

## МЕХАНІЗМИ ТРАНСПОРТУВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА НЕРОЗЧИННИЙ ТЕРМІНАЛЬНИЙ АКЦЕПТОР У ХЕМООРГАНОТРОФНИХ БАКТЕРІЙ

I. A. САМАРУХА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ;  
e-mail: iryna.samarukha@gmail.com

В огляді узагальнено механізми передачі електронів на нерозчинний термінальний акцептор (анод) асоціацією хемоорганотрофних бактерій в біоелектрохімічних системах, які не є взаємовиключними. Вони поділяються на механізми: з використанням сполук-медіаторів електронного переносу; опосередкованої передачі електронів за допомогою проміжних продуктів метаболізму і прямої передачі електронів із поверхні клітини. Так, медіаторами електронного переносу слугують штучні або синтезовані бактеріями рибофлавін і похідні феназину, які також обумовлюють здатність бактерій до антагонізму. У механізмах опосередкованої передачі електронів за допомогою проміжних продуктів метаболізму, якими є низькомолекулярні карбонові кислоти, спирти, водень та ін., задіяні мікроорганізми з гідролітичною, кислотогенною та екзоелектрогенною активністю. Пряма передача електронів на нерозчинний анод можлива за рахунок мембранних структур (цитохроми, пілі та ін.). Асоціація мікроорганізмів, а, отже, й біохімічні механізми передачі електронів, залежать від походження інокуляту, субстрату, інтенсивності масообміну, умов аерації, потенціалів і розташування електродів та інших чинників, що визначаються технологічними і конструктивними біотехнологічними параметрами продукування електричної енергії.

*Ключові слова:* хемоорганотрофні бактерії, зовнішньоклітинна передача електронів, електроактивна біоплівка, біоанод.

Здатність хемоорганотрофних мікроорганізмів до передачі електронів на нерозчинні термінальні акцептори відіграє ключову роль в біогеохімічних процесах. Механізми використання мікроорганізмами нерозчинних оксидів та гідроксидів металів як термінальних акцепторів електронів за окислення органічних сполук детально почали вивчати лише у 1987 р., після відкриття *Geobacter metallireducens* [1]. Однак практичне застосування цього явища в своїх дослідах продемонстрував англійський вчений Поттер ще у 1912 р., який, занурюючи платиновий електрод у культуру *Escherichia coli* за анаеробних умов, спостерігав утворення потенціалу, негативно-го по відношенню до потенціалу такого самого електрода, який знаходився в аеробному стерильному середовищі [2]. У 1931 р. Барнет Кохен створив конструкцію з кількох послідовно з'єднаних між собою найпростіших мікробних паливних елементів (МПЕ) й отримав силу струму в 2 мА за напруги понад 35 В [3]. У 1967 р.

Д. Девіс та Г. Ярброгх отримали перший патент на винахід «Мікробний окислюючий паливний елемент» [4]. На сьогодні над розробкою, вдосконаленням та впровадженням біоелектрохімічних систем (БЕС) активно працюють понад 30 дослідницьких груп у США, Кореї, Китаї. Індії, Бельгії, Франції, Нідерландах, Великобританії, Канаді й Австралії та низка компаній, серед яких такі всесвітньо відомі бренди, як компанії Canon та General Motors.

Перспективним застосуванням БЕС для генерування електричної енергії є їх інтеграція в системи очищення стічних вод [5–7], що обумовлює необхідність використання асоціації мікроорганізмів, а не чистих культур дисимільативних металоредуруючих бактерій (ДМРБ) [5]. На електрохімічних, електротехнічних та технологічних аспектах розробки БЕС для систем очищення стічних вод, в яких використовується здатність хемоорганотрофних бактерій передавати електрони на нерозчинні екзоклітинні термінальні ак-

цептори, сфокусовано теоретичні та практичні дослідження українських і зарубіжних вчених [8–11]. Однак не менш актуальним є узагальнення біохімічних механізмів передачі електронів на нерозчинний штучний термінальний акцептор, яким може слугувати анод з певним значенням відносного окисно-відновного потенціалу ( $E = -0,3\text{--}0,15$  В (відн. НВЕ), асоціацією хемоорганотрофних бактерій, що і є метою огляду.

### Загальна характеристика механізмів передачі електронів на нерозчинний термінальний акцептор в асоціації мікроорганізмів

Асоціація мікроорганізмів – це їх співіснування, яке взаємообумовлено розвивається. В його основі лежить послідовність розкладу субстрату різними мікроорганізмами, енергетичний обмін (синтрофні асоціації), обмін факторами росту, видалення токсичних продуктів обміну (аменсалізм) та ін. У більшості сучасних мікробних паливних елементів використовуються змішані бактеріальні культури, тобто асоціації мікроорганізмів, як правило, взяті із природного середовища – ґрунту або анаеробного активного мулу зі станцій очиски стічних вод. Такі асоціації мікроорганізмів із широким різноманіттям бактерій, не маючи при цьому доміантних видів, є доступними, стабільними і виявляють значну деструктивну здатність до широкого кола субстратів – від простих органічних кислот [12], вуглеводів (у тому числі складних вуглеводів, таких як крохмаль, целюлоза, [13, 14]), протеїнів [15] – до широкого спектра поліароматичних субстратів. При цьому склад субстрату, технологічні умови процесу, потенціал анода та наявність штучних медіаторів визначають склад асоціації мікроорганізмів, а отже, є регуляторами біохімічних процесів у біоплівці на аноді. Живі бактерії в анодній комірці перебувають у двох станах: вільно плавають в об'ємі електроліту (субстрату) [16] або прикріплені до поверхні анода у вигляді біоплівки (рис. 1). Суспендовані хемоорганотрофні бактерії переносять електрони за опосередкованими механізмами: бактерія – медіатор (окислений) – анод, бактерія – провідний зовнішньоклітинний матрикс – анод, бактерія – продукт-інтермедіат – бактерія – анод, бактерія – продукт-інтермедіат – анод (рис. 1). Механізми передачі електронів

імобілізованими бактеріями є як прямими, так і опосередкованими: бактерія – анод, бактерія – пілі – анод, бактерія (пілі) – бактерія (пілі) – анод, бактерія – медіатор (продукт-інтермедіат) – анод (рис. 1).

Зазначені механізми передачі електронів не є взаємовиключними, оскільки біоплівка на поверхні електрода формується неоднорідно та має структуру багат шарового провідного матриксу живих та відмерлих клітин, що дозволяє мікроорганізмам використовувати різні механізми одночасно, або зовсім не утворюється на окремих ділянках, що робить можливим

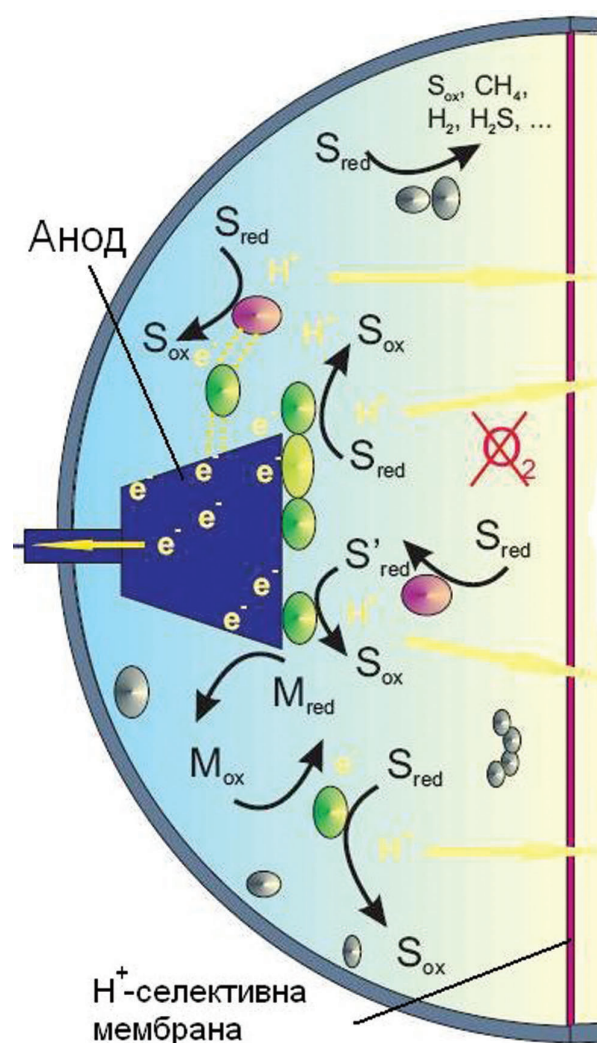


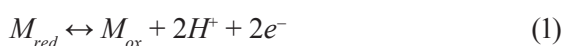
Рис. 1. Узагальнена схема механізмів передачі електронів мікроорганізмами в анодній комірці мікробного паливного елемента (без збереження пропорцій):  $S_{red}$ ,  $S_{ox}$  – відновлена та окислена форми субстрату,  $M_{red}$ ,  $M_{ox}$  – відновлена та окислена форми медіатору

перебіг фонових електрохімічних процесів на аноді.

### Біохімічні механізми передачі електронів за допомогою сполук-медіаторів

Механізм бактерія – медіатор (окислений) – анод (рис. 2) передбачає контакт клітин мікроорганізмів з анодом через медіатор, який здійснює перенесення електрона, вилученого за окислення клітинних кофакторів (NADH), крізь мембрану клітини та дифузію в приелектродному просторі.

Швидкість електрохімічного окислення відновленого медіатору  $M_{red}$  на поверхні анода:



виражається як функція від густини струму:

$$r_{Mred,E} = -\frac{i}{2F}, r_{Mox,E} = \frac{i}{2F}, \quad (2)$$

де  $r_{Mred,E}$  і  $r_{Mox,E}$  – швидкості електрохімічного окислення і відновлення медіатору на поверхні електрода,  $F$  – стала Фарадея, 96 485 Кл/моль. Густина струму, що виробляється в процесі електрохімічного медіаторного окислення, і описується рівнянням Батлера–Фольмера [17, 18]:

$$i = i_{0,ref} \left( \frac{S_{E,Mred}}{S_{ref,Mred}} \right) \left( \frac{S_{E,Mox}}{S_{ref,Mox}} \right)^{-1} \left( \frac{S_{E,H}}{S_{ref,H}} \right)^{-2} \times \left[ \exp\left( \frac{2,303}{b} \eta_{act} \right) - \exp\left( -\frac{2,303}{b} \eta_{act} \right) \right], \quad (3)$$

де  $i_{0,ref}$  – густина струму обміну за окислення медіатору, А/м<sup>2</sup> (за сту.);  $S_{E,Mred}$  і  $S_{ref,Mred}$  – концентрації відновленої форми медіатору на момент розрахунку та за сту. на поверхні електрода, моль/дм<sup>3</sup>;  $S_{E,Mox}$  і  $S_{ref,Mox}$  – концентрації окисленої форми медіатору на момент розрахунку та за сту. на поверхні електрода, моль/дм<sup>3</sup>;  $S_{E,H}$  і  $S_{ref,H}$  – концентрації протонів на момент розрахунку та за сту. на поверхні електрода, моль/дм<sup>3</sup>;  $b$  – коефіцієнт Тафеля для окислення медіатору;  $\eta_{act}$  – активаційна перенапряга на аноді.

Струм  $I$ , що продукується на електроді, описують шляхом інтеграції всіх можливих локальних густин струму  $i_j$  на площі поверхні електрода  $A_F$  (як у моделі біокорозії Піціореану і Ван-Лосдрехт):

$$I = \int_{A_F} \sum_j i_j dA. \quad (4)$$

Ємність  $Q$  розраховується шляхом інтегрування за часом  $t$  одержаної сили струму  $I$ :

$$Q = \int_0^t I dt. \quad (5)$$

З наукової літератури відомі різні види хімічних медіаторів. Так, тіонін використовували в дослідженнях електронного перенесення від *Proteus vulgaris* і *E. coli* [19, 20]. Органічні барвники бензилвіологен [21], 2,6-дихлорофенол-індофенол [22], 2-гідрокси-1,4-нафтохінон [23], феназини (феназин етосульфат, сафранін), фенотіазин (алізарин діамантовий синій, *N,N*-диметил-дисульфонат тіонін, метиленовий синій, фенотіазин, синій толуїдин-О) і феноксазини (діамантовий крезоловий синій, галоціанін, резорфін) використовували в дослідженнях медіаторного переносу електронів в *E. coli*, *Actinobacillus succinogenes*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Anabaena variabilis* [22, 24, 25]. Для більшості мікроорганізмів феноксазин, фенотіазин, феназин, індофенол, біпіридилні похідні, тіонін і 2-гідрокси-1,4-нафтохінон серед досліджених барвників виявилися найефективнішими переносниками електронів. Також встановлено, що хелатні комплекси заліза (наприклад, Fe(III)–ЕДТА) успішно переносять електрони в системі з *Lactobacillus plantarum*, *Streptococcus lactis* і *Erwinia dissolvens*. У свою чергу, моно- і дисульфовані похідні тіоніну застосовуються для визначення впливу гідрофільних замісників на ефективність медіаторного електронного переносу від *E. coli* до анода. Заміщення тіоніну до 2-сульфованого та 2,6-дисульфованого тіоніну призводить до збільшення ефективності медіаторного електронного переносу, що відображається в рості величини електричного струму МПЕ [24, 25]. Також ефективним є використання двох (і більше) медіаторів. Так, для забезпечення електронного переносу від *E. coli* до анода в середовище вносили тіонін і комплекс Fe(III)–ЕДТА. Швидкість відновлення тіоніну в 100 разів вище, ніж для Fe(III)–ЕДТА, тому процес передачі електронів проходив за схемою: *E. coli* → тіонін → Fe(III)–ЕДТА → анод [24].

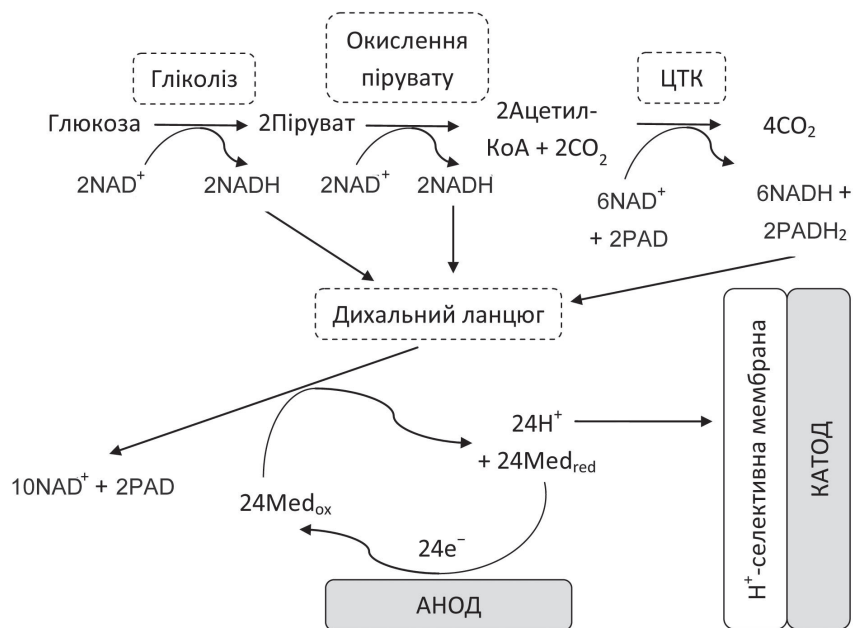


Рис. 2. Біоелектрохімічна схема окислення глюкози в МПЕ за використання медіатору:  $Med_{ox}$ ,  $Med_{red}$  – окислена та відновлена форми медіатору

Однак для використання синтетичного медіатору електронного переносу в МПЕ є низка обмежень: медіатор повинен бути електрохімічно активним в анодному просторі МПЕ, а його редокс-потенціал відповідати потенціалу метаболіту-відновника; медіатор має мати високу проникність крізь клітинну мембрану в окисленому і відновленому стані й не адсорбуватись на поверхні клітин чи електрода; бути резистентним до дії ензимних систем мікроорганізму і нетоксичним; переносник електронів має виявляти стабільність протягом тривалого часу експлуатації та бути економічно вигідним. Такі жорсткі вимоги роблять використання медіаторів у МПЕ для одержання електричної енергії технологічно та економічно неприйнятними.

Деякі види бактерій, що переносять електрони за механізмом бактерія – медіатор (окислений) – анод не потребують внесення синтетичних медіаторів, а спроможні їх синтезувати. До них належать бактерії родів *Shewanella* і *Pseudomonas*, *Geothrix fermentans* [26, 9]. Цей механізм розглядається як бактерія – медіатор (продукт-інтермедіат) – анод, оскільки бактерії, в основному, розвиваються в біоплівці. Так, бактерії *Shewanella loihica* PV-4 для перенесення електронів на вуглецевий електрод синтезують флавінові та хінонові медіатори [27], які можуть

також акумулюватись в зовнішньоклітинному матриці біоплівки та приелектродному просторі, який використовують інші бактерії для передачі електронів за механізмом бактерія – провідний зовнішньоклітинний матрикс – анод. *Shewanella oneidensis* MR-1 продукує рибофлавін (6,7-диметил-9-(D-1-рибітил)) і рибофлавін-5-фосфат для передачі електронів на нерозчинні (гідр)оксиди Fe(III) і Mn(IV) [28]. Бактерії *Pseudomonas chlororaphis* екзогенно синтезують похідні феназину (феназин-1-карбонову кислоту, феназин-1-карбоксіамін) для передачі електронів на анод [29], які також мають виражену бактеріостатичну дію по відношенню до багатьох патогенних мікроорганізмів, оскільки інгібують ДНК-залежний синтез РНК шляхом утворення стабільного комплексу з ензимами РНК-полімеразної системи транскрипції [30]. Це є важливим фактором за інтегрування МПЕ в технологію очищення побутових стічних вод, оскільки анодна біоплівка має пригнічувати розвиток інфекційних агентів. Однак синтез медіаторів є енергетично затратним для мікроорганізмів, тому питома потужність МПЕ із використанням чистих культур мікроорганізмів, що екзогенно синтезують медіатори, є нижчою порівняно з біоплівкою асоціації мікроорганізмів або чистими культурами бактерій, які передають електрони за пря-

мими механізмами бактерія – анод і бактерія – пілі – анод.

### Механізми опосередкованого перенесення електронів через продукти-інтермедіати

Опосередковане перенесення електронів за механізмом бактерія – продукт-інтермедіат – бактерія – анод найвивченіша за використання бінарних культур у МПЕ. В дослідженнях з *Geobacter sulfurreducens* та *Clostridium cellulolyticum* вперше продемонстровано функціональну роль і метаболічні взаємозв'язки різних видів у МПЕ. *G. sulfurreducens* належить до дисимільативних металоредуруючих бактерій, спроможних використовувати як джерело вуглецю та електронів лише леткі карбонові кислоти та ацетат (рис. 3).

Метаболічні шляхи у *G. sulfurreducens* реконструйовані *in silico* з відкритих рамок зчитування, закодованих у геномі *G. sulfurreducens* [31, 32], за допомогою раніше описаних процедур метаболічної реконструкції і доступних метаболічних баз даних [33–35]. Моделювання метаболічних шляхів (рис. 3) виявило, що

*G. sulfurreducens* має кілька шляхів катаболізму ацетату (ацетил-КоА трансфераза, ацетаткіназа і фосфотрансацетилаза), перетворення пірувату в ацетил-КоА (піруватформіатліаза, піруват ферредоксин оксидоредуктаза і піруватдегідрогеназа (не показано на схемі), і анаплевротичні реакції ЦТК (фосфоенолпіруват карбоксикиназа і піруваткарбоксилаза). Так, у разі обмеженого доступу ацетату в середовищі з цитратом Fe(III) (швидкість споживання ацетату складає 13,63 ммоль/год на 1 г сухої речовини за швидкості росту 0,06 год<sup>-1</sup>) 93,6% ацетату, що транспортується в клітину, використовується для окислення і синтезу АТФ через ЦТК [31].

Експериментальні дослідження показують, що *C. cellulolyticum* здійснює ензиматичний гідроліз полімерів: целюлози (MN301) та карбоксиметилцелюлози, до низькомолекулярних органічних кислот, у тому числі ацетату, а бактерії *G. sulfurreducens* використовують їх як субстрат. При цьому у разі використання бінарної культури похідні целюлози розкладаються на 64%, тоді як за використання чистої культури *C. cellulolyticum* лише на 42%. Продуктами метаболізму бінарної культури

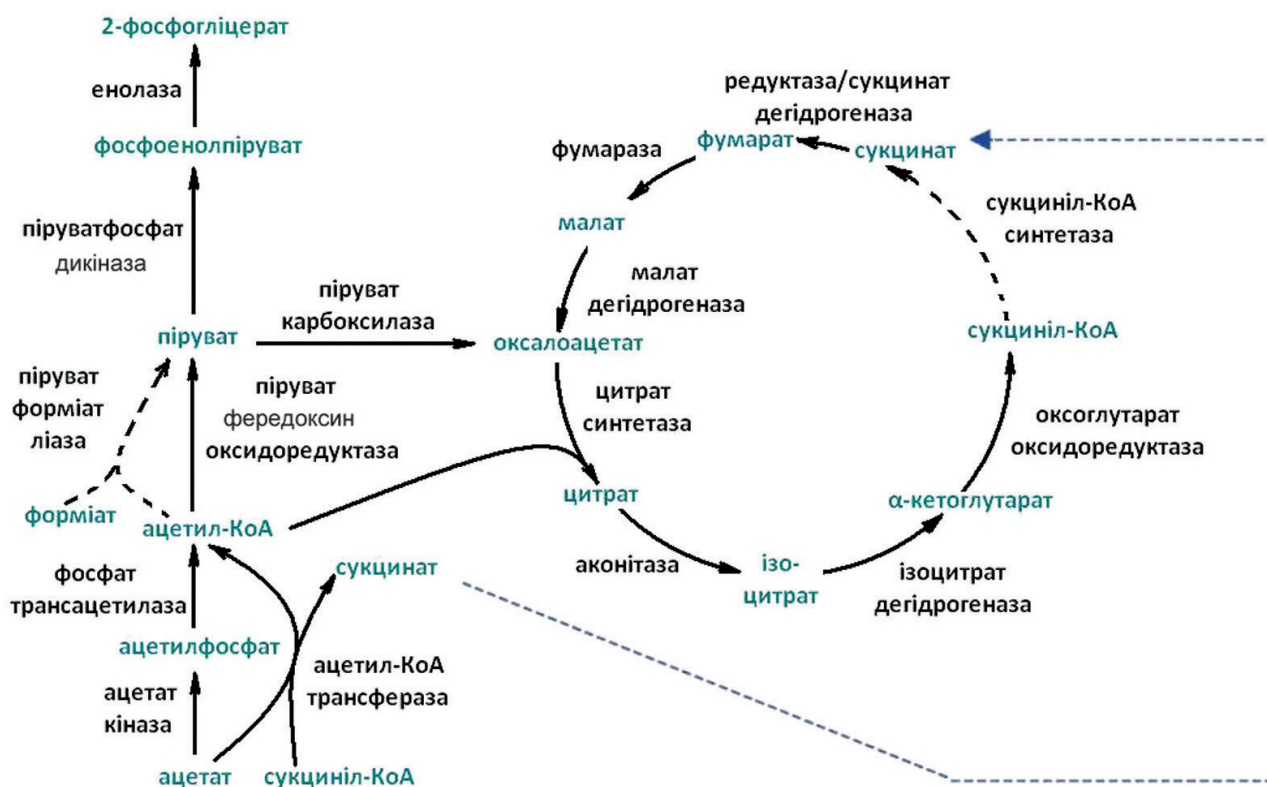


Рис. 3. Прогнозований розподіл потоків речовини в метаболізмі ацетату *G. sulfurreducens* [32]

внаслідок розкладу похідних целюлози є вода, ацетат, етанол та вироблена електрична енергія потужністю 143 мВт/м<sup>2</sup> для карбоксиметилцелюлози (1 г/дм<sup>3</sup>) і 59,2 мВт/м<sup>2</sup> для целюлози (MN301) (1 г/дм<sup>3</sup>) [36].

Механізм бактерія – продукт-інтермедіат – анод є не лише в гетерогенній системі асоціації мікроорганізмів, а лежить в основі роботи опосередкованих МПЕ, в яких відбувається мікробіологічний синтез продуктів для подальшого електрохімічного окислення в паливному елементі. Так, різні хемоорганотрофні бактерії (наприклад, *Enterobacter aerogenes*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium perfringens*) за анаеробних умов здатні до синтезу водню, який потім використовується як паливо в воднево-кисневому паливному елементі [8]. Однак такий механізм передачі електронів на термінальний акцептор спряжений зі значними втратами, що обумовлює знижений інтерес до його дослідження.

#### Механізми прямої передачі електронів на нерозчинний акцептор у бактерій

Механізми бактерія – анод і бактерія – пілі – анод характеризують процеси прямої передачі електронів на нерозчинний термінальний акцептор. Відстань, яку електрони мають перетнути із внутрішньої мембрани бактеріальної клітинної поверхні становить не менше 8 нм [37], що є завеликою відстанню для перенесення електронів за тунельним механізмом, в якому відстань не має перевищувати 1,4 нм [38].

Бактеріальні мультигемові цитохроми *c* (*c*-Cyt), як відомо, є основними компонентами, які безпосередньо беруть участь у транспортуванні електронів від внутрішньої мембрани бактерії до поверхні твердих (гідр)оксидів металів, а, отже, й на електрод за механізмом бактерія – анод. Хоча амінокислотні послідовності їх істотно відрізняються, однак всі *c*-Cyt мають хоча б один гем. Фрагменти гему, як правило, зв'язані через два тіоефірні зв'язки з проксимальними залишками цистеїну в протеїні, де сигнатурною ділянкою для *c*-Cyt є CX<sub>2</sub>CH (або CX<sub>3-4</sub>CH, CX<sub>2</sub>CK і A/FX<sub>2</sub>CH). Ці ділянки з ковалентно зв'язаними гемами є ключовими складовими компонентами гемвісних доменів та виконують різноманітні функції, серед яких каталіз перенесення електрона і як конденсатори для накопичення електронів [39, 40]. Мультигемові

*c*-Cyt у ДМРБ розташовані в зовнішній мембрані для реалізації взаємодії з позаклітинними субстратами, тоді як більшість мембранних *c*-Cyt в інших бактеріях, у тому числі мультигемовий *c*-Cyt у сульфатредукуючих бактерій, таких як *Desulfovibrio*, зв'язані із цитоплазматичною або внутрішньою мембранами [41].

Особливістю більшості бактеріальних мультигемових *c*-Cyt, для яких були побудовані структурні моделі 3D, є розташування груп гему. У мультигемових *c*-Cyt всі групи гему розташовані таким чином, що кожен гем знаходиться в безпосередній близькості принаймні до одного з інших гемів, а порфіринові кільця двох суміжних гемів розташовані паралельно або перпендикулярно один до одного. Вважається, що така структура сприяє швидкому специфічному транспортуванню електронів у групах гемів, які утворюють суцільний «електричний дріт» [42]. Коли протеїнові комплекси утворюються між мультигемовими *c*-Cyt, то принаймні одна група гему в одній *c*-Cyt субодиниці, як правило, розташована близько до групи гему в іншій *c*-Cyt, що сприяє швидкому і специфічному транспортуванню електронів між проксимальними субодиницями [40]. Наприклад, комплекс *c*-Cyt хінолдегідрогеназа (NrfH)/нітритредуктаза (NrfA) у *Desulfovibrio vulgaris* складається з двох NrfH і чотирьох NrfA (загалом 28 гемів), які використовуються для формування єдиної електронтранспортальної мережі з NrfH/NrfA комплексу. Найдовша відстань, на яку можуть переходити електрони (від центру субодиниці хінолдегідрогенази до центру субодиниці нітритредуктази) дорівнює ~ 98 Å (або 9,8 нм), де включено 10 гемів [40].

У *S. oneidensis* MR-1 є різні мультигемові *c*-Cyt, які забезпечують структурні та електрохімічні шляхи медіації транспортування електронів від хінону/хінолу внутрішньої мембрани в периплазму до зовнішньої мембрани і, нарешті, до позаклітинних нерозчинних термінальних акцепторів (рис. 4). Для спрощення ділянку відновлення хінону в дихальному ланцюзі, шар пептидоглікану і окремі компоненти системи секреції II типу (T<sub>2</sub>S) і пілі IV типу (T<sub>4</sub>P), окрім GspD/PilQ, GspF/PilC і псевдопіліну/піліну виключені з моделі. Тетрагемовий *c*-Cyt CymA у внутрішній мембрані *S. oneidensis* MR-1 належить до NapC/NirT-родини хінол дегідрогеназ і здатний окислюва-

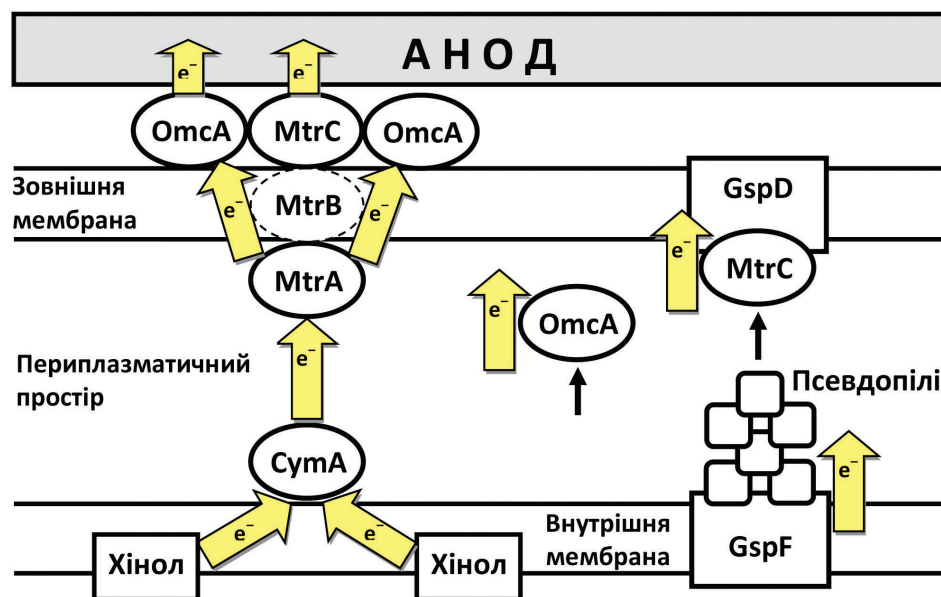


Рис. 4. Механізм транспортування електронів на анод *S. oneidensis* MR-1

ти хінол на внутрішній мембрані і відновлювати *c*-Cyt MtrA, що має 10 гемів і розташований в периплазматичному просторі. MtrA також може взаємодіяти з трансмембранним протеїном MtrB в зовнішній мембрані [37] і сприяє локалізації ліпопротеїнових *c*-Cyt MtrC і OmcA в зовнішній мембрані [43, 44].

Система секреції псевдопіліну, утворення якого регулюється протеїновим комплексом у внутрішній мембрані (на схемі показано тільки мембранний протеїн GspF) виштовхує *c*-Cyt MtrC і OmcA з периплазми за допомогою мембранного протеїну GspD, який є складовою бактеріальної системи секреції II типу ( $T_2C$ ), до поверхні бактеріальної клітини, де MtrC і OmcA утворюють функціональний комплекс. На поверхні клітини MtrC і OmcA здатні безпосередньо відновлювати нерозчинні (гідр)оксиди Fe(III)/Mn(III,IV) та/або передавати електрони на анод.

Концептуальна модель механізму передачі електронів у *S. oneidensis* MR-1 істотно відрізняється від механізму у *G. sulfurreducens*, за яким електрони транспортуються до термінальних акцепторів (рис. 5) через подовжені пілі IV типу ( $T_4P$ ) або геопілі (geopili), які є електропровідними [44–46]. Проте досі відсутнє наукове пояснення механізму передачі електронів через протеїн пілін. Трансмембранні

протеїни PilQ та PilC є структурними компонентами  $T_4P$  і виконують функцію локалізації пілей в мембрані.

Припускають [47], що тетра- та гексагемові *c*-Cyt OmcE і OmcS у зовнішній мембрані передають електрони на систему пілей VI типу, які потім переносять їх безпосередньо на термінальний акцептор. Структурні компоненти, за допомогою яких здійснюється транспортування електронів від внутрішньої мембрани до *c*-Cyt OmcE/OmcS в зовнішній мембрані, також експериментально не визначено.

Отже, за природою процесу механізми передачі електронів в асоціації хемоорганотрофних бактерій поділяються на механізми за використання сполук-медіаторів, механізми опосередкованої передачі електронів за допомогою проміжних продуктів метаболізму та механізми прямої передачі електронів із поверхні клітини. Кінетика процесу за механізмом медіаторного перенесення значною мірою залежить від хімічної та просторової будови, швидкості дифузії, окисно-відновного потенціалу та способу синтезу (хімічного чи природного походження) медіатору. Біохімічний процес транспортування електронів за механізмом опосередкованої передачі за рахунок проміжних продуктів залежить від видового складу асоціації бактерій та особли-

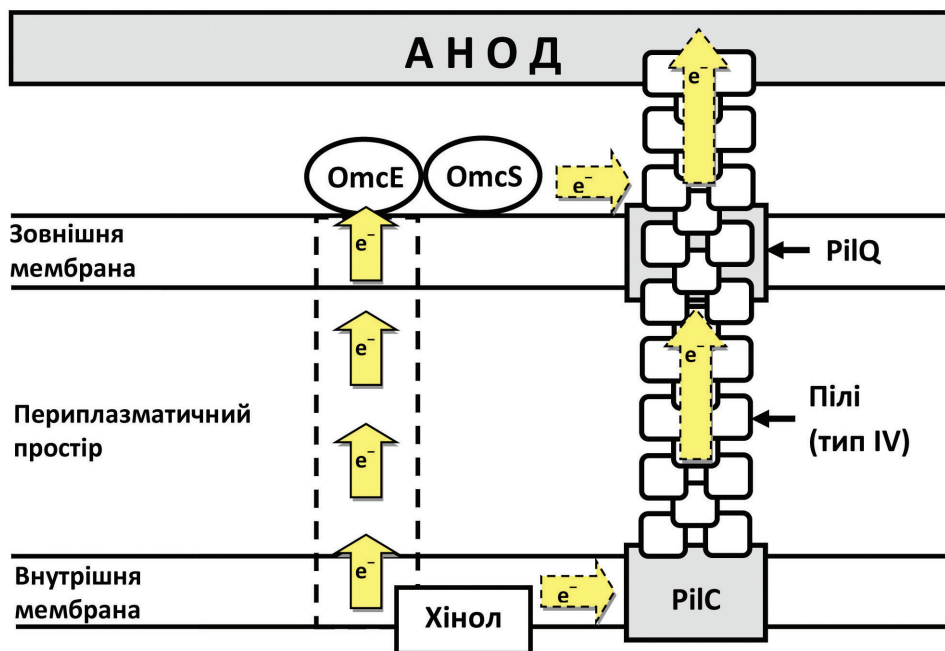


Рис. 5. Механізм транспортування електронів на анод *G. sulfurreducens*

востей метаболізму домінуючих видів, що детерміновано складом субстрату. Механізми прямої передачі електронів із поверхні клітини властиві лише окремим видам бактерій та реалізуються за рахунок прямого електричного контакту мембранних структур бактерій із зовнішнім нерозчинним термінальним акцептором. Інтерес до дослідження процесів передачі електронів на термінальні акцептори, що не можуть транспортуватись безпосередньо в клітину, носить не лише теоретичний характер, а й має практичне значення для обґрунтування та розробки біотехнологій отримання енергії та енергоносіїв, очищення води і утилізації відходів. Встановлення біохімічних, кінетичних, фізико-хімічних та гідравлічних закономірностей є науковим підґрунтям для створення нових конструктивних рішень та способів розрахунку технологічних параметрів процесів.

### МЕХАНИЗМИ ПЕРЕДАЧІ ЕЛЕКТРОНОВ НА НЕРАСТВОРИМЫЙ ТЕРМИНАЛЬНЫЙ АКЦЕПТОР ХЕМООРГАНОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ

*И. А. Самаруха*

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт», Киев;  
e-mail: iryna.samarukha@gmail.com

В обзоре обобщены механизмы передачи электронов на анод ассоциацией хемоорганотрофных бактерий в микробном топливном элементе, которые не являются взаимоисключающими. Они делятся на механизмы с использованием соединений-медиаторов электронного переноса; механизмы опосредованной передачи электронов с помощью промежуточных продуктов метаболизма и прямой передачи электронов с поверхности клетки. Так, медиаторами электронного переноса служат искусственные



или синтезированные бактериями рибофлавины и производные феназина, которые также обуславливают способность бактерий к антагонизму. В механизмах опосредованной передачи электронов с помощью промежуточных продуктов метаболизма, которыми являются низкомолекулярные карбоновые кислоты, спирты, водород и др., задействованы микроорганизмы с гидролитической, кислотогенной и экзоэлектрогенной активностью. Прямая передача электронов на нерастворимый анод возможна за счет мембранных структур (цитохромы, пили и др.). Ассоциация микроорганизмов, а следовательно и биохимические механизмы передачи электронов, зависят от происхождения инокулята, субстрата, интенсивности массообмена, условий аэрации, потенциалов, расположения электродов и других факторов, которые определяются технологическими и конструктивными биотехнологическими параметрами продуцирования электрической энергии.

**Ключевые слова:** хемоорганотрофные бактерии, внеклеточный перенос электронов, электроактивная биопленка, биоанод.

#### MECHANISMS OF ELECTRON TRANSFER TO INSOLUBLE TERMINAL ACCEPTORS IN CHEMOORGANOTROPHIC BACTERIA

*I. A. Samarukha*

National Technical University of Ukraine  
«Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv;  
e-mail: iryna.samarukha@gmail.com

The mechanisms of electron transfer of association of chemoorganotrophic bacteria to the anode in microbial fuel cells are summarized in the survey. These mechanisms are not mutually exclusive and are divided into the mechanisms of mediator electron transfer, mechanisms of electron transfer with intermediate products of bacterial metabolism and mechanism of direct transfer of electrons from the cell surface. Thus, electron transfer mediators are artificial or synthesized by bacteria riboflavins and phenazine derivatives, which also determine the ability of bacteria to antagonism. The microorganisms with hydrolytic and exoelectrogenic activity are involved in electron transfer mechanisms that are mediated by intermediate metabolic products, which are low molecular carboxylic acids, alcohols, hydrogen etc. The

direct transfer of electrons to insoluble anode is possible due to membrane structures (cytochromes, pili, etc.). Association of microorganisms, and thus the biochemical mechanisms of electron transfer depend on the origin of the inoculum, substrate composition, mass transfer, conditions of aeration, potentials and location of electrodes and others, that are defined by technological and design parameters.

**Key words:** chemoorganotrophic bacteria, extracellular electron transfer, electroactive biofilm, bioanode.

1. *Lovley D. R.* // *Geomicrobiol. J.* – 1987. – **5**. – P. 375–399.
2. *Potter M. C.* // *Proc. Royal Society: Biol. Sci.* – 1911. – **84**. – P. 260–276.
3. *Davis J. B., Yarbrough H. F.* // *Science.* – 1962. – **137**. – P. 615–616.
4. *Пат. US3331848 (A) Microbial oxygenated fuel cell / Davis J. B., Yarbrough H. F.* – Опубл. 18.07.1967.
5. *Kuzminskiy Ye., Shchurska K., Samarukha I., Łagód G.* // *Proc. ECOPE.* – 2011. – **5(2)**. – P. 389–394.
6. *Du Z., Li H., Gu T.* // *Biotechnol. Adv.* – 2007. – **25(5)**. – P. 464–482.
7. *Zhukova V., Sabliy L., Łagód G.* // *Proc. ECOPE.* – 2011. – **5(1)**. – P. 133–138.
8. *Кузьмінський Є. В., Щурська К. О., Самаруха І. А.* Біоелектрохімічне продукування електричної енергії та водню. – К.: Комп'ютерпрес, 2012. – 230 с.
9. *Кузьмінський Є. В., Гвоздяк П. І., Голуб Н. Б.* // *Мікробіологія і біотехнологія.* – 2009. – **1(5)**. – С. 6–21.
10. *Logan B. E., Hamelers B., Rozendal R. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – **40**. – P. 5181–5192.
11. *Franks A. E., Nevin K. P.* // *Energies.* – 2010. – **3(5)**. – P. 899–919.
12. *Liu H., Cheng S., Logan B. E.* // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – **39**. – P. 658–662.
13. *Nießen J., Harnisch F., Rosenbaum M., Schröder U., Scholz F.* // *Electrochem. Commun.* – 2006. – **8**. – P. 869–873.
14. *Rismani-Yazdi H., Christy A. D., Dehority B. A. et al.* // *Biotechnol. Bioeng.* – 2007. – **97**. – P. 1398–1407.
15. *Heilmann J., Logan B. E.* // *Water Environ. Res.* – 2006. – **78**, N 5. – P. 531–537.

16. Rosenbaum M., Zhao F., Schröder U., Scholz F. // *Angew. Chem. Int.* – 2006. – **455**. – P. 6658–6661.
17. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
18. Newman J. S. *Electrochemical systems*, 3rd edition. – NJ.: Prentice-Hall, 1973. – 672 p.
19. Park D. H., Zeikus J. G. // *J. Bacteriol.* – 1999. – **181**, N 8. – P. 2403–2410.
20. Park D. H., Zeikus J. G. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2000. – **66**, N 4. – P. 1292–1297.
21. Kim C. H., Kristjansson J. K., White M. M., Hollocher T. C. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1982. – **108**, N 3. – P. 1126–1130.
22. Park D. H., Kim B. H., Moore B. et al. // *Biotech. Technol.* – 1997. – **11**. – P. 145–148.
23. Tanaka K., Kashiwagi N., Ogawa T. // *Chem. Tech. Biotechnol.* – 1988. – **42**. – P. 235–240.
24. Кузьмінський Є. В., Голуб Н. Б., Лесько І. В., Самаруха І. А. // Відновлювальна енергетика. – 2008. – **10**. – С. 82–97.
25. Кузьмінський Є. В., Голуб Н. Б., Самаруха І. А. // Тез. докл. учасників конф. «Енергія из биомассы» [Електронний ресурс]. – Киев, Украина, 2008 г.
26. Ren Z., Ward T. E., Regan J. M. // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – **41**, N 13. – P. 4781–4786.
27. Jain A., Connolly J. O., Woolley R. et al. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – **8**. – P. 1778–1793.
28. Marsili E., Baron D. B., Shikhare I. D. et al. // *PNAS.* – 2008. – **105**, N 10. – P. 3968–3973.
29. Pham T.H., Boon N., De Maeyer K. et al. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2008. – **80**, N 6. – P. 985–993.
30. Пальчиковська Л. Г., Алексєєва І. В., Костіна В. Г. та ін. // *Укр. біохім. журн.* – 2008. – **80**, № 3. – С. 140–147.
31. Mahadevan R., Bond D. R., Butler J. E. et al. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2006. – **72**, N 2. – P. 1558–1568.
32. Methé B. A., Nelson K. E., Eisen J. A. et al. // *Science.* – 2003. – **302**, N 5652. – P. 1967–1969.
33. Covert M. W., Schilling C. H., Famili I. et al. // *Trends Biochem. Sci.* – 2001. – **26**, N 3. – P. 179–186.
34. Goto S., Okuno Y., Hattori M. et al. // *Nucleic Acids Res.* – 2002. – **30**, N 1. – P. 402–404.
35. Kanehisa M., Goto S., Kawashima S. et al. // *Nucleic Acids Res.* – 2004. – **32** (Database issue). – P. 277–280.
36. Ren Z., Ward T. E., Regan J. M. // *Environ. Sci. Tech.* – 2007. – **41**, N 13. – P. 4781–4786.
37. Shi L., Squier T. C., Zachara J. M. et al. // *Mol. Microbiol.* – 2007. – **65**, N 1. – P. 12–20.
38. Leys D., Scrutton N. S. // *Curr. Opin. Struct. Biol.* – 2004. – **14**, N 6. – P. 642–647.
39. Stevens J. M., Daltrop O., Allen J. W. et al. // *Acc. Chem. Res.* – 2004. – **37**, N 12. – P. 999–1007.
40. Rodrigues M. L., Oliveira T. F., Pereira I. A. et al. // *EMBO J.* – 2006. – **25**, N 24. – P. 5951–5960.
41. Heidelberg J. F., Seshadri R., Haveman S. A. et al. // *Nat. Biotechnol.* – 2004. – **22**, N 5. – P. 554–559.
42. Mowat C. G., Chapman S. K. // *Dalton Transactions.* – 2005. – **7**, N 21. – P. 3381–3389.
43. Myers C. R., Myers J. M. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2002. – **68**, N 11. – P. 5585–5594.
44. Myers C. R., Myers J. M. // *Lett. Appl. Microbiol.* – 2003. – **37**, N 3. – P. 254–258.
45. Reguera G., McCarthy K. D., Mehta T., Nicoll J. S. et al. // *Nature.* – 2005. – **435**. – P. 1098–101.
46. Lovley D. R. // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2006. – **4**, N 7. – P. 497–508.
47. Shi L., Squier T. C., Zachara J. M. et al. // *Mol. Microbiol.* – 2007. – **65**, N 1. – P. 12–20.

Отримано 13.05.2013