

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТАНОВОГО ЗБРОДЖУВАННЯ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ ВІДХОДІВ

В.М. Говоруха, О.А. Гаврилук, І.О. Біда, Г.В. Гладка, О.Б. Таширев

*Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного
Національної академії наук України (м. Київ, Україна)
e-mail: vira-govorukha@ukr.net; ORCID: 0000-0003-4265-5534
e-mail: gav_olesya@ukr.net; ORCID: 0000-0003-2815-3976
e-mail: irabida19@gmail.com; ORCID: 0000-0002-7044-3339
e-mail: gladkagv@ukr.net; ORCID: 0000-0003-3855-1847
e-mail: tach2007@ukr.net; ORCID: 0000-0002-7698-5155*

Накопичення екологічно небезпечних сільськогосподарських відходів, зокрема коров'ячого гною, що не піддаються належній утилізації, створює екологічну загрозу для довкілля. Під час енергетичної кризи пошук альтернативних шляхів отримання енергії також є одним з найбільш нагальних завдань сьогодення. Коров'ячий гній є перспективним як субстрат для анаеробного збродження з отриманням цінного енергоносія — метану. Однак низька ефективність процесу спонукає до дослідження його закономірностей та оптимізації. Метою роботи була розробка підходу метанового збродження коров'ячого гною за використання конверсійної сукцесії для його ефективної утилізації з отриманням цінного енергоносія. Було використано такі методи: потенціометричне вимірювання рН і Eh, хроматографічне визначення складу газової фази. Для дослідження закономірностей метанового збродження коров'ячого гною було проаналізовано такі варіанти: 1. Збродження гною автохтонним мікробіомом без регуляції рН середовища; 2. Ферментація гною за додавання як інокуляту збродженого осаду метантенку без регуляції рН; 3. За додавання збродженого осаду метантенку та з регуляцією рН. В результаті показано, що збродження гною автохтонним мікробіомом є неефективним, а вихід метану становить лише 20 л/кг субстрату, що може бути пов'язано із інгібуванням мікробіому кінцевими продуктами. Конверсійна сукцесія, тобто заміна автохтонного мікробіому, за рахунок внесення біомаси збродженого осаду метантенку забезпечила підвищення виходу метану до 230 л/кг субстрату. Регуляція рН середовища як одного із ключових факторів, що впливають на ріст мікроорганізмів та ефективність процесу загалом, збільшила вихід метану до 280 л/кг субстрату. Отже, зміна мікробіому та регуляція рН дали змогу підвищити ефективність метанового збродження коров'ячого гною у 14 разів. Такий підхід є перспективним для ефективної деструкції коров'ячого гною з отриманням цінного енергоносія — метану. Отримані результати можуть бути основою для подальшого розвитку природоохоронних та енергетичних мікробних біотехнологій.

Ключові слова: енергоносії, мікробна біотехнологія, збереження довкілля, коров'ячий гній, альтернативна енергетика.

ВСТУП

Вичерпання запасів викопного палива та криза його застосування, накопичення величезних об'ємів органічних відходів, що потребують утилізації, розробка нової економічної концепції для зменшення викиду в атмосферу парникових газів та сталого розвитку спонукали до пошуку альтернативних шляхів отримання енергії [1–4].

Анаеробне збродження є широко розповсюдженим процесом, що дає можливість отримувати цінний енергоносієв — метан із екологічно небезпечних органічних сполук. Перевагою застосування анаеробного збродження у промисловості є його гнучкість, тобто можливість застосування як субстрату широкого спектра органічних сполук муніципальні та промислові органічні відходи, рослинні рештки, сільськогосподарські відходи, зокрема гній худоби [5; 6].

Його застосування у промислових масштабах дає змогу не тільки отримувати метан як альтернативне паливо, але і утилізувати органічні відходи, очищуючи довкілля та зменшуючи викиди парникових газів [7].

Сільське господарство продукує великі об'єми органічних відходів, що потребують належної утилізації. Одним із основних відходів є гній худоби, зокрема коров'ячий. Його накопичення на сільськогосподарських підприємствах спонукає до пошуку шляхів утилізації. Серед них одним із найперспективніших є метанове збродження коров'ячого гною. Його разом з іншими сільськогосподарськими відходами широко застосовують у метантенках. Показано, що вихід метану за збродження сільськогосподарських відходів може сильно варіювати від 0,013 до 0,331 м³/кг субстрату, що залежить від складу субстрату та умов збродження [7–9].

Не зважаючи на широке застосування коров'ячого гною як субстрату для отримання метану, тривалість процесу залишається довгою та низько ефективною. Це знижує ефективність процесу та робить промислові технології нерентабельними [9; 10]. Підбір умов збродження та ефективного мікробного угруповання дасть можливість збільшити вихід метану та зменшити тривалість процесу, створюючи перспективи високоефективного промислового застосування, прискорення розвитку альтернативної енергетики та зменшення залежності від викопного палива.

Таким чином, **метою роботи** була розробка підходу метанового збродження коров'ячого гною за використання конверсійної сукцесії для його ефективної утилізації з отриманням цінного енергоносія.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Анаеробна деструкція органічних відходів є добре відомим і поширеним процесом у промисловості для отримання біометану. Її активно застосовують для утилізації відходів харчової промисловості, органічної фракції муніципальних відходів, сільсько-

господарських відходів. Перевагами цього процесу є можливість багатократно зменшувати об'єм відходів та попереджувати забруднення довкілля, отримувати добрива та біометан. Так, у 2017 р. було отримано 1,94 млрд м³ біогазу, що було результатом збродження близько 5 % органічних відходів, накопичених в Європі [7; 10; 11].

Із розвитком суспільства, зростанням чисельності населення кількість тварин на сільськогосподарських підприємствах і фермах постійно зростає, і, відповідно, зростає кількість гною [12]. Так, у Великій Британії щороку вирощується близько 10 млн гол. великої рогатої худоби, у США — 94 млн, в Індії — 186 млн, Бразилії — 218 млн. У результаті цього продукується мільйони тонн коров'ячого гною. Наприклад, у США продукується близько 24 млн т гною на рік (у перерахунку на суху масу) [13]. Накопичення гною призводить до загострення таких проблем, як неконтрольовані викиди парникових газів, розвиток патогенних мікроорганізмів, забруднення поверхневих та ґрунтових вод тощо.

Домінуючим відходом у сільському господарстві є коров'ячий гній, що містить широкий спектр субстратів як вуглеводородісних, так і білкових, а також уже сформоване метаногенне мікробне угруповання. Не зважаючи на це, показано, що збродження лише гною призводить до отримання меншого виходу метану. Це пов'язують із наявністю у складі важкозброджуваних сполук, зокрема лігнінових комплексів [12; 14]. Співвідношення у гної С/Н (5–8) є нижче, ніж це необхідно для стабільного анаеробного збродження (15–30). Також високу концентрацію вільного токсичного аміаку та наявність інших потенційних інгібіторів метаногенезу розглядають як фактори, що знижують ефективність збродження гною. Крім того, ефективність процесу сильно залежить від умов, зокрема температури, рН, редокс-потенціалу, співвідношення С/Н, мікробіому, мікроелементів, типу реакторів та ін. [12; 15; 16].

Показано, що за збродження коров'ячого гною вихід метану є низьким та

становить лише 23–26 л/кг субстрату [17]. Тому у більшості досліджень для підвищення ефективності зброджування коров'ячого гною та збільшення виходу метану застосовують додаткові субстрати (кукурудзяний силос, солома пшениці, харчові відходи тощо) для підвищення виходу метану [18]. Так, показано, що за зброджування гною із додаванням біомаси розторопші (*Silybum marianum*) вихід метану становив 271 л/кг субстрату. За додавання соломи пшениці вихід метану зростав на 33% до 263 л/кг субстрату [13]. За використання у якості ко-субстрату відходів промислової переробки оливки, вихід метану становив 179 л CH_4 /кг субстрату. За термофільного зброджування коров'ячого гною з гліцерином, що був отриманий при виробництві біодизелю, вихід метану становив 348 л CH_4 /кг субстрату [19; 20].

Велику роль у ефективності метаногенезу відіграє мікробне угруповання [21]. Низький вихід метану за зброджування власне коров'ячого гною може бути пов'язаним із низькою продуктивністю використуваного мікробіому. У такому разі підвищення виходу метану може бути досягнуто за допомогою підбору високоефективного мікробіому, оптимізації та регуляції бродіння.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення досліджень метанового зброджування коров'ячого гною використовували зразок гною, що було відібрано у с. Сестринівка (Вінницька обл., Україна).

Зброджування проводили у флаконах об'ємом 250 мл. У флакони додавали по 15 г вологого коров'ячого гною, 130 мл водопровідної води та у двох варіантах 5 г інокуляту — збродженого осаду метантенку (ЗОМ). Флакони герметично закривали гумовими пробками і металічними фіксаторами. В першому варіанті експерименту проводили зброджування коров'ячого гною за участю автохтонного мікробіому без регуляції рН, у другому — за додавання ЗОМ і без регуляції рН, у третьому — за додавання ЗОМ та регуляції рН. Значення

рН регулювали за допомогою титрування насиченим розчином NaHCO_3 . Культивування проводили за температури 37°C .

Для визначення ефективності процесу контролювали такі параметри: рН, редокс-потенціал (Eh), об'єм газу та склад газової фази.

Потенціометричне вимірювання показників рН і Eh проводили за допомогою іоніметра універсального EZODO MP-103 з виносними електродами і термодатчиком. Для вимірювання рН та Eh використовували комбіновані керамічні хлорсрібні електроди Ezodo з ВНС роз'ємами — моделі PY41 та PO50 відповідно.

Об'єм синтезованого газу вимірювали після визначення складу газової фази. Для визначення об'єму газу використовували водоналивний герметичний газгольдер, обладнаний трубками та металічними голками для видалення газу. Після кожного вимірювання газгольдер повністю заповнювали водою задля коректного визначення складу газової фази.

Склад газової фази визначали за стандартною методикою на газовому хроматографі ЛХМ-8-МД. Використовували дві сталеві колонки — перша (I) для аналізу H_2 , O_2 , N_2 і CH_4 , друга (II) — для аналізу CO_2 . Параметри колонок: I — $l = 3$ м, $d = 3$ мм, сорбент 13X (NaX); II — $l = 2$ м, $d = 3$ мм, сорбент Porapak-Q; температура колонок, випарника і детектора (катарометра) $+50^\circ\text{C}$, струм детектора — 50 мА. Газ-носії — аргон; швидкість потоку газу — 30 мл/хв. Вміст газів (%) розраховували за стандартною методикою за площею піків компонентів газової фази [22].

Ефективність зброджування визначали за:

1) тривалістю зброджування субстрату (Т);

2) виходом метану, що визначався як кількість літрів метану, синтезованого з 1 кг абсолютно сухої маси гною.

Критеріями завершення процесу слугували: стабілізація параметрів рН та редокс-потенціалу, припинення газоутворення, зменшення концентрації CH_4 в газовій суміші.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Коров'ячий гній є одним із найпоширеніших відходів сільського господарства. Хоча його широко застосовують як добриво для збільшення родючості ґрунтів чи як субстрат для метантенків, проблема його ефективної утилізації досі залишається не вирішеною.

Наш підхід для прискорення та збільшення ефективності метанового збродження коров'ячого гною базується на принципі конверсійної сукцесії. За нашим визначенням, конверсійна сукцесія є заміною автохтонного мікробіому коров'ячого гною на інший. Під час перетравлювання целюлози у шлунково-кишковому каналі корови відбувається закономірне інгібування автохтонного мікробіому екзометаболітами. Тому подальше метаногенне збродження органічних сполук гною є дуже повільним процесом. За внесення «нового» мікробіому (напр., ЗОМ), концентровані органічні сполуки гною, які є інгібіторами для автохтонного мікробіому, слугують стартовим субстратом для мікробіому ЗОМ. Саме завдяки цьому очікується істотна активізація подальшого метаногенного збродження гною. Тому нами було порівняно ефективність деградації субстрату та синтезу метану автохтонним

мікробіомом, а також мікробними угрупованнями зброженого осаду метантенку.

Ми припустили, що низька ефективність збродження коров'ячого гною автохтонним мікробіомом шлунково-кишкового каналу корів пов'язана із його стагнацією та вичерпанням сполук, що могли б слугувати субстратом для мікроорганізмів. Так, показано, що за відсутності регуляції процесу збродження коров'ячого гною автохтонним мікробіомом є неефективним, а вихід метану — низьким (рис. 1).

Значення показників рН та редокс-потенціалу середовища є визначальними для характеристики ефективності бродіння. Вони дають можливість визначити динаміку процесу та прогнозувати його ефективність. Об'єм синтезованого газу та склад газової фази свідчить про ефективність процесу метаногенезу за збродження.

Вичерпання кисню від 21% до нуля відбувалося впродовж 4 діб. Це свідчило про окиснення органічних сполук субстрату. Крім того, зниження значень рН з 5,8 по 4,8 також вказувало на деградацію субстрату та накопичення продуктів, органічних кислот. Разом із тим редокс-потенціал середовища знизився у незначному ступені, лише від +280 до +50 мВ. Закислення середовища пояснюється гідролізом целюлози, що присутня у коров'ячому гної, до глюкози та

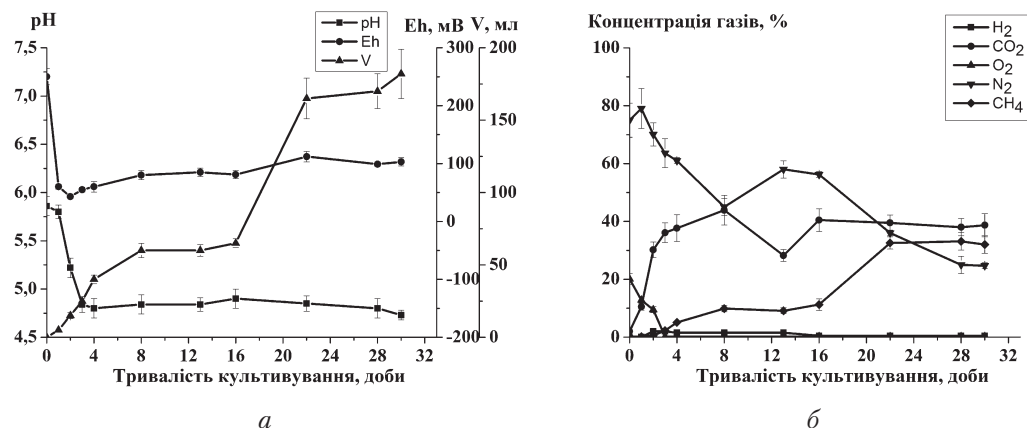
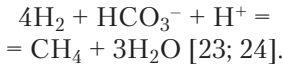


Рис. 1. Динаміка метаболічних параметрів за збродження коров'ячого гною автохтонним мікробіомом:

а — рН, Eh та об'єм синтезованого газу; б — концентрація O₂, CH₄, H₂, CO₂, N₂

у подальшому — до органічних кислот, H_2 і CO_2 . Відсутність молекулярного водню у газовій фазі може свідчити про збалансованість метаболічних шляхів первинних та вторинних анаеробів, у результаті чого молекулярний водень не накопичувався, а залучався до синтезу метану відповідно до реакції:



Однак умови для синтезу метану були неоптимальними. Для ефективного синтезу метану значення рН мають знаходитися в межах 6,8–7,6, а редокс-потенціалу — $-200...-300$ мВ [23; 24]. Відповідно, визначені параметри (рН = 4,8; Eh = +50 мВ) не забезпечували ефективної деструкції субстрату та синтезу метану.

Це підтверджується також співвідношенням газів. Так, уже з другої доби культивування спостерігалось збільшення об'єму газу. Однак CO_2 був домінуючим компонентом газової фази. Це свідчило про початок деструкції органічних полімерів мікроорганізмами. Синтез метану починався через 4 доби від початку зброджування, проте до 16-ї доби його вміст був незначним і становив лише близько 10%. За цей період сумарний об'єм синтезованого газу також був невеликим і сягав 25 мл.

Упродовж наступних двох тижнів спостерігалось різке підвищення синтезу газу — як його загального об'єму, так і вмісту метану. Так, з 16 по 30 добу об'єм газу збільшився від 25 до 75 мл, а вміст метану від 10 до 35%. Це може бути пов'язано із адаптацією метаногенних мікроорганізмів до несприятливих умов рН і Eh. Опосередкованим доказом цього є активний синтез CO_2 у перші 13 діб. Так, на 3-тю добу концентрація CO_2 становила 30%, на 8-му добу — 42, а на 13-ту — 30%.

Після 30 діб зброджування відбувалося завершення процесу, про що свідчила відсутність змін метаболічних параметрів та зниження концентрації метану у газовій фазі.

У результаті дослідження зброджування коров'ячого гною автохтонним мікробіомом показано низьку ефективність процесу. Так, вихід CH_4 становив лише 20 л/кг. Тому надалі було досліджено вплив додавання ЗОМ як інокуляту для метанового зброджування коров'ячого гною.

Внесення додаткового інокуляту (ЗОМ) дало змогу істотно підвищити ефективність процесу (рис. 2).

Підвищення ефективності проявлялося у тому, що концентрація кисню знизилась від 21% до нуля впродовж першої доби культивування. Редокс-потенціал середо-

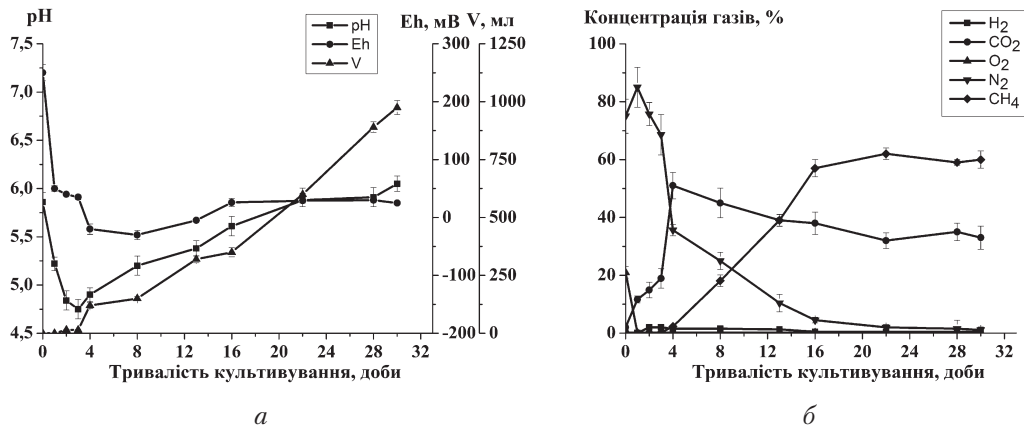


Рис. 2. Динаміка метаболічних параметрів за зброджування коров'ячого гною із додавання збродженого осаду метантенку як інокуляту:
 а — рН, Eh та об'єм синтезованого газу; б — концентрація O_2 , CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2

вища знизився до від'ємних значень ($E_h = -50 \dots -70$ мВ) упродовж 4 діб.

Значення рН уже через 3 доби знизились від 5,8 до 4,7, що пояснюється більш активним гідролізом полімерних сполук субстрату та накопиченням типових продуктів гідролізу — органічних кислот. Однак, незважаючи на неоптимальні значення рН та редокс-потенціалу середовища, синтез метану починався через 4 доби культивування. Через 16 діб концентрація метану становила 60% (що на 50% вище, ніж у попередньому варіанті досліду). Максимальна концентрація метану спостерігалась на 23-тю добу і становила 63%.

Інтегральним показником метаболічної активності хемоорганотрофних мікроорганізмів слугує концентрація CO_2 у газовій фазі. Цей показник є інтегральним, тому що за будь-якого типу хемоорганотрофного метаболізму кінцевим продуктом деградації органічних сполук є вуглекислий газ. Саме тому очевидно, що чим більший вміст CO_2 у газовій фазі, тим більшою є інтегральна активність мікробного угруповання. У присутності ЗОМ вже на 4 добу ферментації концентрація CO_2 була у 4 рази вища, ніж без нього (40 та 10%, відповідно).

Відмітною ознакою деградації органічних сполук метаногенними угрупованнями

є перетворення органічних сполук до газоподібних метаболітів. Очевидно, що чим більший загальний об'єм синтезованого газу, тим більш ефективною є деградація органічних сполук. Угрупування ЗОМ у цьому варіанті досліду відіграло роль біокатализатора, тому що внесення незначної кількості ЗОМ призвело до збільшення об'єму синтезованого газу впродовж всієї ферментації більше, ніж у 5 разів — від 180 мл до 1000 мл. Розширення біорізноманіття мікробного угруповання за рахунок внесення біомаси ЗОМ призвело до збільшення виходу метану більше, ніж у 10 разів — від 20 л до 230 л CH_4 /кг АСМ субстрату

Таким чином, внесення ЗОМ до досліджуваного субстрату призвело до істотного підвищення активності та ефективності синтезу метану. Однак за відсутності регуляції мікробного метаболізму спостерігалось сильне закислення середовища та неминуче пригнічення метаногенезу. У такому випадку умови метаногенезу є неоптимальними. Тому для підвищення ефективності метаногенезу було проведено збродження коров'ячого гною з додаванням ЗОМ як інокуляту та регуляцією рН.

У результаті досягнуто істотне підвищення виходу метану (рис. 3).

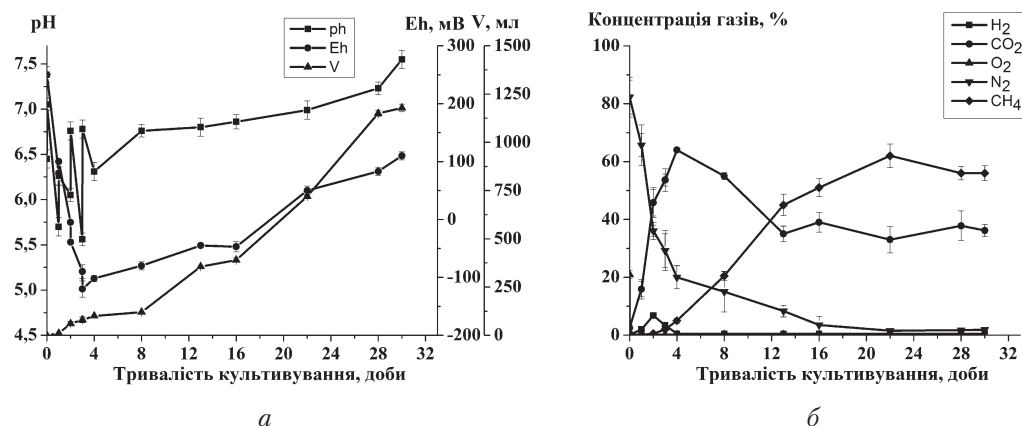


Рис. 3. Динаміка метаболічних параметрів за збродження коров'ячого гною із додаванням зброженого осаду метантенку як інокуляту та регуляцією рН: а — рН, E_h та об'єм синтезованого газу; б — концентрація O_2 , CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2

Для забезпечення оптимальних умов росту метаногенних мікроорганізмів перед внесенням ЗОМ вихідні значення рН встановлювали на рівні 7,0 шляхом додавання NaHCO_3 . Такі вихідні умови забезпечили швидкий ріст мікроорганізмів. Про це свідчило зниження концентрації O_2 до нуля впродовж 12 год культивування та значень редокс-потенціалу від +250 до -110 мВ впродовж трьох діб.

Метаболічна активність мікроорганізмів була такою високою, що впродовж 12 год зброджування рН знизився від 7,0 до 5,6. Упродовж наступних 4 діб у середовище двічі вносили NaHCO_3 , що дало можливість нейтралізувати середовище (підтримувати рН на рівні 6,8). Однак, незважаючи на внесення NaHCO_3 , відбувалося швидке закислення середовища. Так, після внесення соди на 2 добу культивування показник рН підвищився з 6,0 до 6,8. Однак у наступні 12 год рН знову знизився до кислих значень (рН = 5,5). Додаткове внесення регуляторів дало змогу підвищити рН до майже нейтральних значень 6,8. У подальшому рН стабілізувався у діапазоні нейтральних значення (рН = 6,8–7,2).

Отримані дані свідчать про те, що за рахунок швидкого гідролізу вуглеводородних полімерів (целюлоза та ін.) відбувається сильне закислення середовища. Таке закислення неминуче призводить до пригнічення зброджування загалом та, зокрема, синтезу метану. Регуляція метаболізму (коригування рН) у перші 4 доби ферментації дає можливість у подальшому досягти нейтральних умов впродовж усього процесу та досягти високого виходу метану.

Високий вміст CO_2 на 4 добу зброджування (68%) також свідчив про високу за-

гальну біохімічну активність мікроорганізмів. Додатковим свідченням підвищення ефективності процесу є збільшення загального об'єму газу від 1000 другому варіанті досліду до 1200 мл у третьому. В результаті за таких умов вихід метану становив 280 л/кг субстрату.

Таким чином, проведено дослідження впливу інокуляту та регуляції параметрів середовища культивування для підвищення ефективності метанового зброджування коров'ячого гною. Показано, що автохтонний мікробіом не забезпечує ефективного зброджування та метаногенезу. Конверсійна успішність за рахунок внесення біомаси ЗОМ як інокуляту зумовила до підвищення виходу метану від 20 л до 230 л/кг субстрату, а регуляція рН середовища дала можливість збільшити вихід метану до 280 л/кг субстрату. Таким чином, показано, що збільшення мікробного біорізноманіття за рахунок внесення біомаси ЗОМ та регуляція рН дали змогу підвищити вихід метану у 14 разів порівняно із вихідним варіантом.

ВИСНОВКИ

Для збільшення ефективності деструкції коров'ячого гною та збільшення ефективності синтезу метану розроблено підхід, що полягає у конверсійній успішності мікробіомів, що передбачає додавання зброженого осаду метантенку для активізації процесу. В результаті зміни мікробіому та регуляції рН досягнуто підвищення виходу метану у 14 разів від 20 до 280 л/кг субстрату. Розроблений підхід є перспективним для ефективної деструкції коров'ячого гною як одного із найпоширеніших типів сільськогосподарських відходів з отриманням цінного енергоносія — метану.

ЛІТЕРАТУРА

1. Höök M. and Tang X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change — A review. *Energy Policy*. 2013. Vol. 52. P. 797–809. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>.
2. Martins F., Felgueiras C., Smitkova M. and Caetano N. Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries. *Energies*. 2019. Vol. 12 (6). P. 964–975. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12060964>.
3. Tian H., Li J., Yan M. et al. Organic waste to biohydrogen: A critical review from technological development and environmental impact analysis perspective. *Applied Energy*. 2019. Vol. 256. P. 113961–113990. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113961>.
4. Lamb W.F., Wiedmann T., Pongratz J. et al. A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental Research*

- Letters*. 2021. Vol. 16 (7). P. 073005–073037. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abee4e>.
5. Risberg K., Cederlund H., Pell M. et al. Comparative characterization of digestate versus pig slurry and cow manure – Chemical composition and effects on soil microbial activity. *Waste Management*. 2017. Vol. 61. P. 529–538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.016>.
 6. Appels L., Lauwers J., Degève J. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15 (9). P. 4295–4301. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.121>.
 7. Rocamora I., Wagland S. T., Villa R. et al. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology*. 2020. Vol. 299. P. 122681–112692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>.
 8. Duque-Acevedo M., Belmonte-Ureña L.J., Cortés-García F.J. and Camacho-Ferre F. Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. *Global Ecology and Conservation*. 2020. Vol. 22. P. 00902–00925. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.
 9. Li Y., Zhao J., Krooneman J. and Euverink G.J.W. Strategies to boost anaerobic digestion performance of cow manure: Laboratory achievements and their full-scale application potential. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 755. P. 142940–142965. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142940>.
 10. Weiland P. Biomass Digestion in Agriculture: A Successful Pathway for the Energy Production and Waste Treatment in Germany. *Engineering in Life Sciences*. 2006. Vol. 6 (3). P. 302–309. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsc.200620128>.
 11. Kim J., Baek G., Kim J. and Lee C. Energy production from different organic wastes by anaerobic co-digestion: Maximizing methane yield versus maximizing synergistic effect. *Renewable Energy*. 2019. Vol. 136. P. 683–690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.046>.
 12. Tufaner F. and Avşar Y. Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: A review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016. Vol. 13 (9). P. 2303–2312. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1069-1>.
 13. Font-Palma C. Methods for the Treatment of Cattle Manure – A Review. *Journal of Carbon Research*. 2019. Vol. 5 (2). P. 27–47. DOI: <https://doi.org/10.3390/c5020027>.
 14. Esteves E.M.M., Herrera A.M.N., Esteves V.P.P. and Morgado C. do R.V. Life cycle assessment of manure biogas production: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 219. P. 411–423.
 15. Baek G., Kim D., Kim J. et al. Treatment of Cattle Manure by Anaerobic Co-Digestion with Food Waste and Pig Manure: Methane Yield and Synergistic Effect. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. Vol. 17 (13). P. 4737–4750. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17134737>.
 16. Jafari-Sejathrood A., Najafi B., Faizollahzadeh Ardabili S. et al. Limiting factors for biogas production from cow manure: Energy-environmental approach. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*. 2019. Vol. 13(1). P. 954–966. DOI: <https://doi.org/10.1080/19942060.2019.1654411>.
 17. Kumar J.A., Li J.Z., He J.G. et al. Optimization of Dry Anaerobic Fermentation of Solid Organic Wastes. *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 113–116. P. 740–743.
 18. Jeong K., Abbas A., Shin J. et al. Prediction of biogas production in anaerobic co-digestion of organic wastes using deep learning models. *Water Research*. 2021. Vol. 205. P. 117697–117715. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117697>.
 19. Goberna M., Schoen M.A., Sperl D. et al. Mesophilic and thermophilic co-fermentation of cattle excreta and olive mill wastes in pilot anaerobic digesters. *Biomass and Bioenergy*. 2010. Vol. 34 (3). P. 340–346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.005>.
 20. Castrillón L., Fernández-Nava Y., Ormaechea P. and Marañón E. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102 (17). P. 7845–7849. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.047>.
 21. Grohmann A., Fehrmann S., Vainshtein Y. et al. Microbiome dynamics and adaptation of expression signatures during methane production failure and process recovery. *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 247. P. 347–356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.214>.
 22. Berezkin V.G. Chemical Methods in Gas Chromatography. *Elsevier Science*, 2000. 312 p.
 23. Gottschalk G. Bacterial metabolism (2nd Edition). New York: Springer-Verlag, 1986. 359 p.
 24. Thauer R. Biochemistry of methanogenesis: A tribute to Marjory Stephenson. *Microbiology*. 1998. Vol. 144. P. 2377–2406.

REFERENCES

1. Höök, M. & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change – A review. *Energy Policy*, 52, 797–809. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046> [in English].
2. Martins, F., Felgueiras, C., Smitkova, M. & Caetano, N. (2019). Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries. *Energies*, 12 (6), 964–975. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12060964> [in English].
3. Tian, H., Li, J., Yan, M. et al. (2019). Organic waste to biohydrogen: A critical review from technological development and environmental impact analysis per-

- spective. *Applied Energy*, 256, 113961–113990. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113961> [in English].
4. Lamb, W.F., Wiedmann, T., Pongratz, J. et al. (2021). A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental Research Letters*, 16 (7), 073005–073037. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abec4e> [in English].
 5. Risberg, K., Cederlund, H., Pell, M. et al. (2017). Comparative characterization of digestate versus pig slurry and cow manure – Chemical composition and effects on soil microbial activity. *Waste Management*, 61, 529–538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.016> [in English].
 6. Appels, L., Lauwers, J., Degreve, J. et al. (2011). Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (9), 4295–4301. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.121> [in English].
 7. Rocamora, I., Wagland, S.T., Villa, R. et al. (2020). Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology*, 299, 122681–112692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681> [in English].
 8. Duque-Acevedo, M., Belmonte-Ureña, L.J., Cortés-García, F.J. & Camacho-Ferre, F. (2020). Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. *Global Ecology and Conservation*, 22, 00902–00925. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902> [in English].
 9. Li, Y., Zhao, J., Krooneman, J. & Euverink, G.J.W. (2021). Strategies to boost anaerobic digestion performance of cow manure: Laboratory achievements and their full-scale application potential. *Science of The Total Environment*, 755, 142940–142965. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142940> [in English].
 10. Weiland, P. (2006). Biomass Digestion in Agriculture: A Successful Pathway for the Energy Production and Waste Treatment in Germany. *Engineering in Life Sciences*, 6 (3), 302–309. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsc.200620128> [in English].
 11. Kim, J., Baek, G., Kim, J. & Lee, C. (2019). Energy production from different organic wastes by anaerobic co-digestion: Maximizing methane yield versus maximizing synergistic effect. *Renewable Energy*, 136, 683–690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.046> [in English].
 12. Tufaner, F. & Aşar, Y. (2016). Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: A review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (9), 2303–2312. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1069-1> [in English].
 13. Font-Palma, C. (2019). Methods for the Treatment of Cattle Manure – A Review. *Journal of Carbon Research*, 5 (2), 27–47. DOI: <https://doi.org/10.3390/c5020027> [in English].
 14. Esteves, E.M.M., Herrera, A.M.N., Esteves, V.P. P. & Morgado, C. do R.V. (2019). Life cycle assessment of manure biogas production: A review. *Journal of Cleaner Production*, 219, 411–423 [in English].
 15. Baek, G., Kim, D., Kim, J. et al. (2020). Treatment of Cattle Manure by Anaerobic Co-Digestion with Food Waste and Pig Manure: Methane Yield and Synergistic Effect. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (13), 4737–4750. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17134737> [in English].
 16. Jafari-Sejathood, A., Najafi, B., Faizollahzadeh Ardabili, S. et al. (2019). Limiting factors for biogas production from cow manure: Energo-environmental approach. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 13 (1), 954–966. DOI: <https://doi.org/10.1080/19942060.2019.1654411> [in English].
 17. Kumar, J.A., Li, J.Z., He, J.G. et al. (2010). Optimization of Dry Anaerobic Fermentation of Solid Organic Wastes. *Advanced Materials Research*, 113–116, 740–743 [in English].
 18. Jeong, K., Abbas, A., Shin, J. et al. Prediction of biogas production in anaerobic co-digestion of organic wastes using deep learning models. *Water Research*, 205, 117697–117715. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117697> [in English].
 19. Goberna, M., Schoen, M.A., Sperl, D. et al. (2010). Mesophilic and thermophilic co-fermentation of cattle excreta and olive mill wastes in pilot anaerobic digesters. *Biomass and Bioenergy*, 34 (3), 340–346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.005> [in English].
 20. Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ormaechea, P. & Marañón, E. (2011). Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. *Bioresource Technology*, 102 (17), 7845–7849. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.047> [in English].
 21. Grohmann, A., Fehrmann, S., Vainshtein, Y. et al. (2018). Microbiome dynamics and adaptation of expression signatures during methane production failure and process recovery. *Bioresource Technology*, 247, 347–356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.214> [in English].
 22. Berezkin, V.G. (2000). Chemical Methods in Gas Chromatography. Elsevier Science [in English].
 23. Gottschalk, G. (1986). Bacterial metabolism. New York [in English].
 24. Thauer, R. (1998). Biochemistry of methanogenesis: A tribute to Marjory Stephenson. *Microbiology*, 144, 2377–2406 [in English].

Стаття надійшла до редакції журналу 14.07.2022