

## ІНГІБУВАННЯ ВИРОБНИЦТВА МЕТАНУ СУЛЬФІДАМИ

*С. О. Жадан, Є. Б. Шаповалов, А. І. Салюк*

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601, Україна

У анаеробному середовищі сірководень є кінцевим продуктом метаболізму органічних та неорганічних речовин, що містять Сульфур [2].

Сульфіді є основним джерелом Сульфуру для метаногенних бактерій. Його вміст у метаногенах незвично високий у порівнянні з аеробними мікроорганізмами [12]. Оптимальний рівень Сульфуру повідомлений в літературі варіюється від 1 до 25 мг S / л [9].

При концентраціях, що перевищують діапазон, у якому сульфіді стимулюють метаногенез, вони мають інгібуючий вплив і можуть бути оцінені як одні з найважливіших інгібіторів процесу [12].

Тозмен і Корк повідомили, що токсичною формою сульфідів є  $H_2S$ , оскільки він може дифундувати крізь клітинні мембрани [13]. В середині цитоплазми інгібуючий вплив  $H_2S$  може бути пов'язаний з денатурацією нативних білків, шляхом формування сульфідних і дисульфідних зв'язків між поліпептидними ланцюгами, а також пов'язаним з цим порушенням асиміляції Сульфуру [15]. Ця теорія підтверджується роботами Спіча [10].

Сульфатредуючі бактерії, у результаті життєдіяльності яких утворюється сірководень, можуть конкурувати з ацетогенами, ацетотрофними і гідрогентрофними метаногенами за ацетат, водень, пропіонат і бутират, що веде до пригнічення метаногенезу [1].

Токсичність сульфідів сильно залежить від рН [12]. У багатьох дослідженнях значення рН не приводиться, що робить складним формулювання достовірних висновків щодо інгібуння спричиненого сульфідами [1].

Значення рН визначає хімічну рівновагу між формами сульфідів. При рН 6 сульфіді знаходяться, переважно, у формі  $H_2S$ , в той час як при рН 8 у формі  $HS^-$  [6]. При значенні рН вище 9 всі іонізовані сульфіді будуть присутні у вигляді  $S^{2-}$  [7]. Концентрація  $H_2S$  при 35 °C може бути обчислена за формулою:

$$H_2S = [1 + 1,28 \cdot 10^{(pH-7)}]^{-1} \cdot TS,$$

де TS – загальна концентрація сульфідів [6].

Кислий рН інтенсифікує інгібуючий вплив сульфідів на ацетокластичний метаногенез у порівнянні з нейтральним та лужним рН [12].

Костер і співав. повідомили, що при рН 7,8-8,0, де частка вільного сірководню лише приблизно 10%, максимальна специфічна активність ацетокластичного метаногенезу знижувалась набагато швидше зі збільшенням концентрації вільного сірководню, ніж при інших значеннях рН, при яких проводилось дослідження [12].

Виссер повідомив про 50% інгібуння ацетокластичного метаногенезу при 184 мг  $H_2S$  / л і 38 мг  $H_2S$  / л при рН 7,2-7,4 і рН 8,1-8,3, відповідно [14]. У дослідженні Костер і співав. концентрації неіонізованого сірководню, що вели до 50% зниження максимальної специфічної активності ацетокластичного метаногенезу були виявлені на рівні 250 мг S / л у діапазоні рН 6,4-7,2 і 90 мг S / л при рН 7,8-8,0 [12].

Оскільки існує зв'язок між максимальною специфічною активністю ацетокластичного метаногенезу і концентрацією вільного сірководню при різних значеннях рН, то концентрація вільного сірководню не може бути використана, як єдиний параметр для опису інгібуння сульфідами у метановому бродінні [12].

У лужному діапазоні рН інгібуння, вірогідно, визначає загальна концентрація сульфідів. Згідно Костер і співав. вільний сірководень призводив до інгібуння ацетокластичного метаногенезу у діапазоні рН 6,4-7,2, у той час як при вищому рН (7,8-8,0) спостерігався зв'язок між ступенем інгібуння і концентрацією сульфідів. Це явище може бути викликано або інгібуючим впливом гідросульфід-іонів, який проявляється при підвищених концентраціях, або підвищеною чутливістю до вільного сірководню ацетокластичними метаногенами поблизу меж їх фізіологічного діапазону значень рН [12].

Маккарті, Кугелмен і Чин пропонують вважати верхньою допустимою межею концентрацію сульфідів на рівні 200 мг S / л. Такий висновок ґрунтується на дослідженні, у якому реактори, що переробляли осад комунальних стічних вод повністю припинили роботу, коли концентрація загального сульфідів була збільшена з 200 до 390 мг S / л. У дослідженні Костера і співав. концентрації загального сульфідів, що ведуть до 50% зниження максимальної специфічної активності ацетокластичного метаногенезу були знайдені на рівні 354 мг S / л при рН 6,4-6,6, 810 мг S / л при рН 7,0-7,2 і 841 мг S / л при рН 7,8-8,0 [12].

Кахадкар і співав. повідомили, що при збільшенні концентрації сульфідів загальна кількість виробленого метану падала значно повільніше у порівнянні з максимальною швидкістю метаногенезу. Так при концентрації сульфідів 500 мг / л, загальне виробництво метану було більшим 80% від контролю, у той час як максимальна швидкість метаногенезу становила 52% від контролю [11].

Також Кахадкар і співав. повідомили, що інгібуння прямо пропорційне концентрації  $H_2S$  у біогазі. При 5%  $H_2S$  у виробленому газі спостерігалось 50% пригнічення процесу. Простота визначення  $H_2S$  у біогазі робить його практичним індикатором інгібуння метаногенезу [11].

О'Флахерті і співав. досліджували чутливість росту метаногенів до сульфідів у чистій культурі і анаеробному мулі. Метаногени у анаеробному мулі були менш чутливими до інгібуння сульфідами ніж метаногени у чистих культурах. Досліди проведені з чистими культурами таких метаногенів, як *M. barkery*, *M. hungatei*, *M. mazei*, *M. soekngeni* показали, що вони мають різну чутливість до інгібуння сульфідами [3].

Паркін та ін. повідомили, що сульфіді є токсичними для неадаптованих метаногенів при концентрації 50 мг / л [8]. Є повідомлення про адаптацію метаногенів до вільного сірководню, зокрема в реакторах з фіксованою

біомасою [4]. Так, згідно Іса та співав. адаптовані ацетотрофні і гідрогентрофні метаногени були інгібовані при концентраціях  $H_2S$  вище 1000 мг  $H_2S$  / л [5].

#### Література

1. Chen Y. Inhibition of anaerobic digestion process: a review / Y. Chen, J. J. Cheng, K.S. Creamer // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 4044-4064.
2. Dunnette D. A. The source of hydrogen sulfide in anoxic sediment / D. A. Dunnette, D. P. Chynoweth, K. H. Mancy // *Wat. Res.* – 1985. – № 19. – P. 875-884.
3. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria / [V. O'Flaherty, T. Mahony, R. O'Kennedy, E. Colleran] // *Process Biochem.* – 1998. – № 33 (5). – P. 555–569.
4. Haghhighatafshar S. Management of hydrogen sulfide in anaerobic digestion enzyme pretreated marine macroalgae: master's thesis [E-resource] / S. Haghhighatafshar. – June, 2012, Lund University, Sweden. – Access mode : <http://www.chemeng.lth.se/exjobb/E654.pdf>
5. Isa Z. Sulphate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects / Z. Isa, S. Grusenmeyer, W. Verstraete // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1986. – № 51. – P. 572-579.
6. McCartney D.M. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate / D.M. McCartney, J.A. Oleszkiewicz // *Water Res.* – 1991. – № 25 (2). – P. 203–209.
7. Mosey F. The determination of dissolved sulphide using a sulphide-selective electrode: technical report TR 53 / F. Mosey, D. A. Jago // *Water Research Centre*, 1977, Stevenage, U.K.
8. Response of methane fermentation systems to industrial toxicants / [G. F. Parkin, R. E. Speece, C. H. J. Yang, W. M. Kocher] // *J. Wat. Pollut. Control Fed.* – 1983. – № 55. – P. 44-53.
9. Scherer P. Influence of sulfur-containing-compounds on the growth of *Methanosarcina barkeri* in a defined medium / P. Scherer, H. Sahn // *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1981. – № 12. – P. 28-35.
10. Speece R. E. Anaerobic biotechnology for industrial waste treatment / R. E. Speece // *Environ. Sci. Technol.* – 1983. – № 17. – P. 416-427.
11. Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis / [P. P. Karhadkar, J.-M. Audic, G. M. Faup, P. Khanna] // *Water Res.* – 1987. – № 21. – P. 1061-1066.
12. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels / [I. W. Koster, A. Rinzema, A. L. De Vegt, G. Lettinga] // *Water Res.* – 1986. – № 20. – P. 1561-1567.
13. Tursman J. F. Influence of sulfate and sulfate-reducing bacteria on anaerobic digestion technology / J. F. Tursman, D. J. Cork // *Biological Waste Treatment*. – NY: Alan R. Liss, Inc., 1989. – P. 273-281.
14. Visser A. Sulphide inhibition of methanogenic activity at various pH levels at 55 C. / A. Visser, A. N. Nozhevnikova, G. Lettinga // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1993. – № 57. – P. 9-14.
15. Vogels G. D. Biochemistry of methane production / G. D. Vogels, J. T. Kejtjens, C. van der Drift // A.J.B. Zehnder (eds) *Biology of Anaerobic Microorganisms*. – NY: John Wiley and Sons, 1988. – P. 988.