

3. *Sharko V. D.* Rozvitok mislennya uchnih u protsesi navchannya. Metodichniy posibnik dlya vchiteliv, pratsivnikiv metodichnih sluzhb, vikladachiv VNZ i studentiv / V. D. Sharko. – K. : Spb Bogdanova, 2007. – 230 s
4. *Gilford Dzh.* Priroda chelovecheskogo intellekta / Dzh. Gilford. – Elektronnyiy resurs. – Rezhim dostupa : vikent.ru/enc/1802
5. *Halpern D.* Psihologiya kriticheskogo myishleniya / Dayana Halpern. – Elektronnyiy resurs. – Rezhim dostupa : nashol.com/201012237172/
6. *Matyushkin A. M.* Problemnyie situatsii v myishlenii i obuchenii / A. M. Matyushkin. – Izd-vo : Direktmedia Publishing, 2008. – 392 s.
7. *Vserossiyskie olimpiadi po fizike* / Pod. red. S. M. Kozela, V. P. Slobodyanina. – M. : Verbum-M, 2005. – 534 s.

Пашко М. В. Задачный подход к развитию творческого мышления учеников учебных заведений физико-технического профиля.

В статье рассмотренная возможность развития творческого мышления учеников общеобразовательных учебных заведений физико-технического профиля во время решения олимпиадных задач, показаны примеры задач и методика их решения.

Ключевые слова: развитие творческого мышления, олимпиадные задачи, общеобразовательные учебные заведения физико-технического профиля.

Pasko M. I. Task going near development of creative thought of students of secondary schools with physics and technology profile.

In the article the considered possibility of development of creative thought of students of secondary schools with physics and technology profile is during untiring of olympiad tasks, the examples of tasks and methods of their untiring are shown.

Keywords: development of creative thought, olympiad problems, secondary schools with physics and technology profile.

УДК 581.1

Подорванов В. В.

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ БІОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

Представлено короткий огляд сучасного стану досліджень фотосинтетичного виділення водню мікроводоростями, які направлені на створення альтернативної водневої біоенергетики. Наведені дані про механізми утворення водню мікроводоростями і про ферменти, які катализують цей процес. Здатність продукувати водень в різних обсягах проявляється при адаптації культур мікроводоростей до стресових умов існування. Розглядаються перспективи використання мікроводоростей як перетворювачів сонячної енергії в молекулярний водень. Національною академією наук України вже біля 10 років запроваджено цільову комплексну програму наукових досліджень з фундаментальних проблем водневої енергетики, яка складається з трьох основних напрямів: 1) отримання водню; 2) збереження водню і 3) застосування водню.

Ключові слова: мікроводорости, водень, фотосинтез, біоенергетика, поновлювані джерела енергії, гідрогеназа, *Chlamydomonas reinhardtii*.

За останнє сторіччя видобуток нафти в світі зрос в 20 разів і продовжує швидко досить рости. За оцінками фахівців, протягом 40-50 років запаси вуглеводнів, легко доступних у видобутку, будуть практично вичерпані. Через обмеженість запасів викопного палива, негативний вплив продуктів при його згорянні на навколоишнє середовище і клімат виникла необхідність створення “нової” енергетики, що ґрунтуються на нетрадиційних відновлюваних джерелах енергії. В усьому світі йде пошук нових, поновлюваних джерел енергії, які можуть замінити нафту і газ.

В якості найбільш перспективного високоенергетичного екологічно чистого

енергоносія розглядається водень, здатний на перших етапах – доповнити, а в майбутньому – замінити викопні види палива [1-2].

Тому в багатьох країнах велика увага приділяється пошуку шляхів використання енергії, накопичуваної рослинами за рахунок фотосинтезу. Як відомо, біомасою прийнято позначати всі органічні речовини як рослинного, так і тваринного походження, джерелом яких слугує нині існуюча біосфера нашої планети. Перспективність водню, як палива замість нафти підтверджується інноваційними програмами, прийнятими урядами деяких держав. У Євросоюзі та США зростає парк водневого транспорту та водневих АЗС. В даний час водень отримують, головним чином, за рахунок конверсії в електрохімічних або термохімічних процесах. Для цього, наприклад, застосовується, електроліз води, однак його використання в промислових масштабах вимагає значної кількості електроенергії.

У 1939 році німецький дослідник на ім'я Ханс Гаффрон під час роботи в Університеті Чикаго, зауважив, що водорості, які він вивчав, *Chlamydomonas reinhardtii* (зелені водорості), іноді виділяють не кисень, а водень [4].

Гаффрон не вияв причину цього процесу, і багато років інші вчені були не в змозі повторити його дослідження.

В кінці 1990-их професор Анастазайос Меліс, дослідник з Каліфорнійського університету в Берклі виявив, що, якщо живильне середовище морських водоростей позбавлено сірки, вони виділяють не кисень (нормальній фотосинтез), а водень [8]. Він з'ясував, що фермент, відповідальний за дану реакцію – гідрогеназа – втрачає свої функції при наявності кисню. Меліс прийшов до висновку, що зменшення кількості сірки, яка доступна водоростям, перериває їх внутрішній потік кисню. В результаті для гідрогенази створювалися умови, в яких вона могла функціонувати, змушуючи водорості виділяти водень.

Біологічне продукування молекулярного водню за рахунок фотосинтезу має ряд переваг порівняно з іншими способами отримання H_2 і все більше привертає увагу дослідників як можлива альтернатива сучасним невідновлюваним технологіям отримання енергії. Перевагою біологічного отримання водню є низькі енергетичні витрати, особливо при виробництві з водоростей і бактерій, що використовують сонячне світло як джерело енергії. Наявні дані дозволяють вважати, що фотосинтезуючі водорості і бактерії потенційно можуть перетворювати сонячну енергію в енергію водню з 30-40% ефективністю. Однак, в даний час максимальна описана в літературі ефективність конверсії сонячної енергії в водень водоростями становить не більш 24%. Це набагато більше, ніж ефективність конверсії сонячної енергії при отриманні інших видів біологічних палив, таких як біоетанол і біодизель, яка в даний час складає менш 4%.

У зв'язку з цим, Національна наукова рада США рекомендувала переглянути національну дослідницьку програму з біологічних палив так, щоб більше часу і ресурсів спрямовувалося на фундаментальні дослідження в галузі, пов'язані з фотосинтетичним виділенням водню водоростями і бактеріями [1]. Актуальним напрямом водневої енергетики є пошук об'єктів, що продукують водень без забруднення довкілля і розробка режимів стимуляції виходу H_2 . Останніми роками з метою знаходження шляхів упливу на самий процес фотосинтетичного утворення водню і підвищення його виходу прикладаються значні зусилля, спрямовані на вивчення особливостей існування автотрофних зелених мікроводорості (*Chlorophyta*) за умов продукування H_2 , яке відбувається при повній гіпоксії і переході на анаеробний тип метаболізму.

Серед різноманітних біохімічних процесів, які підтримуються фотосинтезом, особливу увагу привертає здатність різних груп фотосинтезуючих організмів утворювати водень за умов відсутності кисню в середовищі [1; 9]. Деякі види фотосинтезуючих мікроорганізмів, зокрема *Rubrivivax gelatinosus*, мають унікальну здатність підтримувати метаболічний шлях окислення CO в реакції з водою з утворенням H_2 і CO_2 [3; 8]. Ця реакція протікає в клітинах *R. gelatinosus*, *Rhodospirillum rubrum*, і *Rhodopseudomonas palustris* [10].

Показано, що чадний газ індукує синтез *de novo* гідрогенази, яка включається в метаболічний шлях окислення СО. Пурпурні несірчані бактерії не можуть використовувати воду як донор електронів, і оскільки не мають фотосистеми не здані продукувати кисень. З цією їх властивістю пов’язано, напевно, те, що гідрогенази набагато більш толерантні до наявності кисню в середовищі, ніж гідрогенази оксигенних організмів таких, як ціанобактерії і мікроводорости. Вивчення гідрогеназ Rhodobacter необхідне для створення генетичних конструкцій, які б мали здатність продукувати водень в кисневому середовищі.

Хоча первинним джерелом енергії в процесі утворення водню є світло, конкретні механізми, які забезпечують вихід Н₂ вивчені недостатньо. Існують відомості про залежність фотовиділення водню від рівня хлоропластного крохмалю [6-7].

В основі всіх процесів виділення водню мікроорганізмами на світлі лежить процес фотосинтезу. Серед фотосинтезуючих мікроорганізмів, здатних виділяти водень, найбільшу увагу привертають мікроводорости, гетероцістні ціанобактерії і пурпурні несірчані бактерії. Мікроводорости і ціанобактерії володіють двома фотосистемами і виділяють кисень. Бактерії, які володіють однією фотосистемою (насамперед пурпурні і зелені, сірчані і несірчані бактерії), не здатні до виділення кисню і для здійснення фотосинтезу їм необхідні більш відновлені, ніж вода, донори електронів.

Ціанобактерії і мікроводорости – це прокаріоти, які в анаеробних умовах можуть виділяти водень під дією сонячного світла як джерела енергії і використовуючи воду як джерело електронів. Представники цих мікроорганізмів містять гідрогенази і нітрогенази, які катализують утворення водню. Молекулярний кисень впливає на експресію гена, який відповідає за гідрогенази і викликає інактивацію самого ферменту. Дослідження вчених спрямовані на отримання мутантів мікроводоростей з нечутливості до кисню гідрогенази. На сьогодні отримано мутант, який на 330% менш чутливий до кисню. Поділ у часі виділення кисню і водню можливий при нестачі сірки в живильному середовищі, при цьому знижується активність фотосистеми, але швидкість виділення водню на 1 л культури всього досягає 0,15 л, що на 3 порядки нижче за необхідне.

На сьогодні отримання водню за допомогою водоростей вважається перспективним, але для практичного застосування необхідне застосування нових підходів до розв’язання існуючих проблем.

Найбільш перспективним вважається світлозалежне виділення водню гетероцістними ціанобактеріями за рахунок дії нітрогенази, яка локалізована в спеціалізованих клітинах. Гетероцисти синтезуються в умовах нестачі з’язаних форм азоту і вони не здатні до виділення кисню. Таким чином, нітрогеназа просторово відокремлена від кисню, що неодмінно присутня в середовищі в ході фотосинтезу, при цьому кисень утворюється у вегетативних клітинах, а водень – в гетероцистах. Оскільки ці процеси проходять у різних клітинах, вони пов’язані великою кількістю проміжних етапів, що включають дифузію цукрів з вегетативної клітини до гетероцисти. За звичайних умов у процесі азотфіксації ціанобактерії не виділяють водень у результаті поглинання його піруватгідрогеназою. Мутанти, позбавлені цього ферменту, виділяють водень, швидкість виділення водню зростає при відсутності в атмосфері азоту. Ефективність перетворення енергії світла в цьому випадку досягає 1,4%. Проблема полягає в пошуку нових більш продуктивних штамів, їх модифікації та створенні нових біореакторів з рівномірним освітленням і просторовим розділенням виділенням водню і кисню на газоселектівних мембронах.

Пурпурні несіркові бактерії здатні виділяти водень за рахунок дії гідрогенази і нітрогенази. Донорами електронів для фотосинтезу можуть слугувати поруч з відновленими сполуками сірки, жирні кислоти та їх похідні. Для отримання високої швидкості виділення водню необхідно створювати анаеробні умови при нестачі азоту, інтенсивне освітлення, оптимальну температуру і pH.

Збільшення виходу водню можна досягти, об’єднавши темновий режим виділення водню мікроорганізмами зі світлозалежним в пурпурних бактеріях, тому що побічним

продуктом темнового отримання водню є, в основному, жирні кислоти, які легко засвоюються пурпуромісими бактеріями. У цьому випадку можна підвищити вихід водню до 4 молей на моль глюкози в темновому біореакторі і до 8 моль у фотобіореакторі з використанням відходів, що містять целюлозу. Всі процеси отримання біоводню в майбутньому можуть мати практичне застосування, але на сьогодні найбільш перспективними розробками і найменш енергозатратними є технології отримання водню за допомогою мікроорганізмів завдяки використанню відходів різного походження в якості поживного середовища. При цьому розв'язуються як енергетичні, так і екологічні проблеми.

Запропоновано багато варіантів модельних систем, які каталізують утворення водню з води за рахунок енергії світла. Ці системи різняться механізмом уловлювання енергії світла і містять хлоропласти або ізольований з них хлорофіл, а також відновлені нікотинамідні нуклеотиди. Деякі системи разом з воднем утворюють кисень: у цьому випадку мова йде про біофотоліз води.

З воднем утворюють кисень система хлоропласт – ферредоксин – гідрогенази. Ферредоксин слугує проміжним переносником електронів від фотосинтетичного ланцюга хлоропластів до доданої гідрогенази. Серйозною проблемою є підтримання низького парціального тиску цих газів, з тим щоб не настало інгібування гідрогенази. При заміні ферредоксина на флавопротеїди або метилвіологен система утворює лише H_2 . Флавопротеїди і, за деякими даними, метилвіологен захищають гідрогенази від інгібування киснем; розробляються системи з ізольованим хлорофілом, убудованим в детергентні міцели або ліпосоми разом з гідрогеназою. Запропоновано також систему з гідрогеназами, іммобілізованими в агарозному гелі, з яким тісно пов'язаний полімерний віологен і металопорфірин, аналог хлорофілу. Водень отримують також із застосуванням цілих клітин мікроорганізмів, стабільність яких зростає за її іммобілізації. Високоефективними продуцентами H_2 є пурпурні фототрофні бактерії, наприклад *Rhodopseudomonas sp.*, які при іммобілізації в агарозному гелі дають до 180 мкмоль H_2 за 1 год у перерахунку на 1 мг бактеріохлорофілу. Важливий напрям робот – пошук гідрогеназ, продуcentів H_2 зі стійкістю до O_2 . Іншим ферментом, який каталізує виділення водню, є нітрогеназа. В усіх мікроорганізмах нітрогеназа складається з двох компонентів, а саме з MoFeS-протеїда (молібдоферредоксіна) і FeS-протеїда (азоферредоксіна). Основною функцією нітрогенази є відновлення молекулярного азоту:



За відсутності основного субстрату (N_2) нітрогеназа каталізує енергозалежне відновлення H^+ з утворенням H_2 . Перемикання ферменту з одного режиму роботи на інший є технологічною проблемою. Один із шляхів розв'язання – отримання штамів мікроорганізмів з нітрогеназою, що не утилізує азот.

В Японії отримано штам *Anabaena sp.*, який здійснює біофотоліз води в режимі, не чутливому до H_2 , O_2 і N_2 . Підвищенню ефективності біофотоліза води сприяє чергування періодів функціонування біооб'єкта як продуценту H_2 і O_2 з періодами “відпочинку”, коли клітини фотоасимілюють CO_2 .

Можливе комбінування процесів отримання водню та інших цінних продуктів. Зокрема, представники роду *Clostridium* дають органічні розчинники і в той же час мають активні гідрогенази. Якщо в реакторі з культурою *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* не створювати відтоку H_2 , який виділяється, то спостерігається інгібування утворення водню й ефективний синтез бутанолу, ацетону та етанолу. Якщо забезпечують вільний відтік водню, то разом з досить активним утворенням водню культура синтезує лише етанол. Цей приклад ілюструє можливість управління ходом біотехнологічного процесу умовами культивування біооб'єкта [7].

Біомаса вже давно використовується в якості сировини для виробництва різного виду палива, наприклад, пального газу й етанолу (етилового спирту). Щорічно на Землі за

допомогою фотосинтезу утворюється близько 120 млрд. тонн сухої органічної речовини, що енергетично еквівалентно понад 40 млрд. тонн нафти. Розвиток альтернативного ринку сільськогосподарських продуктів призводить до більш ефективного використання посівних площ, які недостатньо використовуються в багатьох країнах.

Практично всі види “сирої” біомаси досить швидко розкладаються, тому мало придатні для довготривалого зберігання. Через відносно низьку енергетичну щільність транспортування біомаси на великі відстані недоцільна. Тому в останні роки значні зусилля були зроблені для пошуку оптимальних методів її використання. Методи отримання енергії з біомаси ґрунтуються на наступних процесах: пряме спалювання біомаси; термохімічне перетворення для отримання збагаченого палива. Процеси цієї категорії включають піроліз, газифікацію і скраплення; біологічне перетворення. Такі природні процеси, як анаеробне зброжування і ферментація призводять до утворення корисного газоподібного або рідкого палива. У деяких з перерахованих процесів побічним продуктом є тепло. Воно зазвичай використовується на місці утворення або на невеликому відаленні для теплопостачання, в хімічних процесах або для виробництва пари і подальшого отримання електроенергії. Основним продуктом процесів є тверде, рідке або газоподібне паливо: деревне вугілля, замінники або добавки до бензину, газ для продажу або виробництва електроенергії з використанням парових або газових турбін. Серед біологічних способів переробки біомаси особливу увагу привертає здатність різних груп фотосинезуючих організмів утворювати водень, а також утворення водню в процесах за умов відсутності кисню в середовищі

Використання енергії біомаси в Україні знаходиться в зародковому стані, хоча існують умови для її освоєння (наявність площ для вирощування, особливості клімату, аграрний потенціал, наявність кваліфікованих кадрів). Одним із перспективних напрямів використання біосировини різного походження для утворення водню є плазменно-парова газифікація – технологія. Національною академією наук України вже біля 10 років запроваджено цільову комплексну програму наукових досліджень з фундаментальних проблем водневої енергетики, яка складається з трьох основних напрямів: 1) отримання водню; 2) збереження водню і 3) застосування водню. Одним із інститутів, які займаються фундаментальними біологічними проблемами водневої енергетики, є Інститут ботаніки імені М. Г. Холодного НАН України.

Використана література:

1. *Марков С. А.* Биоводород: возможное использование водорослей и бактерий для получения молекулярного водовода / С. А. Марков // Альтер. енергет. экол. – 2007. – 1(45). – С. 30-35.
2. Перспективи використання мікробіодоростей в біотехнології / О. К. Золотарьова, С. І. Шнюкова, О. О. Сиваш, Н. Ф. Михайлена ; за ред. О. К. Золотарьової. – К. : Альтерпрес, 2008. – 235 с.
3. *Chochois V.* Hydrogen Production in *Chlamydomonas*: Photosystem II-Dependent and -Independent Pathways Differ in Their Requirement for Starch Metabolism / V. Chochois, D. Dauphine, A. Beyly, D. Tolletier, S. Cuiné, H. Timpano, S. Ball, L. Cournac, G. Peltier // Plant Physiol. – 2009. – № 151. – P. 631-640.
4. *Govindjee B. H.* Hydrogen metabolism of green algae: discovery and early research a tribute to Hans Gaffron / B. H. Govindjee, J. F. Gest // Allen. Discoveries in Photosynthesis Springer. – 2006. – P. 119–129.
5. *Dincer I.* Green methods for hydrogen production / I. Dincer // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – № 2. – P. 1954-1971.
6. *Levin D. B.* Biohydrogen production, prospects and limitations to practical application / D. B. Levin, L. Pitt, M. Love // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – № 1. – P. 173-185.
7. *Markov S. A.* Photostimulation of H₂ production in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* upon photoinhibition of its O₂-evolving system / S. A. Markov, E. R. Eivazova, J. Greenwood // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. – № 10. – P. 1314-1317.
8. *Melis A.* Sustained Photobiological Hydrogen Gas Production upon Reversible Inactivation of Oxygen Evolution in the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii* / A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, M. Seibert // Plant Physiol. – 2000. – № 122. – P. 127-135.

9. Zolotareva E. K. Microalgae as Hydrogen Producers / E. K. Zolotareva, E. I. Shnyukova, V. V. Podorvanov // International Journal on Algae. – 2010. – № 3. – P. 199-220.
10. Zurrer H. Hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum* / H. Zurrer, R. Bachofen // Appl. Environ. Microbiol. – 1979. – № 37. – P. 789-793.

R e f e r a n c e s :

1. Markov S. A. By'ovodorod: vozmozhnoe y'spol'zovany'e vodoroslej y' baktery'j dlya polucheny'ya molekulyarnogo vodovoda / S. A. Markov // Al'ter. energet. ekol. – 2007. – 1 (45). – C. 30-35.
2. Perspekty'vy' vy'kory'stannya mikrovodorostej v bioteknologiyi / O. K. Zolotar'ova, Ye. I. Shnyukova, O. O. Sy'vash, N. F. My'xajlenko ; za red. O. K. Zolotar'ovoyi. – K. : Al'terpres, 2008. – 235 s.
3. Chochois V. Hydrogen Production in Chlamydomonas: Photosystem II-Dependent and -Independent Pathways Differ in Their Requirement for Starch Metabolism / V. Chochois, D. Daumillée, A. Beyly, D. Tolletier, S. Cuiné, H. Timpano, S. Ball, L. Cournac, G. Peltier // Plant Physiol. – 2009. – #151. – P. 631-640.
4. Govindjee B. H. Hydrogen metabolism of green algae: discovery and early research a tribute to Hans Gaffron / V. N. Govindjee, J.F. Gest // Allen. Discoveries in Photosynthesis Springer. – 2006. – R. 119-129.
5. Dincer I. Green methods for hydrogen production / I. Dincer // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – # 2. – P. 1954-1971.
6. Levin D. B. Biohydrogen production, prospects and limitations to practical application / D. B. Levin, L. Pitt, M. Love // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – # 1. – P. 173-185.
7. Markov S. A. Photostimulation of H₂ production in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* upon photoinhibition of its O₂-evolving system / S. A. Markov, E. R. Eivazova, J. Greenwood // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. – #10. – P. 1314-1317.
8. Melis A. Sustained Photobiological Hydrogen Gas Production upon Reversible Inactivation of Oxygen Evolution in the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii* / A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, M. Seibert // Plant Physiol. – 2000. – #122. – P. 127-135.
9. Zolotareva E. K. Microalgae as Hydrogen Producers / E. K. Zolotareva, E. I. Shnyukova, V. V. Podorvanov // International Journal on Algae. – 2010. – # 3. – P. 199-220.
10. Zurrer H. Hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum* / N. Zurrer, R. Bachofen // Appl. Environ. Microbiol. – 1979. – #37. – P. 789-793.

Подорванов В. В. Фундаментальные биологические проблемы водородной энергетики.

Представлен краткий обзор современного состояния исследований фотосинтетического выделения водорода микроводорослями, направленных на создание альтернативной водородной биоэнергетики. Приведены данные о механизмах образования водорода микроводорослями и о ферментах, катализирующих этот процесс. Способность производить водород в различных объемах проявляется при адаптации культур микроводорослей к стрессовым условиям существования. Рассматриваются перспективы использования микроводорослей как преобразователей солнечной энергии в молекулярный водород. Национальной академией наук Украины уже около 10 лет проводятся исследования по целевой комплексной программе научных исследований по фундаментальным проблемам водородной энергетики, которая состоит из трех основных направлений: 1) получение водорода, 2) сохранение водорода и 3) применение водорода.

Ключевые слова: микроводоросли, водород, фотосинтез, биоэнергетика, возобновляемые источники энергии, гидрогеназы, *Chlamydomonas reinhardtii*.

Podorvanov V. V. Fundamental biological problems of hydrogen energy.

A brief overview of the current state of research on microalgae photosynthetic hydrogen evolution, aimed at creating alternative hydrogen bioenergy. These data on the mechanisms of formation of hydrogen by microalgae and enzymes that catalyze this process. The ability to produce hydrogen in varying amounts shown in adapting cultures of microalgae to stressful living conditions. The prospects of using microalgae as transformers of solar energy in molecular hydrogen. National Academy of Sciences of Ukraine for nearly 10 years conducted research on the target complex program of scientific research on fundamental problems of hydrogen energy, which consists of three pillars: 1) the production of hydrogen, 2) preservation of hydrogen and 3) the use of hydrogen.

Keywords: microalgae, hydrogen, photosynthesis, bioenergetics, hydrogenase, renewable energy, *Chlamydomonas reinhardtii*.