

SYLWIA MYSZOGRAJ*

**HYDROLIZA W BIODEGRADACJI
ODPADÓW ORGANICZNYCH***Streszczenie*

W artykule przedstawiono podstawowy opis matematyczny reakcji hydrolizy substratów organicznych. Zestawiono przykładowe wartości stałych hydrolizy enzymatycznej (k_h) i biodegradacji (k_b) dla osadów ściekowych oraz dla wybranych odpadów.

Słowa kluczowe: hydroliza, osady ściekowe, odpady komunalne

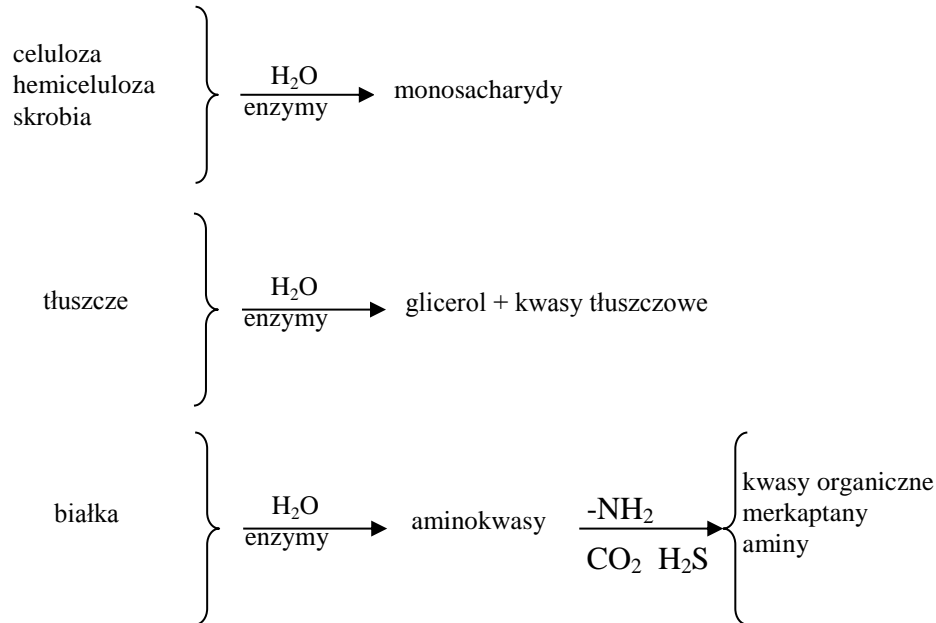
WPROWADZENIE

Hydroliza jest reakcją chemiczną podwójnej wymiany, między wodą i rozpuszczoną w niej substancją. Proces ten ma duże znaczenie w przemianach związków organicznych, gdzie poza hydrolizą estrów (reakcja odwracalna) obejmuje procesy nieodwracalne jak inwersja cukrów, rozpad białek czy zmydlanie tłuszczów. Niektóre związki: alkany, alkeny, benzen, bifenol, wielopierścieniowe związki aromatyczne (np. PAH, PCB), alkohole i ketony są niepodatne na hydrolizę [Leeuwen i Vermeire, 2007].

Rozkład substratów organicznych w procesach mikrobiologicznych to reakcje **hydrolizy enzymatycznej** nieupłynnionych węglowodanów, białek i tłuszczów do monocukrów, aminokwasów i długo łańcuchowych kwasów tłuszczowych, które mogą być transportowane przez ściany komórkowe bakterii. Dotyczy to zarówno zawiesin jak i substancji rozpuszczonych. Proces ten prowadzony jest przez bakterie, które poprzez enzymy zewnątrz komórkowe (hydrolazy i liazy) działają na związki organiczne umożliwiając migrację rozpuszczonej substancji organicznej i wymianę materii z otoczeniem. Hydrolazy katalizujące reakcje hydrolizy z udziałem wody to esterazy, glikozydazy, peptydazy i amidazy. Natomiast liazy to enzymy, które odwracalnie lub nieodwracalnie katalizują odłączenie grup od substratu bez udziału wody. Należą tu enzymy katalizujące rozerwanie wiązania -C-C-, np. dekarboksylazy aminokwasów lub inne rozkładające wiązania typu C-O, C-N, C-S [Kączkowski, 1996].

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska

Ogólny schemat procesu enzymatycznej hydrolizy białek, tłuszczu i węglowodanów można przedstawić następująco:



Szybkość procesu składającego się z sekwencji powiązanych ze sobą reakcji, jest zdeterminowana przez najwolniejszą reakcję. Z punktu widzenia kinetyki procesu hydroliza jest fazą ograniczającą szybkość np. fermentacji metanowej substratów z dużą zawartością frakcji stałych [Pavlostathis, 1991]. Podczas fermentacji odpadów stałych tylko ok. 50% substancji organicznych ulega rozkładowi. Dla pewnej części związków organicznych hydroliza jest końcowym etapem rozkładu, gdyż tylko część substancji rozkłada się dalej do produktów gazowych. Pozostała ilość złożonych substancji organicznych nie ulega biodegradacji z powodu niedostępności właściwych enzymów depolimeryzujących oraz wielkości hydrolizowanych cząstek [Jędrzak, 2007].

SZYBKOŚĆ REAKCJI HYDROLIZY - OPIS MATEMATYCZNY

Hydroliza polega na wprowadzeniu grup hydroksylowych, przez co tworzone są związki polarne, rozpuszczalne i mniej liofilowe od związku macierzystego. Ponieważ stężenie jonów wodorowych $[\text{H}^+]$ i hydroksylowych $[\text{OH}^-]$ wpływa na zmiany pH roztworu, szybkość hydrolizy chemicznej zależy od pH i opisana jest równaniem I - rzędu:

$$\frac{-dC}{dt} = k_h \cdot C \quad (1)$$

gdzie:

-dC/dt - zmiana stężenia związków podatnych na hydrolizę w czasie

C - stężenie

k_h- szybkość reakcji hydrolizy przy stałym pH

Hydroliza często przebiega w obecności katalizatorów: kwasów, zasad i enzymów. W przypadku gdy woda jest obecna w nadmiarze i nie wpływa na przebieg hydrolizy, stałą hydrolizy można opisać równaniem:

$$k_h = k_k \cdot [H^+] + k_z \cdot [OH^-] + k_n \quad (2)$$

gdzie:

k_k - stała reakcji II-rzędu katalizowanej kwasami

k_z - stała reakcji II-rzędu katalizowanej zasadami

k_n - stała reakcji II-rzędu przy odczynie neutralnym

W praktyce można doświadczalnie wyznaczyć wartość stałej k_h, uwzględniając zmiany stężenia hydrolizowanych związków w czasie, przy określonym pH. Zgodnie z równaniem (1) stężenie związków chemicznych zmniejsza się eksponentalnie z czasem:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_{obs} \cdot t \quad (3)$$

gdzie:

C_t - stężenie związku w czasie t

C₀ - początkowe stężenie związku

k_{obs} - obserwowana szybkość reakcji I-rzędu

Wartości stałych reakcji II-rzędu, k_k i k_z, mogą być wyznaczone na podstawie k_{obs} i molowych stężeń [H⁺] i [OH⁻] przy odpowiednich zmianach pH.

Stałą hydrolizy dla równania pierwszego rzędu (k_h) dla podstawowych grup związków organicznych zestawiono w tabeli 1.

Szybkość hydrolizy zależy od kilku czynników takich jak: temperatura, odczyn, stężenie hydrolizującej biomasy i rodzaj cząsteczkowej materii organicznej [Pavlostathis i Giraldo-Gomez, 1991]. Proces ten z zasady jest bardzo powolny, co może spowodować, że biodegradacja może być wolniejsza w układach, do których doprowadzona jest duża ilość zawiesin organicznych.

Tab. 1 Stała hydrolizy enzymatycznej (k_h) dla równania pierwszego rzędu dla podstawowych grup związków organicznych

Tab. 1 Enzymatic hydrolysis constant (k_h) for the first-order equations for the basic groups of organic compounds

Substrat	k_h (d ⁻¹)	T (°C)	Autorzy badań
węglowodany	0,025-0,200	55	Christ i in., 2000
	0,5-2,0		Garcia-Heras, 2003
	0,2404		Borges i in., 2009
białka	0,015-0,075	55	Christ i in., 2000
	0,25-0,80		Garcia-Heras, 2003
	0,0997		Borges i in., 2009
tłuszcze	0,005-0,010	55	Christ i in., 2000
	0,1-0,7		Garcia-Heras, 2003
	0,76		Shimizu i in., 1993
	0,0272		Borges i in., 2009
	0,63	25	Masse i in., 2002
celuloza	0,04-0,13		Gujer i Zehnder, 1983
	0,066	35	Liebetrau i in., 2004
	0,1	35	Noike i in., 1985

Najprostszym i najczęściej wykorzystywanym modelem opisu szybkości hydrolizy enzymatycznej jest kinetyka reakcji pierwszego rzędu uwzględniająca wieloprocessowy rozkład zawiesin biodegradowalnych [Eastman i Ferguson, 1981]. Równanie Monoda może być również stosowane do charakterystyki hydrolizy organicznych frakcji stałych [Lin, 1991]:

$$v_h = v_{max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X$$

(4)

gdzie:

v - szybkość hydrolizy,

X - stężenie biomasy,

v_{max} - maksymalna szybkość hydrolizy

K_s - stała hydrolizy w stanie nasycenia,

S - stężenie substratu,

Hobson [1983] zaproponował modyfikację równania Monoda przez dodanie składników uwzględniających w substratach udział frakcji wolno- i niebiodegradowalnych. Chen i Hashimoto [1980], a następnie Mata-Alvarez [1989]

i Vavilin [1996] opracowali rozszerzone modele opisu hydrolyzy na podstawie modelu Contois [1959]:

$$v_h = v_{max} \cdot \frac{S}{B \cdot X + S} \quad (5)$$

gdzie:

v - szybkość hydrolyzy v_{max} - maksymalna szybkość hydrolyzy
 S - stężenie substratu X - stężenie biomasy
 K_S - stała hydrolyzy w stanie nasycenia
 B - współczynnik kinetyczny (g ChZT/ g biomasy)

Szybkości reakcji hydrolyzy są zazwyczaj mniejsze w porównaniu z szybkościami reakcji innych procesów. Fazy rozkładu takie jak dezintegracja, upłynianie i enzymatyczna hydrolyza traktowane są jako reakcje pierwszego rzędu [Batstone, 2002]. W odniesieniu do zawiesin lub substancji rozpuszczonych szybkość hydrolyzy enzymatycznej można wyznaczyć ze wzoru:

$$v_h = k_{h1} \cdot X_s \quad \text{lub} \quad v_h = k_{h2} \cdot S_s \quad (6)$$

gdzie:

v_h - szybkość hydrolyzy k_{h1}, k_{h2} - stała hydrolyzy
 X_s - stężenie frakcji zawiesinowej substratu podlegające hydrolyzie
 S_s - stężenie substancji rozpuszczonych substratu

Należy zaznaczyć, że wartości stałych hydrolyzy k_{h1} i k_{h2} są różne [Henze, 2002].

W modelowaniu procesów biochemicznych stosuje się bardziej rozbudowane równania opisujące szybkość hydrolyzy enzymatycznej w stanie nasycenia np. w postaci [Mata - Alvarez, 2003]:

$$v_h = k_h \cdot \frac{\frac{X_S}{X_B}}{K_X + \left(\frac{X_S}{X_B}\right)} \cdot X_B \quad (7)$$

gdzie:

K_X - stała hydrolyzy w stanie nasycenia, X_B - stężenie biomasy

W tabeli 2 zestawiono wartości stałej hydrolyzy substratów organicznych w warunkach tlenowych, anoksydacyjnych i beztlenowych.

Tab.2 Stała hydrolizy substratów organicznych a akceptor wodoru
 Tab.2 Constant of hydrolysis of organic substrates and the hydrogen acceptor

Akceptor wodoru	Stała hydrolizy k_h , d^{-1}			
	substancji rozpuszczonych	zawiesin	kg ChZT/kg ChZT _B · d	stała nasycenia kg ChZT/kg ChZT _B
warunki tlenowe (tlen)	3-20	0,6-1,4	0,6-1,4	0,02-0,05
warunki anoksydacyjne (azotany)	1-15	0,15-0,4	0,15-0,4	0,02-0,05
warunki beztlenowe (związki organiczne)	2-20	0,3-0,7	0,3-0,7	0,02-0,05

Wyznaczanie stałych kinetycznych bioodpadów jest trudne, ponieważ należy uwzględnić m.in. udział poszczególnych związków, stopień rozdrobnienia i rozmiar cząstek [Mata-Alvarez, 2003]. Przykładowe wartości stałej hydrolizy enzymatycznej dla osadów ściekowych oraz dla wybranych odpadów przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3 Stała hydrolizy wybranych odpadów oraz osadów ściekowych
 Tab.3 Constant hydrolysis of selected waste and sewage sludge

Substrat	k_h (d^{-1})	T (°C)	Autorzy badań
Odpady			
odpadki kuchenne	0,34	35	Liebetrau, 2004
	0,55	37	Vavilin i in., 2004
	0,1	37	Vavilin i Angelidaki, 2005
bioodpady	0,12	35	Liebetrau, 2004
odpady komunalne	0,10	15	Bolzonella, 2005
	0,03-0,15	20	Veeken i Hamelers, 1999
	0,081-0,177	-	Zeeman i in., 1999
obornik	0,13	55	Vavilin, 2007
	0,25	55	Angelidaki i in., 1993
odchody świńskie	0,1	28	Vavilin i in., 1997
	0,25	20	Hill i Barth, 1977
żelatyna	0,65	55	Flotats i in., 2006
papier biurowy	0,036	35	Vavilin i in., 2004

karton	0.046	35	Vavilin i in., 2004
papier gazetowy	0,057	35	Vavilin i in., 2004
zboże i odpady	0.009–0.094	35	Lehtomaki i in., 2006
odpady z rzeźni	0.35	35	Lokshina i in., 2003
Osady ściekowe			
osad wstępny	0,4-1,2	35	O' Rourke, 1968
	0,99	35	Ristow, 2004
osad wtórny	0,17-0,6	35	Ghosh, 1981
osad mieszany	0,25	35	Siegrist, 1992
	0,1216	35	Borges, 2009

PODSUMOWANIE

Dostępność zhydrolizowanych łatwo przyswajalnych związków organicznych, a zwłaszcza lotnych kwasów tłuszczowych dla mikroorganizmów prowadzących procesy jednostkowe jest jednym z czynników decydujących o sprawności procesów fermentacji metanowej, rozkładu tlenowego, czy denitryfikacji i defosfatacji. Dlatego też przyspieszenie hydrolizy związków organicznych zawartych w osadach i odpadach w formy rozpuszczalne powoduje znaczną poprawę efektywności przebiegu tych procesów. Najwięcej uwagi w ostatnich latach poświęca się badaniom optymalizacji procesu fermentacji metanowej. Pozytywny wpływ dezintegracji osadów nadmiernych i biofrakcji odpadów komunalnych na proces fermentacji metanowej rozpatruje się głównie w następujących aspektach:

- hydrolizy frakcji cząsteczkowej,
- produkcji lotnych kwasów tłuszczowych,
- pozostałej nieupłynnionej frakcji stałej, która jest łatwo hydrolizowana przez mikroorganizmy procesu fermentacji metanowej.

Czas trwania rozkładu beztlenowego limitowany jest m.in. przez fazę hydrolizy, dlatego też przyspieszenie upłynniania związków organicznych zawartych w substratach w formy rozpuszczalne powoduje optymalizację przebiegu następnych faz beztlenowej stabilizacji. Fermentacja odpadów po wstępnej hydrolizie przebiega znacznie szybciej, niż w systemach konwencjonalnych; wyższy jest stopień rozkładu substancji organicznych i w konsekwencji wyższa produkcja biogazu.

LITERATURA

1. ANGELIDAKI I., ELLEGAARD L., AHRING B.K.: *A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition*. Biotechnol. Bioeng., 42, 159-166, 1993
2. BATSTONE D.J., KELLER K., ANGELIDAKI I., KALYUZHNYI S.V., PAVLOSTATHIS S.G., ROZZI A., SANDERS W.T.M., SIEGRIST H., VAVILIN V.A.: *Anaerobic Digestion Model No. 1*. Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing, Cornwall, UK, 2002
3. BOLZONELLA D., PAVAN P., FATONE F., CECCHI F.: *Anaerobic fermentation of organic municipal solid wastes for the production of soluble organic compounds*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (10), 3412-3418, 2005
4. BORGES E.S.M., CHERNICHARO C.A.L.: *Effect of thermal treatment of anaerobic sludge on the bioavailability and biodegradability characteristics of the organic fraction*. Brazilian J. of Chem. Engineering, 26 (3), 469-480, 2009
5. CHEN Y.R., HASHIMOTO A. G.: *Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes*, Biotechnol. Bioengn., 22, 2081-2095, 1980
6. CHRIST O., WILDERER P.A., ANGERHÖFER R., FAULSTICH M.: *Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes*. Wat. Sci. Tech., 41(3), 61-65, 2000
7. CONTOIS D.E.: *Kinetics of bacterial growth: Relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures*. Journal of General Microbiology, 21, 40-50, 1959
8. EASTMAN J.A., FERGUSON J.F.: *Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion*. Journal WPCF, 53, 352-366, 1981
9. FLOTATS X., PALATSI J., AHRING B.K., ANGELIDAKI I.: *Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments*. Wat. Sci. Tech., 54(4), 31-39, 2006
10. GARCIA-HERAS J.L.: *Reactor sizing, process kinetics and modeling of anaerobic digestion of complex wastes*. w: Mata-Alvarez, J. (Ed.), Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. IWA Publishing, London, UK. 2003
11. GHOSH S., KLASS D.L.: *Advanced digestion process development for methane production from biomass wastes*. w: Klass D.L. red. Biomass as a nonfossil fuel source. American Chemical Society, Washington 1981
12. GUJER W., ZEHNDER A.J.B.: *Conversion process in anaerobic digestion*. Wat. Sci. Technol. 15, 127-167, 1983
13. HENZE M., HARREMOES P., JANSEN J.L.C., ARVIN E.: *Wastewater Treatment*. Springer, Berlin 2002

14. HILL D.T., BARTH C.L.: *A dynamic model for simulation of animal waste digestion*. J. Water Pollution Con. Fed., 10, 2129-2143, 1977
15. HOBSON P. N.: *The Kinetics of Anaerobic Digestion of Farm Wastes*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 33, 1, 1983
16. JĘDRCZAK A.: *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. PWN, Warszawa, 2007
17. KĄCZKOWSKI J.: *Podstawy biochemii*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
18. LEEUWEN C.J., Vermeire T.G.: *Risk assessment of chemicals, an introduction*. Springer, 2007
19. LEHTOMÄKI A., BJÖRNSSON L.: *Two-stage anaerobic digestion of energy crops; methane production, nitrogen mineralisation and heavy metal mobilisation*. Environ. Techn. 27 (2), 209-218, 2006
20. LIEBETRAU J., KRAFT E., BIDLINGMAIER W.: *The Influence of the Hydrolysis Rate of Co-Substrates on Process Behavior*. w: Guiot, S.G. Proceedings of the Tenth World Congress on Anaerobic. Canadian Association on Water Quality, Montreal, 1296-1300, 2004
21. LIN G.-Y.: *Anaerobic digestion of landfill leachate*. Water SA, 17, 301-306, 1991
22. LOKSHINA L.YA., VAVILIN V.A.: *Kinetic analysis of the key stages of low temperature methanogenesis*. Ecol. Modell. 117, 285-303, 1999
23. MASSE L., MASSÉ D.I., KENNEDY K.J.: *Neutral fat hydrolysis and long-chain fatty acid oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater*. Biotech. Bioeng., 79 (1), 43-52, 2002
24. MATA-ALVAREZ J., CECCHI F.: *Kinetic models applied to the anaerobic biodegradation of complex organic matter*. w: Biotechnology and Biodegradation, red. Kamely D., Chakrabardy A., Omenn G.S. Portfolio: The Woodlands, TX, 317-344, 1989
25. MATA-ALVAREZ J.: *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste*, IWA Publishing, 2003
26. NOIKE T., ENDO G., CHANG J.E., YAGUCHI J.I., MATSUMOTO J.I.: *Characteristics of carbohydrate degradation and the rate limiting step in anaerobic digestion*. Biotechnol. Bioeng., 27, 1482-1489, 1985
27. O'ROURKE J.T.: *Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures*. Ph. D. thesis, Stanford University, California, 1968
28. PAVLOSTATHIS S.G., GIRALDO-GOMEZ E.: *Kinetics of Anaerobic Treatment*. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 21, 411-490, 1991
29. RISTOW N.E.: *The effects of hydraulic retention time and feed COD concentration on the rate of hydrolysis of primary sewage sludge*. 10th World Congress Montreal, Canada, 629 - 635, 2004

30. SHIMIZU T., KENZO K., YOSHIKAZU N.: *Anaerobic waste-activated sludge digestion-a bioconversion mechanism and kinetic model*. Biotechnol. Bioeng. 41, 1082-1091, 1993
31. SIEGRIST H., TSCHUI M.: *Interpretation of experimental data with regard to the activated sludge model no. 1 and calibration of the model for municipal wastewater treatment plants*. Wat. Sci. Techn. 25(6), 167-183, 1992
32. VAVILIN V. A., RYTOV S. V., LOKSHINA L. Ya.: *A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter*. Biores. Technol. 56, 229-237, 1996
33. VAVILIN V., LOKSHINA L., RYTOV S., KOTSYURBENKO O., NOZHEVNIKOVA A., PARSHINA S.: *Modelling methanogenesis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures*. Wat. Sci. Techn. 36 (6-7), 531-538, 1997
34. VAVILIN V.A., LOKSHINA L.Y., JOKELA J., RINTALA J.: *Modeling Solid Waste Decomposition*, Biores. Techn. 94(1), 69-81, 2004
35. VAVILIN V. A., ANGELIDAKI I.: *Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model*. Biotechnol. Bioeng. 89 (1), 113-122, 2005
36. VEEKEN A., HAMELERS B.: *Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components*. Biores. Techn. 69, 249 - 254, 1999
37. ZEEMAN G., LETTINGA G.: *The role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level*. Wat. Sci. and Technol., 39(5), 187-194, 1999

HYDROLYSIS IN BIODEGRADATION OF ORGANIC WASTE

S u m m a r y

The paper presents the basic mathematical description of the hydrolysis reaction of organic substrates. It was examples of enzymatic hydrolysis (k_h) and biodegradation (k_b) constant values for sewage sludge and for selected waste summarized.

Key words: hydrolysis, sewage sludge, municipal waste