидкой среды [15, 42, 74].

В работах [35, 75–77] проводили изучение системы МЭЯ-АР при более высоких напряжениях, чем традиционно применяемые в МЭЯ. При подаче внешнего напряжения 0.6–1.8 В в МЭЯ-АР для получения метана из ОСВ, предварительно подвергнутых термощелочному гидролизу, при 1.8 В было получено наибольшее увеличение образования метана (79.3%) и, важно отметить, что не наблюдалось электролиза воды [75]. Приложенное напряжение 2.0 В приводило к электролизу воды, однако, при этом были получены на 25% больший выход CH_4 и на 37.2% более высокое содержание CH_4 в биогазе при использовании смеси пектина и декстрина в качестве субстрата [76]. Использование МЭЯ-АР с приложенным напряжением 2.5 В и с системой удерживания биомассы на биокатоде позволяло значительно увеличить стабильность (не наблюдалось электролиза воды) и эффективность анаэробного сбраживания, в частности скорости образования (на 38.8%) и удельного выхода (на 40.5%) метана и плотности тока (на 233%), в двухстадийном процессе анаэробного сбраживания модели ОФ-ТКО [77]. При приложенном напряжении 2.75 В в системе МЭЯ-АР с добавлением ГАУ наблюдали устойчивое производство метана (>300 мл CH_4 /г ХПК) из пищевых отходов [78]. Процесс анаэробного сбраживания модели ОФ-ТКО в МЭЯ-АР исследовали при установленных силах тока 100, 200 и 500 мА, при этом напряжение между электродами составляло 2.5, 3.2 и 6.3–7.2 В, соответственно. При максимальном токе (500 мА), в биогазе детектировали кислород, концентрация которого достигала в некоторые моменты 0.44–0.59%, что указывало на наличие электролиза воды. В то же время чистый выход метана после вычета количества метана, эквивалентного затраченной электроэнергии, в биореакторе с силой тока 500 мА (6.3–7.2 В) был наибольшим и составил 6.4% [35]. Таким образом, несмотря на повышенную вероятность электролиза воды, высокое напряжение может улучшать характеристики электрометаногенеза.

В последнее время был проведен ряд исследований влияния прерывистой подачи электричества на

работу МЭЯ-АР. Периодическое отключение электропитания (подача 2 с, перерыв на 2 с) увеличивало долгосрочную производительность МЭЯ-АР, при этом внутреннее сопротивление снижалось при длительном манипулировании включениями/выключениями [79]. Эти результаты указывают на то, что прерывистая подача электричества может сделать МЭЯ-АР более устойчивым, практичным и экономичным, в то же время данный феномен требует дальнейшего изучения.

Таким образом, подбор оптимального приложенного электрического напряжения к МЭЯ-АР является определяющим фактором эффективности анаэробного разложения органических отходов. Отмечено, что даже небольшое напряжение 0.1 В может улучшать характеристики электрометаногенеза. Однако следует учитывать, что приложение более высокого напряжения одновременно требует большей потребляемой мощности, что может снизить энергетические выгоды от дополнительного образования метана в МЭЯ-АР.

Требования к электродам. Важным фактором микробиологического биоэлектрокатализа является электрохимическая связь между микроорганизмами и поверхностью электродов. Прогресс в биокатализе в отношении выбора материалов электродов направлен на анализ поверхностных характеристик для улучшения биосовместимости, оптимизацию величины площади электрохимической поверхности для обеспечения высоких скоростей переноса электронов, проводимости и массопереноса между субстратами и продуктами [80]. Стоимость, материал, поверхность и конфигурация электродов являются крайне важными для эффективной работы реакторов и для достижения рентабельной и масштабируемой технологии. Для развития активной гомогенной биопленки к электродам МЭЯ-АР применяют следующие требования: большая площадь поверхности, высокая электропроводность, хорошая биосовместимость и стабильность в устойчивых условиях окружающей среды, экономичность. Эффективность переноса электронов на границе раздела фаз микроорганизмы–электрод играет ключевую роль в работе биоэлектрохимических систем. Рост и образование биопленок на электроде определяются свойствами его поверхности, влияющими на образование связей между микроорганизмом и электродом, например, силы Ван-дер-Ваальса, водородной связи или электростатического взаимодействия. Быстрый рост биопленки наблюдался при положительном заряде поверхности электрода, что связано с отрицательным зарядом поверхности микроорганизмов. Кроме того, пористые и наноразмерные материалы усиливают образование биопленки и являются идеальным каркасом для прикрепления и роста микроорганизмов. Оптимизированная топография и химия поверхности электродов об-

легчают присоединение электроактивных микробных клеток и развитие биопленок и, таким образом, оптимизирует электрохимическую связь между бактериальными клетками и электродами, обеспечивая условия для улучшения скорости переноса электронов от микроорганизмов к электродам [15, 80, 81].

Композитные материалы, сочетающие высокую проводимость с шероховатой поверхностью, обеспечивающей адгезию микроорганизмов и рост биопленки, являются наиболее перспективными. В большинстве случаев это подразумевает сочетание металлической основы с углеродным покрытием с определенной топографией и химией. Материалы из углерода являются наиболее используемыми электродными материалами благодаря свойствам углерода, низкой стоимости, высокой проводимости и наличию поверхности, способствующей образованию биопленки. Так, например, недорогие низкорепертивные углеродные листы и углеродная ткань использовались в качестве катода и анода [35, 43, 77]. Углеродные материалы, особенно графитовые трехмерной структуры имеют преимущество перед металлическими электродами с точки зрения стоимости, устойчивости к условиям окружающей среды и более низкой токсичности для микроорганизмов. В целом, эффективность биоэлектрода определяется биосовместимостью, гидрофильностью, положительным поверхностным зарядом и обширной площадью поверхности [15, 81].

Хотя в качестве электродного материала чаще всего используется углерод, он придает поверхности электрода гидрофобные свойства, и это часто вызывает плохую адгезию микроорганизмов и/или белков, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, и приводит к ограниченной способности к переносу электронов. Были разработаны различные стратегии иммобилизации окислительно-восстановительных ферментов на электродах, а также модификации поверхности электродов с помощью нанокompозитов оксидов металлов и/или проводящих конъюгированных полимеров для улучшения кинетики переноса электронов, биосовместимости и/или адгезии клеток [80]. Также перспективным является улучшение образования биопленок на гладкой поверхности углеродной ткани за счет снижения скорости движения биомассы в непосредственной близости от поверхности электродов путем создания физического барьера [77].

Улучшение поверхностных свойств катодов на основе углерода путем нанесения слоев катализатора, состоящих из наноматериалов, оказалось превосходной стратегией для повышения общей производительности системы. Кроме того, среди различных конфигураций МЭЯ-АР многокамерные варианты показали лучшие результаты по увеличению содержания метана в биогазе [81].

Однако сложность системы и высокая стоимость изготовления являются возможными недостатками при вводе в эксплуатацию крупных реакторов, поэтому необходимо стремиться к простоте изготовления и удобной конструкции.

Модификация катода с добавлением положительно заряженных частиц, таких как хитозан, или с увеличением площади поверхности раздела с использованием пористого трехмерного каркасного электрода приводила к увеличению потребления тока [30]. Наночастицы магнетита ускоряли анодное электрогенное окисление органических субстратов, в первую очередь ЛЖК путем стимулирования процессов ПМПЭ между синтрофами и метаногенами [82]. Применение объемного анодного электрода из компонентов углеродной сетки имело преимущество по сравнению с углеродной щеткой и ГАУ. 3D углеродная сетка стимулировала микробную активность и рост представителей *Geobacter*, а также является экономичной для практического применения [83].

Максимальная скорость производства метана из ОСВ в МЭЯ-АР увеличивалась на 45% при применении многослойного катода из никелевой пены и анода в виде углеродной щетки. Ключом к улучшению процесса метаногенеза считалась работа высокоэффективного метаногенного биокатода, который регулировал пространственное распределение метаногенов как во взвешенной биомассе, так и прикрепленной на электродах. Увеличение площади поверхности катода до определенной степени может ускорить общие электрохимические процессы, но плотность катодного тока уменьшается при увеличении площади поверхности катода, что приводит к уменьшению выделения водорода на катоде, которое может иметь решающее значение для образования катодной биопленки. Многослойность катода не может служить гарантией увеличения выхода метана. Так, наибольший выход метана при внешнем напряжении 0.8 В был в 1.4 раза выше, чем в контроле АР при использовании в МЭЯ-АР четырехслойного катода, а не 8- или 12-слойного. Ацетокластические метаногены в основном были сконцентрированы на аноде, в то время как гидротрофные метаногены находились на катоде и количество метаногенов в жидкой среде/осадке было самым низким среди вариантов эксперимента. Таким образом, оптимальная конфигурация четырехслойного биокатода могла быть основной причиной усиления метаногенеза [45].

Таким образом, подбор оптимальных экономических материалов и конфигурации катода играет основную роль в обеспечении эффективного электрометаногенеза.

Расположение электродов. Для эффективной работы МЭЯ исследуются разные конфигурации реакторов с учетом расположения электродов, а также

расстояния между катодом и анодом. Например, лучшие характеристики процесса наблюдались для реакторов с электродами, помещенными в донную зону с высокой концентрацией ила, по сравнению с реакторами с электродами, размещенными наверху, что объяснялось улучшением процесса ПМПЭ. При гидравлическом времени удержания 36 ч и максимальной генерации тока 10 мА скорость снижения ХПК была максимальной и составляла 92.1%, при этом скорость образования метана и выход метана составляли $304.5 \text{ мл л}^{-1} \text{ сут}^{-1}$ и 275.8 мл/г ХПК , соответственно. Метаногены и экзоэлектрогены накапливались в больших количествах в биопленках электродов в реакторах с расположенными снизу электродами [84, 85].

Расстояние между анодным и катодным электродами является важным параметром, который может влиять на производительность микроорганизмов в электрохимической системе. Считается, что недостатком двухкамерной конфигурации МЭЯ с мембранным сепаратором является большое расстояние между электродами, что приводит к значительным перенапряжениям, а наличие мембраны приводит к дисбалансу рН между двумя камерами и, следовательно, увеличивает потери напряжения. Чтобы преодолеть эти ограничения, были разработаны однокамерные безмембранные МЭЯ, использование которых оптимизировало увеличение чистого тока для получения метана [19]. В то же время слишком маленькое расстояние между электродами может привести к засорению доступного пространства, что, в свою очередь, может повлиять на массоперенос и в конечном итоге, приведет к сбою процесса [86].

В двухкамерной МЭЯ-АР, состоящей из двух АР-систем, разделенных анионообменной мембраной с катодом, помещенным во внутренний цилиндр (катодный АР) и анодом на внешний цилиндр (анодный АР), ХПК (глюкозы) снижалось на 15% по сравнению с контролем. В катодном АР средняя скорость производства метана достигала $0.07 \text{ мл СН}_4/\text{мл реактора сут}^{-1}$, что в 2.59 раза выше, чем в контрольном АР. Показано, что эффект от увеличения выхода метана полностью покрывает затраты на электроэнергию для МЭЯ-АР [71]. В частности, после вычета количества метана, эквивалентного затраченной электроэнергии на питание электродов, чистый суточный прирост выхода метана составил 4.0 и 6.4% при силе тока 200 и 500 мА [35].

Таким образом, оптимизация положения электрода в реакторах, конфигурация и площадь поверхности играют решающую роль в производительности МЭЯ и распределении микробного сообщества в биопленках на электродах.

Температура. Температура – очень важный параметр, влияющий на работу МЭЯ-АР, и подбору оптимальной температуры для ускорения

электрометаногенеза и экономического обоснования применения данной технологии следует уделить особое внимание. Было показано, что с приложенным внешним напряжением в мезофильных условиях сокращалось гидравлическое время удержания в МЭЯ-АР за счет стимулирования гидрогенотрофного метаногенеза [29]. Известно, что в АР в мезофильных условиях метан образуется главным образом из ацетата (70%), а при повышении температуры наблюдается переключение пути образования метана на гидрогенотрофный, вероятно, за счет более быстрой генерации гидрогенотрофных и вытеснения ацетокластических метаногенов [87]. Как было продемонстрировано в ряде работ, в системах МЭЯ-АР в мезофильных условиях чаще всего доминируют гидрогенотрофные метаногены [40, 56, 58].

Оптимально подобранная для работы МЭЯ-АР температура поможет избежать разбалансировки системы, сопровождающейся накоплением ЛЖК и снижением рН, когда, например, анаэробное брожение не будет сопровождаться энергетически эффективным производством метана. При разложении ОСВ в однокамерном МЭЯ-АР при напряжении 0.3 В повышение температуры от 30°C до 40°C приводило к линейному увеличению эффективности удаления летучих взвешенных веществ. Максимальный выход метана из ОСВ составлял $139.2 \text{ л СН}_4/\text{кг летучих взвешенных веществ}$ при плотности тока $1.63 \pm 0.11 \text{ А/м}^2$ и температуре 35°C . В то же время плотность анодного тока снижалась на 23.5%, когда рабочая температура увеличилась с 35 до 40°C . Эти результаты показывают, что более высокая температура может ингибировать активность экзоэлектрогенных бактерий на аноде и приводить к снижению образования метана в МЭЯ-АР. Температура 35°C была оптимальной для образования метана из ОСВ с использованием МЭЯ, так как влияние электричества на работу системы снижалось при более высокой температуре [88].

При пониженных температурах (20°C) низкоконцентрированные сточные воды, содержащие глюкозу в качестве источника углерода, обрабатывались в МЭЯ с графеновым/полипиррольным электродом, при этом в биопленках электродов отмечалось доминирование гидрогенотрофных метаногенов [89]. Оптимизация рабочей температуры важна также, чтобы сбалансировать активность микроорганизмов, участвующих в различных биохимических стадиях в МЭЯ-АР: гидролиз, брожение, анодное дыхание и метаногенез. Биоэлектрохимическое анаэробное разложение ОСВ со гидравлическим временем удержания 10 сут при температуре окружающей среды 25°C имело такие же показатели удаления взвешенных твердых веществ как и в мезофильных условиях

при 35°C. Энергоэффективность работы МЭЯ-АР при температуре окружающей среды 25°C была значительно выше, чем в мезофильных условиях за счет отсутствия энергозатрат на нагревание системы [85]. При 10°C выход CH_4 в МЭЯ-АР был в 5.3–6.6 раз выше, чем в АР без внешнего напряжения, а затраты на подачу электроэнергии в МЭЯ-АР оказались ниже, чем потребовались бы для нагрева АР до мезофильных условий для достижения соразмерного выхода метана [90].

Таким образом, использование биоэлектрохимических систем при температуре окружающей среды без дополнительного подогрева можно рекомендовать для обработки органических отходов, включая ОСВ, в умеренных и холодных климатических районах для экономии тепловой энергии.

Субстраты и нагрузка по органическому веществу. Для исследования анаэробной переработки в МЭЯ-АР использовали различные субстраты, такие как ацетат, глюкоза, осадки сточных вод, личаты, бытовые сточные воды, пищевые отходы и др. Системы МЭЯ-АР показали большую стабильность процесса по сравнению с традиционными АР за счет отсутствия накопления короткоцепочечных ЛЖК при более высоких концентрациях органического вещества, а также уменьшения ингибирующих эффектов различных токсичных соединений [20] (табл. 1). При сравнении классического АР и МЭЯ-АР скорость получения метана и время стабилизации реактора МЭЯ-АР были приблизительно в 1.7 и 4.0 раза выше, чем в реакторе АР, за счет более быстрого разложения органических веществ. Однако интересно, что общий выход метана в обоих реакторах был аналогичен теоретическому максимальному выходу. Исходя из этих результатов МЭЯ не увеличивал выход метана по сравнению с теоретическим, а ускорял его выработку посредством биоэлектрохимических реакций [91]. При 0.8 В скорость производства метана из ацетата в МЭЯ-АР составила 138 мл CH_4 /л реактора сут⁻¹. По сравнению с контрольным АР, в котором скорость производства метана составляла 46 мл CH_4 /л реактора сут⁻¹, в МЭЯ-АР показано увеличение скорости образования метана в 3 раза [74].

Основным фактором, ограничивающим практическую применимость технологии анаэробного сбраживания, является относительно высокое гидравлическое время удержания, что снижает эффективность реакторов [61]. МЭЯ-АР был опробован для процесса с высокой нагрузкой 28 кг ХПК м⁻³ сут⁻¹ и коротким гидравлическим временем удержания 6 ч. Анализ основных микроорганизмов, участвующих в процессе разложения органических соединений, показал, что в реакторе с подачей электричества увеличивалось количество гидрогенотрофных метаногенов на катодной биопленке и в суспендированном иле. При этом в

МЭЯ-АР было достигнута высокая степень потребления глюкозы (71.0 против 42.3% в контрольном АР), увеличилось производство CH_4 (248.5 против 51.3 мл/ч в контрольном реакторе), повысился энергетический выход процесса за счет возросшего производства CH_4 . Это исследование продемонстрировало, что МЭЯ-АР может увеличить производство CH_4 и удаление органического вещества при коротком гидравлическом времени удержания, что повышает экономическую целесообразность очистки сточных вод [56].

Приложение потенциала к проводящим материалам хотя и увеличивало количество связанных с ПМПЭ экзоэлектрогенов и метаногенов, в то же время могло вызывать ухудшение характеристик процесса при увеличении концентрации органического вещества (этанол) [92]. Некоторые авторы рекомендуют применять МЭЯ-АР для очистки низкоконцентрированных сточных вод [21]. ЛЖК в качестве субстрата могут разлагаться как посредством анодного окисления, так и ацетокластического метаногенеза, которого следует избегать, поскольку он может уменьшить образование и перенос электронов между двумя электродами, тем самым снизить кулоновскую эффективность МЭЯ. Свободная энергия Гиббса окисления ацетата на аноде в 6 раз выше свободной энергии Гиббса ацетокластического метаногенеза, поэтому последний трудно осуществить при низких концентрациях органических веществ. С увеличением концентрации органических веществ, из-за наличия дополнительного донора электронов, доля ацетокластического метаногенеза будет постепенно возрастать и даже заменять анодное окисление, и может стать доминирующим путем разложения ацетата. Таким образом, энергетическая эффективность процесса может быть улучшена при использовании МЭЯ-АР для очистки низкоконцентрированных сточных вод [48]. В то же время, положительные результаты применения систем МЭЯ-АР для различных высококонцентрированных (>8 г ХПК/л) субстратов показали, что эта технология является перспективной для увеличения выхода метана из самых разнообразных субстратов [20].

В настоящее время активно проводятся исследования и применяются новые подходы к ускорению ПМПЭ при получении метана из ацетата и при восстановлении диоксида углерода до метана. В МЭЯ-АР содержание CH_4 в биогазе может достигать 80–95% благодаря более полному потреблению CO_2 [19]. Одним из возможных решений хранения избыточной электроэнергии, производимой из возобновляемых источников энергии, является новая технология **BEP2G** (Bioelectrochemical power-to-gas, биоэлектрохимическая энергия – газ). Технология основана на производящем метан МЭЯ, состоящем из двух отсеков, анодного, в кото-

ром протекает реакция окисления, и катодного отсека, в котором образуется метан. В большинстве случаев в таких МЭЯ используется также катион-обменная мембрана. В технологии ВЕР2G диоксид углерода и электрическая энергия преобразуются в метан с использованием электродов, которые поставляют метаногенным археям электроны или водород. Анализ и оценка расхода энергии, а также производительности показывают, что ВЕР2G может стать привлекательной альтернативой для термохимического метанирования и биохимического метаногенеза. Чтобы определить, может ли ВЕР2G стать будущей технологией “энергия-газ”, необходимо преодолеть проблемы, связанные с катодными потерями энергии, выбором подходящего донора электронов, эффективной конструкцией/работой реактора и опытом работы с крупными реакторами [31].

Изучение процессов, происходящих в системе МЭЯ, идет быстрыми темпами, проводятся крупномасштабные эксперименты, однако, МЭЯ далеко не является отработанной технологией; остаются различные проблемы, главным образом технико-экономического характера (стоимость материалов, безопасность и др.) [33]. Применение МЭЯ для очистки муниципальных сточных вод может привести к снижению затрат на очистку и уменьшению количества избыточного активного ила. В открытых данных есть сведения о пяти пилотных установках МЭЯ производительностью на 100–1000 л и о коммерческом полномасштабном реакторе EcoVolt компании “Cambrian Innovation” (США), используемом для очистки высококонцентрированных стоков [93].

Несомненно, за электрометаногенезом в МЭЯ-АР большое будущее, особенно для применения этой технологии при очистке сточных вод разного состава: от низкоконцентрированных бытовых стоков до высококонцентрированных промышленных сточных вод.

Дополнительное внесение электропроводящих материалов в МЭЯ-АР. Ряд исследований показывает, что внесение дополнительных электропроводящих материалов в систему МЭЯ-АР может служить в качестве промотора ПМПЭ и давать синергетический эффект [10]. В результате сравнения отдельных и комбинированных эффектов двух различных стратегий стимулирования ПМПЭ, а именно добавления электропроводящих материалов и приложения внешнего напряжения были получены интересные результаты. При повышенном напряжении от 1.25 В до 2.75 В система МЭЯ-АР с дополнительно внесенным ГАУ могла достичь стабильного производства метана (>300 мл CH_4 на г ХПК) из пищевых отходов, тогда как система МЭЯ-АР без внесения ГАУ при наиболее высоком напряжении (2.75 В) не работала. Микробный анализ показал, что улучшение характеристик систе-

мы МЭЯ-АР с внесением ГАУ совпало с более высокой относительной активностью экзоэлектродных бактерий, при этом *Methanospirillum* стал доминирующим видом метаногенов в биопленках на катоде и ГАУ. Эти наблюдения показывают, что ГАУ может усилить эффект и без того благоприятного сочетания МЭЯ и АР [78].

Два недавних исследования сочетания электропроводящих материалов и приложения внешнего напряжения (0.6 В) в АР непрерывного действия, обрабатывающих сточные воды молочных предприятий, показали, что обе стратегии были эффективны для повышения производительности и стабильности процесса. Добавление магнетита (20 мМ Fe) при коротком гидравлическом времени удерживания (до 7.5 сут.) оказывало стимулирующий эффект, аналогичный результату при объединении двух стратегий, а создание только внешнего напряжения мало влияло на выход метана. Количество разнообразных (предполагаемых) электроактивных микроорганизмов значительно увеличилось в условиях, способствующих ПМПЭ, особенно при добавлении магнетита. Внесение магнетита могло бы эффективно улучшить характеристики и стабильность анаэробного сбраживания за счет стимулирования основанных на ПМПЭ электросинтрофных микробных взаимодействий [94].

Аналогично было показано, что добавление щетки из углеродного волокна с большой удельной площадью является более эффективным методом улучшения характеристик анаэробного сбраживания, чем использование электродов МЭЯ с приложенным напряжением. В недавнем исследовании было использовано несколько конфигураций АР: первый АР был оснащен одним большим углеродным ершом без электродов, другие два АР содержали по половине ерша и два электрода с приложенным напряжением 0.8 В, один из которых работал в режиме замкнутой, а второй – разомкнутой цепи, четвертый АР работал по принципу МЭЯ, то есть обладал только двумя электродами с замкнутой цепью (без ерша). Все три конфигурации с половиной или полным ершом показали улучшенные характеристики процесса, о чем свидетельствовало повышение скорости образования метана на 57–82%. Объем удерживаемой биомассы был намного выше в АР с большим ершом, что, вероятно, способствовало быстрому потреблению ЛЖК и, следовательно, улучшению показателей процесса анаэробного сбраживания. В биопленках на ершах большого размера структура микробного сообщества отличалась от сообщества биопленки на электродах. На ершах преобладали представители рода *Methanotrix*, в то время как в биопленках электродов в большом количестве присутствовали представители рода *Geobacter* (анод) и *Methanobacterium* (катод). Таким образом, согласно этим исследованиям, до-

бавление электропроводящих материалов в АР может иметь преимущество перед электрическим воздействием [95].

Внесение электропроводящих материалов и электрическое воздействие на систему МЭЯ-АР ускоряет ПМПЭ и может давать синергический эффект, однако требуется проведение дальнейших исследований в данном направлении.

* * *

Способность микроорганизмов отдавать или принимать электроны с электродов легла в основу различных микробных электрохимических технологий, таких как МТЭ для выработки электроэнергии и МЭЯ для производства биотоплива: водорода и метана. В МЭЯ подается электрическая энергия от внешнего источника и, если основным газообразным продуктом на катоде является метан, этот процесс называется электрометанолизом. На аноде МЭЯ происходит процесс окисления органических веществ. Если в качестве основного источника углерода используются ЛЖК и ацетат, в анодных биопленках преобладают экзоэлектрогенные бактерии рода *Geobacter*. Электротрофные метаногенные археи, которые развиваются на катоде в МЭЯ-АР, обычно являются гидрогенотрофными, а не ацетокластическими. Поскольку скорость метанолиза гидрогенотрофными метаногенами выше, чем ацетокластическими, МЭЯ-АР характеризуются более высокой скоростью производства метана, по сравнению с классическими АР. Рекомендованное напряжение для электрометанолиза составляет 0.2–1.5 В, материалом электрода может быть углерод или металл, то есть не требуются дорогие платиновые электроды, как при электрогидрогенезе. Электрометанолиз происходит в мезофильных условиях и является эргономичной и экологичной биотехнологией очистки сточных вод.

МЭЯ-АР можно использовать как эффективный метод преобразования электричества в метан. Несмотря на то, что метан имеет более низкую плотность энергии, чем водород, его легче хранить, транспортировать и использовать. При применении возобновляемого источника энергии, такой как солнечная или энергия ветра, в качестве надежной технологии преобразования электроэнергии в транспортируемое топливо может быть востребована технология электрометанолиза в системах МЭЯ-АР.

Такие преимущества как одностадийность анаэробного процесса разложения органических веществ, потребление CO_2 , способность МЭЯ-АР работать при температуре окружающей среды и недорогие материалы позволяют считать электрометанолиз перспективной биотехнологией. В целом электрометанолиз все еще находится

на начальной стадии развития с точки зрения коммерческой готовности. Многие вопросы, такие как биохимические и электрофизические основы механизма ПМПЭ, микробиологические, касающиеся эффективного культивирования экзоэлектрогенов и электротрофов в биоэлектродных сообществах, а также технологические относительно быстрого запуска МЭЯ-АР и контроля за работой системы – еще недостаточно изучены. Для целей управляемого электрометанолиза необходимо более глубокое понимание процессов стимуляции электроактивных микроорганизмов и определение состава консорциумов микроорганизмов с учетом факторов, влияющих на метаболические пути получения нужных продуктов. Необходимо также изучение межвидовых взаимодействий микроорганизмов на основе определенных сокультур и исследование процессов формирования электроактивных биопленок в МЭЯ-АР. Основные проблемы при применении электрометанолиза включают недостаточное понимание взаимосвязей между компонентами системы и параметрами процесса, а также их сложные связи с анаэробным микробным сообществом и производительностью процесса. Будущие микробиологические и биотехнологические исследования наряду со всеобъемлющей экономической оценкой процесса должны сделать возможным использование электрометанолиза в МЭЯ-АР как биогазовой технологии следующего поколения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-25042.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nealson K.H.* // *Microb. Biotechnol.* 2017. V. 10. № 5. P. 1114–1119.
2. *Santoro C., Arbizzani C., Erable B., Ieropoulos I.* // *J. Power Sources.* 2017. V. 356. P. 225–244.
3. *Logan B.E., Rossi R., Ragab A., Saikaly P.E.* // *Nat. Rev. Microbiol.* 2019. V. 17. № 5. P. 307–319.
4. *Kadier A., Jain P., Lai B., Kalil M.S., Kondaveeti S., Alabbosh K.F.S., Abu-Reesh I.M., Mohanakrishna G.* // *Biofuel Res. J.* 2020. V. 25. P. 1128–1142.
5. *Lovley D.R.* // *Annu. Rev. Microbiol.* 2012. V. 66. P. 391–409.
6. *Barua S., Dhar B.R.* // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 244. P. 698–707.
7. *Lovley D.R.* // *Annu. Rev. Microbiol.* 2017. V. 71. P. 643–664.
8. *Doyle L. E., Marsili E.* // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 258. P. 354–364.
9. *Schievano A., Pepé Sciarria T., Vanbroekhoven K., De Wever H., Puig S., Andersen S.J., Rabaey K., Pant D.* // *Trends Biotechnol.* 2016. V. 34. № 11. P. 866–878.

10. Baek G., Kim J., Kim J., Lee C. // *Energies*. 2018. V. 11. Article № 107. <https://doi.org/10.3390/en11010107>
11. Martins G., Salvador A.F., Pereira L., Alves M. // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. № 18. P. 10241–10253.
12. Zhao Z., Li Y., Zhang Y., Lovley D. // *iScience*. 2020. V. 23. Article № 10179. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101794>
13. Ножевникова А.Н., Русскова Ю.И., Луттму Ю.В., Паршина С.Н., Журавлева Е.А., Никитина А.А. // *Микробиология*. 2020. Т. 89. № 2. С. 131–151.
14. Blasco-Gomez R., Baille-Vilanova P., Villano M., Dolores Balaguer M., Colprim J., Puig S. // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. Article № 874. <https://doi.org/10.3390/ijms18040874>
15. Mostafa A., Im S., Song Y.-C., Ahn Y., Kim D.-H. // *Processes*. 2020. V. 8. Article № 424. <https://doi.org/10.3390/pr8040424>
16. Zakaria B. S., Lin L., Chung T., Dhar B. R. // *Adv. Bioenergy*. 2020. V. 5. P. 129–167. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2020.04.004>
17. Clauwaert P., Verstraete W. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V. 82. P. 829–836.
18. Yu Z., Leng X., Zhao S., Ji J., Zhou T., Khan A., Kakde A., Liu P., Li X. // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 255. P. 340–348.
19. Zakaria B.S., Dhar B.R. // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 289. Article № 121738. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121738>
20. Huang Q., Liu Y., Dhar B.R. // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2020. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1813065>
21. Zhang Y., Angelidaki I. // *Water Res.* 2014. V. 56. P. 11–25.
22. Logan B.E., Call D., Cheng S., Hamelers H.V.M., Sleutels T.H.J.A., Jeremiassen A.W., Rozendal R.A. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 23. P. 8630–8640.
23. Казаринов И.А., Мещерякова М.О., Карамышева Л.В. // *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16. № 4. С. 207–225.
24. Rozendal R.A., Hamelers H.V., Rabaey K., Keller J., Buisman C.J. // *Trends Biotechnol.* 2008. V. 26. № 8. P. 450–459.
25. Дебабов В.Г. // *Микробиология*. 2008. Т. 77. № 2. С. 149–157.
26. Дебабов В.Г. // *Биотехнология*. 2017. Т. 33. № 3. С. 9–28.
27. Rousseau R., Etcheverry L., Roubaud E., Basséguy R., Délia M.-L., Bergel A. // *Applied Energy*. 2020. V. 257. Article № 113938. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113938>
28. Park D.H., Laivenieks M., Guettler M.V., Jain M.K., Zeikus J.G. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. № 7. P. 2912–2917.
29. Cheng S., Xing D., Call D.F., Logan B.E. // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. № 10. 3953–3958.
30. Choi O., Sang B.I. // *Biotechnol. Biofuels*. 2016. V. 9. № 1. Article № 11.
31. Geppert F., Liu D., van Eerten-Jansen M., Weidner E., Buisman C., Ter Heijne A. // *Trends Biotechnol.* 2016. V. 34. № 11. P. 879–894.
32. Bo T., Zhu X., Zhang L., Tao Y., He X., Li D., Yan Z. // *Electrochem. Commun.* 2014. V. 45. P. 67–70.
33. Escapa A., Mateos R., Martinez E.J., Blanes J. // *Renew Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 55. P. 942–956.
34. Park S.G., Rhee C., Shin S.G., Shin J., Mohamed H.O., Choi Y.J., Chae K.J. // *Environ. Int.* 2019. V. 131. Article № 105006. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105006>
35. Луттму Ю.В., Ковалев Д.А., Ковалев А.А., Русскова Ю.И., Ножевникова А.Н. // *Актуальная биотехнология*. 2019. № 3. С. 450–455.
36. Moscoviz R., Toledo-Alarcon J., Trably E., Bernet N. // *Trends Biotechnol.* 2016. V. 34. № 11. P. 856–865.
37. Cai W., Liu W., Zhang Z., Feng K., Ren G., Pu C., Li J., Deng Y., Wang A. // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 661. P. 178–186.
38. Chen Yu. B., Yin C., Zhang C., Dai X., Yuan H., Zhu N. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 1581–1588.
39. Lee B., Park J.G., Shin W.-B., Tian D.J., Jun H.B. // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 234. P. 273–280.
40. Xafenias N., Mapelli V. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. № 36. P. 21864–21875.
41. Luo L., Xu S., Jin Y., Han R., Liu H., Lü F. // *Environ. Technol.* 2018. V. 39. № 6. P. 739–748.
42. Park J.-G., Lee B., Park H.-R., Jun H.-B. // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 273. P. 478–486.
43. Sasaki K., Sasaki D., Tsuge Y., Morita M., Kondo A. // *Biotechnol. Biofuels*. 2018. V. 11. № 1. Article № 173.
44. Cai W., Liu W., Zhang Z., Feng K., Ren G., Pu C., Sun H., Li J., Deng Y., Wang A. // *Water Res.* 2018. V. 136. P. 192–199.
45. Wang L., Yang C., Sangeetha T., He Z., Guo Z., Gao L., Wang A., Liu W. // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 313. Article № 123657. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123657>
46. Enzmann F., Mayer F., Rother M., Holtmann D. // *AMB Expr.* 2018. V. 8. Article № 1. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0531-x>
47. Venkiteshwaran K., Bocher B., Maki J., Zitomer D. // *Microbiol. Insights*. 2016. V. 8. № 2. P. 37–44.
48. Zhao Z., Zhang Y., Chen S., Quan X., Yu Q. // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. 6658. <https://doi.org/10.1038/srep06658>
49. Saheb-Alam S., Persson F., Wilén B.M., Hermansson M., Modin O. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. 2356. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38006-3>
50. Fu Q., Kuramochi Y., Fukushima N., Maeda H., Sato K., Kobayashi H. // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. № 2. P. 1225–1232.
51. Xu S., Zhang Y., Luo L., Li H. // *Bioresource Technology Reports*. 2019. V. 5. P. 91–98.
52. LaBarge N., Yilmazel Y.D., Hong P.-Y., Logan B.E. // *Bioelectrochemistry*. 2017. V. 113. P. 20–25.

53. Siegert M., Yates M.D., Spormann A.M., Logan B.E. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2015. V. 3. № 7. P. 1668–1676.
54. Speers A.M., Young J.M., Reguera G. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 11. P. 6350–6358.
55. Yan W., CBЭн N., Xiao Y., Chen Y., Sun F., Tyagi V.K., Zhou Y. // Bioresour. Technol. 2017. V. 239. P. 336–344.
56. Li Y., Zhang Y., Liu Y., Zhao Z., Zhao Z., Liu S., Zhao H., Quan X. // Bioresour. Technol. 2016. V. 218. P. 505–511.
57. Dhar B.R., Park J.-H., Park H.-D., Lee H.-S. // Chem. Engin. J. 2019. V. 359. P. 208–216.
58. Sun R., Zhou A., Jia J., Liang Q., Liu Q., Xing D., Ren Z. // Bioresour. Technol. 2015. V. 175. P. 68–74.
59. Perona-Vico E., Blasco-Gómez R., Colprim J., Puig S., Bañeras L. // PLoS One. 2019. V.14. № 4. e0215029. . <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0215029>
60. Sikora A., Detman A., Chojnacka A., Blaszczyk M.K. // in the book: Fermentation Processes. INTECH. 2017. Ch. 14. P. 271–301. <https://doi.org/10.5772/64645>
61. Li Y., Chen Y., Wu J. // Applied Energy. 2019. V. 240. P. 120–137.
62. Litt Yu., Kovalev D., Kovalev A., Katraeva I., Russkova J., Nozhevnikova A. // J. Phys: Conf. Series. 2018. V. 1111. Article № 012013.
63. Лутти Ю. В., Ковалев Д. А., Ковалев А. А., Катраева И. В., Михеева Э. Р., Пожевникова А. Н. // Водоснабжение и санитарная техника. 2019. № 11. С. 32–40.
64. Mikheeva E.R., Katraeva I.V., Vorozhtsov D.L., Litt Yu.V., Nozhevnikova A.N. // Appl. Biochem. Microbiol. 2020. V. 56. № 6. P. 736–742.
65. Kovalev A.A., Kovalev D.A., Litt Yu.V., Katraeva I.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1652. Article № 012014.
66. Guo X., Liu J., Xiao B. // International J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 3. P. 1342–1347.
67. Choi K., Kondaveeti S., Min B. // Bioresour. Technol. 2017. V. 245. P. 826–832.
68. Ding A., Yang Y., Sun G., Wu D. // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 260–265.
69. Sun M., Zhang Z., Lv M., Liu G., Feng Y. // Bioresour. Technol. 2020. V. 315. Article № 123764. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123764>
70. Feng Y., Zhang Y., Chen S., Quan X. // Chem. Eng. J. 2015. V. 259. P. 787–794.
71. Cai W., Liu W., Yang C., Wang L., Liang B., Thangavel S., Guo Z., Wang A. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 4913–4921.
72. Park J.-G., Lee B., Shi P., Kim Y., Jun H.-B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 27732–27740.
73. Feng Q., Song Y.C., Ahn Y. // Bioresour. Technol. 2018. V. 259. P. 119–127.
74. Liu W., Cai W., Guo Z., Wang L., Yang C., Varrone C., Wang A. // [REMOVED HYPERLINK FIELD]Renew. Energy. 2016. V. 91. P. 334–339.
75. Xiao B., Chen, X., Han Y., Liu J., Guo X. // Renew. Energy. 2018. V. 115. P. 1177–1183.
76. Dou Z., Dykstra C.M., Pavlostathis S.G. // Sci. Total Environ. 2018. V. 633. P. 1012–1021.
77. Kovalev A.A., Kovalev D.A., Zhuravleva E.A., Katraeva I.V., Panchenko V., Fiore U., Litt Y.V. // Renew. Energy. 2022. V. 181. P. 966–977.
78. Harb M., Ermer N., Bou C., Sawayaa N., Smith A.L. // Environ. Sci.: Water Res. Technol. 2020. V. 6. P.737–746.
79. Hussain S.A., Perrier M., Tartakovsky B. // Bioprocess Biosyst. Eng. 2018. V. 41. № 4. P. 543–553.
80. Chen H., Simoska O., Lim K., Grattieri M., Yuan M., Dong F., Lee Y.S., Beaver K. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 23. P. 12903–12993.
81. Noori M. T., Vu M. T., Ali R. B., Min B. // Chem. Eng. J. 2020. V. 392. Article № 123689. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123689>
82. Cruz Viggì C., Colantoni S., Falzetti F., Bacaloni A., Montecchio D., Aulenta F. // Fuel Cells. 2020. V. 20. № 1. P. 98–106.
83. Luo S., Fu B., Liu F., He K., Yang H., Ma J., Wang H., Zhang X., Liang P., Huang X. // Water Res. 2020. V. 172. Article № 115493. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115493>
84. Sangeetha T, Guo Z, Liu W, Gao L, Wang L, Cui M. Chuan C., Aijie W. // Appl. Energy. 2017. V. 206. P. 1214–1224.
85. Feng Q., Song Y., Kim D., Kim M., Kim D. // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 44. № 4. P. 2170–2179.
86. Guo K., PrévotEAU A., Patil S., Rabaey K. // Curr. Opin. Biotechnol. 2015. V. 33. P. 149–156.
87. Grady C.P.L., Daigger G.T., Love N.G., Filipe C.D.M. // Biological Wastewater Treatment (3 Ed.). /Ed. Taylor and Francis Group, Boca Raton, CRC Press, 2011.
88. Ahn Y., Im S., Chung J.W. // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. P. 27784–27791.
89. Tian T., Qiao S., Yu C., Yang Y., Zhou J. // Chemosphere. 2019. V. 218. P. 119–127.
90. Liu D., Zhang L., Chen S., Buisman C., Heijne A. // Water Res. 2016. V. 99. P. 281–287.
91. Park J., Lee B., Tian D., Jun H. // Bioresour. Technol. 2018. V. 247. P. 226–233.
92. Liu X., Chen Q., Sun D., Wang Y., Dong H., Dang Y., Holmes D.E. // Bioresour. Technol. 2019. V. 297. Article № 122422. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122422>
93. Katuri K.P., Ali M., Saikaly P.E. // Curr. Opin. Biotechnol. 2019. V. 57. P. 101–110.
94. Baek G., Kim J., Kim J., Lee C. // Bioresour. Technol. 2019. V. 297. Article № 122443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122443>
95. Baek G., Saikaly P.E., Logan B.E. // Wat. Res. 2021. V. 188. Article № 116575. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116575>

Electromethanogenesis is a Perspective Biotechnology of Anaerobic Treatment of Organic Waste

Yu. V. Litti^{a, *}, Yu. I. Russkova^a, E. A. Zhuravleva^a, S. N. Parshina^a,
A. A. Kovalev^b, D. A. Kovalev^b, and A. N. Nozhevnikova^a

^a *S.N. Winogradsky Institute of Microbiology, the Federal State Institution “Federal Research Centre “Fundamentals of Biotechnology” of the Russian Academy of Sciences”, Moscow, 119071 Russia*

^b *Federal Scientific Agroengineering Centre VIM”, Moscow, 109428 Russia*

**e-mail: litty-yuriy@mail.ru*

The ability of microorganisms to carry out interspecies electron transfer in the process of degradation of organic substances under anaerobic conditions, opens up new possibilities for a controlled increase in the efficiency of methanogenic decomposition of organic waste. This review presents the main principles of the effects of a direct electric current on the anaerobic degradation of organic substances, process parameters, changes in the composition of the microbial community and factors affecting the optimization of the hybrid systems comprising microbial electrolysis cell (MEC) and anaerobic digester (AD), i.e. MEC-AD system performance. An analysis of research in this field has been carried out for the subsequent application of electromethanogenesis representing a new energy-efficient biotechnology for anaerobic wastewater treatment and organic waste digestion.

Keywords: anaerobic digestion, microbial electrolysis cell (MEC), anaerobic digester (AD), MEC-AD system, electroactive microorganisms, electromethanogenesis