

ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ БІОГАЗУ ЗА ВИКОРИСТАННЯ ЖИРОВМІСНИХ ВІДХОДІВ ШКІРЯНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Н.Б. Голуб¹, М.В. Шинкарчук^{1*}, А.В. Шинкарчук¹, Ш. Синьхуа², З. Йінг², О.А. Козловець³

¹КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

²Інститут нових матеріалів, Дзінань, КНР

³ТОВ "Юнібуд Енерго Сервіс", Київ, Україна

*Corresponding author: malvina.schinkarchuk@gmail.com

Received 2 December 2019; Accepted 42 December 2019

Проблематика. Проблема утилізації жировмісних відходів шкіряної промисловості може бути вирішена завдяки застосуванню анаеробної ферментації. При цьому постає важливе питання про вплив сполук-інгібіторів на процес метаногенезу та на вихід біогазу. Зокрема, вплив NaCl і NaHCO₃, які використовуються в технології, й антибіотиків, які накопичуються у підшкірному жирі при застосуванні їх у тваринництві, при зброджуванні жировмісної сировини досі не вивчено.

Мета. Визначення можливого впливу солей і антибіотиків на процес проходження метаногенезу та на вихід біогазу і метану.

Методика реалізації. Дослідження проводилося в лабораторних реакторах об'ємом 0,5 дм³ в анаеробних умовах за температури 38 ± 1 °С із додаванням різних концентрацій солей і антибіотиків (як контроль використовували зразок без додавання сполук, що досліджувалися). Біологічним агентом слугувала анаеробна асоціація мікроорганізмів у вигляді інокуляту.

Результати. Визначено вплив вмісту солей на дестабілізацію процесу метаногенезу при зброджуванні жировмісної сировини, а також вплив вмісту антибіотиків тетрацикліну і норфлораксацину на вихід біогазу з жировмісної сировини. Так, при застосуванні NaHCO₃ найбільше інгібування проходить за концентрації 11,4 г/дм³ (зменшення виходу біогазу на 54 %), із подальшим збільшенням концентрації до 22,8 г/дм³ спостерігається збільшення виходу на 18,2 % порівняно з концентрацією 11,4 г/дм³. Показано, що концентрація метану в біогазі за використання NaHCO₃ зменшується зі зростанням концентрації інгібітора, що підтверджує його негативний вплив на процес метаногенезу.

Висновки. За наявності в робочому середовищі 3,8 г/дм³ NaCl вихід біогазу збільшується на 17 %, а за концентрацій NaCl 7,6 г/дм³ і більше зменшується продуктування біогазу і метану в ньому. При застосуванні антибіотиків тетрацикліну і норфлораксацину допустима норма у сировині становить 2,5 мг/дм³ для обох антибіотиків.

Ключові слова: біогаз; жировмісні відходи; метан; антибіотики; сіль.

Вступ

Проблему утилізації відходів шкіряної промисловості, які в своєму складі містять жир, можна вирішити застосуванням анаеробної ферментації з одночасним отриманням біогазу – відновлюваної сировини для виробництва електро- і теплоенергії [1]. Проблеми анаеробної переробки жировмісної сировини шкіряної галузі полягають у наявності в ній хімічних сполук:

- NaCl, NaHCO₃ та ін., які використовуються в технології [2];
- антисептиків, які застосовують з метою пригнічення процесу природної деструкції шкіри;
- антибіотиків, які накопичуються у підшкірному жирі при застосуванні їх у тваринництві [3].

Для забезпечення асоціації анаеробних мікроорганізмів усіма необхідними мікроелементами, як було показано в праці [2], раціонально використовувати послід як косубстрат при зброджуванні жировмісної сировини. За його використання також до середовища можуть надходити антибіотики різних класів, які використовуються у птахівництві з метою профілактики захворювань птахів [3]. Наявність перелічених вище сполук спричиняє інгібування процесу анаеробного зброджування. Тому актуальності набуває питання дослідження впливу різних концентрацій сполук-інгібіторів на процес анаеробної ферментації та визначення максимальної дози, що приводить до інгібування процесу одержання метану.

Серед факторів, які гальмують процес анаеробного зброджування, детально досліджено вплив аміаку [4], сірковмісних сполук [5], важких металів [6, 7]. Також досліджено вплив засолення сміттєзвалищ на процес отримання біогазу [8]. Вплив різних концентрацій NaCl досліджено для анаеробного зброджування таких субстратів: харчових [9], 2,5 г/дм³ – для гранульованого осаду стічних [10], 12 г/дм³ – для стічних вод переробки морепродуктів [5].

Зокрема, в [11] досліджено вплив різних концентрацій солі на процес анаеробного зброджування харчових відходів протягом 50 діб за температури 35 °С. Показано, що з підвищенням концентрації солі натрію вихід метану і максимальна швидкість його продукування зменшувалися при збільшенні часу лаг фази. Найвищий вихід метану – 594 см³/г СОР (суха органічна речовина) – спостерігали у випадку відсутності натрій хлориду, а найнижчий – 113 см³/г СОР – за наявності в середовищі 16 г/дм³ NaCl. За концентрації NaCl нижче 8 г/дм³ зниження виходу метану було незначним – менше 10 % від максимального виходу. При перевищенні такого порога концентрації вихід метану знижувався на 17–80 %.

Вплив високих концентрацій солі в процесі вирощування рослинної сировини на процес метаногенезу досліджували при анаеробному зброджуванні галофіту *Tripolium pannonicum* [10]. При анаеробному зброджуванні *T. pannonicum*, який вирощували на середовищах із різною концентрацією NaCl, найвищий вихід біогазу 554 см³/г СОР та метану 347 см³/г СОР було отримано при використанні рослинного матеріалу, вирощеного на середовищі з 30 г/дм³ NaCl, що на 16,7 % вище, ніж при зброджуванні рослин, вирощених на середовищі без додавання солі. При безпосередньому додаванні NaCl до реакторів виробництво біогазу і метану в ньому зменшується на 17,7 %. На вихід біогазу та вміст метану в ньому впливає попередня адаптація інокуляту до високого вмісту натрій хлориду. Використання пристосованого до солі інокуляту збільшує вихід біогазу порівняно з використанням неадаптованого інокуляту.

У праці [12] показано, що на вихід біогазу впливає не тільки вміст натрій хлориду, а й субстрат. Було показано, що адаптація анаеробного мулу до підвищеного вмісту солі на інокулятах, які одержані після зброджування барди та спирту, дає можливість одержувати біогаз за вмісту солі до 10 г/дм³ NaCl при зброджуванні барди і за 60 г/дм³ NaCl у випадку етанолу.

У праці [13] було показано інгібуючий вплив гідроксиду натрію. Так, додавання NaHCO₃ до робочої суміші лабораторного реактора призводить до зниження виходу метану з 68 % за концентрації питної води 1 % до 33 % за концентрації NaHCO₃ 5 %. Концентрація NaHCO₃ 2,5 % підвищує вихід біогазу на 21 % порівняно з 1 %-ним вмістом соди, але знижує вихід метану на 12 %. Тобто залуговування середовища призводить до пригнічення метаногенезу.

Дослідження [14] впливу NaHCO₃ на діяльність ацетокластичних метаногенів і впливу на виробництво та склад біогазу показало, що порогова інгібуюча концентрація іона натрію становить близько 0,35 моль/дм³ за низьких концентрацій неорганічного азоту. Зниження виходу метану на 5 % прогнозується за концентрації Na⁺ 0,2 моль/дм³ і добре узгоджується зі зниженою активністю ацетокластичних метаногенів. За низьких концентрацій іону натрію інгібуюча концентрація аміаку спостерігається на рівні 0,4 моль/дм³ за використання багатого на білки субстрату.

Визначено [15], що вміст NaCl 20 г/дм³ не впливає на бактеріальну активність на стадії ацидогенезу і рівень летких жирних кислот (ЛЖК). При цьому швидкість продукування СО₂ залишається такою ж, як і без додавання солі в середовище. Однак активність метаногенів за такої концентрації солі знижується, що призводить до зниження продукування СН₄ на 42,2 %, зниження питомої швидкості генерації СН₄ на 37,12 % і зниження значення рН. Показано, що за високих концентрацій солі родова різноманітність асоціації відрізняється від звичайної – тут переважають галотолерантні роди: *p. Thermovirga*, *p. Soehngenia* та *p. Actinomyces*, які задіяні у гідролітичних і ацидогенних стадіях. Також встановлено, що гідрогенотрофні метаногени мають меншу стійкість до високої концентрації солі, ніж ацетокластичні метаногени. Найбільш поширені види в асоціації – *p. Methanosaeta*, *p. Methanolinea*, *p. Methanospirillum* і *p. Methanoculleus*. Вирішенням проблеми високого вмісту солі (10–35 г/дм³ NaCl) у харчових відходах – субстратах для анаеробного зброджування – є використання дороговартісних осмопротекторів, таких як гліцин бетаїну, холіну. Це приводить до збільшення виробництва метану вдвічі порівняно зі зразком без осмопротекторів [8]. Показано, що гліцин бетаїну накопичується в клітинах анаеробного мулу.

Ще однією проблемою, яка потребує дослідження, є вплив антибіотиків на процес анаеробного зброджування. Інгібуючий вплив

на утворення метану при анаеробному зброджуванні стічних вод проявляє тетрациклін. Встановлено [16], що зброджування імітованих стічних вод із вмістом тетрацикліну $1,65 \text{ мг/дм}^3$ знижує вихід біогазу на 10 %, $5,7 \text{ мг/дм}^3$ – на 18 % за майже однакового вмісту метану – 60 та 58 % відповідно. За вмісту $8,5 \text{ мг/л}$ вихід біогазу становив менше 0,1 % від контрольного зразка. Наявність антибіотика негативно впливає на продукування CH_4 і призводить до накопичення ЛЖК.

На сьогодні вплив NaCl , NaHCO_3 і антибіотиків на процес анаеробного зброджування жиромісної сировини не досліджено, незважаючи на проблеми анаеробної переробки відходів, що містять ці сполуки. Тому в роботі поставлена задача визначення допустимих концентрацій інгібіторів, які не впливають на процес метаногенезу при зброджуванні жиромісної сировини.

Матеріали і методи

Як модельний субстрат для зброджування використовували чистий свинячий жир, до якого додавали хімічні сполуки для імітації сировини, подібної до жиромісних відходів шкіряного виробництва. Як контроль, із яким порівнювали вихід біогазу за різних концентрацій хімічних сполук, використовували зразок без додавання солей.

У дослідженні використовували сполуки та концентрації, що наведені в таблиці. NaCl та NaHCO_3 використовували у вигляді наважок хімічно чистих речовин, а антибіотики – у вигляді розчинів. Розрахунок концентрацій визначали на основі експериментальних даних лінеаризацією рівнянь моделі з використанням методу найменших квадратів.

Концентрація СОР у реакторі становила 7,5 %. Навантаження за інокулятом становило 3,5 г за СОР для всіх зразків. Біологічним агентом слугувала анаеробна асоціація мікроорганізмів у вигляді інокуляту.

Як інокулят використовували зброжену фракцію з лабораторних метантенків кафедри екобіотехнології та біоенергетики КПІ ім. Ігоря Сікорського (м. Київ, Україна). Дослідження проводили за використання неадаптованих до дії інгібіторів асоціацій мікроорганізмів. Період ферментації становив 30 діб.

Зброджування проводили в анаеробних реакторах $0,5 \text{ дм}^3$ за температури $38 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ у сухоповітряному термостаті ТС-80М з перемішуванням 1 раз на добу. Вихід біогазу в процесі переробки визначали за допомогою газгольдера мокрого типу з градуйованою сухою частиною [18].

Визначення основних характеристик сировини для зброджування (вологості, зольності), за якими розраховували завантаження реакторів, проводили за допомогою аналітичної ваги Scout PRO, модель SPE-123, за стандартними методиками [19]. Визначення рН робочого середовища (при загрузці реактора та в кінці зброджування) проводили за допомогою іономіра МІ-150 (РФ). Якісний та кількісний склад компонентів біогазу визначали за допомогою газової хроматографії [20].

Облік живих мікроорганізмів здійснювали на 5 і 20-ту добу ферментації згідно з методикою виробника на приладі Countess II FL Automated Cell Counter (США).

Вміст пропіонової кислоти в середовищі проводили за використання рідинної хроматографії [21].

Результати

Хімічні сполуки. На рис. 1 наведено вихід біогазу та метану за 30 діб ферментації для різного вмісту натрій гідрокарбонату в середовищі. Як видно з рис. 1б, за використання NaHCO_3 знижується вихід метану пропорційно доданому гідрокарбонату натрію. В той же час вихід біогазу має мінімум за концентрації $11,4 \text{ г/дм}^3$ (рис. 1а).

Таблиця: Сполуки-інгібітори метаногенезу та їх робочі концентрації

Сполука	Етап, на якому використовується	Робочі концентрації
NaCl	При консервуванні шкір	$22,8 \text{ г/дм}^3$; 19 г/дм^3 ; $15,2 \text{ г/дм}^3$; $11,4 \text{ г/дм}^3$; $7,6 \text{ г/дм}^3$; $3,8 \text{ г/дм}^3$
NaHCO_3	У технології обробки шкір	$22,8 \text{ г/дм}^3$; 19 г/дм^3 ; $15,2 \text{ г/дм}^3$; $11,4 \text{ г/дм}^3$; $7,6 \text{ г/дм}^3$; $3,8 \text{ г/дм}^3$
Норфлксацин ¹	Профілактика або лікування хвороб у тваринництві	$2,5 \text{ мг/дм}^3$; 5 мг/дм^3 ; $7,5 \text{ мг/дм}^3$; 10 мг/дм^3
Тетрациклін ²		$2,5 \text{ мг/дм}^3$; 5 мг/дм^3 ; $7,5 \text{ мг/дм}^3$; 10 мг/дм^3

¹Лікування та профілактика хвороб свиней і курчат.

²Стимулятор росту великої рогатої худоби, курей і свиней; лікувальний засіб для свиней, курей та іншої птиці [17].

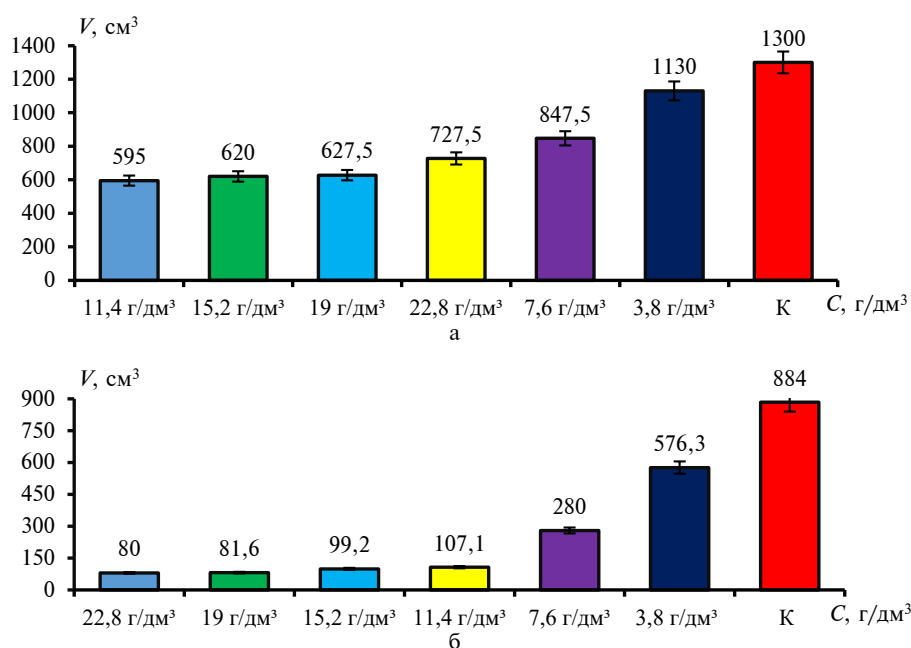


Рисунок 1: Вихід біогазу (а) та метану (б) V залежно від концентрації доданого NaHCO_3 ; К – контрольний зразок; $P \leq 0,05$

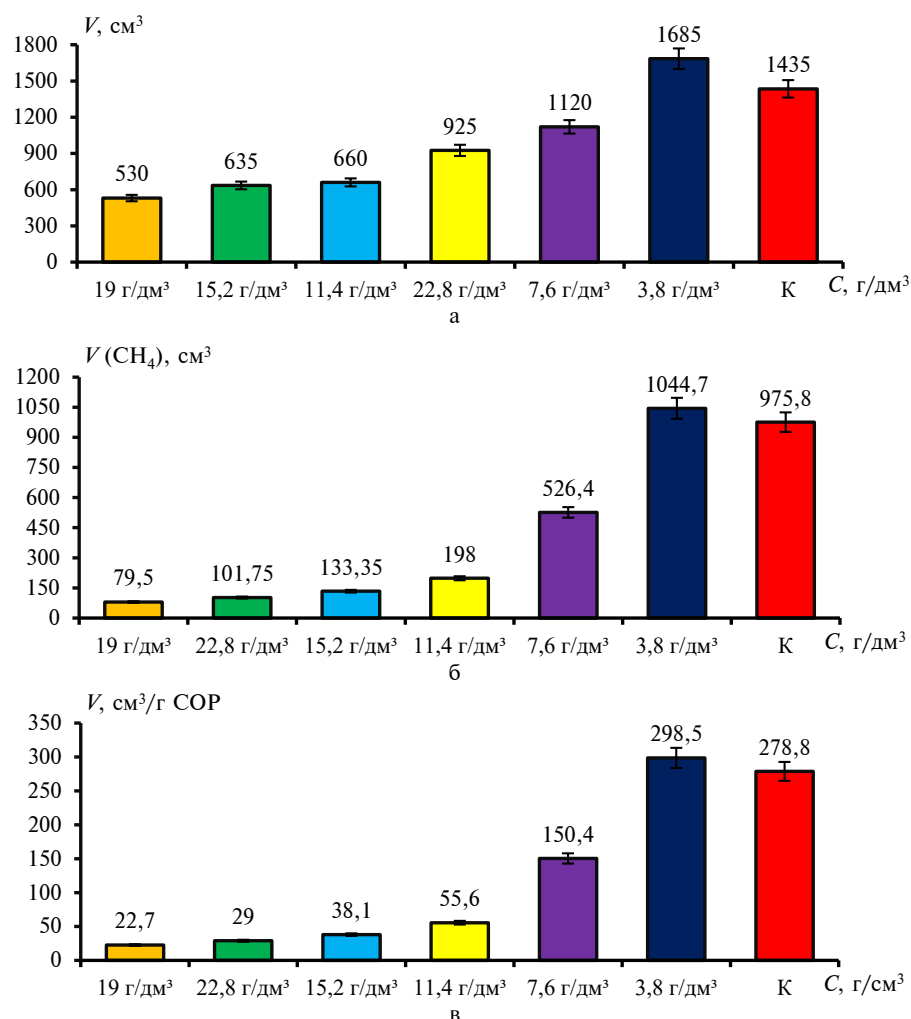


Рисунок 2: Вихід біогазу та метану V залежно від концентрації доданого NaCl : (а) загальний вихід біогазу за 30 діб, (б) загальний вихід метану, (в) вихід метану на грам сухої органічної речовини; К – контрольний зразок; $P \leq 0,05$

За низьких концентрацій (3,8 г/дм³) NaCl зростає вихід біогазу та метану (рис. 2). Вихід метану в біогазі залежно від впливу NaCl показано на рис. 2б. У відсотковому відношенні при підвищенні вмісту хлориду натрію з 3,8 до 19 г/дм³ відбувається зниження вмісту метану в біогазі з 75,8 до 38,6 %. За вмісту хлориду натрію 22,8 г/дм³ відбувається збільшення виходу біогазу на 21,9 % при збільшенні вмісту метану в

біогазі до 42,3 % порівняно зі зразком за концентрації 19 г/дм³. Залежність виходу біогазу від СОР при дії різних концентрацій NaCl продемонстрована на рис. 2в.

Антибіотики. Вплив дії антибіотиків на вихід біогазу при зброджуванні жировмісної сировини за додавання антибіотиків показано на рис. 3.

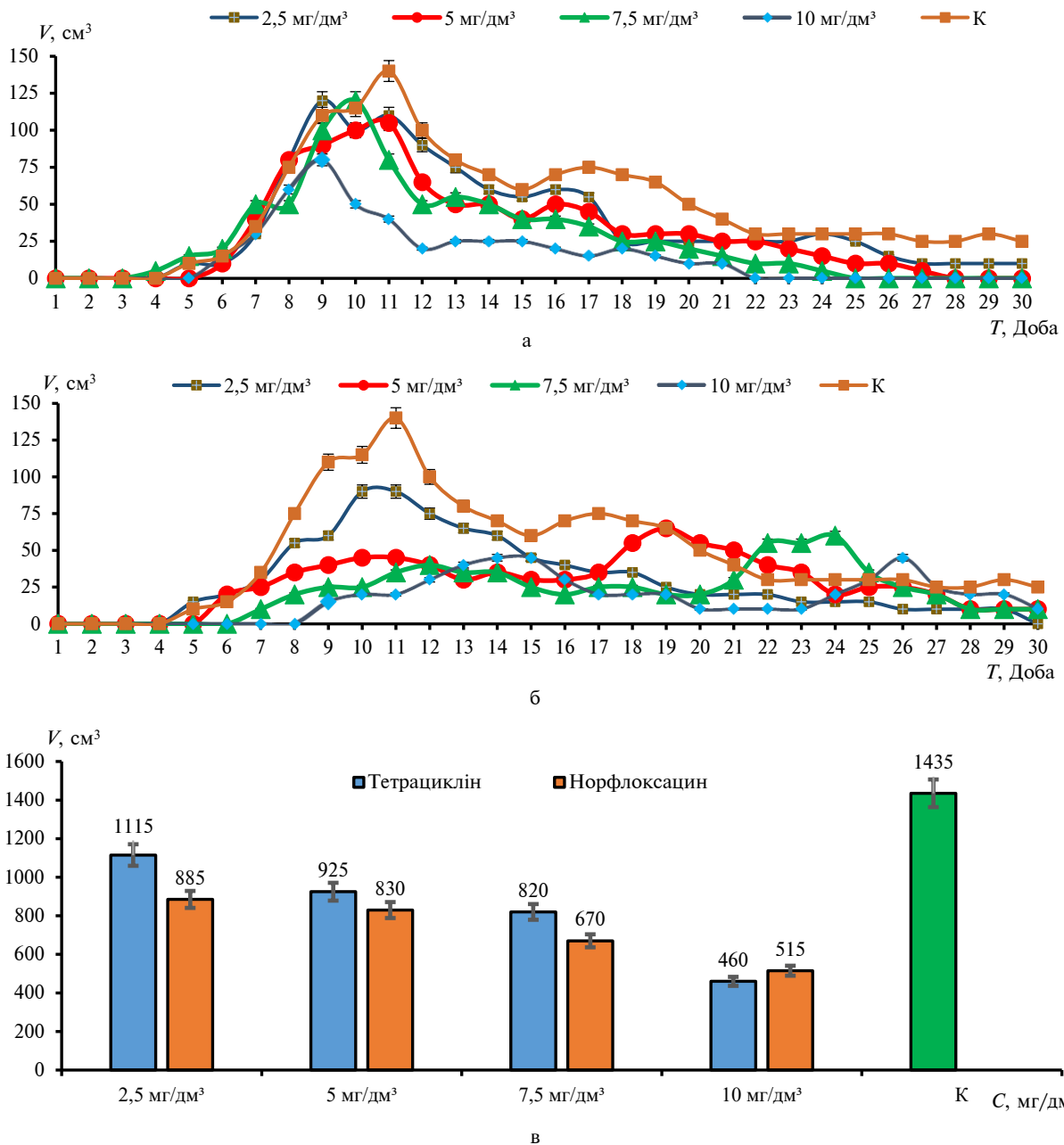


Рисунок 3: Вихід біогазу та метану з жировмісної сировини за наявності антибіотиків за 30 днів ферментації: (а) добовий вихід біогазу V за період T при ферментації жировмісної сировини з тетрацикліном; (б) добовий вихід біогазу V за період T при ферментації жировмісної сировини з норфлорксацином; (в) загальний вихід біогазу V за 30 днів ферментації залежно від вмісту C антибіотиків; К – контрольний зразок; $P \leq 0,05$

Концентрація живих клітин мікроорганізмів у робочому середовищі за наявності хімічних сполук у заданих концентраціях на 20-ту добу не відрізняється від контрольного зразка і становить $(6,24 \pm 0,4) \times 10^7$ КОУ/см³. У випадку використання антибіотиків концентрація живих клітин знижується при підвищенні їх концентрації і досягає $(5,1 \pm 0,2) \times 10^7$ КОУ/см³, що свідчить про негативний вплив цих класів антибіотиків на життєздатність клітин.

Обговорення

Хімічні сполуки. У процесі зброджування жировмісної сировини за наявності NaHCO₃ спостерігається зниження виходу біогазу та метану незалежно від концентрації (див. рис. 1). Концентрація гідрокарбонату натрію 3,8 г/дм³ призводить до зменшення виходу біогазу на 13 % порівняно з контролем. При цьому найнижчий показник продукування біогазу спостерігається за концентрації NaHCO₃ 11,4 г/дм³. Таку дію можливо пояснити зміною метаболізму мікроорганізмів в умовах залуговування, що призводить до зниження виходу біогазу. рН середовища підвищується до значень 8,3. За таких умов знижується швидкість розкладу жирних кислот із кількістю атомів карбону більше 16 на низькомолекулярні сполуки. За концентрацій NaHCO₃ понад 11,4 г/дм³ спостерігається підвищення виходу біогазу з одночасним зниженням вмісту метану (22,8–28,3 см³/г СОР). Це можна пояснити омиленням жирів лугом і виділенням вуглекислоти, яка надходить у біогаз та не бере участі в утворенні метану, що утворюється за реакцією:



Збільшення концентрації пропіонової кислоти, що утворюється з гліцеролу, понад 350 мг/дм³ (за даними рідинної хроматографії) призводить до зниження виходу метану. Такий результат корелюється з даними, описаними в праці [22].

Таким чином, зміна рН розчину в бік залуговування негативно впливає на вихід біогазу та метану за використання жировмісної сировини. Також використання бікарбонату натрію за високих концентрацій призводить до підвищення осмотичного тиску або повного зневоднення мікроорганізмів за концентрацій 48 г/дм³ [23].

Хлорид натрію NaCl має позитивний ефект на процес зброджування жировмісної сировини (див. рис. 2) за концентрації 3,8 г/дм³. За таких

умов вихід біогазу збільшується на 7 %, а вміст метану в ньому досягає значень 78 %. Як відомо [5], за низької концентрації хлориду натрію виробництво метану покращується завдяки участі натрію в окисненні НАДН (нікотинамідаденіндинуклеотид) та утворенні АТФ (аденозинтрифосфат). Вміст солі 7,6 г/дм³ для жировмісної сировини зменшує вихід біогазу на 22 % порівняно з контролем, а вихід метану – на 46 %, що узгоджується з даними [11] для інших видів сировини. Це можна пояснити дією високих концентрацій хлориду натрію на мембрани клітин і, відповідно, на їх метаболізм, що приводить до інгібування життєдіяльності як метаногенних, так і інших видів мікроорганізмів в анаеробній асоціації. При цьому збільшується вміст летких жирних кислот (9 г/дм³), що вище раціональних значень, які характерні для перебігу процесу утворення метану [24].

Концентрації від 11,4 до 22,8 г/дм³ порівняно з контролем характеризуються низьким виходом біогазу (188,6 до 151,4 см³/г СОР) і метану в ньому – всього 55,6 до 22,7 см³/г СОР, що на 79,7–96,1 % менше порівняно з контролем.

Висока концентрація солі призводить до зневоднення клітин і спричиняє їх загибель через дію осмосу [5]. Молекулярний аналіз [12] на основі 16S рДНК показав, що для анаеробної асоціації характерна велика різноманітність мікроорганізмів, незважаючи на збільшення концентрації NaCl. Це свідчить про те, що у значній частині мікроорганізмів пригнічується життєдіяльність під дією солі, але вони не гинуть.

Антибіотики. Інгібуюча дія тетрацикліну на роботу анаеробної асоціації мікроорганізмів у процесі зброджування жировмісної сировини (див. рис. 3) призводить до зменшення виходу біогазу. За високих концентрацій тетрацикліну спостерігається аналогічна до контрольного зразка динаміка накопичення біогазу з чітко вираженими піками на початку бродіння (8–12-та доба). Зменшення виходу біогазу пов'язане з пригніченням діяльності асоціації анаеробних мікроорганізмів, однак повного призупинення процесу метаногенезу не спостерігалось. Раніше було показано, що тетрациклін сильніше впливає на метаногенні мікроорганізми, про що свідчить поступове збільшення ЛЖК у реакторі [16]. Зменшення виходу біогазу спостерігається зі збільшенням концентрації антибіотика – чим вища концентрація, тим нижчий вміст метану в ньому. Так, за концентрації 2,5 мг/дм³ вихід біогазу зменшується на 22,3 % і за концентрації 10 мг/дм³ – на 67,9 %.

Норфлорксацин (див. рис. 3б) за концентрації 5 мг/дм³ і більше пригнічує асоціацію мікроорганізмів на початку процесу зброджування, і лише на 18–26-ту добу спостерігаються пікові виходи біогазу, що свідчить про адаптацію асоціації до дії антибіотика. Порівняно з контрольним зразком вихід біогазу знижується від 38,2 % при 2,5 мг/дм³ норфлорксацину до 64,1 % при 10 мг/дм³. Варто зауважити, що процес метаногенезу для всіх зразків тривав понад 30 діб, однак інтенсивного виділення біогазу більше не спостерігалось.

Висновки

Встановлено, що концентрація NaCl, за якої процес метаногенезу пригнічується, становить 7,6 г/дм³. За використання меншої концентрації (3,8 г/дм³) продуктивність біогазу зростає на 17 %. За досліджуваних концентрацій

NaHCO₃ спостерігається пригнічення процесу зброджування у зв'язку з великою різницею градієнта концентрації розчинених солей у клітинах мікроорганізмів асоціації та середовищі зброджування.

Визначено, що концентрація антибіотиків, за яких процес метанотворення залишається стабільним, становить 2,5 мг/дм³ для норфлорксацину і тетрацикліну. Інгібуюча дія тетрацикліну на вихід метану підвищується при збільшенні вмісту антибіотика в середовищі. За вмісту норфлорксацину вихід біогазу знижується на 20 % при 2,5 мг/дм³ і 18,3 % при 7,5 мг/дм³ порівняно з тетрацикліном.

У подальшому плануються дослідження з визначення відмінності складу анаеробної асоціації (метаногенів) до і після зброджування сировини з високою концентрацією антибіотиків, NaCl і NaHCO₃.

References

- [1] Golub N, Shynkarchuk M, Kozlovets O. Obtaining biogas during fermentation of fat-containing wastes of leather production. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017;10(90):4-10. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.114216
- [2] Golub N, Shinkarchuk M, Kozlovets O. The way of increasing biogas at the fermenting fat-containing waste tannery. *Herald of Khmelnytskyi National University*. 2018;2:103-7.
- [3] Zhang S, Gu J, Wang Ch, Wang P, Jiao Sh, Li He Z, et al. Characterization of antibiotics and antibiotic resistance genes on an ecological farm system. *J Chem*. 2015;2015:526143. DOI: 10.1155/2015/526143
- [4] Yenigün O, Demirel B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Proc Biochem*. 2013;48(5-6):901-11. DOI: 10.1016/j.procbio.2013.04.012
- [5] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Biores Technol*. 2008;99(10):4044-64. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.01.057
- [6] Mudhoo A, Kumar S. Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass. *Int J Environ Sci Technol*. 2013;10:1383-98. DOI: 10.1007/s13762-012-0167-y
- [7] Nikovskaya GN, Kalinichenko KV. Biotechnology of utilization of municipal wastewater sediments. *Biotechnologia Acta*. 2014;3(7):21-32. DOI: 10.15407/biotech7.03.021
- [8] Palmeiro T, Val Del Río A, Mosquera-Corral A, Campos JL, Méndez R. Effect of salts on the anaerobic digestion of aerobic granular sludge [Internet]. *Redbiogas.cl*. 2013 [cited 2019 Nov 20]. Available from: <http://www.redbiogas.cl/wp-content/uploads/2013/07/IWA-10900.pdf>
- [9] Oh G, Zhang L, Jahng D. Osmoprotectants enhance methane production from the anaerobic digestion of food wastes containing a high content of salt. *J Chem Technol Biotechnol*. 2019;83(9):1204-10. DOI: 10.1002/jctb.1923
- [10] Turcio AE, Weichgrebe D, Papenbrock J. Effect of salt and sodium concentration on the anaerobic methanisation of the halophyte *Tripolium pannonicum*. *Biomass and Bioenergy*. 2016;87:69-77. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.01.013
- [11] Anwar N, Wang W, Zhang J, Li Y, Chen C, Liu G, et al. Effect of sodium salt on anaerobic digestion of kitchen waste. *Water Sci Technol*. 2016;73(8):1865-71. DOI: 10.2166/wst.2016.035
- [12] Lefebvre O, Quentin S, Torrijos M, Godon JJ, Delgenès JP, Moletta R. Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2006;75(1):61-9. DOI: 10.1007/s00253-006-0799-2
- [13] Kasali GB, Senior E, Watson-Craik IA. Sodium bicarbonate effects on the anaerobic digestion of refuse. *J Chem Technol Biotechnol*. 2007;45(4):279-89. DOI: 10.1002/jctb.280450405
- [14] Hierholtzer A, Akunna JC. Modelling sodium inhibition on the anaerobic digestion process. *Water Sci and Technol*. 2012;66(7):1665-73. DOI: 10.2166/wst.2012.345

- [15] Wang S, Hou X, Su H. Exploration of the relationship between biogas production and microbial community under high salinity conditions. *Sci Rep.* 2017;7:1-10. DOI: 10.1038/s41598-017-01298-y
- [16] Cetecioglu Z, Ince B, Gros M, Rodriguez-Mozaz S. Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions. *Water Res.* 2013;47(9):2959-69. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.053
- [17] Yang Y, Huang W, Huang W. Antibiotic inhibition on anaerobic digestion of animal manure and controlling strategies: a short review. *Clean Soil Air Water.* 2019;1(47):1-10. DOI: 10.1002/clen.201700653
- [18] Golub N, Shynkarchuk M, Kozlovets O, Potapova M, inventors. Installation for the production of biogas from fat-containing waste. Ukraine patent 135483. 2019 July 10.
- [19] Standards USSR. Organic fertilizers. General requirements for the method of analysis. Moscow; 1986. GOST 26712-94.
- [20] Leibniz E, Struppe HG. Guide to gas chromatography. Part 1. Moscow: Mir; 1988. 480 p.
- [21] Shimadzu High-Performance Liquid Chromatograph [Internet]. Shimadzu.eu. 2010 [cited 2019 Nov 20]. Available from: https://www.shimadzu.eu/sites/shimadzu.seg/files/application_handbook_hplc.pdf
- [22] Seadi T, Rutz D, Prassl H, Kettner M, Finsterwalder T, Volk S, et al. Biogas handbook. University of Southern Denmark Esbjerg; 2008. 126 p.
- [23] Franke-Whittle IH, Walter A, Ebner C, Insam H. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. *Waste Management.* 2014;1(32):2080-9. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.07.020

Н.Б. Голуб, М.В. Шинкарчук, А.В. Шинкарчук, Ш. Синьхуа, З. Йинг, А.А. Козловец

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОГАЗА ИЗ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Проблематика. Проблема утилизации жиросодержащих отходов кожевенной промышленности может быть решена путем анаэробной ферментации. При этом возникает важный вопрос о влиянии соединений-ингибиторов на процесс метаногенеза и на выход биогаза. В частности, влияние NaCl и NaHCO₃, которые используются в технологии, и антибиотиков, которые накапливаются в подкожном жире при применении их в животноводстве, при сбраживании жиросодержащего сырья до сих пор не изучено.

Цель. Определение возможного влияния солей и антибиотиков на процесс прохождения метаногенеза и на выход биогаза и метана.

Методика реализации. Исследование проводилось в лабораторных реакторах объемом 0,5 дм³ в анаэробных условиях при температуре 38 ± 1 °С с добавлением различных концентраций солей и антибиотиков (в качестве контроля использовали образец без добавления соединений, которые исследовались). Биологическим агентом служила анаэробная ассоциация микроорганизмов в виде инокулята.

Результаты. Определено влияние содержания солей на дестабилизацию процесса метаногенеза при сбраживании жиросодержащего сырья, а также влияние содержания антибиотиков тетрациклина и норфлоксацина на выход биогаза из жиросодержащего сырья. При использовании NaHCO₃ сильнее всего ингибирование происходит при концентрации 11,4 г/дм³ (уменьшение выхода биогаза на 54 %), с последующим увеличением концентрации до 22,8 г/дм³ наблюдается увеличение выхода на 18,2 % по сравнению с концентрацией 11,4 г/дм³. Показано, что концентрация метана в биогазе при использовании NaHCO₃ уменьшается с ростом концентрации ингибитора, что подтверждает его негативное влияние на процесс метаногенеза.

Выводы. При наличии в рабочей среде 3,8 г/дм³ NaCl выход биогаза увеличивается на 17 %, а при концентрации NaCl 7,6 г/дм³ и более уменьшается продуцирование биогаза и метана в нем. При применении антибиотиков тетрациклина и норфлоксацина допустимая норма в сырье составляет 2,5 мг/дм³ для обоих антибиотиков.

Ключевые слова: биогаз; жиросодержащие отходы; метан; антибиотики; соль.

N.B. Golub, M.V. Shynkarchuk, A.V. Shynkarchuk, Sh. Xinhua, Zh. Ying, O.A. Kozlovets

VULNERABILITIES IN THE PRODUCTION OF BIOGAS FROM THE FAT-CONTAINING TANNERY WASTE

Background. The problem of disposal of the fat-containing tannery waste can be solved by anaerobic fermentation. This raises the important question of the effect of inhibitor compounds on the process of methanogenesis and on the output of biogas. In particular, the effects of NaCl and NaHCO₃ used in technology and antibiotics that accumulate in subcutaneous fat when used in animal husbandry for digestion of fat-containing raw materials have not yet been studied.

Objective. The purpose of the paper is determination of possible influence of salts and antibiotics on the process of methanogenesis and on the output of biogas and methane.

Methods. The study was conducted in laboratory reactors with a volume of 0.5 dm³ under anaerobic conditions at 38 ± 1 °C with the addition of different concentrations of salts and antibiotics (the sample was used without the addition of test compounds to control the process). The anaerobic association of microorganisms in the form of an inoculum served as the biological agent.

Results. The effect of salt content on the destabilization of methanogenesis during digestion of **fat-containing** raw materials and the effect of the antibiotic content of tetracycline and norfloxacin on the yield of biogas from fatty raw materials were determined. Thus, with the use of NaCO₃, the greatest inhibition occurs at a concentration of 11.4 g/dm³ (decrease in biogas output by 54%), with a further increase in the concentration to 22.8 g/dm³ an increase of 18.2% is observed compared to the concentration of 11.4 g/dm³. It is shown that the concentration of methane in biogas with the use of NaCO₃ decreases with increasing concentration of the inhibitor, which confirms its negative impact on the process of methanogenesis.

Conclusions. Biogas yield is increased by 17% at a NaCl concentration of 3.8 g/dm³, and biogas and methane production decreases even more at NaCl concentrations of 7.6 g/dm³. When using antibiotics, tetracycline and norfloxacin, the allowable rate in raw materials is 2.5 mg/dm³ for both antibiotics.

Keywords: biogas; fat-containing waste; methane; antibiotics; salt.