



На правах рукописи

МОЛЧАНОВ ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ

**ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ
БИОКОНВЕРСИИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
И ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

Специальность 03.01.06 – Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва
2018

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и химии и кафедре стандартизации, сертификации и управления качеством федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственный технический университет"

Научный консультант: Сульман Эсфирь Михайловна
доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой биотехнологии и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тверской государственный технический университет"

Официальные оппоненты: Сироткин Александр Семенович
доктор технических наук, профессор, декан факультета пищевых технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет"

Борисенко Евгений Георгиевич
доктор технических наук, профессор кафедры "Биотехнология и технология продуктов биоорганического синтеза" федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет пищевых производств"

Дворецкий Дмитрий Станиславович
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой "Технологии и оборудование пищевых и химических производств" федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Тамбовский государственный технический университет"

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий"

Защита состоится 10 октября 2018 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 999.095.03 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/241/>).

Автореферат разослан " _____ " _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент _____ И.В. Шакир

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Возрастающие потребности в продукции химико-фармацевтической и пищевой промышленности требуют создания новых технологий синтеза ценных биологически активных соединений, обоснованных физико-химическими исследованиями. Многочисленные биохимические и биотехнологические исследования показывают возможность использования специфических процессов из этих областей для промышленного синтеза целевых компонентов на основе дешевого природного органического сырья. В аспекте ожидаемого истощения природных ресурсов решение этой проблемы приобретает особое значение, так как продукты фотосинтеза и животного мира в будущем могут стать почти единственным сырьем для химического и биотехнологического синтеза.

Современная биотехнология предусматривает любое превращение субстрата в продукт и обратно. Целесообразность осуществления таких процессов определяют главным образом экономические факторы, в меньшей степени – технические.

Приемлемыми средствами для получения удобрений и других ценных продуктов при одновременном получении локального источника энергии могут служить методы биоконверсии. В такого рода процессах природные органические материалы играют роль исходного субстрата для получения многих биологически активных веществ, а также являются сырьем для получения кормовых добавок и премиксов.

Одним из наиболее перспективных направлений биоконверсии материалов природного происхождения является целенаправленное получение биологически активных компонентов на основе органических отходов и трудногидролизуемого растительного сырья. Этот процесс реализован в промышленном масштабе, однако, его физико-химические и кинетические исследования до настоящего времени не проводились.

Цель работы состоит в формировании научно-технического задела по созданию технологии биопереработки смесей возобновляемого растительного сырья и органических отходов с их обогащением биологически активными компонентами (аминокислотами, витаминами, сахарами) для совершенствования способов производства продукции сельскохозяйственного назначения (высокоэффективных удобрений и кормовых добавок).

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании решались следующие задачи:

- анализ перспектив использования возобновляемого растительного сырья в промышленности и сельском хозяйстве;
- изучение основных направлений переработки растительного сырья и органических отходов;
- анализ методов биоконверсии растительного сырья и органических отходов;
- изучение процессов накопления биологически активных веществ в ходе биоконверсии и анализ механизмов указанных процессов;
- исследование способов кинетического описания процессов биоконверсии и основных направлений их интенсификации;
- изучение кинетики накопления аминокислот в процессе ферментации;

- исследование аминокислотного состава продуктов биоконверсии органического сырья;
- микробиологические исследования субстрата в динамике процесса биоконверсии;
- изучение влияния биостимуляторов на развитие микробной биомассы, накопление аминокислот и аминокислотный состав продуктов ферментации;
- поиск условий проведения процесса (температура, время инкубации, режим аэрации, состав субстрата, вид и дозировка биостимулятора), оптимальных для максимального накопления аминокислот;
- построение кинетических моделей развития популяции микроорганизмов и накопления аминокислот в процессе ферментации;
- формулирование гипотез о механизмах интенсификации образования аминокислот при использовании стимуляторов процесса;
- исследование ультразвукового воздействия на выход сахаров в продуктах биоконверсии растительного сырья и органических отходов;
- экспериментальное исследование перспектив использования процессов биоконверсии для утилизации отходов пищевой промышленности;
- разработка практических рекомендаций по использованию продукта биоконверсии в сельском хозяйстве;
- разработка и апробация технологии биоконверсии растительного сырья и органических отходов с получением продукции сельскохозяйственного назначения.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые проведено фундаментальное комплексное исследование, направленное на решение важной народнохозяйственной задачи по биоконверсии возобновляемого растительного сырья и органических отходов с добавлением биологически активных соединений. В качестве органического субстрата использованы торф, крупнотоннажные отходы сельскохозяйственных производств и перерабатывающей промышленности. В качестве добавки к органическим субстратам использованы химические стимуляторы (соли аскорбиновой кислоты различных металлов) и отходы пищевой промышленности.

В рамках диссертационного исследования установлены фундаментальные закономерности протекания процесса биоконверсии при варьировании широкого спектра параметров, аппаратного оформления и технологических режимов. Изучена кинетика накопления аминокислот, а также исследован качественный и количественный аминокислотный состав конечных продуктов и ферментируемой смеси в динамике процесса биоконверсии природного органического сырья. Выполнено исследование ультразвукового воздействия на выход сахаров в продуктах биоконверсии растительного сырья и органических отходов.

Изучено влияние добавок биостимуляторов, интенсифицирующих процесс ферментации, на кинетику накопления аминокислот, аминокислотный состав продуктов биоконверсии и развитие популяции микроорганизмов. Полученные данные использованы для определения наиболее эффективных биостимуляторов и нахождения оптимальных концентраций, внесение стимуляторов в которых способствует максимальному накоплению аминокислот в продукте биоферментации.

Проведено кинетическое моделирование процесса накопления аминокислот и развития микробной популяции, осуществляющей процесс биоконверсии. Показано, что образование аминокислот напрямую связано с ростом численности группы аминокислотсинтезирующих микроорганизмов. В работе сделаны выводы относительно возможных механизмов биосинтеза аминокислот и активации этих процессов с применением исследованных биостимуляторов.

В результате обобщения полученных экспериментальных данных сконструированы математические модели реакций биоферментативного получения ценных химических веществ в процессе биоконверсии органических отходов, в том числе отходов пищевой промышленности. По итогам реализации диссертационного исследования решена важнейшая народнохозяйственная задача по созданию новой ресурсосберегающей, безотходной и экологически чистой технологии утилизации отходов методом биоконверсии при использовании торфонавозных смесей в качестве основного субстрата. Проведена серия опытно-промышленных испытаний процесса биоконверсии на базе Тверского государственного технического университета, Всероссийского научно-исследовательского института мелиорированных земель и ООО "Наукоемкое производство". Определены технико-экономические и технологические показатели эффективности возможного производства по утилизации отходов путем их биоконверсии с торфонавозными смесями на модульной установке. Реализация указанного процесса в промышленном масштабе позволит получать высокоэффективную продукцию сельскохозяйственного назначения при одновременном сокращении себестоимости производства.

Полученные данные и сделанные выводы использованы при выполнении следующих научно-технических проектов: проект "Разработка технологии получения витаминизированных кормовых добавок методом биоконверсии сельскохозяйственных и пищевых отходов с добавлением биологически активных соединений" (программа "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" Министерства образования России), проект "Разработка биокаталитической технологии утилизации органогенных отходов с получением кормовых добавок" (программа "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы" Министерства образования и науки России), проект "Создание и внедрение в производство технологического процесса получения биологически активных кормовых добавок методом биоконверсии целлюлозолигниновых субстратов с добавлением коммунальных отходов" (программа "Старт" Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере), проект "Разработка методов применения микрореакторов в процессах с участием иммобилизованных ферментов" (программа российско-германских проектов Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере), проекты "Создание научных основ ресурсосберегающей технологии биокаталитической утилизации органогенных отходов с получением биогаза, удобрений и кормовых добавок", "Разработка ресурсосберегающих способов биоконверсии торфонавозных смесей и отходов пищевой промышленности для получения эффективных органических удобрений" и "Разработка научных основ современной ресурсосберегающей технологии биопереработки возобновляемых

сырьевых ресурсов" (программа инициативных проектов Российского фонда фундаментальных исследований).

Результаты работы нашли применение на опытно-промышленных установках для биоконверсии на базе Тверского государственного технического университета, Всероссийского научно-исследовательского института мелиорированных земель и ООО "Наукоемкое производство". Решены практические вопросы рационального подбора состава субстратных смесей, установления оптимальных технологических режимов, организации контроля за проведением процесса биоконверсии природного органического сырья.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были доложены на следующих конференциях и конгрессах: XV Международный конгресс по химической технологии CHISA'2002 (Прага, 2002 г.), Всероссийская научная конференция "Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности" АСТИНТЕХ-2007 (Астрахань, 2007 г.), VI Российская конференция "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" (Туапсе, 2008 г.), V Международная научная конференция "Современные достижения в науке и образовании" (Нетания, 2011 г.), X Международная научно-техническая конференция "Повышение качества, надежности и долговечности технических систем и технологических процессов" (Эйлат, 2012 г.), Международная научно-практическая конференция "Биотехнология: реальность и перспективы в сельском хозяйстве" (Саратов, 2013 г.), Международная конференция "Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии" (Ташкент, 2013 г.), XIII Международная научно-практическая конференция "Качество, стандартизация, контроль: теория и практика" КСК-13 (Ялта, 2013 г.), Международная научно-практическая конференция по нефтехимии, посвященная 100-летию со дня рождения академика Солтана Мехтиева (Баку, 2014 г.), III Всероссийская научно-практическая конференция "Биотехнология: наука и практика" (Ялта, 2015 г.), XIX Международная конференция по процессам интеграции, моделирования и оптимизации для энергосбережения и утилизации отходов PRES'2016 (Прага, 2016 г.), IV Всероссийская научно-практическая конференция "Биотехнология: наука и практика" (Ялта, 2016 г.), X Международный конгресс по химической инженерии WCCE10 (Барселона, 2017 г.), XI Европейский конгресс по химической инженерии ECCE11 (Барселона, 2017 г.), IV Европейский конгресс по прикладной биотехнологии ECAB4 (Барселона, 2017 г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 84 публикациях и патентах (из них 17 – в изданиях, входящих в перечень ВАК). Предложенные кинетические модели и технологические решения легли в основу опытно-конструкторских разработок "Система измерения параметров и автоматизации построения кинетических моделей процессов биоконверсии" и "Технологическая линия производства кормовой добавки из органического сырья", которые были защищены охранными документами РФ на полезные модели.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы. Текст изложен на 316 страницах, включает 55 рисунков и 63 таблицы. Список литературы содержит 305 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе "Процессы биоконверсии как основное направление переработки растительного сырья и органических отходов" рассматриваются основные научно-практические вопросы, связанные с реализацией методов биоконверсии различных видов органического сырья. Объектом исследования в работе выступает процесс биоконверсии органических субстратов с дополнительным образованием биологически активных соединений под действием ферментативных систем микроорганизмов, первоначально находящихся в исходном сырье. Рассмотрены основные виды растительного сырья и органических отходов, которые могут быть использованы для проведения биоконверсии. В качестве исходного органического субстрата возможно применение смесей торфа, крупнотоннажных отходов сельскохозяйственных производств и перерабатывающей промышленности (солома, опилки, льняная костра, льняные и хлопковые очесы прядильных фабрик, жмыхи маслоперерабатывающих производств и др.). В качестве добавки к органическим субстратам целесообразно использовать отходы пищевых производств или химические стимуляторы, концентрация и состав которых могут оказать влияние на интенсивность образования биологически активных компонентов (витаминов, аминокислот, сахаров).

Весьма ценным возобновляемым сырьевым ресурсом при производстве органических удобрений, в которых нуждаются почвы практически всех регионов РФ, являются отходы животноводства и птицеводства. В основе большинства технологий их переработки лежит ферментация – биотрансформация, основанная на участии различных микроорганизмов в процессе переработки навоза/помета с включением углеродсодержащего, влагопоглощающего сырья в органическое удобрение требуемого физико-механического состава и с заданными химико-биологическими характеристиками. Использование данного биотехнологического принципа при переработке и обеззараживании навоза, помета, стоков позволяет добиться целенаправленного воздействия на патогенную микрофлору, внести соответствующие коррективы в технологические режимы переработки отходов и получать экологически безопасные продукты.

Компостирование навоза с торфом издавна используется для получения органических удобрений. Торф представляет собой экологически чистый природный материал, в котором содержится около 7% сырого протеина, 6% клетчатки, 0.7% жира и микроэлементов. Навоз, несмотря на то, что богат различными питательными веществами, в том числе, витаминами и минеральными солями, содержит патогенную микрофлору. Для эффективного использования торфонавозных компостов в производстве удобрений и кормовых добавок необходимо обогащать их витаминами и микроэлементами и проводить дополнительную обработку (пастеризацию) для устранения влияния патогенной микрофлоры. Обогащение компоста в данной работе осуществлялось методом его биоконверсии с микроорганизмами-производителями протеина, аминокислот и других питательных веществ.

Сущность процесса заключается в создании наиболее благоприятных условий развития отдельных групп микроорганизмов, ферментативные системы которых способны активно деструктировать природные биополимерные комплексы (целлюлозу и, частично, лигнин) до моно-, ди- и олигосахаридов и трансформировать последние в аминокислоты, олиго- и полипептиды. Полученный в результате биоконверсии продукт обогащен белками, аминокислотами, липидами, сахарами, витаминами, микроэлементами. Комплекс вышеуказанных веществ при использовании полученного продукта в качестве удобрений будет способствовать значительному повышению плодородных свойств почвы.

Подробно описаны биохимические механизмы, лежащие в основе процессов биоконверсии, а также основные методы их оптимизации и интенсификации. Отмечено, что для повышения экологической чистоты и экономической эффективности процессов утилизации отходов производства пищевых и кормовых продуктов необходимо создание новых методов биоконверсии путем использования более эффективных микроорганизмов, химических стимуляторов и технологических режимов процесса. Практическое использование таких процессов позволит обеспечить утилизацию и переработку отходов с получением ценных кормовых добавок, обогащенных биологически активными веществами.

Во второй главе "Перспективы использования возобновляемого растительного сырья в промышленности и сельском хозяйстве" показано, что развитие ресурсосберегающих технологий неразрывно связано с освоением нетрадиционных и возобновляемых сырьевых источников. А в связи с грядущим постепенным истощением природных источников сырья (нефти, каменного угля, руд для цветных и черных металлов) для всех отраслей народного хозяйства приобретает особую значимость полное использование всех видов возобновляемых ресурсов, а также промышленных и бытовых отходов.

При описании сырьевых источников растительного происхождения основное внимание уделено торфу как наиболее доступному и перспективному азотсодержащему компоненту для включения в состав компостируемых органических смесей. Торф – порода органического происхождения, образовавшаяся в результате накопления не полностью разложившихся остатков болотных растений в условиях избыточной влажности и затрудненного доступа воздуха. Она содержит не более 50 % минеральных веществ в пересчете на абсолютно сухое вещество. В условиях естественного залегания торф характеризуется очень высокой влажностью. Массовая доля влаги составляет 86...95 %. По внешнему виду он представляет собой более или менее волокнистую или пластичную массу различных оттенков – от светло-бурого до землисто-черного. Сухое вещество его состоит из не разложившихся растительных остатков, продуктов разложения этих остатков в виде темного пластичного вещества (перегноя, или гумуса) и минеральных веществ, остающихся после сгорания торфа в виде золы.

Основная масса торфа, добываемого для нужд сельского хозяйства, используется для приготовления торфяно-навозных и других компостов, которые по эффективности не уступают навозу. Ценность торфа как органического удобрения особенно возрастает, если предварительно он используется в качестве подстилки животным, а затем в виде торфяно-навозного компоста (торфяного навоза). Торф низкой степени разложения – ценный подстилочный материал. Такой торф обладает высокой

влажностью и газопоглотительной способностью (1 кг сфагнового торфа влажностью 50 % впитывает 5...7 кг влаги и 30...50 кг аммиака). Торф, поглощая аммиак, сероводород и углекислоту, очищает воздух в животноводческих помещениях, задерживает процессы гнилостного разложения и развития болезнетворных микроорганизмов.

Торф радикально решает проблему утилизации жидкого навоза на крупных животноводческих комплексах и птицефабриках и способствует решению проблем охраны окружающей среды (таблица 1). Торфяные компосты по своей эффективности не уступают навозу, а по некоторым показателям и превосходят его.

Таблица 1 – Характеристика торфяных удобрений

Наименование удобрений	Влажность, %	Содержание питательных веществ, % сухой массы			
		Азот		Р ₂ O ₅	K ₂ O
		Общий	Легко-растворимый		
Торфоминерально-аммиачные удобрения:					
ТМАУ-1	55-63	1.3-1.5	0.5	0.6	0.6
ТМАУ-2	55-63	1.6-3.8	0.8	0.9	0
ТМАУЗ	45-47	5.5-6.8	4.8	4.8	4.8
Навоз:					
на соломенной подстилке	75-80	0.6	0.15	0.2-0.4	0.5-0.6
на торфяной подстилке	75-80	0.7	0.18	0.2-0.3	0.5-0.6
Компост:					
торфонавозный	60-75	2-3.5	0.06-0.5	0.2-0.4	0.4-1.2
торфоизвестковый	55-75	2.3-3.2	0.03-0.08	0.01	0.2
торфофосфоритный	55-75	2.3-3.2	0.04-0.16	0.4-2.0	0.2
торфофекальный	65-75	2.0-3.2	0.08-0.45	0.08-0.45	0.6-1.5
торфожижевый	65-80	2-3.5	0.12-0.7	0.15-0.4	1.5-3

Наибольшую эффективность внесение органических удобрений на основе торфа дает на почвах с низким естественным плодородием (2.5...3 % гумуса). Однако и на хорошо окультуренных почвах (5...5.5 % гумуса) прибавка урожая может составлять 60...80 %. Торфяные удобрения обладают эффектом последействия. Все приемы эффективного использования торфа в качестве удобрения основаны на активизации органического вещества. Активаторами могут быть навоз, птичий помет, фекалии, минеральные компоненты, например, аммиачная вода.

В третьей главе "Кинетическое моделирование и оптимизация процессов биоконверсии" рассматриваются общие подходы к описанию кинетики химических и биотехнологических процессов. Сложность механизмов, лежащих в основе процессов биотехнологии, обуславливает рациональность применения для моделирования таких процессов понятия формально простых реакций. В узком смысле это реакции, состоящие из нескольких последовательных элементарных стадий, но с неустойчивыми промежуточными веществами, поэтому такую последовательность элементарных стадий можно формально рассматривать как одну стадию. Для таких

сложных реакций в определенном интервале изменения концентраций исходных веществ на практике часто оправдывается степенная зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, но с показателями степени, в общем случае отличными от стехиометрических. В широком смысле к формально простым реакциям относят любые сложные реакции, для которых кинетическое уравнение в требуемом интервале изменения концентраций может быть получено на опыте приближенно в виде степенной зависимости.

Формально простые кинетические уравнения обычно представляют собой интерполяционные формулы сложных химических или биохимических реакций. Тот факт, что в процессах биотехнологии синтез конечных продуктов часто сопровождается образованием одновременно нескольких интермедиатов, может быть одной из причин наличия дробных порядков в кинетических зависимостях. Так, например, при биосинтезе аминокислот каждая синтезируется по собственному пути, отличному от путей образования других аминокислот, поэтому в кинетическом уравнении для суммы аминокислот порядок оказывается дробным.

В представляемой работе исследован процесс биоконверсии, суть которого сводится к проведению микробной ферментации природного органического сырья. Общеизвестно, что термин "ферментация" подразумевает самопроизвольный процесс, совокупность биохимических реакций, протекающих под влиянием ферментов культивируемых микроорганизмов в естественных условиях с образованием продуктов более простого состава. Если же аналогичный процесс подвергается определенному рода регулирующим воздействиям, в результате чего получаются продукты с заранее заданными свойствами, его принято называть биоконверсионным, хотя строгой разницы между этими понятиями не существует.

В этой же главе рассматриваются биотехнологические основы исследуемого процесса, а также способы его интенсификации. Здесь же описываются возможные направления использования конечного продукта биоконверсии, обусловленные высоким содержанием в нем свободных аминокислот. Аминокислоты образуются в клетках большого числа живых организмов, однако пути их биосинтеза в целом сходны. Аммиак, образующийся различными путями в природе, в том числе у микроорганизмов, включается в состав аминокислот благодаря реакции синтеза глутаминовой кислоты при участии фермента L-глутаматдегидрогеназы. Глутаминовая кислота синтезируется всеми формами микроорганизмов и, будучи широко используемой в реакциях трансаминирования, составляет фундамент процессов биосинтеза других аминокислот.

Задача поиска путей интенсификации процесса биоконверсии заключается в определении таких условий его проведения, при которых выход аминокислот в конечном продукте окажется максимальным. На основании анализа литературных данных можно утверждать, что наибольшей целесообразностью с точки зрения влияния на метаболизм микробных клеток обладают химические и биохимические стимуляторы, так как они способны становиться предшественниками в биосинтезе макромолекул и тем самым активно влиять на физиологические процессы микроорганизмов. Существует множество данных о стимулирующем влиянии на жизнедеятельность микроорганизмов различного рода биологически активных веществ: микроэлементов, витаминов, аминокислот, антибиотиков, ферментов и

других биополимеров, органических и неорганических веществ. Но конкретная роль многих из них, в том числе микроэлементов и витаминов, до сих пор не ясна.

В рамках данной работы в качестве стимулирующего фактора процесса биоконверсии смеси органических отходов животноводства и трудногидролизуемого сырья растительного происхождения было использовано внесение в исходную смесь аскорбинатов различных металлов. Подобный выбор связан с тем, что металлы (микро- и макроэлементы), входящие в состав солей аскорбиновой кислоты, способны оказывать благоприятное влияние на метаболизм микроорганизмов, осуществляющих процесс биоконверсии.

Четвертая глава "Методы и методики экспериментов и анализов" посвящена описанию экспериментальной части настоящего исследования. Подробно рассматриваются лабораторные методики проведения микробной конверсии природного органического сырья, а также приводится описание используемого экспериментального оборудования. Здесь же содержится описание аналитической части исследования, которая включает методы определения химического состава ферментируемой смеси и микробиологические исследования субстрата в динамике процесса биоконверсии.

Основным методом изучения химического состава смеси в рамках настоящего диссертационного исследования стало количественное определение содержания аминокислот с помощью автоматического аминокислотного анализатора типа "Amino Acid Analyzer T339". Образец, состоящий из смеси аминокислот, разделяли на отдельные компоненты на хроматографической колонке, заполненной сорбентом – мелкодисперсным ионитом марки остион LGANB. После разделения образца на компоненты проводилось их детектирование нингидрином, который в соединении с аминокислотами дает характерную окраску. Измерения проводились при длине волны 520 нм. Результаты регистрировались в виде пиков абсорбции.

Наряду с изучением аминокислотного состава ферментируемой смеси были проведены комплексные микробиологические исследования, по результатам которых определялось наличие в смеси различных групп микроорганизмов, а также изменение их численности в процессе проведения биоконверсии. Кроме того, в ходе микробиологических исследований определялась активность некоторых микробных ферментов (уреазы, дегидрогеназы и каталазы), участвующих в процессе химической модификации исходного субстрата.

Пятая глава "Исследование влияния химических стимуляторов на процесс биоконверсии органического сырья" включает описание результатов экспериментальных исследований процесса ферментации природного субстрата.

Процесс биоконверсии проводился по следующей схеме:

- 1) Подготовительный этап – приготовление смеси с определенным соотношением исходных компонентов, введение биостимуляторов, перемешивание.
- 2) Инкубационный этап – выдержка ферментируемой массы в течение 60 часов при фиксированной температуре и барботаже через каждые 24 часа.
- 3) Пастеризационный этап – обработка конечного продукта ультразвуком интенсивностью 50-60 Вт/см² для уничтожения патогенной микрофлоры.

В ходе проведения предварительных экспериментов без использования биостимуляторов были определены оптимальные условия осуществления процесса. Выявлено, что максимальное накопление свободных аминокислот в конечном

продукте биоконверсии происходит при температуре инкубации 37°C и массовом соотношении исходных компонентов для смеси «торф-навоз» 1:1. Данные об аминокислотном составе смеси до и после проведения инкубации в указанных выше условиях приведены в таблице 2.

В качестве факторов, активизирующих протекание биоконверсии, изучено влияние на процесс добавок аскорбинатов следующих шести металлов: кальция, калия, натрия, кобальта, цинка и железа. При этом, кроме собственно исследования воздействия на процесс указанных солей аскорбиновой кислоты, были проведены опыты по определению оптимальной концентрации в смеси для каждого из аскорбинатов, а также изучена кинетика накопления свободных аминокислот в ферментируемой смеси.

Проведенные эксперименты показали, что все использованные соли аскорбиновой кислоты существенно интенсифицировали процесс образования свободных аминокислот (таблица 3). Причем, если в опытах с аскорбинатами кобальта и натрия их конечная концентрация повышалась менее чем в полтора раза по сравнению с данными в контрольной пробе без биостимуляторов, то при добавлении аскорбинатов кальция и калия содержание свободных аминокислот увеличивалось более существенно.

Таблица 2 – Аминокислотный состав смеси с исходным соотношением навоза и торфа 1:1, ферментируемой при 37°C

Аминокислота	Начальная концентрация, %	Конечная концентрация, %	Увеличение содержания аминокислот
Аспар.кислота	0.0065±0.0003	0.114±0.002	В 17.6 раза
Треонин	0.0037±0.0003	0.089±0.002	В 24.2 раза
Серин	0.0036±0.0003	0.010±0.002	В 2.8 раза
Глутам.кислота	0.0047±0.0003	0.049±0.002	В 10.5 раза
Пролин	0.0058±0.0003	0.026±0.002	В 4.5 раза
Цистин	0.0021±0.0003	0.014±0.002	В 6.6 раза
Глицин	0.0030±0.0003	0.022±0.002	В 7.1 раза
Аланин	0.0036±0.0003	0.069±0.002	В 19.3 раза
Валин	0.0033±0.0003	0.056±0.002	В 17.3 раза
Метионин	0.0006±0.0003	0.068±0.002	В 107.6 раза
Изолейцин	0.0016±0.0003	0.015±0.002	В 9.4 раза
Лейцин	0.0042±0.0003	0.015±0.002	В 3.6 раза
Тирозин	0.0019±0.0003	0.062±0.002	В 33.3 раза
Фенилаланин	0.0028±0.0003	0.112±0.002	В 40.0 раза
Гистидин	0.0026±0.0003	0.081±0.002	В 31.0 раза
Лизин	0.0025±0.0003	0.014±0.002	В 5.5 раза
Аргинин	0.0044±0.0003	0.017±0.002	В 3.8 раза
ВСЕГО	0.0568±0.0003	0.832±0.002	В 14.7 раза

Особого внимания заслуживают опыты с аскорбинатами железа и цинка, поскольку в пробах с их применением наблюдалось максимальное увеличение конечной концентрации свободных аминокислот. В контрольной пробе без

биостимуляторов происходило увеличение содержания свободных аминокислот в среднем в 14.7 раза. Исследования аминокислотного состава продукта ферментации показали увеличение общего содержания свободных аминокислот в 37.6 раза в опытах с аскорбинатом железа и в 36.1 раза в опытах с аскорбинатом цинка. Существенное влияние последнего на синтез аминокислот может быть объяснено тем, что катионы цинка принимают активное участие в формировании структуры ДНК-матрицы белкового синтеза. Увеличение содержания свободных аминокислот при воздействии аскорбината железа обусловлено действием катионов железа, наличие которых необходимо для нормальной деятельности многих окислительно-восстановительных ферментов, для переноса кислорода и в других процессах метаболизма.

Таблица 3 – Выход свободных аминокислот при добавлении аскорбинатов различных металлов

Вносимый аскорбинат	Начальная концентрация аминокислот, %	Конечная концентрация аминокислот, %	Увеличение содержания аминокислот
Аскорбинат Со	0.0568	1.117±0.002	В 19.7 раза
Аскорбинат Na		1.132±0.002	В 19.9 раза
Аскорбинат К		1.344±0.002	В 23.7 раза
Аскорбинат Са		1.682±0.002	В 29.6 раза
Аскорбинат Zn		2.049±0.002	В 36.1 раза
Аскорбинат Fe		2.138±0.002	В 37.6 раза
Без аскорбинатов		0.832±0.002	В 14.7 раза

Зависимость конечной концентрации аминокислот в ферментируемой смеси от количества вносимого аскорбината железа представлена на рисунке 1. Из приведенных данных видно, что при увеличении количества вносимого аскорбината до 0.045 % происходит постепенное увеличение конечной концентрации аминокислот до максимального значения. Однако при дальнейшем увеличении концентрации аскорбината наблюдается резкое снижение содержания свободных аминокислот в смеси по окончании процесса. Можно предположить, что избыточное содержание катионов железа способно оказывать отрицательное воздействие на микробный метаболизм. Таким образом, в ходе проведенных экспериментов было установлено, что максимальное накопление аминокислот происходит при добавлении к субстрату 0.045 % аскорбината железа.

Эксперименты по изучению кинетики накопления свободных аминокислот были проведены как при использовании аскорбинатов различных металлов, так и для случая с внесением разных количеств одного и того же аскорбината. Необходимость такого рода исследований продиктована тем, что они позволяют определить оптимальную продолжительность процесса инкубации, то есть время, по достижении которого прекращается накопление аминокислот в смеси. При проведении ферментации в промышленном масштабе эти данные могут быть использованы для выбора оптимального технологического режима. Кроме того, результаты кинетических экспериментов используются при решении обратной задачи химической кинетики в ходе математического моделирования.

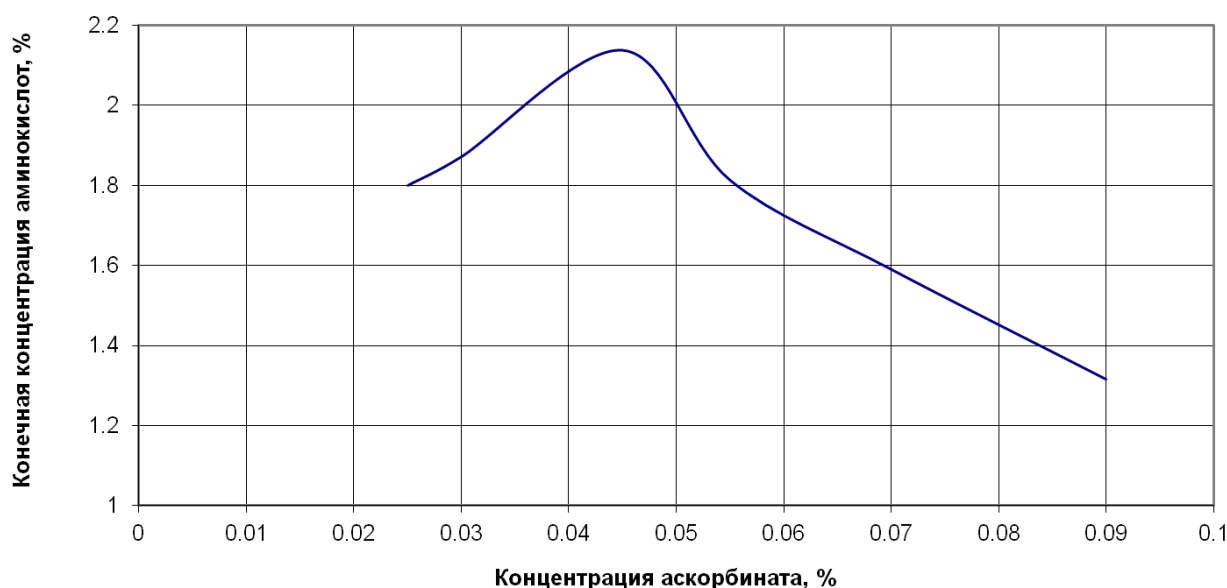


Рис. 1 – Зависимость конечной концентрации аминокислот от количества вносимого аскорбината железа

На рисунке 2 представлены кинетические кривые накопления аминокислот в смеси в ходе биоферментации в контрольном опыте без солей аскорбиновой кислоты и при добавлении оптимальных количеств наиболее эффективных стимуляторов – аскорбинатов цинка и железа. На рисунке видно, что в случае использования биостимуляторов кинетические кривые накопления свободных аминокислот имеют сходный характер. Вместе с тем, на кривой, отражающей кинетику накопления в опытах без добавления аскорбинатов, в первые часы инкубации четко проявляется индукционный период, аналогичный периоду лаг-фазы на кривых роста микробных популяций. Отсутствие периода индукции при внесении стимуляторов может объясняться тем, что последние способствуют быстрейшему переходу микроорганизмов, синтезирующих аминокислоты, в экспоненциальную фазу роста.

Следует также подчеркнуть, что во всех трех случаях к моменту окончания инкубационного этапа (60 часов) наблюдается прекращение дальнейшего роста концентрации свободных аминокислот в смеси. Этот факт подтверждает правильность выбора продолжительности процесса ферментации и находится в соответствии с результатами микробиологических экспериментов.

Микробиологические исследования включали определение общего количества микроорганизмов, численности их отдельных групп и выявление ферментативной активности процесса. Было всесторонне изучено изменение указанных показателей при внесении в смесь различных солей аскорбиновой кислоты. Особое внимание уделялось нахождению условий протекания процесса, оптимальных для развития микрофлоры, способствующей максимальному накоплению аминокислот.

Выявление в продукте ферментации аминокислосинтезирующих микроорганизмов – опосредованный способ определения потенциальной ценности конечного продукта, рекомендуемого к использованию в качестве кормовой добавки. В ходе проведенных исследований было обнаружено, что при добавлении к исходной

смеси органического сырья солей аскорбиновой кислоты резко повышалась численность аминокислотсинтетиков.

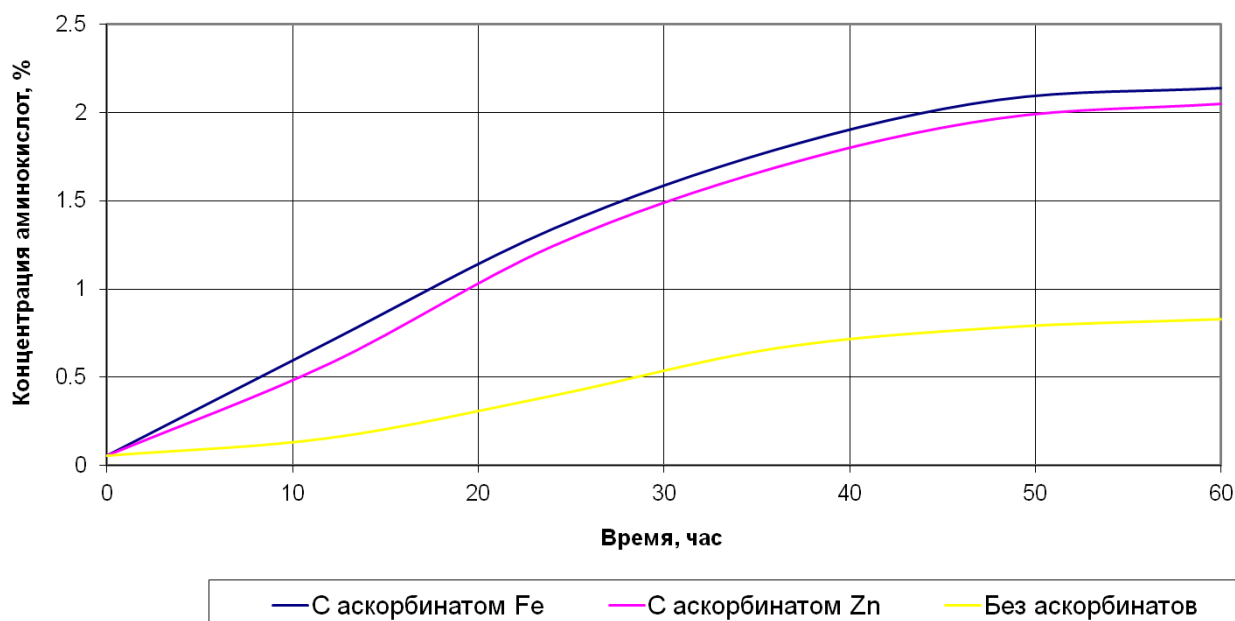


Рис. 2 – Кинетика накопления аминокислот при добавлении аскорбинатов цинка и железа

Кинетика роста аминокислотсинтетиков при добавлении к исходной смеси различных аскорбинатов в концентрации 0.045 % и в контрольной пробе без биостимуляторов проиллюстрирована на рисунке 3. Нельзя не отметить большого сходства представленных кинетических кривых с кривыми накопления свободных аминокислот (рис. 2). Видно, что при внесении в смесь аскорбината кобальта не происходит значительного роста численности микроорганизмов. Напротив, в пробах с применением аскорбинатов цинка и железа наблюдается максимальный рост аминокислотсинтетиков.

Указанные факты позволяют сделать вывод о ведущей роли аминокислотсинтетиков в образовании аминокислот в ходе биоконверсии. Вероятно, существует также полное соответствие между оптимальными условиями для развития максимальной численности аминокислотсинтезирующих микроорганизмов и образования аминокислот.

Здесь же рассмотрены результаты экспериментального изучения интенсивности и динамики образования сахаров в процессе биоконверсии растительного сырья и органических отходов, а также влияния ультразвукового воздействия на выход сахаров в продуктах биоконверсии. Анализ полученных результатов показывает, что в ходе ферментации торфяно-возной смеси в ней образуется значительное количество сахаров. Причем, после обработки отферментированной смеси ультразвуком интенсивность экстракции сахаров существенно возрастает, что приводит к увеличению их количества в детектируемой смеси в среднем в 2.3 раза. Таким образом, ультразвуковая обработка является не только удобным инструментом для пастеризации готового продукта биоконверсии, но и значительно повышает биодоступность образующихся в ходе ферментации сахаров.

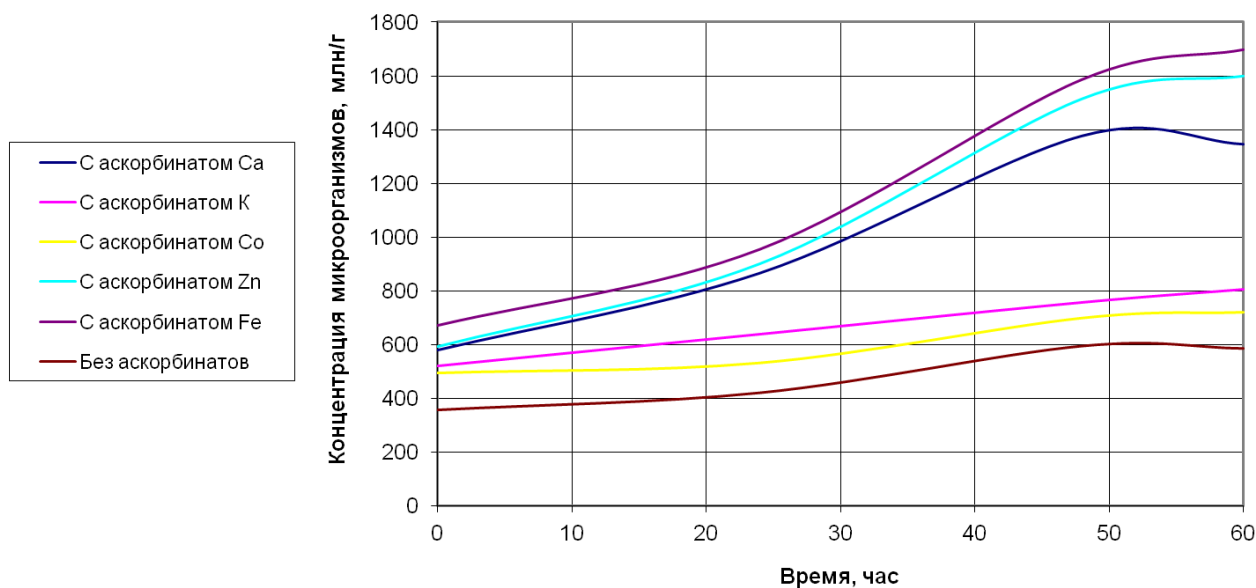


Рис. 3 – Кинетика развития аминокислотсинтезирующих микроорганизмов при добавлении различных аскорбинатов

В шестой главе "Экспериментальное исследование перспектив использования процессов биоконверсии для утилизации отходов пищевой промышленности" исследован процесс биоконверсии смеси органических отходов и трудногидролизуемого сырья растительного происхождения с внесением в исходную смесь в качестве биостимуляторов отходов пищевых производств. В качестве добавок к субстрату были выбраны отходы пищевых производств, являющихся наиболее крупномасштабными для Тверской области и города Твери: молокоперерабатывающей промышленности, крахмалопаточного и хлебопекарного производства. В качестве отходов молокоперерабатывающей промышленности был взят обрат после сепарации молока, крахмалопаточного производства – картофельная мезга и хлебопекарного – сухари.

Исследования проводились при аэробно-анаэробном протекании процесса, зарекомендовавшим себя как более эффективным, при следующих условиях:

Состав субстрата:

Соотношение торф:навоз	50/50
рН	7.0
Аэрация	
Периодичность	24 часа
Продолжительность	30 минут
Продолжительность процесса	
Инкубации	60 часов
Пастеризации	48 часов
Температура	
Инкубации	37 °С
Пастеризации	80 °С

Из полученных экспериментальных данных, приведенных в таблице 4, видно, что наиболее активными добавками по продуктивности оказались отходы хлебопекарной промышленности, которые, вероятно, содержат высокоактивные стимуляторы роста микроорганизмов: питательные вещества из разрушенных дрожжевых клеток, углеводы, белки и т.д. Величина продуктивности увеличивается в 1.5 раза по сравнению с опытом без внесения добавок.

Таблица 4 – Выход аминокислот при аэробно-анаэробной биоконверсии смеси с добавками отходов пищевых производств

Вид добавки	Выход аминокислот, г/100 г асв	Продуктивность процесса, г/100 г асв/час
без добавок	2.51±0.05	0.04
отходы хлебопекарной промышленности	4.17±0.05	0.06
отходы молокоперерабатывающей промышленности	2.73±0.05	0.04
отходы крахмалопаточного производства	2.25±0.05	0.03

В то же время, обрат молока и картофельная мезга, несмотря на высокое содержание питательных веществ, не оказали высокого активирующего действия, что, вероятно, связано с тем, что они содержат большое количество влаги, из-за которой общая влажность смеси становится выше "критической" для микроорганизмов - продуцентов аминокислот (таблица 5), что подтверждается микробиологическими исследованиями. Так, численность микроорганизмов в случае добавок обрат молока и картофельной мезги значительно ниже, чем при добавлении хлебопекарных отходов, а в случае добавок картофельной мезги – ниже количества микроорганизмов при отсутствии добавок, то есть добавки отходов крахмалопаточной промышленности оказывают ингибирующее действие.

Таблица 5 – Влажность смеси при аэробно-анаэробной биоконверсии с различными добавками

Вид добавки	Влажность, %
без добавок	65-67
отходы хлебопекарной промышленности	64-66
отходы молокоперерабатывающей промышленности	77-79
отходы крахмалопаточного производства	74-76

Опыты по варьированию добавок отходов хлебопекарной промышленности проводились с целью определения оптимального состава исходного субстрата для активного роста микроорганизмов и соответственно, более полной переработки смеси и синтеза биологически активных метаболитов – аминокислот. Количество внесенных отходов варьировали в пределах 3-12 % (масс) от общей массы смеси. Экспериментальные данные по количеству синтезированных аминокислот и продуктивности представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Выход аминокислот при аэробно-анаэробной биоконверсии смеси при различных количествах добавок отходов хлебопекарного производства

Количество добавки	Выход аминокислот, г/100 г асв	Продуктивность по аминокислотам, г/100 г асв/час
без добавок	2.51±0.05	0.04
3 %	2.82±0.05	0.04
5 %	4.17±0.05	0.06
8 %	5.42±0.05	0.08
10 %	7.48±0.05	0.12
12 %	7.28±0.05	0.11

Из таблицы 6 видно, что максимальный выход аминокислот наблюдался при добавлении 10 % (масс.) хлебопекарных отходов, соответственно максимальная продуктивность наблюдалась при этом же количестве добавки. Эти данные также хорошо согласуются с микробиологическими исследованиями: максимальная численность микроорганизмов – продуцентов аминокислот приходится на 10 % добавок, причем также в этом опыте наблюдалось увеличение численности аммонификаторов и фосфатмобилизующих микроорганизмов.

Анализ аминокислотного состава исходного субстрата и продукта биоконверсии показал, что в результате процесса происходит изменение не только количественного, но и качественного состава фонда аминокислот. Так, в опыте с добавкой отходов хлебопекарной промышленности в количестве 10 %, несмотря на увеличение общей массы синтезированных аминокислот до 7.49 г/100г асв (абсолютно сухого вещества), происходит снижение процентного содержания большинства аминокислот на фоне значительного увеличения аспарагиновой кислоты, треонина, фенилаланина и серина, являющегося поставщиком активной серы в организмах животных. Таким образом, присутствие незаменимых аминокислот в продукте биоконверсии повышает его биологическую активность при использовании в качестве удобрения, что показывает его преимущество перед традиционными кормовыми добавками и удобрениями.

В главе седьмой "Кинетическое моделирование и обсуждение механизмов образования аминокислот в процессе биоконверсии" по данным выполненных экспериментальных исследований предложены кинетические модели, описывающие динамику накопления аминокислот и процесс развития популяции микроорганизмов.

Результаты моделирования показали, что образование аминокислот в ходе ферментации с достаточной точностью описывается степенным уравнением, сходным с уравнением химической кинетики дробного порядка:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \times [S]^n, \quad (1)$$

где [P] – суммарная концентрация свободных аминокислот в массовых процентах;
t – время от начала протекания процесса инкубации, час;
k – константа скорости реакции образования свободных аминокислот, 1/час;
[S] – концентрация субстрата в массовых процентах;
n – порядок реакции.

В таблице 7 представлены результаты определения кинетических параметров процесса образования свободных аминокислот при внесении в исходную смесь различных солей аскорбиновой кислоты в концентрации 0.045 %.

Таблица 7 – Кинетические параметры процесса при добавлении оптимальных количеств биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Порядок реакции	Константа скорости, 1/час
Аскорбинат Со	1	0.013
Аскорбинат Na	2	0.009
Аскорбинат К	2	0.010
Аскорбинат Са	2	0.019
Аскорбинат Zn	1	0.040
Аскорбинат Fe	0	0.047
Без аскорбинатов	1.5	0.007

Приведенные данные показывают, что определяемые кинетические параметры процесса обнаруживают высокую чувствительность к природе применяемого биостимулятора. Видна некоторая тенденция, в соответствии с которой порядок реакции снижается при добавлении высокоэффективных аскорбинатов и, напротив, увеличивается при внесении биостимуляторов, незначительно интенсифицирующих процесс накопления свободных аминокислот. Вероятнее всего, подобный феномен связан с процессом активизации различных ферментных систем микробных клеток под действием катионов металлов, входящих в состав применяемых солей аскорбиновой кислоты.

Константа скорости и порядок реакции достаточно сильно изменяются также и при повышении или понижении концентрации биостимулятора от оптимального значения, то есть и в данном случае происходит трансформация механизма образования аминокислот. Так, при использовании оптимального количества аскорбината железа наблюдается значительное уменьшение значения порядка реакции (рис. 4).

Приведенный график показывает, что зависимость порядка от концентрации биостимулятора имеет выраженный экстремальный характер. Такой эффект может быть обусловлен различной степенью активизации внутриклеточных ферментов в условиях изменения содержания катионов железа. Механизм подобной активизации вероятнее всего неоднозначен. Можно предположить, что катионы этого металла входят в состав ферментных систем, участвующих в процессах образования свободных аминокислот, выступая в качестве коферментов.

Анализ полученных в ходе кинетического моделирования результатов позволяет сделать важный вывод о сложности и множественности механизмов образования свободных аминокислот в ходе исследуемого процесса ферментации.

В целях определения механизма интенсификации процесса образования аминокислот в ходе биоконверсии при использовании солей аскорбиновой кислоты была решена обратная задача химической кинетики при варьировании температуры инкубации с нахождением кажущейся энергии активации (таблица 8). Связь

последней с температурой проведения химических реакций описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \times e^{-E_k / RT} . \quad (2)$$

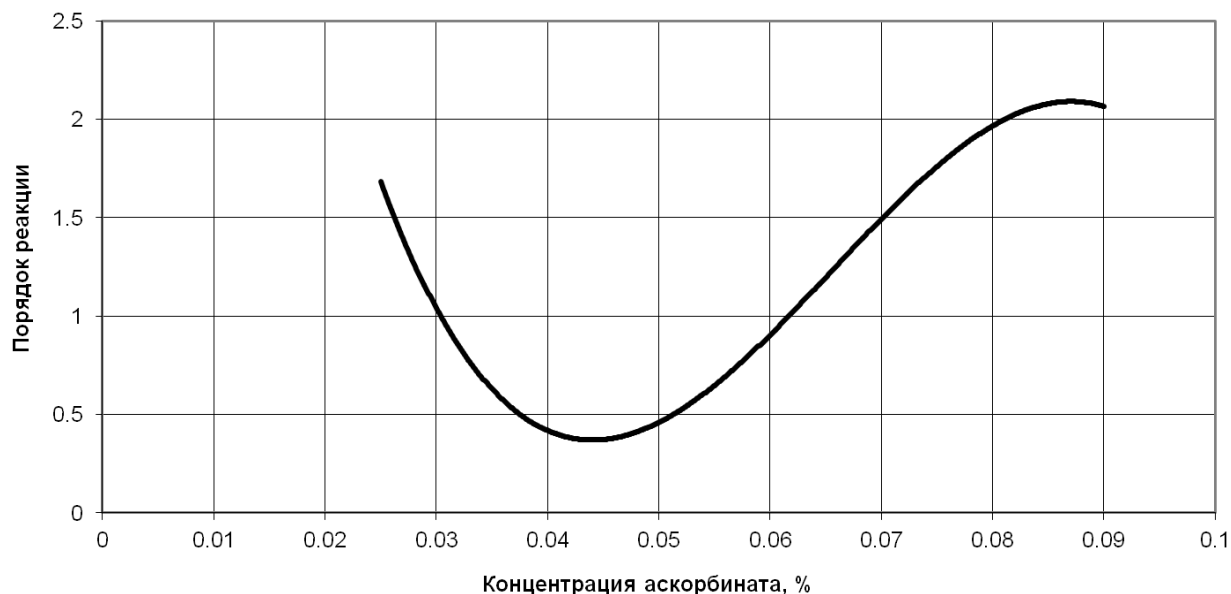


Рис. 4 – Зависимость порядка реакции образования аминокислот от концентрации аскорбината железа

Таблица 8 – Параметры уравнения Аррениуса при добавлении оптимальных количеств биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Предэкспоненциальный множитель, 1/час	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Аскорбинат Zn	1.4×10^9	62
Аскорбинат Fe	1.7×10^{14}	93
Без аскорбинатов	1.4×10^2	26

Указанные в таблице параметры соответствуют аналогичным физико-химическим характеристикам для биотехнологических процессов синтеза аминокислот. Представленные данные показывают, что при внесении биостимуляторов происходит увеличение кажущейся энергии активации процесса накопления аминокислот, что может быть связано с изменением механизма их образования. Одновременно с этим на несколько порядков возрастает значение предэкспоненты, что говорит об увеличении числа реакционных центров, в состав которых в качестве коферментов могут входить катионы используемых металлов. Вместе с тем, наличие оптимумов концентрации вносимых биостимуляторов, а также эффект изменения порядка реакции при варьировании содержания аскорбинатов говорят о том, что роль последних в микробном метаболизме, по всей видимости, неоднозначна и не ограничивается прямой интенсификацией некоторых ферментативных процессов.

Наряду с исследованием процесса накопления аминокислот в ферментируемой смеси большой интерес представляет изучение кинетических закономерностей роста микробной популяции, обуславливающей протекание химических превращений в ходе биоконверсии. Однако составление математического описания развития всего микробного ценоза связано с погрешностью при оценке кинетических параметров ввиду высокой морфологической вариативности последнего. Поэтому особую ценность приобретает кинетическое моделирование роста группы аминокислотсинтезирующих микроорганизмов, поскольку, как было показано выше, именно их жизнедеятельность непосредственно сопряжена с накоплением аминокислот в ходе биоконверсии.

Ввиду того, что в процессе инкубации популяция аминокислотсинтетиков большую часть времени находится в стадии экспоненциального роста, для получения математического описания может быть использовано классическое уравнение Моно:

$$\mu = \frac{\mu_m \times S}{K_s + S}, \quad (3)$$

где μ – удельная скорость роста, 1/час;

μ_m – максимальная скорость роста, 1/час;

S – концентрация лимитирующего субстрата в массовых процентах;

K_s – постоянная сродства субстрата к микроорганизму.

При помощи соотношения (3) были определены кинетические параметры роста аминокислотсинтезирующих микроорганизмов при добавлении к исходной смеси различных солей аскорбиновой кислоты. Результаты расчетов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Кинетические параметры роста аминокислотсинтетиков при добавлении различных биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Максимальная скорость роста, 1/час	Константа сродства субстрата к микроорганизму, %
Аскорбинат Со	0.009	0.014
Аскорбинат К	0.015	0.049
Аскорбинат Са	0.042	0.077
Аскорбинат Zn	0.019	0.003
Аскорбинат Fe	0.082	0.180

Представленные данные показывают, что, например, при внесении аскорбината железа максимальная скорость роста культуры имеет наибольшее значение, тем не менее, высокое значение константы сродства субстрата к микроорганизму в этом случае в соответствии с уравнением (3) снижает реально достигаемые в ходе инкубации скорости развития популяции аминокислотсинтетиков. Для более наглядного анализа полученных значений кинетических параметров на рисунке 5 приведены графики в координатах уравнения Моно, характеризующие процесс микробного развития при добавлении солей аскорбиновой кислоты различных металлов.

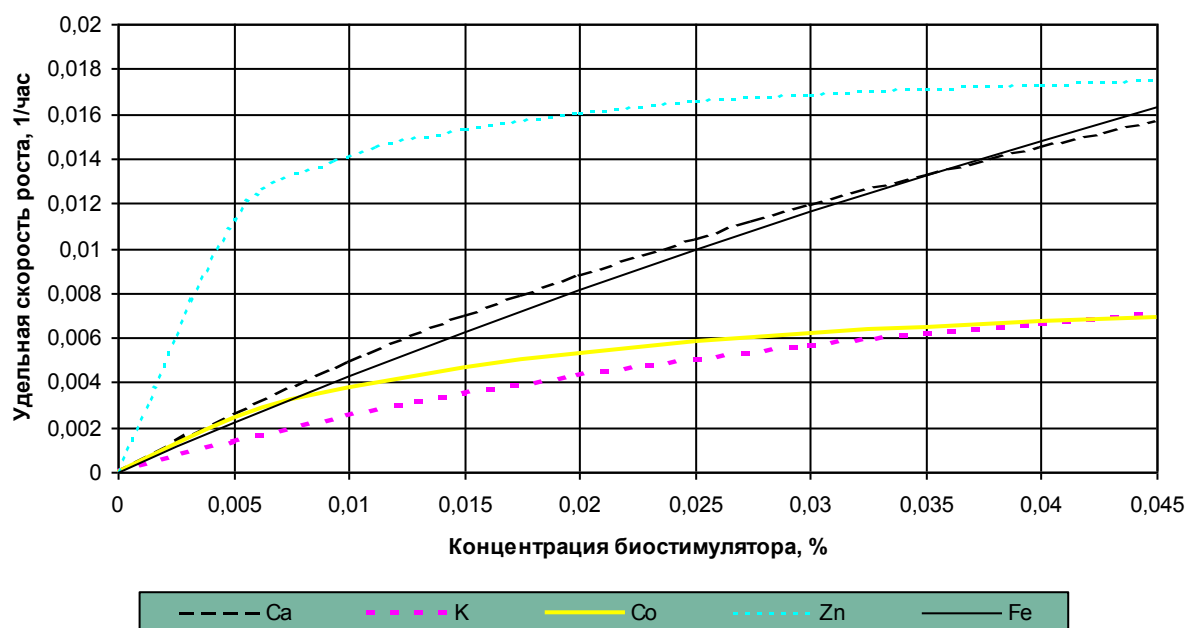


Рис. 5 – Кинетика роста аминокислотсинтетиков в координатах уравнения Моно

Видно, что при использовании аскорбината цинка стабильно высокие значения удельных скоростей роста наблюдаются в широком диапазоне концентрации биостимулятора, но применение аскорбината железа потенциально более эффективно с точки зрения развития популяции аминокислотсинтетиков. Вместе с тем, в последнем случае достижение высоких значений скорости роста резко ограничивается при повышении содержания стимулятора ввиду наличия ингибирующего эффекта.

Проведенные исследования по изучению влияния солей аскорбиновой кислоты различных металлов на накопление свободных аминокислот и развитие популяции аминокислотсинтезирующих микроорганизмов в ходе биоконверсии органического сырья, а также определение кинетических параметров по их результатам позволили осуществить серию опытно-промышленных испытаний процесса на базе Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственного использования мелиорированных земель и получить Свидетельство РФ на полезную модель "Система измерения параметров и автоматизации построения кинетических моделей процессов биоконверсии".

В восьмой главе "Рекомендации по использованию продукта биоконверсии в сельском хозяйстве" отмечается, что полноценное кормление скота и птицы остается одной из главных проблем в отрасли. Современный уровень ведения животноводства, генетический потенциал скота и птицы требуют использования кормов, сбалансированных по всем питательным веществам, произведенных на основе самых передовых технологий, которые существуют в комбикормовой индустрии мира. Пока сбалансированные комбикорма в общем расходе концентрированных кормов для животноводства в нашей стране составляют менее 40%. Это говорит о необходимости усиления государственного контроля за качеством комбикормовой продукции.

Отходы сельскохозяйственного производства мало применяются при выработке комбикормов и кормовых добавок, так как характеризуются низкой кормовой ценностью. Количество вторичных ресурсов в пищевой промышленности

составляет 60-80% от перерабатываемого сырья, а в некоторых случаях достигает 90%. Они богаты питательными веществами, безвредны, легче поддаются различным видам переработки. При этом средний уровень промышленной переработки вторичного сырья в пищевой промышленности на сегодняшний день не превышает 20% от общего объема, хотя большая часть этих отходов законодательно запрещена к захоронению.

В связи с бурным развитием биотехнологии появились возможности получать корма и кормовые добавки методом ферментации, используя биологически активные вещества. Это позволяет не только снизить себестоимость продукции, но и решить многие энергосберегающие и экологические проблемы. Благодаря действию биологически активных веществ происходит активизация микроорганизмов и их ферментов и осуществляется преобразование некондиционного сырья в высококачественные продукты. Высокая ферментативная активность, в том числе активность целлюлазного ферментативного комплекса в продуктах ферментации, позволяет использовать их в качестве кормовых добавок с наибольшей эффективностью для крупного рогатого скота в силу особенностей пищеварения этого вида сельскохозяйственных животных. Наличие в конечных продуктах большого количества легкогидролизуемых азотсодержащих соединений – еще одно из неперемных условий их полезности для пищеварения жвачных. Накопление в продуктах ферментации аминокислот и витаминов позволяет с большим оптимизмом оценивать перспективы их использования в качестве кормовых добавок для свиней и птицы, нуждающихся в незаменимых аминокислотах. Продукты ферментации, получаемые на основе отходов животноводства и трудногидролизуемого сырья растительного происхождения и используемые в кормовом рационе животного, должны максимально отвечать требованиям экологической безопасности. Высушивание, пастеризация, гранулирование при высоком давлении – основные пути, приближающие продукты ферментации к технологическому стандарту, содержащему высокие нормативные требования для кормов и кормовых добавок.

Отходы пищевой промышленности, богатые питательными веществами, безвредны, легко поддаются ферментативной и микробиологической биоконверсии, различным методам предобработки. Они рассматриваются как наиболее перспективные для развития альтернативных технологий кормопроизводства. В данной работе всесторонне проанализированы технологические решения, лабораторные и экспериментальные исследования данной проблемы, а также опыт отечественных и зарубежных специалистов. В результате была предложена технология производства кормовых добавок на основе биоконверсии малоиспользуемых или неиспользуемых отходов пищевой промышленности, животноводческих и других производств.

Получаемый корм отличается высокой питательностью (протеин 20-24%), более легкой усвояемостью, биологической активностью, а также ферментной, витаминной и минеральной ценностью. Особенностью продукции, выработанной по альтернативной технологии микробиологической биоконверсии, в основном является то, что сырье для производства кормовой добавки проходит обработку в среде, аналогичной микрофлоре начального участка пищевода. Поэтому переваривание таких кормов непосредственно в пищевode животных и птицы характеризуется

высоким уровнем биологических процессов и переваримостью, а также сниженными ферментными и энергетическими затратами организма на всем этапе пищеварения.

В традиционном кормопроизводстве зерно и другие фуражные компоненты измельчают и без дополнительной обработки смешивают с другими компонентами комбикорма. Это снижает доступность всех питательных веществ для пищеварения. Кроме этого, возрастают затраты энергии на пищеварение и в результате образования метана увеличиваются потери. Как и в традиционных кормах, продукция, полученная по альтернативной технологии, соответствует принятым стандартам по питательности, содержанию витаминов и микроэлементов, безопасна, сертифицирована и является экологически чистой. Средние затраты на производство 1 кг корма по рассматриваемой технологии соизмеримы со стоимостью 0.5 кг фуражного зерна, а по кормовой ценности превышают его показатели в 1.4-2 раза.

Наконец, девятая глава "Разработка и апробация технологии биоконверсии растительного сырья и органических отходов с получением продукции сельскохозяйственного назначения" посвящена описанию принципиальной и технологической схемы биопереработки смесей возобновляемого растительного сырья и органических отходов с их обогащением биологически активными компонентами (аминокислотами, витаминами, сахарами) для совершенствования способов производства продукции сельскохозяйственного назначения (высокоэффективных удобрений и кормовых добавок). Результаты работы нашли применение на опытно-промышленных установках для биоконверсии на базе Тверского государственного технического университета, Всероссийского научно-исследовательского института мелиорированных земель и ООО "Наукоемкое производство". Решены практические вопросы рационального подбора состава субстратных смесей, установления оптимальных технологических режимов, организации контроля за проведением процесса биоконверсии природного органического сырья.

Предложенная модульная установка по утилизации отходов животноводства и пищевой промышленности позволяет использовать не только местное сырье, но и применять технологическое оборудование других производств (комбикормовых заводов). Технологическая схема утилизации отходов животноводства и пищевой промышленности на модульной установке представлена на рисунке 6.

Исходный субстрат и отходы хлебопекарного производства подаются в приемные бункеры Б1, Б2, Б3 и Б4 соответственно, затем шнековыми дозаторами ШД1, ШД2, ШД3 и ШД4 на стадию смешения. Смешивание компонентов субстрата происходит в шнековом смесителе ШС до однородной консистенции. Значение pH полученной смеси должно быть 6.98-7.01. Полученная смесь направляется в реактор Ф, снабженный рубашкой для поддержки постоянной температуры (35-40°C) и якорной мешалкой. На дне реактора установлена перфорированное кольцо для осуществления аэрации (диаметр отверстий 5 мм).

После подачи смеси, реактор закрывают, далее процесс ведут при периодической (через 24 часа по 30 минут) подаче воздуха воздуходувкой В1. Аэрирующий воздух предварительно проходит через нагреватель Н1, где его температура повышается до температуры компостирования (35-40°C). Поддержание температуры биоконверсии в среде осуществляют путем периодического

перемешивания смеси якорной мешалкой. Компостирование ведут в течение 60 часов, при этом проводится 2 стадии аэрации (на 24 и 48 часов).

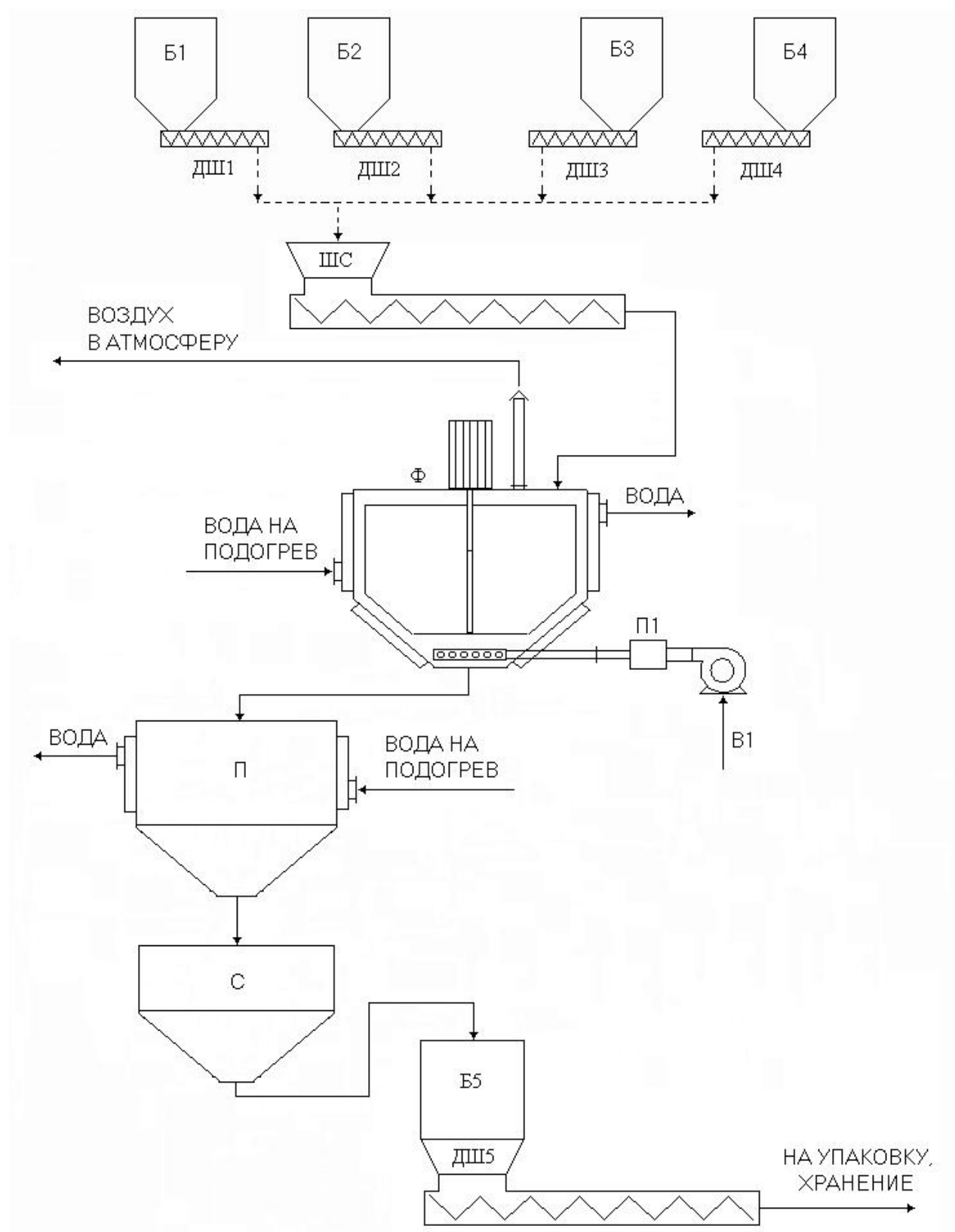


Рис. 6 – Технологическая схема производства кормовой добавки из субстрата и отходов хлебопекарной промышленности

После проведения биоконверсии, полученный полупродукт выгружают путем открывания днища реактора, и выгружают в приемный бункер Б5, затем смесь поступает в пастеризатор П (возможно использование электроплазмолизатора, используемого при заготовке трав), где при 80°C происходит пастеризация полупродукта. Затем влажный продукт поступает на барабанную сушилку С, где его сушат горячим воздухом. Полученный продукт поступает в бункер-накопитель, затаривается в крафт-мешки и поступает на хранение.

На заключительном этапе работы была проведена предварительная технико-экономическая оценка предлагаемой технологии. Анализ полученных данных показывает, что разрабатываемое производство является высокорентабельным и имеет небольшой срок окупаемости, что позволяет его рекомендовать к внедрению в условиях России.

Разработанная технология биоконверсии может быть применена в промышленности для совершенствования способов производства продукции сельскохозяйственного назначения (высокоэффективных кормовых добавок). Сочетание таких преимуществ как использование дешевого, доступного и конкурентоспособного органического сырья, а также интенсивных методов его переработки обуславливает высокую экономическую эффективность внедрения создаваемых процессов за счет существенного сокращения затрат на производство продукции сельскохозяйственного назначения.

ВЫВОДЫ

1) Выполнен комплексный анализ перспектив использования возобновляемого растительного сырья в промышленности и сельском хозяйстве. Показано, что развитие ресурсосберегающих технологий неразрывно связано с освоением нетрадиционных и возобновляемых сырьевых источников. А в связи с грядущим постепенным истощением природных источников сырья (нефти, каменного угля, руд для цветных и черных металлов) для всех отраслей народного хозяйства приобретает особую значимость полное использование всех видов возобновляемых ресурсов, а также промышленных и бытовых отходов.

2) Проведено изучение основных направлений переработки растительного сырья и органических отходов. Описаны современные методы и способы переработки, связанные с эффективной утилизацией отходов и одновременным получением перспективных материалов и энергии.

3) Выполнен анализ процессов биоконверсии растительного сырья и органических отходов. Описаны механизмы, лежащие в основе процессов конверсии, а также основные методы их оптимизации и интенсификации. Показано, что для повышения экологической чистоты и экономической эффективности процессов утилизации отходов производства пищевых и кормовых продуктов необходимо создание новых методов биоконверсии путем использования более эффективных микроорганизмов, химических стимуляторов и технологических режимов процесса. Практическое использование таких процессов позволит обеспечить утилизацию и переработку отходов с получением ценных кормовых добавок, обогащенных биологически активными веществами.

4) Изучена кинетика накопления аминокислот в процессе биоконверсии природного органического сырья. Показано, что в ходе микробной ферментации

происходит интенсивное накопление аминокислот. Проанализирован аминокислотный состав ферментируемой смеси и продукта биоконверсии.

5) Исследовано влияние солей аскорбиновой кислоты на развитие микроорганизмов в процессе биоконверсии. Использование аскорбинатов в качестве стимуляторов процесса приводит к его значительной интенсификации: численность микробной популяции значительно возрастает.

6) Изучен процесс накопления аминокислот при добавлении аскорбинатов различных металлов. При отсутствии биостимуляторов наблюдается увеличение содержания свободных аминокислот в конечном продукте в 14.5 раза. При введении в исходную смесь аскорбинатов цинка и железа наблюдалось почти 40-кратное увеличение количества свободных аминокислот.

7) Данные по аминокислотному составу продукта, полученные с помощью автоматического аминокислотного анализатора, подтвердились многочисленными микробиологическими исследованиями: максимальное накопление свободных аминокислот в продукте соответствует наибольшему развитию популяции аминокислосинтезирующих микроорганизмов.

8) Подобраны оптимальные условия проведения процесса биоконверсии. Показано, что максимальное накопление аминокислот в конечном продукте ферментации достигается при длительности инкубации 60 часов, температуре 37°C, соотношении торфа и навоза в исходной смеси 1:1 и добавлении аскорбината железа в концентрации 0.045 %.

9) Разработано математическое описание процесса, включающее кинетические характеристики для развития популяции микроорганизмов и накопления свободных аминокислот в ферментируемой смеси.

10) Проведено исследование ультразвукового воздействия на выход сахаров в продуктах биоконверсии растительного сырья и органических отходов. После обработки отферментированной смеси ультразвуком интенсивность экстракции сахаров существенно возрастает, что приводит к увеличению их количества в детектируемой смеси в среднем в 2.3 раза. Таким образом, ультразвуковая обработка является не только удобным инструментом для пастеризации готового продукта биоконверсии, но и значительно повышает биодоступность образующихся в ходе ферментации сахаров.

11) Выполнено экспериментальное исследование перспектив использования процессов биоконверсии для утилизации отходов пищевой промышленности. Показано, что любое органогенное сырье и его производные доступны для микробиологической биоконверсии в удобрения, углеводно-белковые корма и кормовые добавки. При этом отходы пищевой промышленности рассматриваются как наиболее перспективные для развития альтернативных технологий кормопроизводства, поскольку они богаты питательными веществами, безвредны, легко поддаются ферментативной конверсии и различным методам предобработки.

12) Разработаны практические рекомендации по использованию продукта биоконверсии в сельском хозяйстве. Выполненные анализы конечного продукта биоконверсии доказывают возможность его использования в качестве удобрения и премикса при разработке полноценных рационов для крупного рогатого скота и сельскохозяйственной птицы. Внося различные биостимуляторы, возможно производить целевой биосинтез продукта с теми или иными заранее заданными

свойствами. Многочисленные исследования показывают, что использование стимуляторов при производстве кормов и кормовых добавок, а вследствие этого достаточная концентрация в них определенных биологически активных веществ, приводит к увеличению привесов, уменьшению расхода кормов и даже улучшают физиологические показатели животных.

13) Предложенные кинетические модели и технологические решения легли в основу опытно-конструкторских разработок "Система измерения параметров и автоматизации построения кинетических моделей процессов биоконверсии" и "Технологическая линия производства кормовой добавки из органического сырья", которые были защищены охранными документами РФ на полезные модели.

14) Осуществлены разработка и апробация технологии биоконверсии растительного сырья и органических отходов с получением продукции сельскохозяйственного назначения. Результаты работы нашли применение на опытно-промышленных установках для биоконверсии на базе Тверского государственного технического университета, Всероссийского научно-исследовательского института мелиорированных земель и ООО "Наукоемкое производство". Решены практические вопросы рационального подбора состава субстратных смесей, установления оптимальных технологических режимов, организации контроля за проведением процесса биоконверсии природного органического сырья.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

В изданиях, входящих в перечень ВАК

1. Sulman E., Filatova A., Manaenkov O., Molchanov V., Matveeva V. The kinetic research of cellulose conversion to polyols // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 2017. Vol. 17 (42). P. 591-598.

2. Chalov K., Lugovoy Y., Kosivtsov Y., Stepacheva A., Sulman M., Molchanov V., Smirnov I., Sulman E., Panfilov V. Petroleum-containing residue processing via co-catalyzed pyrolysis // Fuel, 2017. Vol. 198. P. 159-164.

3. Nemygina N.A., Nikoshvili L.Z., Bykov A.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Sulman M.G., Tiamina I.Y., Matveeva V.G., Sulman E.M., Kiwi-Minsker L., Stein B.D. Catalysts of Suzuki cross-coupling based on functionalized hyper-cross-linked polystyrene: influence of precursor nature // Organic Process Research and Development, 2016. Vol. 20. Iss. 8. P. 1453-1460.

4. Kosivtsov Y.Y., Chalov K.V., Lugovoy Y.V., Sulman E.M., Molchanov V.P. Catalytic decomposition of oil slime in the presence of inorganic salts // Chemical Engineering Transactions, 2016. Vol. 52. P. 601-606.

5. Kosivtsov Y.Y., Chalov K.V., Lugovoy Y.V., Sulman E.M., Stepacheva A.A., Molchanov V.P. Catalytic pyrolysis of volatile tars contained in gaseous products of fast pyrolysis of agricultural waste // Chemical Engineering Transactions, 2016. Vol. 52. P. 607-612.

6. Kosivtsov Y.Y., Chalov K.V., Lugovoy Y.V., Sulman E.M., Molchanov V.P., Stepacheva A.A. Pyrolysis of polymer waste in the presence of metal chlorides of Iron subgroup // Chemical Engineering Transactions, 2016. Vol. 52. P. 661-666.

7. Sulman M., Doluda V., Grigoryev M., Manaenkov O., Filatova A., Molchanov V., Sidorov A., Bykov A., Shkileva I., Sulman A., Matveeva V., Stein B. Influence of the mesoporous polymer matrix nature on the formation of catalytically active Ruthenium nanoparticles // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 2015. Vol. 10. Iss. 3. P. 313-323.
8. Сульман М.Г., Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Хуснутдинова К.М. Формально-кинетический анализ и оптимизация биокаталитического синтеза свободных аминокислот в процессе биоконверсии органического сырья // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*, 2015. № 4. С. 76-83.
9. Молчанов В.П., Ребров Е.В., Григорьев М.Е., Шкилева И.П., Матвеева О.В. Физико-химическое исследование процессов биоконверсии растительного сырья и органических отходов с получением эффективных удобрений и кормовых добавок // *Научно-технический вестник Поволжья*, 2015. № 5. С. 70-72.
10. Гребенникова О.В., Шиманская Е.И., Молчанов В.П. Физико-химические характеристики магнитоотделяемого катализатора на основе пероксидазы для окисления 2,3,6-триметилфенола // *Научно-технический вестник Поволжья*, 2015. № 6. С. 46-48.
11. Торозова А.С., Молчанов В.П., Мяки-Арвела П., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Мурзин Д.Ю. Каталитическая изомеризация эпоксида вербенола с использованием цеолитов // *Научно-технический вестник Поволжья*, 2014. № 5. С. 77-80.
12. Sister V.G., Ivannikova E.M., Yamchuk A.I., Molchanov V.P., Doluda V.Y., Sulman E.M. Kinetic modelling and analysis of amino acid formation mechanisms during bioconversion of plant raw material and organic wastes // *Chemical and Petroleum Engineering*, 2012. Vol. 48. Iss. 3-4. P. 255-263.
13. Систер В.Г., Иванникова Е.М., Бочкова М.А., Молчанов В.П., Гавриленко А.В., Сульман Э.М. Некоторые аспекты биокаталитического синтеза незаменимых аминокислот в процессе биоконверсии органических отходов // *Химическая технология*, 2012. Т. 13. № 8. С. 474-481.
14. Систер В.Г., Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Иванникова Е.М., Ямчук А.И. Анализ и оптимизация процессов биокаталитической конверсии органогенных отходов с получением кормовых добавок заданного состава // *Экология и промышленность России*, 2011. № 10. С. 36-39.
15. Манаенков О.В., Сидоров А.И., Молчанов В.П. Получение полислойных капсул на основе хитозана и солей альгиновой кислоты для инкапсулирования фосфолипидных мицелл // *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова*, 2010. Т. 5. № 2. С. 76-81.
16. Sulman M., Kosivtsov Yu., Sulman E., Alfeyorov V., Molchanov V., Tyamina I., Misnikov O., Afanasjev A., Lugovoy Yu., Kumar N., Murzin D. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation // *Chemical Engineering Journal*, 2009. Vol. 154. Iss. 1-3. P. 355-360.
17. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю. Исследование активирующего влияния солей аскорбиновой кислоты на кинетику накопления аминокислот в процессе биоконверсии органического сырья // *Известия Вузов. Химия и химическая технология*, 2003. Т. 43. № 1. С. 85-87.

В прочих изданиях

18. Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Хуснутдинова К.М. Анализ кинетики ферментативных процессов биокаталитического синтеза аминокислот в ходе биоконверсии органического сырья // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, 2017. № 4. С. 58-64.

19. Молчанов В.П., Сульман М.Г., Шиманская Е.И., Косивцов Ю.Ю. Исследование и оптимизация ресурсосберегающих способов биоконверсии торфонавозных смесей и отходов пищевой промышленности // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, 2017. № 4. С. 65-72.

20. Молчанов В.П., Долуда В.Ю., Григорьев М.Е., Сульман Э.М., Рабинович Г.Ю. Исследование ультразвукового воздействия на выход сахаров в продуктах биоконверсии растительного сырья и органических отходов // Научно-технический вестник Поволжья, 2017. № 4. С. 29-32.

21. Молчанов В.П., Фомичева Н.В., Прутенская Е.А., Сульман Э.М., Рабинович Г.Ю. Анализ кинетики биокаталитического синтеза аминокислот в процессе биоконверсии природного органического сырья // Научно-технический вестник Поволжья, 2017. № 4. С. 33-36.

22. Шиманская Е.И., Сульман Э.М., Молчанов В.П. Исследование каталитического гидрогенолиза лигнина с получением компонентов биотоплив в присутствии Pd и Ru-содержащих катализаторов // Научно-технический вестник Поволжья, 2017. № 5. С. 38-40.

23. Shimanskaya E., Sulman E., Molchanov V. Catalytic hydrogenolysis of different types of lignin derived from softwood // 10th World Congress of Chemical Engineering WCCE 10 (Barcelona, Spain, October 1-5, 2017). OC-44241. P. 100.

24. Косивцов Г.Ю., Молчанов В.П. Ветеринарно-санитарная характеристика и оценка мяса крупного рогатого скота при гнойно-некротических воспалениях // Бюллетень науки и практики, 2017. № 8. С. 97-100.

25. Косивцов Г.Ю., Молчанов В.П. Санитарный надзор в области гигиены питания // Бюллетень науки и практики, 2017. № 8. С. 139-142.

26. Kosivtsov Yu.Yu., Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Sulman E.M., Molchanov V.P., Stepacheva A.A. Pyrolysis of polymer waste in presence of metal chlorides of iron subgroup // 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2016 and 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2016 (Prague, Czech Republic, August 27-31, 2016). P. 583.

27. Молчанов В.П., Сидоров А.И., Сульман Э.М., Николаева А.Е. Исследование механизмов активирующего влияния солей аскорбиновой кислоты на накопление аминокислот в процессе микробной конверсии отходов животноводства // Актуальная биотехнология, 2016. № 3. С. 135-138.

28. Молчанов В.П., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Ресурсосберегающая биокаталитическая конверсия смесей органических отходов животного и растительного происхождения // Актуальная биотехнология, 2015. № 3 (14). С. 68-69.

29. Сульман М.Г., Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Шкилева И.П., Молчанов В.П. Сверхкритические технологии в синтезе БАС // Современные проблемы химической физики: тезисы докл. IV междунар. конф. (Ереван, Армения, 5-9 октября 2015 г.). С. 237-238.

30. Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. Исследование механизмов биоконверсии органогенных отходов с получением кормовых добавок // Вестник ТвГТУ. Тверь, 2014. № 2. Вып. 26. С. 65-70.

31. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Молчанов В.П., Луговой Ю.В. Разработка процессов энергоэффективной термической переработки органических материалов в жидкие и газообразные топлива // Презентация российской исследовательской инфраструктуры, сотрудничество России и Евросоюза в исследовательской инфраструктуре: сборник трудов Международной выставки-семинара (Афины, Греция, 9-11 октября 2014 г.). С. 28-30.

32. Молчанов В.П., Чалов К.В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Низкотемпературная переработка смесей органического сырья и нефтесодержащих отходов в присутствии катализаторов природного происхождения // Материалы республиканской научно-практич. конф. по нефтехимическому синтезу, посвященной 100-летию академика С.Д. Мехтиева (Баку, 2-3 декабря 2014 г.). С. 111-115.

33. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Сульман А.М. Разработка ресурсосберегающей технологии биокаталитической утилизации органогенных отходов с получением кормовых добавок // Материалы Международной научно-практической конференции «Биотехнология: реальность и перспективы в сельском хозяйстве» к 100-летию СГАУ имени Н.И. Вавилова (Саратов, 28-29 января 2013 г.). С. 263-265.

34. Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю., Молчанов В.П. Разработка энергосберегающей технологии получения горючих газов методом биоконверсии органического сырья // Материалы 13-й Международной научно-практической конференции «Качество, стандартизация, контроль: теория и практика» (Крым, г. Ялта, 30 сентября – 4 октября 2013 г.). С. 143-144.

35. Сульман Э.М., Сидоров А.И., Ожимкова Е.В., Молчанов В.П. Анализ кинетики биокаталитических процессов аминокислотного синтеза в ходе биоконверсии природного органического сырья // Материалы 13-й Международной научно-практической конференции «Качество, стандартизация, контроль: теория и практика» (Крым, г. Ялта, 30 сентября – 4 октября 2013 г.). С. 145-146.

36. Молчанов В.П., Сульман Э.М. Современные технологии низкотемпературного каталитического пиролиза органических отходов и природных материалов // Труды Международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» (Ташкент, 14-16 октября 2013 г.). С. 77.

37. Sidorov A., Tikhonov B., Sulman E., Molchanov V. Enzymatic oxidation of phenols by immobilized oxidoreductases // Proceedings of “Multistep Enzyme-Catalyzed Processes 2012” MECP12 (University of Graz, Austria, April 10-13, 2012). P. 75.

38. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Физико-химическая оптимизация процессов биокаталитической конверсии органических отходов с получением кормовых добавок // Сборник трудов X Международной научно-технической конференции «Повышение качества, надежности и долговечности технических систем и технологических процессов» (г. Эйлат, Израиль, 20-27 ноября 2012 г.). С. 79-81.

39. Иванникова Е.М., Молчанов В.П. Переработка отходов пищевых производств в кормовые добавки путем биокаталитической конверсии // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной

школы для молодежи «Комплексное использование вторичных ресурсов (рециклинг отходов)» (Санкт-Петербург, 29 ноября 2011 г.). С. 49-50.

40. Ozhimkova E.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Plaschina I.G., Martirosova E.I., Uschapovsky I.V., Danilenko A.N. Study of low-frequency ultrasound on polysaccharides extraction from flax seed // *Biotechnology in Medicine, Foodstuffs, Biocatalysis, Environment and Biogeotechnology*. NY: Nova Science Publishers Inc., 2010. Chapter 11. P. 99-105.

41. Sulman E., Prutenskaya E., Molchanov V., Sulman M. Biotransformation of lignocellulose to fertilizers enriched with humic acids // *Materials of 1st International Conference on Materials for Energy 2010 (Karlsruhe, Germany, July 4-8, 2010): Extended Abstracts – Book A*. P. 424-426.

42. Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Молчанов В.П., Сульман Э.М. Окисление фенола и его производных биокатализаторами на основе иммобилизованных пероксидазы и тирозиназы // *Вестник ТГТУ*. Тверь, 2009. Вып. 14. С. 113-117.

43. Ожимкова Е.В., Сидоров А.И., Молчанов В.П. Биокаталитический гидролиз растительных гетерополисахаридов // *Вестник ТГТУ*. Тверь, 2009. Вып. 14. С. 102-105.

44. Червинец В.М., Ожимкова Е.В., Червинец Ю.В., Смирнова Л.Е., Виноградов В.Ф., Сидоров А.И., Короткова Е.М., Молчанов В.П. Влияние низкомолекулярных углеводов *Valeriana officinalis* на микрофлору кишечника при эрозивно-язвенных поражениях гастродуоденальной зоны // *Вестник Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова*, 2009. Специальный выпуск № 2/1 (31). С. 100-104.

45. Tikhonov B., Sidorov A., Sulman E., Molchanov V. Enzymatic oxidation of phenols by novel catalysts on a basis of immobilized oxidoreductases // *Book of abstracts of VI International Congress of Young Chemists “YoungChem 2008” (Cracow, Poland, 15-19 October, 2008)*. P. 159.

46. Сульман М.Г., Молчанов В.П., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Никошвили Л.Ж. Ультразвуковая активация и регенерация катализаторов селективного гидрирования для получения полупродуктов синтезов биологически активных веществ // *Тезисы докладов VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Новосибирск, ООО «Пансионат Химик», 4-9 сентября 2008 г.)*. С. 191-192.

47. Никошвили Л.Ж., Молчанов В.П. Биоконверсия природного органического сырья с получением обогащенной аминокислотами кормовой добавки // *Биотехнология как научно-практический приоритет развития Кировской области: сборник материалов Международной конференции (Киров, 26-28 июня 2007 г.)*. Т. 1. С. 48-50.

48. Сульман Э.М., Кислица О.В., Алферов В.В., Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю. Переработка вторичных бытовых отходов сырья биогенного происхождения методом каталитического низкотемпературного пиролиза с получение горючих газов // *Энергоэффективность: опыт, проблемы, решения. Научно-технический журнал*. Нижний Новгород, 2005. Вып. 2-3. С. 52-54.

49. Сульман Э.М., Бородулина О.С., Базанова О.Ю., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Энергосбережение: Пилотный проект учебного пособия для 3-4 класса общеобразовательной школы. Тверь: ТГТУ, 2004. 52 с.

50. Сульман Э.М., Бородулина О.С., Базанова О.Ю., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Энергосбережение: Методические рекомендации по преподаванию школьного курса. Тверь: ТГТУ, 2004. 16 с.

51. Косивцов Ю.Ю., Молчанов В.П. Автоматизированный лабораторный практикум для подготовки инженеров химико-технологических специальностей // Вестник ТГТУ. Тверь, 2004. Вып. 4. С. 89-93.

52. Sulman E.M., Sulman M.G., Molchanov V.P. Investigation of the kinetics of the amino acid synthesis biocatalytic reaction in the process of organic raw material fermentation conversion // Conference Programme and Abstracts of The European Catalysis Forum EuropaCat-VI (Innsbruck, Austria, August 31 – September 04, 2003). A2. P. 134.

53. Усанов А.Е., Гавриленко А.В., Молчанов В.П. Методы контроля качества пищевой продукции: Методические указания для студентов специальности СС. Тверь: ТГТУ, 2003. 32 с.

54. Molchanov V.P., Sulman M.G., Taktarov E.A. The analysis of amino acid kinetic regularities in organic raw material bioconversion // 15 Int. Cong. Of Chem. And Proc. Engin. (Praha, 2002). Vol. 5. P. 348-349.

55. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Тактаров Э.А. Исследование и поиск путей интенсификации микробной конверсии органического сырья и отходов животноводства // XV Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях»: Сборник трудов (Тамбов, 2002 г.). Т. 6. С. 97-100.

56. Сульман Э.М., Рабинович Г.Ю., Тактаров Э.А., Молчанов В.П. Перспективная технология утилизации сельскохозяйственных отходов методом биоконверсии // 1-ый Международный конгресс "Биотехнология – состояние и перспективы развития" (Москва, 2002 г.). С. 310.

57. Молчанов В.П., Сульман Э.М. Кинетические закономерности деструкции биополимеров в процессе микробной конверсии органического сырья // Материалы Седьмой конференции студентов и аспирантов центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. М.: МГУ, 2002. С. 55.

58. Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Перспективы создания автоматизированной системы определения кинетических параметров процессов биоконверсии // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2002. Вып. 4. С. 55-57.

59. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Тактаров Э.А., Фомичева Н.В. Анализ кинетических закономерностей и выявление биохимических механизмов микробной конверсии органического сырья // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2002. Вып. 4. С. 69-74.

60. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю. Исследование кинетики образования свободных аминокислот в ходе микробной конверсии органического сырья и разработка системы управления процессом в режиме удаленного доступа // Индустрия образования. М.: Министерство образования, 2002. С. 52-56.

61. Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Применение технологии удаленного доступа для исследования биотехнологических процессов // Современная

образовательная среда: Тезисы докладов по материалам Всероссийской конференции. М.: Всероссийский выставочный центр, 2002. С. 36-37.

62. Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Фомичева Н.В. Исследование кинетических закономерностей процесса микробной ферментации // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2001. Вып. 3. С. 25-27.

63. Тактаров Э.А., Рабинович Г.Ю., Молчанов В.П. Синтез аминокислот в ходе процесса биоконверсии // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2001. Вып. 3. С. 37-40.

64. Молчанов В.П., Тактаров Э.А., Сульман Э.М., Фомичева Н.В., Ковалев Н.Г., Рабинович Г.Ю. Процессы биоконверсии: микробиологический анализ и поиск путей интенсификации // Перспективы развития Волжского региона: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2001. Вып. 3. С. 89-91.

65. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю. Использование биологически активных веществ для интенсификации процесса биоконверсии // От фундаментальной науки – к новым технологиям. Химия и биотехнология биологически активных веществ, пищевых продуктов и добавок. Экологически безопасные технологии: Материалы Международной конференции молодых ученых. Тверь: ТГТУ, 2001. С. 136-137.

66. Косивцов Ю.Ю., Молчанов В.П., Кузнецов А.Е. Создание системы практических занятий удаленного доступа для подготовки инженеров-биотехнологов // Современная образовательная среда: Тезисы докладов по материалам Всероссийской конференции. М.: Всероссийский выставочный центр, 2001. С. 94-96.

67. Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Биохимические основы микробного синтеза полигидроксиалканоатов // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2000. Вып. 2. С. 23-25.

68. Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Построение кинетических моделей гетерогенных каталитических процессов // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 2000. Вып. 2. С. 25-28.

69. Молчанов В.П. Синтез полигидроксibuтирата с использованием штамма *Azotobacter* 83 // Перспективы развития Волжского региона: Материалы Всероссийской заочной конференции. Тверь: ТГТУ, 1999. С. 222-223.

Патенты

70. Сульман Э.М., Луговой Ю.В., Чалов К.В., Тихонов Б.Б., Долуда В.Ю., Молчанов В.П. Катализатор термokatалитической переработки тяжелого и остаточного углеводородного сырья. Патент на изобретение RUS 2632467 (приоритет от 07.11.2016 г.).

71. Немыгина Н.А., Тихонов Б.Б., Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Тямина И.Ю., Молчанов В.П., Сульман М.Г. Способ получения полимерсодержащего катализатора реакции Сузуки. Патент на изобретение RUS 2627265 (приоритет от 26.10.2016 г.).

72. Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Чалов К.В., Тихонов Б.Б., Молчанов В.П. Лабораторное устройство быстрого пиролиза углеродсодержащих

отходов растительного происхождения. Патент на полезную модель RUS 169695 (приоритет от 27.07.2016 г.).

73. Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Чалов К.В., Тихонов Б.Б., Молчанов В.П. Способ утилизации полимерных отходов методом низкотемпературного каталитического пиролиза. Патент на изобретение RUS 2617213 (приоритет от 18.08.2015 г.).

74. Любимова Н.А., Никошвили Л.Ж., Тямина И.Ю., Молчанов В.П., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Способ получения 4-метоксибифенила реакцией Сузуки-Мияура. Патент на изобретение RUS 2580107 (приоритет от 21.04.2015 г.).

75. Насибуллин Р.А., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Тихонов Б.Б., Молчанов В.П. Способ регенерации насыщенного раствора поглотителя влаги. Патент на изобретение RUS 2575540 (приоритет от 04.06.2013 г.).

76. Луговой Ю.В., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Молчанов В.П. Способ каталитической газификации биомассы с получением газообразных топлив. Патент на изобретение RUS 2538966 (приоритет от 14.02.2013 г.).

77. Степанов А.А., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Способ определения содержания анионов в растворах и влагосодержащих продуктах. Патент на изобретение RUS 2533331 (приоритет от 17.10.2012 г.).

78. Сидоров А.И., Манаенков О.В., Сульман Э.М., Молчанов В.П., Савин А.В. Способ получения оболочек на основе хитозана и солей альгиновой кислоты для микрокапсул, содержащих фосфолипидные мицеллы. Патент на изобретение RUS 2411077 (приоритет от 09.06.2009 г.).

79. Асланов Л.А., Валецкий П.М., Волков В.В., Григорьев М.Е., Захаров В.Н., Кабачий Ю.А., Кочев С.Ю., Матвеева В.Г., Молчанов В.П., Романовский Б.В., Сидоров А.И., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Котосонов А.С. Катализатор селективного гидрирования органических соединений и способ его получения. Патент на изобретение RUS 2366504 (приоритет от 27.05.2008 г.).

80. Алферов В.В., Сульман Э.М., Мисников О.С., Тимофеев А.Е., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Гранулированное топливо для пиролиза. Патент на изобретение RUS 2330876 (приоритет от 21.05.2007 г.).

81. Алферов В.В., Сульман Э.М., Мисников О.С., Тимофеев А.Е., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Способ получения горючего газа из торфа. Патент на изобретение RUS 2334783 (приоритет от 21.05.2007 г.).

82. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Ковалев Н.Г., Рабинович Г.Ю., Долуда В.Ю., Никошвили Л.Ж. Технологическая линия производства кормовой добавки из органического сырья. // Патент на полезную модель RUS 51460 (приоритет от 26.09.2005 г.).

83. Илясов Л.В., Кислица О.В., Алферов В.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Молчанов В.П. Анализатор объемной удельной теплоты сгорания газовых сред. Патент на полезную модель RUS 38507 (приоритет от 18.02.2004 г.).

84. Молчанов В.П., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Прутенская Е.А. Система измерения параметров и автоматизации построения кинетических моделей процессов биоконверсии. Свидетельство на полезную модель RUS 21322 (приоритет от 31.07.2001 г.).