

Є. В. Кузьмінський, П.І. Гвоздяк, Н. Б. Голуб

Кафедра екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України “КПІ”, пр. Перемоги 37, 4 корпус, к.182, Київ, 03056, Україна;
тел/факс: 8 (044) 24 168 84; e-mail: kuzminskiy@fbt.ntu-kpi.kiev.ua; ecobio@i.com.ua,
<http://www.ntu-kpi.kiev.ua/keb>

БІОПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ — ПРОБЛЕМИ І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ І. ФЕРМЕНТНІ ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ

В оглядовій роботі здійснено аналіз стану, розглянуто проблеми та визначено перспективи розвитку біопаливних елементів — електрохімічних пристроїв, в яких за допомогою мікроорганізмів здійснюється пряме перетворення хімічної енергії різноманітних речовин (вуглеводів, жирів, білків та ін.) в електричну в результаті біохімічних трансформацій.

К л ю ч о в і с л о в а : ферментні паливні елементи, прокаріоти, еукаріоти, медіатори, анод, катод.

Сьогодні практично всі розуміють, наскільки злободенно стоять питання енергозабезпечення, раціонального використання природних ресурсів та збереження довкілля [3, 5, 6]. Однак взаємини цивілізації та біосфери і на початку третього тисячоліття розглядаються як протистояння двох багато в чому ворожих світів — “світу людини” і “світу природи”. Саме біотехнології, як технології, що базуються на використанні законів розвитку живої природи, можуть стати одним із тих засобів, завдяки яким людство повинно зменшити техногенне навантаження на біосферу, підтримати безпечні умови свого існування і отримати в достатній кількості енергію принципово нового походження. Тому все більше уваги світової спільноти приділяється пошуку і використанню альтернативних копалин і, перш за все, відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). Так, Європейський Союз ухвалив рішення підвищити до 2020 року частку використання відновлюваних джерел енергії з сьогоднішніх 6,5 % до 20 %, а частку біопалива у загальному споживанні транспортного палива—до 10 %. У 2006 році у світовий сектор відновлюваної енергетики й енергозбереження інвестовано близько 100 млрд. доларів США, що на 20 % більше, ніж у 2005 році. Хоча близько 70 % інвестицій реалізовано в США та Євросоюзі, відсоток країн, що впроваджують ВДЕ, зріс з 15 % до 21 % [2]. При цьому пріоритетними сферами відновлюваної енергетики залишаються технології виробництва біопалива поряд з вітро- та сонячною енергетикою. І для України саме біоенергетика має найбільші переваги, якщо розглядати економічно обґрунтований потенціал.

Вирішення таких складних завдань відбувається, звичайно, на стику декількох наук. Продуктивність таких міждисциплінарних контактів демонструє біоенергетика: з одного боку, це наука про загальні закономірності перетворення енергії у живих системах, а з іншого — напрям альтернативної енергетики, що пов'язаний з використанням відновлюваних джерел енергії біологічного походження.



Наглядним прикладом використання напрацьованих природою підходів до вирішення енергетичних проблем людства є біопаливні елементи (Біо-ПЕ; biofuel cell — BFC) — пристрої, в яких енергія хімічних зв'язків безпосередньо перетворюється в електричний струм в результаті біохімічних перетворень [1, 4]. Біопаливні елементи потенційно можуть вирішити, окрім енергетичної, й екологічні проблеми утилізації відходів, оскільки ферментні системи мікроорганізмів здатні до деструкції практично всіх природних і синтетичних сполук. Наприклад, при роботі таких установок може відбуватися очищення стоків і одночасна генерація електричного струму. Так, за прогнозом американських вчених з Пенсільванського університету, масштабне використання Біо-ПЕ для очищення стічних вод з одночасним отриманням електричної енергії дозволить США щорічно економити близько 25 млрд. доларів [16]. Своє застосування Біо-ПЕ можуть знайти і в електроніці та медицині, оскільки ці галузі вимагають мініатюрних джерел енергії, які здатні витримувати тривалу експлуатацію без втручання людини.

Мета даної роботи — аналіз стану, розгляд і визначення проблем та перспектив розвитку новітнього напрямку технічної біоенергетики — біопаливних елементів (зокрема ферментних Біо-ПЕ) — пристроїв, в яких за допомогою мікроорганізмів здійснюється пряме перетворення хімічної енергії різноманітних речовин (вуглеводів, жирів, білків та ін.) в електричну в результаті біохімічних трансформацій.

1. Загальна характеристика ферментних біопаливних елементів

За біоактивною складовою Біо-ПЕ поділяють на ферментні біопаливні елементи (ФПЕ; enzymatic fuel cell — EFC) та мікробні біопаливні елементи (МПЕ; microbial fuel cell — MFC). У першому випадку застосовуються виділені ферменти, а у другому — цілі мікробні клітини. Незважаючи на певні переваги та недоліки, кожен з цих типів Біо-ПЕ здатен зайняти свою нішу у вирішенні енергетичних проблем.

Принцип роботи ФПЕ досить схожий з принципом роботи хімічних паливних елементів (ХПЕ). Слід зазначити, що, крім різниці в природі катализатора, в ФПЕ умови перебігу реакцій істотно м'якші (близькі до нейтрального значення рН розчинів, кімнатна температура). Кількість електрики, яку виробляють ФПЕ, як правило, порівняно із такою для ХПЕ. Для пояснення принципу дії ФПЕ на рис.1 наведено катодний і анодний напівелемент, котрий містить фермент, медіатор і субстрат [1]. Медіатор (переносник зарядів) являє собою природний або штучний електронний акцептор.

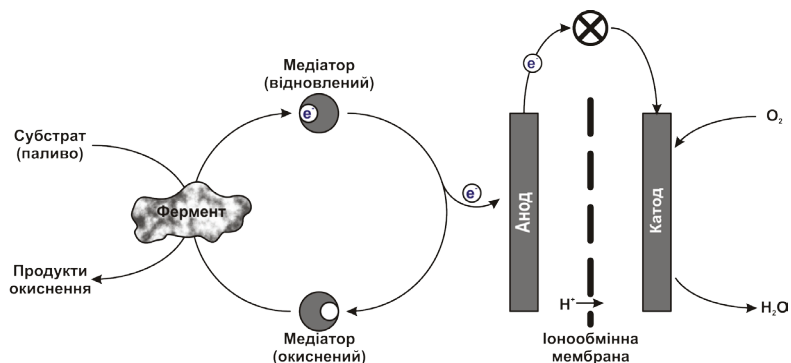
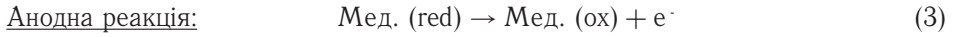


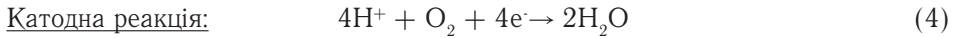
Рис. 1. Схематичне зображення ФПЕ
Fig. 1. Schematic picture of EFC



Як приклад можна навести систему реакцій окиснення метанолу до формальдегіду за допомогою ферменту метанолдегідрогенази в ФПЕ.



Метанолдегідрогеназа перетворює метанол у формальдегід і H^+ у присутності коферменту НАД^+ , який після отримання двох електронів, переходить у відновлену форму. Наступне окиснення нікотинамідаденіндинуклеотиду (відновлена форма — НАДН) відбувається за допомогою медіатора (реакція, яка схожа на реакцію на клітинному рівні). Окиснення медіатора і передача електронів у зовнішній ланцюг відбуваються на аноді відповідно до рівняння (3). При цьому нікотинамідаденіндинуклеотид (окиснена форма — НАД^+) і медіатор у реакціях практично не витрачаються. При певному виборі катодної частини елемента H^+ вступає у реакцію з O_2 на поверхні катода, що призводить до споживання електронів і утворення води.



Сумісний перебіг анодної і катодної реакцій призводить до виникнення струму в зовнішньому електричному колі.

2. Анодний напівелемент ФПЕ

Процес електрохімічного окиснення субстрату може каталізуватися ферментами з наступним перенесенням електрона на електрод. Різні класи ферментів-окиснювачів вимагають власних молекулярних “інструментів” для встановлення такого електричного контакту [9, 24]. Медіатори, які переносять електрони між активними центрами ферментів і електродами, як правило, необхідні для флавінаденіндинуклеотид-залежних оксидаз, наприклад, для глюкозооксидази (ГОД). НАДФ -залежні дегідрогенази, наприклад, лактатдегідрогеназа (ЛДГ) для встановлення електричного контакту з електродом вимагають присутності кофактора НАДФ^+ і каталітично активного стосовно НАДФН анода, що забезпечує регенерацію НАДФ^+ .

Аноди, які використовують біоелектрокаталітичне окиснення НАДФН . У біологічних системах нікотинамідні редокс кофактори (НАД^+ і НАДФ^+) відіграють важливу роль у транспорті електронів. Вони являються переносниками електронів і активують тим самим біокаталітичні функції дегідрогеназ, до числа яких належить більшість редокс-ферментів.

Застосування НАД^+ -залежних ферментів (наприклад, лактатдегідрогенази, ЕС 1.1.1.27; алкогольдегідрогенази, ЕС 1.1.1.71; глюкозодегідрогенази, ЕС 1.1.1.47) дозволяє використовувати у якості палива такі органічні субстрати, як лактат, спирти, глюкозу. Біокаталітичне окиснення цих субстратів вимагає ефективного процесу електрохімічної регенерації НАД^+ -кофакторів в анодній частині біопаливного елемента.

У водному розчині при рН 7,0 термодинамічний окисно-відновний потенціал (E°) для $\text{НАД}^+ / \text{НАДН}$ становить -0,56 В (відносно нормального каломельного електрода (НКЕ)), що є дещо зависоким для здійснення анодного процесу. Електрохімічні аспекти НАДФН інтенсивно досліджують, і було показано [9,15], що процес електрохімічного окиснення є практично незворотним і відбувається за

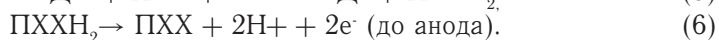
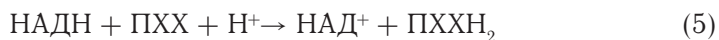


високих перенапруг (близько 0,4 В; 0,7 В та 1 В відносно НКЕ на графітовому, Pt і Au електродах, відповідно). Значна адсорбція НАДН і НАД⁺ (наприклад, на Pt, Au, скловуглеці та пірографіті), як правило, “отрує” електродну поверхню і перешкоджає процесам окиснення. Крім того, НАД⁺ є інгібітором прямого окиснення НАДН, а адсорбована НАДН може окиснюватися до небажаних продуктів (наприклад, до димера НАД⁺), що призводить до руйнування кофактора. Таким чином, електрохімічне окиснення НАДН без каталізатора непридатне для використання в ФПЕ. Ефективне електроокиснення НАДН потребує подальшого розвитку медіаторного електрокаталізу.

При опрацюванні модифікованих електродів з медіаторами використовуються різні методи їх іммобілізації — молекули медіатора можуть бути адсорбовані безпосередньо на поверхні електрода, включені в шар полімеру, або ковалентно зв’язані з функціональними групами на поверхні електрода [10]. Так, у роботі [19] досліджувався ФПЕ на основі електрокаталітичної регенерації НАД⁺ на модифікованому аноді. Глюкозодегідрогеназу *E. C. 1.1.1.47* іммобілізували у пористому склі, розташованому в анодній частині ФПЕ. Фермент окиснював субстрат (глюкозу), виробляючи при цьому відновлену форму кофактора (НАДН). Відновлений кофактор за рахунок дифузії досягав поверхні анода, де окиснювався до НАД⁺. Біокаталітичний анод був з’єднаний із платиновим катодом, на якому відбувалося відновлення іонів водню. ФПЕ продемонстрував наступні характеристики: $V = 300$ мВ та $i = 220$ мА/см² протягом декількох годин.

Ковалентне зв’язування окисно-відновних медіаторів для утворення мономолекулярних шарів, що самоорганізуються, має важливу перевагу при створенні багатокомпонентних систем [20]. Піролохінолінхінон (ПХХ; PQQ) можна ковалентно зв’язати з аміногрупами мономолекулярного шару цистаміну, утвореного на поверхні золота. Отриманий у такий спосіб електрод продемонстрував високу електрокаталітичну активність окиснення НАДФН, особливо в присутності катіонів Ca²⁺, що є активаторами реакції [12]. Кулонометричний аналіз редокс-хвиль хінону показав, що заповнення поверхні електрода ПХХ відповідає значенню $1,2 \cdot 10^{-10}$ моль · см⁻², що є типовим для мономолекулярного шару, а знайдене значення константи швидкості перенесення електрона склало $k = 8$ с⁻¹.

У присутності НАДН спостерігається анодний струм, що передбачає ефективне електрокаталітичне окиснення кофактора:



Висока вартість НАДФН / НАДФ⁺ кофакторів вимагає їх іммобілізації разом з ферментами при практичному застосуванні. Проте, ковалентне зв’язування природних НАДФ⁺-кофакторів з органічними матеріалами приводить до значного зниження їх функціональної активності. Рухливість кофакторів украй необхідна для ефективної взаємодії з ферментами, тому багато уваги приділяється синтезу штучних аналогів НАДФ⁺-кофакторів, функціональні групи яких мають бути віддалені від біоактивного центра кофактора за допомогою вуглецевих містків [8,18]. Такий подовжувач звичайно пов’язаний з N-6 положенням у молекулі НАДФ⁺ і забезпечує деяку гнучкість для біоактивної частини кофакторів, дозволяючи їм взаємодіяти з молекулами ферменту. З різними ферментами було вивчено взаємозв’язок між структурою і активністю модифікованих НАДФ⁺- похідних і показана можливість



заміни природної НАДФ⁺ ії штучними аналогами. Високоєфективний анод повинен містити в собі три об'єднані і електрично пов'язані компоненти: фермент, НАДФ⁺-кофактор, що з ним взаємодіє, і каталізатор, що забезпечує швидку регенерацію кофактора.

Аноди, модифіковані флавоензимами. Електричний зв'язок редокс-ферментів, які не мають безпосереднього електричного контакту із електродами, можна встановити, використовуючи синтетичні переносники заряду як проміжні ланки між редокс-центром ферменту і електродом [11]. Загальна електрична ефективність електродів, модифікованих ферментами, залежить не тільки від властивостей медіатора при переносі електронів, але й від ланок передачі, присутніх у цілій системі. Дифузійне переміщення електронів використовується для їх транспортування між ферментами-окиснювачами і анодами біопаливних елементів, здійснюючи, таким чином, біоелектрокаталітичне окиснювання органічних палив (таких як метанол).

Формування шару ферменту на моношарі електронного медіатора ФАД було реалізовано відтворенням апоглюкозооксидази (апо-ГО) на поверхні електрода з нанесеним моношаром ФАД (Рис.2) [14, 23].

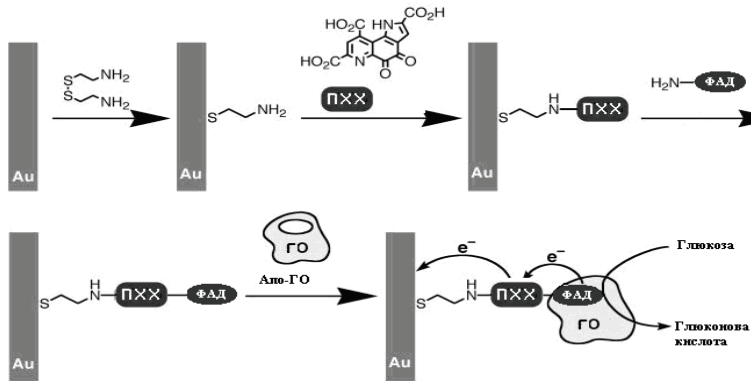


Рис.2. Поверхнє відтворення апо-глюкозооксидази на мономолекулярному шарі ПХХ-ФАД, отриманому на золотому електроді
(геометрична площа близько 0,4 см², коефіцієнт шорсткості близько 20) [23]

Fig. 2. Surface reconstitution of apoglucose oxidase onto monomolecular PQQ-FAD layer bound to the gold electrode
(geometrical area nearly 0,4 cm², roughness factor nearly 20) [23]

Піролохінолінхінон ковалентно зв'язувався з моношаром основи цистаміну на поверхні золотого електрода, з наступним приєднанням N-6-(2-аміноетил)-ФАД до груп ПХХ. Апо-ГО (отримана екстракцією природного ФАД-кофактора із глюकोзооксидази (ЕС 1.1.3.4)) була потім відтворена на структурі моношару ПХХ-ФАД із групами ФАД, утворюючи структурно упорядкований, іммобілізований на електроді біокаталізатор з покриттям поверхні $1,7 \cdot 10^{-12}$ моль · см⁻². Такий функціалізований ферментом і ПХХ-ФАД електрод продемонстрував біоелектрокаталітичні властивості.

На рис.3 відображені циклічні вольтамперограми цього електрода за відсутності і у присутності глюкози (криві а і б, відповідно), з яких слідує, що при наявності субстрату — глюкози спостерігається анодний струм, який можливий лише за наявності електричного контакту між відтвореним ферментом і поверхнею електрода.

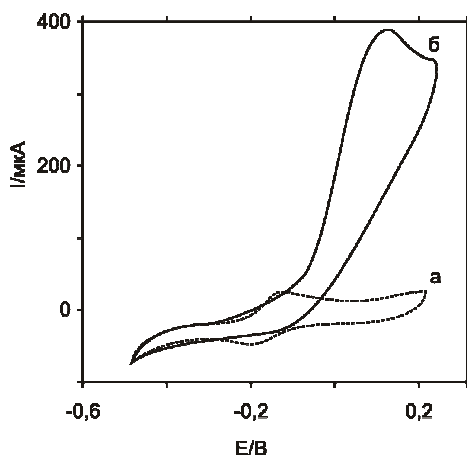
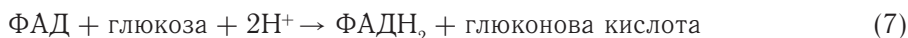


Рис.3. Циклічні вольтамперограми, отримані на золотому електроді, модифікованому відтвореною глюкозооксидазою на моношарі ПХХ-ФАД:
 а – за відсутності глюкози, б – із глюкозою (80мМ). Вимірювання проведено при 35 °С під аргонем в 0,1М фосфатному буферному розчині і за швидкості розгортки у 5 мВ · с⁻¹ [14]

Fig. 3. Cyclic voltammograms obtained on a gold electrode modified by reconstituted glucose oxidase on PQQ-FAD monolayer:
 a – without glucose, b – with glucose (80 mM). The measurement was performed at 35 °C under argon in 0,1 M phosphate buffer solution and by potential scan rate 50 mV.s⁻¹ [14]

Електрод постійно окиснює ПХХ групи, що перебувають на периферії ферменту, а окиснювання ФАД активує біоелектричне окиснення глюкози (рівн.7–9). Величина сумарного електричного струму визначається швидкістю циклу відновлення ФАД субстратом.



Контрольні дослідження показали, що без ПХХ система не демонструє взаємодії з поверхнею електрода (перенесення електронів відсутнє), що є доказом ключової ролі ПХХ при електроокисненні глюкози.

3. Катодний напівелемент ФПЕ

Біокаталітичне відновлення окиснювачів (наприклад, таких як O₂, H₂O₂ та ін.) приваблює до себе набагато менше уваги, порівняно з біокаталітичним окиснюванням палив. Проте, при створенні біопаливного елемента важливо також підібрати і ефективний катод для відновлення окиснювача, щоб забезпечити ефективне функціонування як анода, так і всієї електрохімічної системи в цілому – Біо-ПЕ. Традиційні катоди ХПЕ, на яких відбувається відновлення O₂, звичайно не сумісні з анодами Біо-ПЕ, оскільки для їх функціонування обов'язковим є висока температура і тиск. Тому біокаталітичні процеси відновлення на катоді варто розглядати як спосіб досягнення кінцевої цілі – створення Біо-ПЕ.

Пероксид водню є сильним окиснювачем ($E^\circ = 1,535$ В відносно нормального каломельного електрода — НКЕ), однак його електрохімічне відновлення відбувається за дуже великої перенапруги. Біоелектрокаталітичне відновлення H_2O_2 відбувається в присутності різних пероксидаз (наприклад, пероксидази хрону, ЕС 1.11.1.7) [21]. Мікропероксидаза-11 (МП-11) — це олігопептид, який складається з 11 амінокислот і ковалентно зв'язаний з гемом Fe (III)-протопорфірином-IX [7]. Даний олігопептид утворюється в реакції контрольованого гідролітичного розщеплення цитохрому С і є мікрооточенням активного центра цитохрому. МП-11 має ряд переваг порівняно зі звичайними пероксидазами — має набагато менший розмір, високу стійкість і демонструє здатність до прямої електричної взаємодії з електродами за рахунок доступного гему. Було проведено ковалентне зв'язування МП-11 до самоорганізованого мономолекулярного шару цистаміну на поверхні золотого електрода [17]. Структура МП-11 дозволяє реалізувати два шляхи зв'язування цього олігопептиду з вихідним моношаром цистаміну: зчеплення карбоксильних груп протопорфірину IX з поверхнею моношару та зв'язування залишків карбоксильних груп олігопептиду з групами цистаміну. Два ці варіанти об'єднання мають подібні стандартні потенціали $E^\circ = -0,40$ В відносно НКЕ. Швидкості електронного перенесення для цих режимів зв'язування були визначені кінетичним методом за використання хроноамперометрії [13], і їхнє відношення виявилось приблизно рівним 1:1. Швидкості міжфазного перенесення електронів між гемом і електродом становили $8,5$ s^{-1} і 16 s^{-1} , відповідно.

Пряме електрохімічне відновлення молекулярного кисню відбувається при дуже великих перенапругах (наприклад, на золотому електроді, рН 7,0 при $-0,3$ В відносно НКЕ). Тому для ефективного використання процесу відновлення кисню у паливному елементі потрібні каталізатори. Відновлення O_2 до води, яке супроводжується перенесенням чотирьох електронів без утворення перекисів і надперекисів, є основною невирішеною проблемою при створенні біопаливних елементів, через те, що ці хімічно активні інтермедіати згубно впливають на біокаталізатори системи.

Біокаталітичні системи, які складаються з ферментів та відповідних їм медіаторів електронного переносу (такі як білірубіноксидаза, ЕС 1.3.3.5 [22], грибка лаккази, ЕС 1.10.3.2, з медіатором 2,2'-азин-біс-(3-етилбензотіазолін-6-сульфонат)), здатні ефективно біокаталізувати електровідновлення O_2 до H_2O при потенціалі $0,4$ В відносно НКЕ, істотно знижуючи перенапругу. Однак ці системи, що складаються з розчинених ферментів і медіаторів, функціонують у дифузійному режимі, що неприпустимо для промислового використання. Ферментні системи, які сконструйовані із шарів, більш перспективні для використання у катодах Біо-ПЕ. Цитохром С, у якому є єдина тіольна група 102-цистеїнового залишку (дріжджовий ізо-2-цитохром із *Saccharomyces cerevisiae*), було нанесено у вигляді моношару методом ковалентної зшивки тіольних груп з мономолекулярним шаром малеїміда на поверхню золотого електрода. Квазізворотня циклічна вольтамперограма, отримана на даному електроді ($E^\circ = 0,03$ В відносно НКЕ), вказує на прямий електричний контакт гема протеїну з електродом, що, ймовірно, є результатом структурного групування гема протеїну з золотом.

За біоактивною складовою Біо-ПЕ поділяють на ферментні та мікробні біопаливні елементи. У першому випадку застосовуються виділені ферменти, а у другому цілі



мікробні клітини. Незважаючи на певні переваги та недоліки, кожен з цих типів Біо-ПЕ здатен зайняти свою нішу у вирішенні енергетичних проблем.

Принцип роботи ферментних біопаливних елементів досить схожий з принципом роботи хімічних паливних елементів. Слід зазначити, що, крім різниці в природі каталізатора, в ФПЕ умови перебігу реакцій істотно м'якші (близькі до нейтрального значення рН розчинів, кімнатна температура). Кількість електрики, яку виробляють ФПЕ, як правило, порівняна із такою для ХПЕ.

Для ферментних біопаливних елементів, поряд з можливістю використовувати в них окремий субстрат із суміші та відносною легкістю іммобілізації ферменту, що дозволяє легко створювати проточні схеми функціонування, характерним також є низка таких недоліків: вони мають високу вартість, бо отримання, виділення і очищення ферментів пов'язане із суттєвими матеріальними і часовими витратами; мають обмежений термін роботи у зв'язку з постійною інактивацією ферментів; ферментам притаманна вузька субстратна специфічність і схильність до інгібування, що обмежує їх застосування для мультикомпонентного середовища (наприклад, відходів). Усе перераховане накладає достатньо жорсткі вимоги як до їх апаратурного оформлення, так і до складу субстрату.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дебабов В. Г. Производство электричества микроорганизмами // Микробиология.— 2008.— № 2. — С. 149 — 157.
2. Конеченков А. Дев'ять мільярдів євро від відновлюваної енергетики // Зелена енергетика. — 2007. — № 4(28). — С. 4-11.
3. Кудря С. О. Тенденції розвитку відновлюваної енергетики. — Матеріали доповіді на Днях інформації “Енергоефективність — шлях до економічної безпеки України”. 20 грудня 2007р. — К.: ДНТБ України, 2007.— 7с.
4. Кузьмінський Є. В., Голуб Н. Б., Лесько І. В. Електрохімічні аспекти біоенергетики // Відновлювана енергетика. —2006.— № 3.— С. 92-99.
5. Социально-экономический потенциал устойчивого развития: Учебник / Под ред. проф. Л. Г. Мельника (Украина) и проф. Л. Хенса (Бельгия). — Суми: ИТД “Университетская книга”, 2007. — 1120 с.
6. Екологія та природні багатства України. Загальноукраїнський проект під патронатом Комітету Верховної Ради України з питань екологічної політики, природокористування та ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи, Міністерства охорони навколишнього природного середовища.- К.: Видавництво „Новий світ”, 2004. — 320 с.
7. Adams P. A. Microperoxidases and Iron Porphyrins in “Peroxidases in Chemistry and Biology”, CRC Press, Boca Raton.—1991.— v. 2.— Chapter 7.— P. 171-200.
8. Bardea A., Katz E., Buckmann A. F., Willner I. HAD⁺ dependent enzyme electrodes: electrical contact of cofactor dependent and electrodes// J. Amer. Chem. Soc. — 1997.— v.119.—P.9114 — 9119.
9. Bartlett P. N., Tebbutt P., Whitaker R. C. Kinetic aspects of the use of modified electrodes and mediators in bioelectrochemistry// Prog. Reaction Kinetics/ —1991.— v.16. — P. 55-155.
10. Bennetto H. P., Ewart D. K. Charge and Field Effect in Biosystems / Eds. M. J. Allen, S. F. Cleary, F. M. Hawkrigde. N. Y.: Plenum Press.— 1989. — 339р.



11. *Davis J. B., Yarbrough H. F.* Preliminary experiments on a microbial fuel cell// Science. – 1962. – v. 137. – P. 615-616.
12. *Katz E., Lotzbeyer T., Schlereth D. D., Schuhmann W., Schmidt H. L.* Electro catalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzyme at gold and platinum electrode surface modified with a monolayer of pyrroloquinoline quinine. Effect of Ca^{2+} ions// J. Electroanal. Chem. – 1994. – v. 373. – P. 189-200.
13. *Katz E., Willner I.* Kinetic separation of amperometric responses of microperoxidase MP-11 and a cystamine to the monolayer structure and composition / Amer. Chem. Soc. Langmuir.– 1997.– v. 13. N 13.– P. 3364-3373.
14. *Katz E., Riklin A., Heleg-Shabtai V., Willner I., Beckmann A. F.* Glucose oxidase electrodes via reconstitution of the apoenzyme: tailoring of novel glucose biosensors // Anal. Chim. Acta. – 1999. – v. 385.– P.45-48.
15. *Kim B. H., Kim H. J., Hyun M. S., Park D. H.* Direct electrode reaction of Fe (III) reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. // J. Microbiol. Biotechnol. – 1999. – v.9a. – P. 127-131.
16. *Logan B. E.* Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation. // Wat. Sci. Technol. – 2005. – v.52. – N 1-2. – P. 31-37.
17. *Lötzbeier T., Schuhmann W., Katz E., Falter J., Schmidt H. L.* Direct electron-transfer between the covalently immobilized enzyme microperoxidase MP-11 and a cystamine modified gold electrode// J. Electroanal. Chem. – 1994. – v. 377. – P. 291-294.
18. *Maurice M., Soupe J.* Spectral, biochemical and electrochemical properties modified nicotinamide adenine dinucleotides// New J. Chem. – 1990. – v. 14. –P. 301-304.
19. *Persson B., Gorton L., Johansson G., Torstensson A.* Biofuel cell based on glucose and microperoxidase-11// Enzyme Microb. Technol. – 1985. – N 7.– P. 549-560.
20. *Riklin A., Katz E., Willner I., Stocker A., Buckmann A. F.* Improving enzyme electrode contact redox modifications kofactors //Nature. – 1995. – v. 376. – P. 672-675.
21. *Ruzgas T., Csöregi E., Emneus J., Gorton L., Marko-Varga G.* Peroxidase-modified electrodes: Fundamentals and application //Anal. Chim. Acta.– 1996. – v. 330. – N 1.– P. 123-138.
22. *Tsujimura S., Tatsumi H., Ogawa J., Shimizu S., Kanok S., Keda T.* Bioelectrocatalytic reduction of dioxygen to water at neutral pH using bilirubin oxidase as an enzyme and 2,2'-azino-bis-9ethyl benzoathiazolin-6 sulphonate) as an electron-transfer mediator// J. Electroanal. Chem. – 2001. – V.496. – N 1. – P. 69-75.
23. *Willner I., Heleg-Shabtai V., Blonder R., Katz E., Tao G., Beckmann A. F., Heller A.* Electrical wiring of glucose oxidase by reconstitution of FAD modified monolayers assembled onto Au electrodes //J. Am. Chem. Soc. – 1996. – v. 118. – P. 10321-10322.
24. *Willner I., Katz E.* Integration of layered redox-proteins and conductive supports for bioelectronic applications // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – v. 39. – P. 1180-1218.

Е. В. Кузьминский, П. И. Гвоздяк, Н. Б. Голуб

Кафедра экобиотехнологии и биоэнергетики
Национального технического университета Украины “КПИ”,
пр. Победы, 37, 4 корпус, к.182, Киев, 03056, Украина;
тел/факс: 8 (044) 24 168 84;
e-mail: kuzminskiy@ibt.ntu-kpi.kiev.ua; ecobio@i.com.ua,
<http://www.ntu-kpi.kiev.ua/keb>

БИОТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

I. ФЕРМЕНТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Реферат

В обзорной работе осуществлен анализ состояния, рассмотрены проблемы и определены перспективы развития биотопливных элементов—электрохимических приспособлений, в которых с помощью микроорганизмов происходит прямое превращение химической энергии разнообразных веществ (углеводов, жиров, белков и др.) в электрическую в результате биохимических трансформаций.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ферментные топливные элементы, прокариоты, эукариоты, медиаторы, анод, катод.

E.V. Kuzminskiy, P.I. Gvozdyak, N.B. Golub

National Technical University of Ukraine “KPI”, Pr. Peremogy, 37, block 4, office 182,
Kyiv, 03056, Ukraine, tel.: 8 (044) 24 168 84, e-mail: kuzminskiy@ibt.ntu-kpi.kiev.ua;
ecobio@i.com.ua, <http://www.ntu-kpi.kiev.ua/keb>

BIOFUEL CELLS — THE PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF DEVELOPMENT. I. ENZYME FUEL CELLS

Summary

In this review the state of biofuel cells the problems concerning their development have been analyzed and determined. Biofuel cells are the electrochemical devices in which by the help of microorganisms the direct transformation of chemical energy of diggerent substances (carbohydrates, fats, proteins etc.) into electrical energy occurs as the result of biochemical transgormations.

Key words: enzyme fuel cells, prokaryotes, eukaryotes, mediators, anode, cathode.

