

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ВЫХОД МЕТАНА В СВЯЗИ С МЕХАНИЗМОМ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Никитин Г.А., Левитина Н.В., Салюк А.И., Семенова Е.И.,
КТИШ

Количество и соотношение газообразованных продуктов метанового брожения зависит от структуры обрабатываемого субстрата и химизма его распада. Известные из литературы методы расчета количества метана, образующегося при метановом брожении, базируются главным образом на основе химического строения вещества, то-есть с учетом теоретических возможностей и исходя из соотношений необходимых для этого химических элементов-углерода и водорода. Однако такой подход может быть использован лишь в случае химического превращения веществ. Правильное представление о количестве и соотношении газообразных продуктов при метановом брожении должно основываться на использовании биохимического механизма процесса разложения субстрата и образования метана.

Наиболее признанный путь образования метана -восстановление диоксида углерода. На это требуется 4 пары активного водорода. Следовательно любые теории, касающиеся химизма разложения веществ при метановом брожении должны давать ответ на вопрос о том, каковы потенциальные возможности мобилизации активного водорода имеются у метанообразующих бактерий при обрабатывании того или иного вещества. Ответ на этот вопрос может дать лишь четкое представление о химизме разложения каждого индивидуального вещества метанообразующими бактериями в анаэробных условиях. При этом неизбежно затрагивается вопрос физиологии питания этих бактерий. Для ответа на эти вопросы необходима теория, объединяющая представление о химизме распада органических веществ под влиянием метанообразующих бактерий и механизме образования метана.

При проведении исследований на обогащенных средах у нас сложилось следующее представление о механизме образования метана. Предшественником метана в процессе превращения всех веществ является универсальный промежуточный продукт-ацетил-КоА, образование которого в большинстве случаев идет через стадию пировиноградной кислоты. Механизм конструктивного обмена при этом тот же, что и в аэробных условиях. Энергетика анаэробного процесса иная. Ацетил-КоА с участием воды дает полностью восстановленный продукт-метан и окисленный продукт-диоксид углерода /в виде карбонатов/, кислород которого затем выполняет функции акцептора водорода восстановленных дегидрогеназ. Перенос водорода дает АТФ. Дополнительным источником АТФ является процесс переноса водорода на кислород нитратов, сульфатов и, возможно, фосфатов. Повышение окислительно-восстановительного потенциала приводит к сдвигу процесса на уровне ацетил-КоА в сторону образования уксусной кислоты и препятствует трансформации веществ в метан. Конечное соотношение метана и диоксида углерода зависит от природы потребляемого вещества.

Придерживаясь данного механизма образования метана и других продуктов в процессе метанового брожения, можно теоретически рассчитать соотношение веществ, образующихся при сбраживании любых источников питания. Нами выполнены расчеты соотношения метана и диоксида углерода при сбраживании углеводов, жиров и аминокислот. Основные из них приводятся ниже.

Сбраживание углеводов. Согласно нашему представлению о механизме образования метана процесс сбраживания глюкозы идет следующим образом: на первой /предварительной/ стадии процесса распада глюкоза превращается в 2 молекулы пировиноградной кислоты. На следующей стадии /метаногенеза/ из пировиноградной кислоты образуется две молекулы ацетил-КоА. Последний трансформируется в 2 метильные группы и 2 молекулы диоксида углерода. Метильные группы превращаются в метан известным путем /с участием переносчиков, в том числе производных ТФК, витамина В₁₂ и др./ . Из двух молекул диоксида углерода одна молекула восстанавливается в метан под влиянием 4-х молекул НАД.Н₂, получаемых на стадии предварительного

распада глюкозы. Таким образом, в результате метанового брожения глюкозы теоретически должно образовываться 50% CH_4 и 50% CO_2 . Учитывая, что часть диоксида углерода поглощается культуральной жидкостью и находится там в виде карбонатов и других связанных форм, в выделяющихся газообразных продуктах относительное количество CO_2 уменьшается примерно до 30-40%. Установлено, что в культуральной жидкости содержится в связанной форме до 10% образующегося CO_2 . На практике соотношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ при метановом брожении углеводов в среднем составляет 65:35%, что согласуется с предложенным методом теоретического расчета.

Сбраживание жиров. В случае сбраживания жиров основную роль при образовании метана играют жирные кислоты. Окисление каждой -связи приводит к образованию 1,5 моля метана и 0,5 моля диоксида углерода, то есть 75% метана и 25% диоксида углерода, но практически содержание метана может достигать 85% и более. По литературным данным и нашим исследованиям, именно такое соотношение газообразных продуктов имеет место при сбраживании жиров. Жиры при метановом сбраживании дают наибольшее количество метана, однако они слабо сбраживаются метанобразующими бактериями.

Сбраживание аминокислот. Превращение аминокислот в анаэробных условиях, вероятно, идет по тому же пути, что и в присутствии кислорода на тех стадиях, в которых кислород воздуха не принимает непосредственного участия. Придерживаясь предложенной нами точки зрения на механизм метанового брожения и учитывая имеющиеся сведения об анаэробном обмене аминокислот, можно представить превращение аминокислот следующим образом. Большинство аминокислот превращаются в метан через ацетил-КоА. Можно предположить, что в анаэробных условиях взаимопревращения промежуточных продуктов идут в сторону образования ацетил-КоА. Таким образом, есть основание доказать возможность образования из всех аминокислот предшественника метана - ацетил-КоА и подтвердить, что предложенный нами механизм образования метана является универсальным для всех потребляемых веществ.

Учитывая, что в процессе сбраживания, например глицина образуется одна восстановленная дегидрогеназа, которая может превратить

0,25 моля диоксида углерода в метан, общее количество метана получается 1,25 моля, диоксида углерода - 1,75 моля, то есть соотношение $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 42:58$. Следовательно, из глицина образуется метана немногим больше 40% от всего количества газообразных продуктов.

При сбраживании аланина образуется две молекулы восстановленной дегидрогеназы, которые затем дают 0,5 молей метана из диоксида углерода. Таким образом из аланина получается 1,5 моля метана и 0,5 моля диоксида углерода, то есть справедливо соотношение $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 75:25$, следовательно, метана образуется более 70% всего количества газообразованных продуктов. Несколько меньше метана дает серин, его превращение аналогично превращению аланина.

Расчетные соотношения метана и диоксида углерода при метановом сбраживании других аминокислот находятся в указанных пределах.

Учитывая, что в среде растворяется определенное количество диоксида углерода, процентное содержание метана от суммы газообразных продуктов повышается, и в среднем смесь аминокислот дает около 70% метана, причем теоретические расчеты подтверждаются практическими результатами.

Литературные и экспериментальные данные по изучению биохимизма метанового брожения свидетельствуют о том, что предшественником образования метана является ацетил-КоА, который в восстановленных условиях трансформируется в метан и диоксид углерода. Последний тоже восстанавливается в метан целиком или частично, в зависимости от количества образующихся восстановленных дегидрогеназ.

Теоретические расчеты с учетом предлагаемого биохимизма образования метана через ацетил-КоА подтверждают количественные характеристики процесса метанового брожения, полученные на практике.