

Anaerob lebontás alap-folyamata és a rothasztók ellenőrzése II.

Oláh József* – Öllös Géza** – Palkó György* – Rása Gábor* – Tarjányiné Szikora Szilvia*
(* – Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.; ** – Professzor emeritus)

Bevezetés

Az „Anaerob lebontás alap-folyamata és a rothasztók ellenőrzése II.” címmel közölt cikk az azonos címmel már közölt I. rész folytatása. Az I. számú közlemény a hidrolízis-savtermeléssel, míg a II. rész a metán-termeléssel és a szulfát redukcióval foglalkozik. Az anaerob alapfolyamat jobb megértése miatt a két közlemény elválaszthatatlan egymástól. A szoros összefüggés miatt a II. rész az I. rész sorszámozását folytatja. A cikk két részre bontása pusztán nyomda-technikai okokkal magyarázható.

4. A metántermelő populáció és a lebontás

Metántermelő baktériumok

A metántermelő baktériumokhoz morfológiailag és méretben nagyon eltérő fajok tartoznak. Az alakot és a méretet illetően a baktériumok nagyon eltérőek lehetnek: megkülönböztetünk pálcika, görbített pálcika, spirális és gömb vagy kokkusz alakú baktériumokat. Egyes baktériumok szabálytalan csoportokat, míg mások hosszú lánc alakú fonalat képeznek. A méret 0, 1 – 15 μm érték között változik, a fonál alakú baktériumok elérhetik 200 μm méretet is. Egyes metántermelő baktériumok nem képesek önálló mozgásra, míg mások ostorok segítségével önálló mozgásra képesek.

A metántermelő baktériumok a természetben nagyon sok helyen – tengeri vulkáni kitörések környékén, hőforrásokban, mocsarakban és tó-üledékekben – megtalálhatók. Megtalálhatók a kerti talajban, növényevő állatok bendőjében, réteken, tavakban, házi szennyvizekben és a szennyvíztisztító berendezésekben. Az ember és az állatok béltraktusában, de különösen a kérődző állatok bendőjében számos metanogén baktériumfaj található. A szerves szennyezőanyagok anaerob rothadásának egyik fő-terméke a metángáz, amelyet a savtermelő lépcső anyagcsere termékeiből a metántermelő baktériumok állítanak elő.

A metántermelő baktériumok és azok tulajdonságainak leírása a szakirodalomban még mindig eléggé hézagos, noha már évtizedek óta végeznek ezzel kapcsolatos vizsgálatokat. Régóta ismeretes a metántermelő baktériumoknak – *Methanobacterium formicicum* és *Methanosarcina barkeri* – két tiszta kultúrája, amelyek a házi szennyvíz iszapban és folyó üledékekben sok helyen megtalálható. Az előbbi pálcikaalakú és metánt termel, mind hangyasavból, mind szén-dioxidból redukció útján. A *Methanosarcina barkerii* egy Gram-pozitív kokkusz, amely metilalkoholból, ecetsavból és szén-dioxidból termel metánt.

A rothadó iszap metántermelő baktériumainak tanulmányozása során higított iszapból izoláltak *Methanobacterium*, *Methanokokkusz* és *Methanosarcina* fajokat. Ezek hidrogént hasznosítottak oxidálható szubsztrát gyanánt. Az izolátumok tartalmazták a *Methanobacterium formicicum*-ot, a *M. ruminantium*-ot, a *Methanosarcina barkerii*-t és két új *Methanobacterium* fajt, valamint egy új *Methanokokkusz* fajt. Tanulmányozták a metántermelő baktériumoknak a marhabendőben való jelenlétét is.

A metántermelő baktériumok száma az agaros tenyésztés alapján 10^5 – 10^8 /mL között változott. A marhabendő 1 mL térfogatában 2×10^8 -ig terjedő metán baktérium számot észleltek. A rothasztó iszapjában 1×10^7 /mL *Methanobacterium formicicum*, 1×10^7 /mL *M. ruminantium*-ot, 1×10^6 /mL *Methanosarcina Barkerii*-t, 1×10^8 /mL hosszú pálcika alakú *Methanobacterium* és 1×10^6 /mL *Methanokokkusz sp.*-t metán-baktérium számot mértek. Házi szennyvíziszap rothasztókban a metántermelők által felhasznált szubsztrátok esetében 1×10^7 /mL hidrogén-felhasználót, 1×10^5 /mL és 1×10^6 /mL közötti ecetsav-felhasználót, 1×10^6 /mL és 1×10^7 /mL közötti propionsav-felhasználót, 1×10^6 /mL vajsav-felhasználót, 1×10^8 /mL és 1×10^7 /mL etanol-felhasználót mértek. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a savtermelő és metántermelő baktériumok száma közel azonos 10^6 és 10^8 /mL értékek között változik. Erre tudományos magyarázat nincs, feltehetően az egy-lépcsős rothasztásban beálló egyensúlyi viszonyokat a savtermelő és a metántermelők azonos számával lehet magyarázni.

A metántermelő baktériumoknak meglepően nagy a kén tartalma. Kén a sejt szárazanyagának kb. 2,5 % -át teszi ki. Az *Archae* „birodalomba” tartozó metán baktériumok a közönséges baktériumoktól abban különböznek, hogy nincs merev sejtfaluk, hanem sejtmembrán helyettesíti a sejtfalat. A

metántermelők jelentős része nem rendelkezik sejtfalat védő bevonattal, ezért toxikus hatásokra érzékenyek. Az egyes metántermelő baktérium fajok jelenlétét a lebontandó szubsztrát határozza meg. Így például a hangyasavat, szén-dioxid és hidrogént felhasználó *Methanobacterium formicium* és a *Methanobrevibacter arboriphilus* két baktérium faj az anaerob iszap-rothasztókban meghatározónak tekinthető.

A metántermelő baktériumok osztódása történhet hasadással, valamint (sarjadzással) bimbózással. Nagy mennyiségű tápanyagot kell a metántermelőeknek feldolgozni ahhoz, hogy a baktérium szám megkettőződjön és a keletkezett baktérium tömeg kicsiny a lebontott nagy szubsztrát mennyiséghez képest. A generációs idő néhány naptól néhány hétig terjedhet, ezért rövid iszapkor esetében a reaktorból a metántermelő baktériumok kimosódhatnak. Ebben az esetben a kimosódási sebesség nagyobb, mint a szaporodási sebesség. Ilyen esetben a reaktor egyensúlya felborul.

A metanogén baktériumok generációs ideje a hőmérséklettől függően változó, például az anaerob reaktorokban 35°C-on 3 nap, 10 °C –on 50 nap. A gyakorlatban, hogy gyorsan és eredményesen lehessen lebontani a szervesanyagot nagy baktérium koncentrációt, kell biztosítani. A hosszú generációs idő miatt ez nehéz feladat, ezt csak hosszú tartózkodási idő (10 – 30 nap) mellett lehet megoldani. A metántermelők kisszámú és kis molekulású szubsztrátokat alakítanak át metánná. Ilyen anyagok például az ecetsav, szén-dioxid, hangyasav, hidrogén, metanol és a metil-amin. Néhány metántermelő baktérium és annak szubsztrátját a 1.táblázat mutatja.

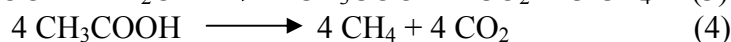
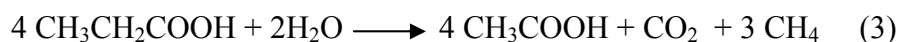
1.táblázat Néhány metántermelő baktérium és annak szubsztrátja

Baktérium faj	Szubsztrát
<i>Methanobacterium formicium</i>	Szén-dioxid, hangyasav, hidrogén
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	Hidrogén, szén-dioxid, szén-monoxid
<i>Methanokoccus frisius</i>	Hidrogén, metanol, metil-amin
<i>Methanokoccus mazei</i>	Ecetsav, metanol, metil-amin
<i>Methanosarcina barkeri</i>	Ecetsav, szén-dioxid, hidrogén, metanol, metil-amin

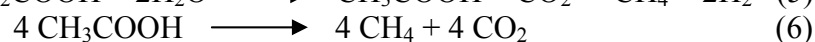
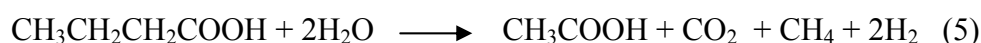
A metántermelő baktériumok szén-dioxidot nyernek olyan szerves szénforrásból, mint karbonát (CO_3^{2-}) vagy a hidrogén-karbonát (HCO_3^-). Szén-dioxid a szervesanyagok lebontásánál keletkező elektronok fogadásánál a terminális elektron akceptor szerepét tölti be. Nagyobb szénatom számú alkohol (2-propanol, 2-butanol) anaerob redukciójánál a baktériumok metánképződés közben szén-dioxidot használnak fel. A fő metántermelő folyamatot az ecetsav bontása és a szén-dioxid redukciója képezi:



A propionsav és vajsav anaerob lebontása két lépésben megy végbe:



A propionsav metánná történő átalakításához két különböző baktérium faj szükséges. Az első lépésben ecetsav képződik (*Syntrophobacter wolinii*), majd a metántermelő baktériumok az ecetsavat metánná alakítják. A folyamat a baktériumok szintrófikus együttműködésének tipikus példája. A vajsav lebontásánál első lépésben ecetsav és metán, majd az ecetsavat a metántermelő baktériumok tovább bontják metánná és szén-dioxiddá.



A metántermelő baktériumok három csoportba sorolhatók:

- hidrogén-hasznosító metántermelők,
- ecetsav-hasznosítók,

- metilotróf (metil csoportot hasznosító) metanogének.

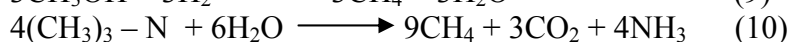
Hidrogén-hasznosítók a hidrogén parciális nyomását alacsony értéken tartják és a szén-dioxid redukációjához hidrogént használnak. A hidrogén kis parciális nyomása kedvez az ecetsav-hasznosító baktériumok tevékenységének.

Az *ecetsav-hasznosító* metántermelők az ecetsavból metánt és szén-dioxidot termelnek. Az ecetsavból keletkező szén-dioxidot a hidrogén-hasznosítók metán-termelésben hasznosítják. Néhány hidrogén-hasznosító a szén-monoxidból is képes metánt előállítani. Folyamatot az alábbi egyenletek írják le:



Az ecetsav-hasznosító metántermelők lassabban szaporodnak, mint a hidrogén-hasznosító baktériumok. Ennek következtében a rendszerben a hidrogén felhalmozódhat. A kis hidrogén koncentráció kedvez az ecetsavtermelő és az ecetsav-hasznosító baktériumok szaporodásának. A hidrogén koncentráció emelkedésével az ecetsav és metán-termelés csökken.

A *metilotróf metántermelők* metil csoportot tartalmazó szubsztráton szaporodnak. Ilyen szubsztrát a metil-alkohol (CH_3OH) és a trimetilamin [$(\text{CH}_3)_3 - \text{N}$]. A metán-termelést az alábbi összefüggés írja le:



7

Különböző szubsztrátok felhasználásakor eltérő nagyságú energia áll rendelkezésre: például a hidrogén-felhasználás esetében a metántermelők nagyobb energiát nyernek, mint az ecetsav bontó baktériumok. Baktériumok a metán 30 %-át hidrogén és 70 %-át pedig ecetsav hasznosításon keresztül termelik. Az ecetsav hasznosítását alapvetően két metántermelő faj a *Methanosarcina* és a *Methanotherix* baktérium fajok végzik.

A legtöbb metántermelő baktérium mezofil és termofil körülmények között szaporodik, de néhány faj 100 °C fölött is képes szaporodni. A metántermelő baktérium fajok szaporodásának optimális hőmérsékleti tartománya változó például néhány faj esetében a hőmérsékleti tartomány a következőképpen alakul: *Methanobacterium* (37 – 45 °C), *Methanobrevibacter* (37 – 40°C), *Methanothermus* (83 – 88 °C), *Methanotherix* (35 – 50°C), *Methanosarcina* (30 – 40°C).

Tiszta kultúrában nagyon nehéz a metántermelő baktériumokat szaporítani. A hagyományos laboratóriumi technika nem alkalmas a metántermelő baktériumok meghatározására, mert a baktériumok szigorúan anaerob jellegűek és vizsgálatnál ezt a feltételt nagyon nehéz biztosítani. A baktérium-tenyésztésnél a szubsztrát megválasztása a vizsgálandó faj szaporodását sokszor eleve meghatározza.

Az anaerob rothasztás biokémiai folyamata nagyon bonyolult, mivel az anaerob mikroorganizmusok szimbiotikus természete és/vagy a szintrófikus egymásra hatása a meghatározó. Ezek a mikroorganizmusok metabolikusan egymástól függenek (*McInerney et al.*, 1979).

Az illékony zsírsavak lebontása

Az anaerob lebontás során a legfontosabb közbenső termékek a rövid szén-láncú zsírsavak (*Aguilar et al.*, 1995). A metántermeléskor az ecetsav prekursor szerepet játszik és lebontódása a komplex szerves molekulájú szubsztrát lebontódásakor sebesség-korlátozó. A propionsav, vajsav és más illékony zsírsavak később ecetsavvá és hidrogénné alakulnak.

A glükóz reprezentatív szubsztrát az oldható szénhidrátok anaerob rothasztásakor (*van den Heuvel et al.*, 1988). Lebontódása révén propionsav, vajsav, tejsav vagy etanol keletkezik. A fenti disszociálatlan formájú közbenső sav termékek akkumulációja ezután számos mikroba faj szaporodásának gátlásához, ill. a metántermelés csökkenéséhez vezethet. Az inhibitor jellegű anyagok (pl. brómetánszulfonsav) megakadályozzák a prekursorok (ecetsav) szintézisét és ennek következtében leáll a metántermelés.

Hidrogén-hasznosító metántermelők

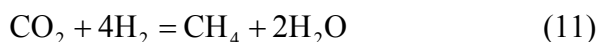
Jia et al. (1996/b) szakaszos kísérleteinél hidrogén-felhasználó metántermelőket (HM) és hidrogén-felhasználó metántermelőket és szulfátredukáló baktériumokat (HM/HSR) dúsítottak fel. A vizsgálatokhoz UASB reaktorból származó iszapot és glükózt használtak. A közös baktérium keverék (HM/SRB) esetében a fajlagos metanogén aktivitás (SMA) kisebb volt, mint a tisztán hidrogén-felhasználó metántermelő (HM) baktériumok aktivitása. Ez az aktivitás csökkenés a hidrogén-felhasználó metántermelők és szulfátredukáló baktériumok között a közös hidrogén szubsztrátért folytatott „versennyel” magyarázható. A hidrogén-felhasználó metántermelők metánt és szulfátredukáló baktériumok pedig kénhidrogént termelnek. A metántermelő aktivitás (SMA) dúsult HM kultúra esetében átlagosan 7,35 míg a kevert HM/HSR kultúra esetében csak 4,94 g KOI/gVSS-d érték volt.

4.1. A metántermelő baktériumok anyagcseréje és tápanyag igénye

A jelenlegi ismereteink szerint a metántermelő baktériumok szaporodásához alacsony redoxpotenciálú közeg szükséges. Például a *M. ruminantium* szaporodásához –300 mV redox érték a kedvező.

A kisebb szénatom-számú zsírsavakat a metántermelők teljes egészében szén-dioxiddá és metánná alakítják. A metán-képződésnél általános elmélete szerint a szubsztrát molekulák nagy részénél a víz játssza az oxidáló ágens szerepet és a molekula fennmaradt részét a hidrogén redukálja, amely a vízből visszamaradt. Ez a felfogás megmagyarázza a szén-dioxidnak metánná történő redukcióját.

A szén-dioxid redukció az alábbi reakció szerint megy végbe:



Egyes szerzők a metán-képződést az ecetsav dehidrogenizációs folyamatával jellemezték, amelyet az alábbi egyenlet ír le:



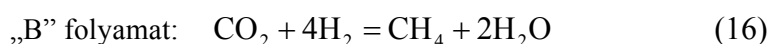
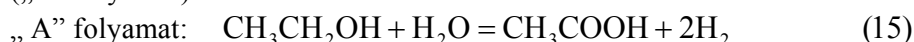
Az etilalkohol majdnem kvantitatíve ecetsavvá oxidálódik, de a reakció lefutása alapvetően a szén-dioxid koncentráció függvénye:



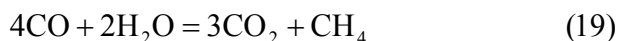
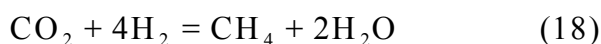
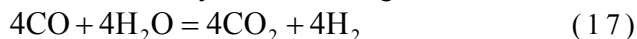
A reakció szén-dioxid hiányában a következő egyenlet szerint játszódik le:



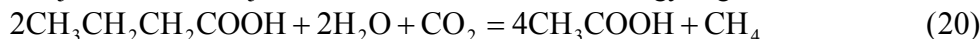
Az alkohol (etanol) anaerob bontásánál az első lépésben az alkohol ecetsavvá oxidálódik („A” folyamat), a másik lépésben az ecetsav oxidációnál keletkező hidrogén a szén-dioxid redukációjára („B” folyamat) használdik el:



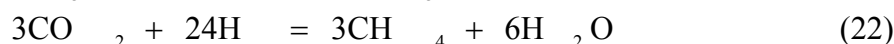
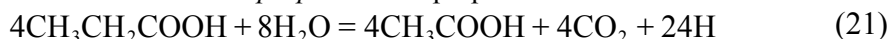
A szén-monoxid metánná történő redukcióját a *Methanobacterium formicum*, és *Methanosarcina barkeri* tiszta tenyészetével vizsgálták. Ez a reakció az alábbiak szerint folyik le:



A vajsav fermentációja az etilalkoholéhoz hasonlóan megy végbe:



A *Methanobacterium propionicum* a propionsavat a következő reakció szerint hasznosítja:

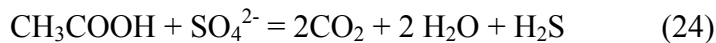


A metilalkohol és az ecetsav lebontásakor metán mindig a metil csoportból képződik. Nem igazolódott az a nézet, amely szerint a fenti két vegyület anaerob lebontása során teljes egészében szén-dioxiddá oxidálódik, majd a metán a szén-dioxid redukciója során keletkezik.

A hangyasav közvetlen redukciója metánná azonban a metántermelésnek csak egy részét szolgáltatja, míg a metán nagy hányada a szén-dioxid redukciója útján keletkezik.

A tudomány régebbi álláspontja szerint a rothasztást végző baktérium közösség a hidrolízist követően hangyasavat, ecetsavat, metilalkoholt, szén-dioxidot és hidrogént, mint szubsztrátot tudja hasznosítani. Ma már jól ismert, hogy a hidrolízist követően vajsav, valeriánsav, kapronsav és különböző alkoholok is képződnek és ezeket a metántermelő baktériumok lebontják. A metántermelők mellett a hidrogéntermelő populációnak nagy jelentősége van, mert a szén-dioxid redukciójával keletkező metán az illósavak lebontása közben keletkező metán 30 %-át is kiteheti. A fakultatív baktériumok nagy számban megtalálhatók az anaerob tisztító rendszerekben is. Például az *Enterobacter spp.* különböző illósavakat, alkoholokat, szén-dioxidot és hidrogént termel a szénhidrátok, zsírok és fehérjék lebontása során. A szigorúan (obligát) anaerob fajok oxigén jelenlétében elpusztulnak.

Néhány szulfátredukáló anaerob faj (*Desulfotomaculum spp.*) könnyen bontható szubsztrátok jelenlétében a szulfátokat kénhidrogén képződése közben redukálja (24 egyenlet):



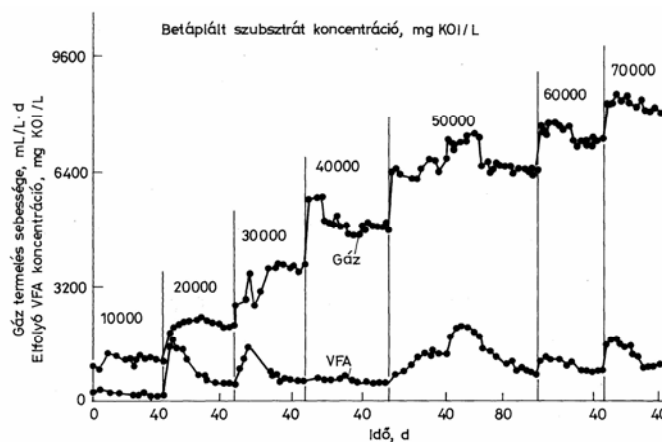
Számos savtermelő baktérium faj metántermelő fajokkal társul. Ezek a fakultatív anaerob fajok kis molekulájú vegyületeket állítanak elő, az obligát anaerobok nagy molekulájú fehérjéket és szénhidrátokat bontanak le.

Az aerob lebontási folyamat a pozitív redoxpotenciál értékeknél megy végbe. Az + 50 és a – 50 mV értéknél anoxikus viszonyok mellett a nitrát és a nitrit ionok redukciója játszódik le. A – 50 mV alatt a szulfát redukció, majd a szervesanyagok anaerob lebontása során illósavak képződnek. A – 300 mV redox érték alatt játszódik le a szervesanyagok anaerob lebontása, melynek eredményeképpen az ecetsav metánná, a szén-dioxid hidrogén felhasználás mellett szintén metánná alakul (Gerardi, 2003).

4.2. A környezeti tényezők hatása a metántermelésre

Szubsztrát koncentráció

A betáplált szubsztrát, az elfolyó illó zsírsav koncentráció, a gáztermelés és az üzemelési idő összefüggését jól szemlélteti az 2. ábra (Lin et al., 1986). A 4,5 nap tartózkodási idő és a rothasztóba táplált szubsztrát koncentráció (10 000 – 70 000 mg KOI/L tartomány) esetében az ábra érzékelteti, hogy a betáplált szubsztrát koncentráció növelésekor a gáztermelés sebessége is nő. Az elfolyó illó zsírsav koncentráció nagy ingadozást nem mutat, mert a nagyobb szubsztrát koncentráció esetében a lebontásból származó illósavakat a metántermelő baktériumok teljes egészében metánná tudják alakítani.



2. ábra A betáplált szubsztrát koncentráció hatására a gáztermelésre és az elfolyó VFA koncentráció időbeni változása

Baktériumok adaptációja

Az adaptáció során a mikrobiológiai populáció összetétele a metántermelő anaerob iszap-rothasztóban a rothasztóba táplált szubsztrát összetételétől és mennyiségétől függ (*Hattingh et al.*, 1967). Ha a rothasztóba táplált szubsztrát összetétele változik ezt követően a mikrobiológiai populáció összetétele is megváltozik. Egyes mikroorganizmusok száma nő és biológiai aktivitásuk nagyobb lesz, más mikroorganizmusoknál az ellenkező folyamat is előfordulhat. Ezek a változások, feltételezhetően, együtt járnak a mikrobiológiai populáció kémiai és enzimatiságainak változásával, minek eredményeképpen a mikrobiológiai populáció az új szubsztrát bontására alkalmassá válik. Ez az adaptáció nem pillanatszerű, hanem a populáció szaporodási-sebességétől függően hosszabb időn keresztül játszódik le. Ha a baktériumok más környezetbe kerülnek, akkor bizonyos idő telik el, amíg megszokják az új körülményeket, ez az idő rendszerint a generációs idejükénél lényegesen hosszabb. Az új periódus alatt a baktériumok alkalmazkodnak az új körülményekhez (megváltozik az anyagcseréjük), és újra szaporodni kezdenek.

A pH és az ammónia koncentráció

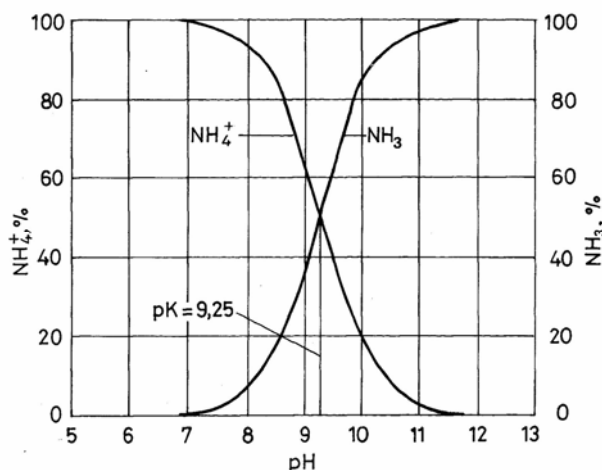
Lay et al. (1998) a pH és az ammónia koncentráció hatását a metántermelésre nagy koncentrációjú rothasztó rendszerekben mezofil körülmények között vizsgálták. A vizsgálatokat pH 6,5 – 9,0 és 100 – 6 000 mg/L ammónium-N koncentráció között végezték. Az eredmények azt mutatták, hogy ebben a pH tartományban jól akklimatizálódott rendszereknél az ammónium-N koncentráció a jelentősebb hatású a metántermelő baktériumok aktivitásra, mint a szabad ammónia koncentráció. A szimuláció eredménye feltárta, hogy a metanogén (metántermelő) aktivitás 10% -kal csökkent, mielőtt az NH₄-N koncentrációt 1670-ről 3720 mg/L értékre emelték. Az NH₄-N koncentráció további emelésekor 4090 – 5550 mg/L a metántermelő aktivitás 50% -ra csökkent, és amikor a koncentrációt 5880 – 6000 mg/L emelték a gázképződés megszűnt.

A metán-termelés pH tartománya 6,7 – 7,4 érték közé esik. Az optimális érték pH 7,0 – 7,2 között van. A metántermelő kapacitás általában csökken, ha a pH 6,3 alá vagy 7,8 érték fölé nő. Az ammónium és az ammónia, mindig keletkezik a rothasztás során. Forrása a fehérjék és az aminosavak. Az ammónium-ionok és a szabad ammónia egyensúlyát az alábbi összefüggés írja le:



A tapasztalat azt mutatja, hogy az ammónium-N koncentráció 200 és 1500 mg/L között nem gyakorol különösebb befolyást a metántermelő folyamatra. Általános tapasztalat, ha az ammónium koncentráció 1500 és 3000 mg/L van és a pH nagyobb, mint 7,4 akkor már kifejezetten a gátló hatás érvényesül. Ha az ammónia koncentráció meghaladja 3000 mgN/L-t akkor már a pH -tól függetlenül toxikus hatás érvényesül, vagyis a gázfejlődés lecsökken. Ezek az eredmények akklimatizálatlan biomasszára vonatkoztak, a megfelelően akklimatizálódott biomassza elvisel ennél jóval nagyobb koncentrációkat is.

Az ammónia (NH₃) – ammónium (NH₄⁺) és pH egyensúlyt a 3.ábra (*Metcalf & Eddy*, 2003/a) szemlélteti. A sejtfalon a szabad NH₃ molekulák könnyebben átjutnak, mint NH₄⁺ ionok, tehát a mérgezés, vagy gátlás szempontjából a szabad ammónia koncentráció a meghatározó. Az ábrából jól látható, hogy 8,5 pH értéken a 15% ammónia és 85% ammóniumion van jelen. Ez a pH érték a rothasztásnál gyakran előfordul. Az illósav koncentráció, pH és a szabad ammónia koncentráció szoros összefüggésben áll. A pH -ra való tekintet nélkül a metántermelő aktivitás 50 százalékos csökkenését tapasztalták az ammónium-N 5000 mg/L koncentrációja mellett, és 6000 mg/L koncentrációnál a metángáz termelés megszűnt. A kritikus szabad ammónia-nitrogén koncentráció a pH növekedésével megnő.



3.ábra Különböző pH értékeknél a metántermelés sebességének változása az ammónia-N koncentráció függvényében

A metántermelés hőmérséklet függése

Lin et al. (1986) az anaerob rothasztás intermedier termékeit vezette anaerob reaktorba, hogy vizsgálja a metántermelés folyamatának hőmérséklet karakterisztikáját. A hőmérsékletet 25 és 50 °C fok között változtatták. Az optimális hőmérséklet 35 °C volt. A metántermelés hőmérséklet és terhelés-függő. A mikroba fajok közül a pálcika alakúak voltak túlnyomó többségben és ez a túlsúly függött a rothasztás hőmérsékletétől. A vizsgálatok során a tartózkodási idő 10 és 16 nap között tartották.

A mezofil rothasztók 15 és 40 °C között stabilan működtek, 50 °C-nál viszont instabil működést lehetett tapasztalni. A legnagyobb lebontási hatásfokot 35 °C -on lehetett elérni. Rothasztásnál 15 °C hőmérsékleten az eltávolítás hatásfoka jelentősen csökkent és 10 napos tartózkodási idő mellett, már csak 87,8% érték volt. Az elfolyó illósav koncentráció megemelkedett, amikor a terhelés nőtt vagy az iszapkor (SRT) csökkent.

5. A szulfát-redukció

Az anaerob lebontási folyamatban a szulfát-redukció folyamatának meghatározó szerepe van. Brock et al. (2006/b) értékelése szerint a szulfát és kén redukció anaerob viszonyok között lejátszódhat:

- a) Az anaerob szulfátredukáló baktériumok a szulfát ionokat elektron akceptorként (energiaforrásként) használják fel. Ez azt jelenti, hogy baktérium a redukció folyamán a kén atomot asszimilatív módon közvetlenül szerves kötésbe tudja beépíteni. A redukció terméke a kénhidrogén (H₂S). A folyamatnál jelentős az ún. szulfátredukáló és ecetsavat nem oxidáló baktériumok I. csoportja. Ide tartoznak például a *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobotulus* baktériumok. Ezek a baktériumok szulfát redukció közben H₂-t, tejsavat és piroszölösavat, elsődrendű alkoholokat (etanol, propanol, butanol), glükózt oxidálnak és a végtermék H₂S és illó zsírsav származékok. A II. szulfátredukáló és ecetsavat oxidáló baktérium csoportba tartoznak például a *Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, *Desulfosarcina*, *Desulfokokus*. Ez a baktérium csoport oxidálja a zsírsavakat (az ecetsavat is), tejsavat, borostyánkősavat, szulfonátokat, benzoosavat és közben H₂S-t termel. Számos faj a fentiekben említett vegyületeket olyan jó hatásfokkal bontja, hogy a végtermék szén-dioxid és víz. Bizonyos szulfátredukáló baktériumok csoportja képes a nyers-olajat, mint elektron donort hasznosítani. Ez azt jelenti, hogy anaerob körülmények között oxidálja a nyers-olajat, miközben redukálja a szulfátokat kénhidrogénné. A tárgyalt folyamatra jellemző, hogy a szulfát redukció folyamatával egy időben más szerves vegyületek (alkoholok, zsírsavak, szulfonátok stb.) oxidációja megy végbe. Előfordul, hogy egyes szulfátredukáló baktériumok elektron akceptorként szulfát helyett nitrátot is felhasználnak és ekkor nitrátot ammóniává (NH₃) redukálják. Ez a folyamat az anaerob hidrolízis során egyébként is jelentős ammónia mennyiségét csak növeli.

- b) Anoxikus vagy anaerob viszonyok között előfordul, hogy az elemi ként a *Desulfuromonas* baktériumok, disszimilatív úton kénhidrogénné alakítják. Anaerob körülmények a szulfát (SO_4^{2-}) ionok és az elemi kén (S^0) a *Proteobaktériumok* számára elektron-akceptor szerepet tölti be. A tárgyalt folyamatra jellemző, hogy az elemi ként disszimilatíve szulfiddá redukáló *Desulfuromonas* obligát (szigorúan anaerob) baktériumok a szulfátot nem tudják szulfiddá redukálni. Ezek a baktériumok ecetsavat, borostyánkősavat, etanolt és propionsavat oxidálják közben az elemi ként H_2S -é redukálják. Ezek a baktériumok sokszor kötődnek a zöld kénbaktériumok tevékenységéhez, amelyek a H_2S -t elemi kénné (S^0) oxidálják, majd az elemi ként a *Desulfuromonas* baktériumok visszaalakítják H_2S -né.

Stams et al. (2005) a metántermelő és a szulfátredukáló baktériumok kapcsolatát vizsgálta. A szulfát tartalmú szubsztrát esetében a szulfátredukáló baktériumok és a metántermelő baktériumok a bontható tápanyagért (H_2 és ecetsav) versenyben vannak. A szulfátbontó baktériumok nagyobb változékonysággal rendelkeznek, mint a metántermelők. Elegendő szulfát jelenlétében a szulfátbontó baktériumok egyszerű fajai propion- és vajsav származékokat gyorsan lebontják.

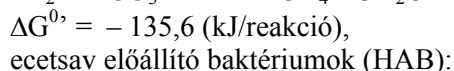
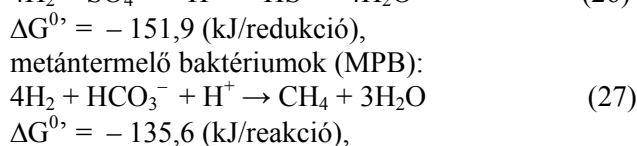
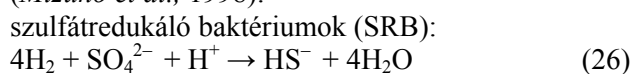
Szulfát jelenlétében a metántermelő, ecetsav-termelő és a szulfátredukáló baktériumok a H_2 hasznosításában versenyeznek. Az illózsírsavakat ecetsavvá (homoacetogén) alakító baktériumok H_2 hasznosító képessége igen gyenge. A hidrogén hasznosítás versenyében megfelelő szulfát koncentráció jelenlétében a szulfátredukáló baktériumok a hidrogént hasznosító metántermelő baktériumokkal szemben is előnyben vannak.

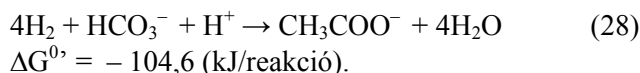
A hidrogén-hasznosítási „verseny” kimenetele azonban nem mindig egyértelmű. Ezt a szerzők nyomán az alábbi példa bizonyítja: a reaktorban hosszú tartózkodási időt és szénforrás hiányt állítottak be. Szén-forrásként szintézis gázt (H_2 , kevés CO és CO_2) alkalmaztak. A *Desulfovibrio* és a *Desulfomicrobium* szulfátredukáló baktériumok voltak jelen. Ezeknek a szulfátredukáló baktériumoknak a szénforrása ecetsav. Ecetsavat viszont csak az ecetsav-termelő baktériumok tudnak előállítani. Tehát ebben az esetben a szulfátredukáló baktériumok működése a homoacetogén baktériumok termékétől (ecetsav) függ és a meghatározó populáció egyértelműen az ecetsav-termelő baktériumok. A metántermelő baktériumok tevékenysége is lecsökkent, mert a tevékenységükhöz szükséges ecetsavat szintén a homoacetogén baktériumok állítják elő. Az furcsa helyzet állt elő, hogy az egész folyamatot a homoacetogén baktériumok tevékenysége határozta meg.

5.1. A szulfátredukáló és a metántermelő baktériumok szubsztrátért folytatott versenye

A nagy koncentrációjú kénhidrogén a metántermelést gátolhatja, és a folyamat zavarokat okozhat. A szulfátredukáló és a metántermelő baktériumok egymással versenyben vannak az ecetsavért és hidrogénért, melyek a legfontosabb metán prekursorok. A szulfátredukáló baktériumok „versenyeznek” a hidrogént felhasználó ecetsavat termelő baktériumokkal a szubsztrátokért (vajsav, propionsav, benzoészav).

A szulfát eltávolítás nő a hidraulikai tartózkodási idő növekedésével, de csökken a szulfát koncentráció növekedésekor, ugyanazon hidraulikai tartózkodási időre vonatkoztatva. A kutatások azt mutatják, hogy a savtermelő lépcsőben a szulfát eltávolítás végbemegy és elfogadható szulfát eltávolítási szint valamely savtermelő reaktorban > 8 óra hidraulikai tartózkodási idő esetében érhető el. A szulfát koncentráció növekedésével a szulfid-képződés nő, a metán és a hidrogén képződése csökken, tehát a szubsztrátért folyó versenyben a szulfátredukáló baktériumok jutnak helyzeti előnyhöz. A savtermelő lépcsőben, a hidrogént a savtermelő baktériumok termelik, amit azután három baktériumcsoport hasznosít, nevezetesen a szulfátredukáló baktériumok (SRB) a metántermelő baktériumok (MPB) és ecetsav-termelő baktériumok (HAB), a következő reakcióegyenletek szerint (*Mizuno et al.*, 1998):





A savtermelő lépcsőben a szacharóz lebontásakor kis szulfát koncentráció (mint tápanyag korlátozott) és rövid HRT esetében illósavak, etanol, tejsav, H₂ és CO₂ képződik. Kis szulfát koncentráció és hosszú HRT mellett a H₂ és CO₂ termékekből már metán keletkezik. Szulfát feleslegben a rövid HRT értékeknél a H₂-t a szulfátredukáló baktériumok felhasználják, és nem keletkezik metán. A szulfát felesleg és nagyobb HRT esetében a H₂-t és CO₂-t a szulfátredukáló és a metántermelő baktériumok egyaránt felhasználják. Ennek megfelelően képződhet szulfid és metán is. A metántermelő baktériumok nemcsak H₂-t és CO₂-t használják fel, hanem VFA és az alkohol származékokat is. A bemutatott négyféle szulfát koncentráció és tartózkodási idő variáció esetében eltérő minőségű metabolit és a végtermék (CH₄; H₂S; CO₂) keletkezik. Az üzemeltetés során a változó koncentráció viszonyok miatt a szulfát redukció hatása következtében a gázösszetétel napról-napra változhat. A szulfátredukálók és a metántermelők közötti verseny kimenetelét a mindenkori szubsztrát összetétel és az üzemi körülmények határozzák meg (Mizuno *et al.*, 1998).

Az SRB baktériumok nemcsak a metántermelő baktériumokkal (MPB), hanem a szintrófikus ecetsavtermelő baktériumokkal (SAB) is versenyben vannak. A verseny olyan szubsztrátért folyik, mint a hidrogén, hangyasav, ecetsav, propionsav és vajsav (Parkin *et al.*, 1990; Mizuno *et al.*, 1994). Minthogy a szulfátredukáló baktériumok affinitása a szubsztráthoz nagyobb, mint a metántermelő baktériumok affinitása, úgy vélik, hogy a szulfát-gazdag viszonyok esetében az SRB az MPB baktériumokat kiszorítják a hidrogénért és az ecetsavért folyó versenyben. Isa *et al.*, (1986) szerint az SRB az MPB populációt a nagyterhelésű anaerob reaktorokban teljesen nem képesek kiszorítani.

Az anaerob viszonyok között lejátszódó fontosabb reakciókat és az egyes reakciókhoz tartozó szabadenergia változásokat az 2.táblázat (Gerardi, 2003) foglalja össze. Az 2.táblázat adatai jól szemléltetik, hogy a legnagyobb szabadentalpia változás a szulfát redukció hidrogén felhasználásakor (– 151,9 kJ/reakció) jelentkezik. Ez azt jelenti, hogy ha a feltételek adottak ez a reakció játszódik le először. Tekintélyes még a szulfát redukciónál az ecetsav felhasználásával járó szabadentalpia változás (– 47,6 kJ/reakció) is, de ezzel egy időben lejátszódó H₂/HCO₃⁻ metántermelő folyamat energia változása ennél az értéknél is nagyobb (–135,6 kJ/reakció). Tehát a szulfát redukcióval egy időben a metán-termelés is lejátszódik.

2.táblázat Az anaerob lebontás rész-folyamatai és az egyes reakciókhoz tartozó szabadentalpia értékek

A folyamat megnevezése	$\Delta G^{0'}$ (kJ/reakció)
Ecetsav termelés:	
Propionsav ⁻ + 3 H ₂ O → Ecetsav ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 3 H ₂	+76,1
Vajsav ⁻ + 2 H ₂ O → 2 Ecetsav ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+48,3
2 Propionsav ⁻ → Ecetsav ⁻ + Vajsav ⁻	0
Metántermelés:	
4 H ₂ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ → CH ₄ + 3 H ₂ O	-135,6
Ecetsav ⁻ + H ₂ O → CH ₄ + HCO ₃ ⁻	-31,0
Szulfátredukció:	
4 H ₂ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ → HS ⁻ + 4 H ₂ O	-151,9
Ecetsav ⁻ + SO ₄ ²⁻ → 2 HCO ₃ ⁻ + HS ⁻	-47,6
Propionsav ⁻ + 3/4 SO ₄ ²⁻ → Ecetsav ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 3/4 HS ⁻ + 1/4 H ⁺	-37,7
Vajsav ⁻ + 1/2 SO ₄ ²⁻ → 2 Ecetsav ⁻ + 1/2 HS ⁻ + 1/2 H ⁺	-27,8
Homoacetogén (ecetsav termelés):	
4 H ₂ + 2 HCO ₃ ⁻ + H ⁺ → Ecetsav ⁻ + 4 H ₂ O	-104,6

Szulfát jelenlétében a hidrogén-hasznosításért a metanogén, homoacetogén (H₂/HCO₃⁻ redukciós úton ecetsavat termelő) és a szulfátredukáló baktériumok között folyik a verseny. Termodinamikailag a hidrogén-hasznosításért a homoacetogén baktériumokkal szemben a legnagyobb eséllyel szulfátredukálók, majd a metanogén-baktériumok indulhatnak.

A kinetikai állandók alapján a különböző hidrogén hasznosító baktériumok kompetitív versenyében az alábbi sorrend állapítható meg: heterotróf szulfátredukáló > metanogén > az ecetsavtermelő baktériumok. A felsorolás sorrendjében a baktériumok a hidrogén-hasznosítási sebessége csökken (Weijma *et al.*, 2002). Vizsgálatok szerint mikroelemekkel kiegészített H₂/CO₂

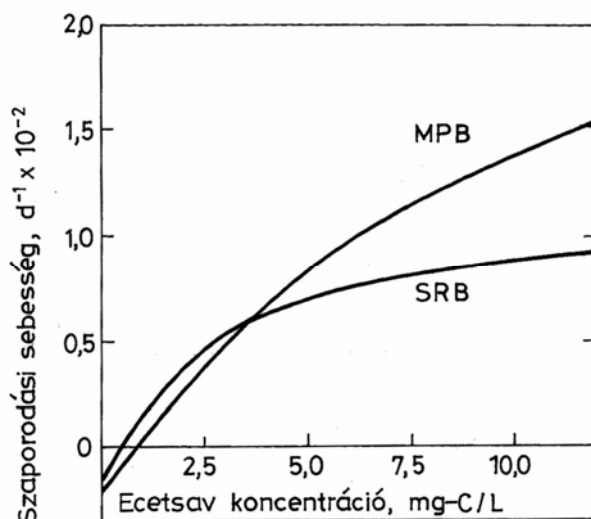
alap-szubsztrát jelenlétében a metanogén (metántermelő) baktériumok a szulfátredukáló baktériumokkal sikeresen versenyeznek a hidrogénért. Amennyiben az alap-szubsztráthoz (H_2/CO_2) szulfátot is adagoltak, úgy a szulfátredukáló baktériumok tevékenysége felerősödött és ezzel egy időben homoacetogén (ecetsavat előállító) baktériumok is ecetsavat termeltek, de a metanogén baktériumok metántermelése leállt.

A szulfátredukálók gyorsabban szaporodnak, mint a szintrofikus metanogén baktériumok. A szulfátredukálók a redukciónak a hidrogén parciális nyomását alacsonyabb értéken tartják, mint a metanogének. A propionsavat és vajsavat bontó ecetsavtermelők sokkal gyorsabban szaporodnak a hidrogén-fogyasztó szulfátredukáló társításában, mint a hidrogén-fogyasztó metanogének. Feltételezhető, hogy a szulfát koncentráció meghatározza, hogy a propionsav és a vajsav közvetlen oxidációja vagy a fentiekben említett társított szulfát redukciónak játszódjon le.

A szulfátredukáló baktériumok tevékenysége 6,0 pH érték alatt nem számottevő. A 22 órás tartózkodási idő és 6,6 pH értéknél a szulfát redukciónak sebessége $0,116 h^{-1}$, de 5,2 pH-nál már csak $0,025 h^{-1}$. Ez jól mutatja, hogy a pH-nak meghatározó szerepe van a redukciónak sebesség alakulásában.

Anaerob viszonyok között szulfát jelenlétében a szulfátredukáló baktériumok (SRB) oxidálják a szennyvízben lévő szerves anyagokat, hasznosítva a szulfátot, mint végső elektron akceptort. Így a szulfát-redukáló baktériumok és a metántermelő baktériumok (MPB) az elektron-forrásokért – hidrogénért és az ecetsavért – versenyeznek. Ezek a baktériumok a szulfát-gazdag környezetben lévő szerves anyagokat teljesen mineralizálják. Minthogy a metán gáz több mint 70 %-a ecetsav lebontáson keresztül keletkezik az anaerob rendszerben, az ecetsavért folyó verseny a két baktérium faj között fontosabb, mint a hidrogénért folyó verseny.

Az MPB és SRB baktériumok szaporodási görbéi keresztezik egymást $3,3 mg/L$ ecetsav koncentrációnál (4. ábra, Yoda *et al.*, 1987). Az SRB görbe kisebb ecetsav koncentrációnál az MPB görbe felett halad, míg nagyobb ecetsav koncentrációnál az MPB görbe SRB görbe fölé kerül. Az egymást keresztező szaporodási görbékből megállapítható, hogy kisebb ecetsav koncentrációnál ($< 3,3 mg$ ecetsav-C/L) a szulfátredukáló (SRB) szaporodása gyorsabb, mint a metántermelő (MPB) baktériumok szaporodása. Ebből az következik, hogy az adott koncentráció alatt a szulfátredukáló és a metántermelő baktériumok ecetsavért, mint szubsztrátért folytatott versenyéből a szulfátredukáló kerülnek ki győztesként. A nagyobb ecetsav koncentráció ($> 3,3 mg$ ecetsav-C/L) esetében a metántermelő baktériumok metántermelése lesz a meghatározó. A fentiekben ismertetett MPB és SRB baktériumok szaporodási folyamata kizárólag az ecetsav jelenlétében érvényes, mert az ecetsav mellett megjelenő nagyobb szulfát koncentráció a szulfátredukáló baktériumoknak a metántermelővel szemben jelentős helyzeti előnyt biztosít.



4. ábra MPB és SRB baktériumok szaporodási görbéi a biofilmben

A szervesanyag terhelés és/vagy a mikrobiális koncentrációk megfelelő megválasztásával a metántermelés a szulfát redukciónak visszaszorításával támogatható. Ehhez a reaktorban legalább $\sim 9 mg/L$ ecetsav koncentrációt kell tartani. A fentiekben ismertetett MPB és SRB baktériumok ecetsavért folytatott "versenye" az anaerob kezelésnek és a technológia kézben tartásának egyik kulcskérdése.

5.2. A szulfát-redukciót befolyásoló tényezők

A szulfát koncentráció

Mizuno *et al.* (1994) a szulfát koncentráció és a KOI/S arány összefüggését vizsgálta anaerob viszonyok között 35 °C-on. A KOI (2500 – 10 000 mg/L) és a szulfát (68 – 1667 mg/L) koncentrációt és KOI/S arányt (1,5 – 148) széles tartományban változtatták. A tartózkodási idő 5 és 20 nap között változott. A metántermelő és a szulfátredukáló baktériumok közötti kapcsolatot a KOI/S arány befolyásolta. Amikor KOI/S arány > 6,0 akkor a metán-termelés volt a meghatározó folyamat, ha az arány értéke 1,5 érték alá esett akkor a szulfát redukció folyamata került előtérbe. A szulfát redukció előtérbe kerülésével nemcsak a metántermelés szorult vissza, hanem a szulfátredukáló baktériumok elszaporodása is végbement. A vajsav lebomlását szintén a KOI/S aránnyal lehetett jellemezni. A metántermelő baktériumok hatására szulfát jelenlétében, a vajsav ecetsavon és hidrogéneken keresztül metánná alakul. Szulfátredukálók a vajsav felhasználásakor szulfidot és ecetsavat termelnek. Az ecetsavat a metántermelő és a szulfátredukáló baktériumok tovább bontják. Az ecetsavból történő metán-termelést a nagy koncentrációban jelenlévő szulfid ionok gátolják.

A nem-disszociált formájú kénhidrogén a metántermelő baktériumokra nézve toxikus. Nagyobb szulfát-terhelésnél (> 6 g SO₄²⁻/L·d) esetében a disszociálatlan kénhidrogén koncentráció 200 mg/L érték fölé nő. Ez az érték pedig már toxikus hatású a metántermelő baktériumokra nézve.

A nagy szulfát tartalmú szennyvizek kezelésénél – a növekedő szulfát redukció ellenére – a KOI koncentrációt célszerű növelni, mert ez által a redukcióval egy időben nagyobb metántermelést lehet ilyen módon elérni.

Bakteriális összetétel

Például a benzooesav lebontásánál a nagy KOI/S arány (60) esetében az ecetsav, hangyasav és hidrogén-fogyasztó MPB száma 10⁶ – 10⁷ MPN/mL tartományba esett, amely körülbelül egy nagyságrenddel volt magasabb, mint az SRB baktérium szám. A benzooesavat-fogyasztó és ebből ecetsavtermelő baktériumok száma is magasabb volt, a benzooesav-fogyasztó SRB számnál. A nagyobb KOI és kisebb szulfát koncentrációnál a metántermelő baktériumok helyzeti előnyben vannak a szulfátredukáló fajokkal szemben. A KOI/S arány csökkenése egyértelműen a szulfát koncentráció növekedését jelenti és ezzel egy időben a szulfátredukáló baktériumok száma is, növekszik. A 6,0 KOI/S arány esetében az SBR baktériumok száma két nagyságrenddel nagyobb, mint az MPB baktériumok száma. Ez érthető, hiszen a szulfát koncentráció növekedése a szulfátredukáló baktériumoknak kedvez. A 0,75 KOI/S aránynál az MPB száma tovább csökkent és így az SBR baktériumok száma már 3 nagyságrenddel nagyobb, mint az MPB baktériumok száma.

A fentiekben ismertetett KOI/S arány változásának nyomon követése az üzemeltetésben döntő fontosságú lehet, mert a KOI megfelelő beállításával a szulfát redukció visszaszorítható. Ilyen esetben kényes egyensúly mellett kell üzemelni. A metántermelés ilyen esetben általában fenntartható, annak ellenére, hogy a szulfát redukciót teljesen nem lehet kiküszöbölni. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a mikrobiológiai összetételt a befolyó szennyvíz KOI/S aránya nagymértékben befolyásolja (*Li et al.*, 1996).

6. Az anaerob lebontási folyamat ellenőrzési stratégiája

A hidrolízis és a savtermelési folyamat

A két-lépcsős rothasztásnál (hidrolízis-savtermelés és a metántermelés szétválasztása) a savtermelő fázis elelnőrzésénél a komplex lebontási folyamatból kell kiindulni. Az ábra alapján látható, hogy a *hidrolízis és a savtermelési folyamat* szempontjából a kiindulási komplex szubsztrát alap összetételének meghatározó szerepe van. A rutin analitikával a komplex tápanyag (zsírok, fehérjék, szénhidrátok) összetétel meg határozható. A hidrolízis során az alap szubsztrátból keletkező zsírsavak, összes hidrolizálható szénhidrát, aminosavak összege jellemezhető. Sőt az általános hidrolízis termékek összetétele (különböző zsírsavak, aminosavak, mono- és diszacharidok) is meghatározható, azonban ez már finomabb, korszerűbb analitikai eljárásokat igényel.

A pH és az összes illósav mérésével is jellemezni lehet a savtermelő fázist. A pH 5,8 – 6,8 közötti tartomány kedvező a savtermelő baktériumok számára. Ha az összes illósav 2000 mg/L értéket eléri vagy azt meghaladja akkor a hidrolízis és savtermelési folyamat lesz a meghatározó. Az illósav és a pH értéket illetően sav- és metántermelő fázis között nincs éles határvonal.

Egy anaerob rothasztó savtermelő fázisában lejátszódó hidrolízis folyamatát a különböző *enzimaktivitás méréssel* is jól lehet jellemezni. Az enzimek a szubsztrát anyagok hidrolízisében nagy szerepet játszanak. Különösen fontos a hidrolízist végző enzimek (amiláz, proteáz, cellobiáz, foszfátáz) szerepe az anaerob rothasztásban, mivel ezek a makromolekulákat kisebb egységekre bontják, a kisebb molekulák behatolnak a sejtek belsejébe, ahol további lebomlást szenvednek, vagy a sejtanyag építőkövéül szolgálnak (Thiel et al., 1968; Kardos et al., 2008).

Az enzimaktivitást meghatározza a szennyvíziszap összetétele, a terhelés sebessége, a mikrobiológiai populáció természete, valamint a környezeti tényezők (hőmérséklet, pH, lúgosság stb.). A Dél-Pesti szennyvíztelepen kísérleti és az üzemi rothasztó berendezéseknél proteáz, lipáz és dehidrogenáz enzim aktivitásokat mértünk. Az enzim aktivitási értékek jól jellemezték a rothasztó berendezés lebontási aktivitását az egyes speciális szubsztrátokra vonatkozóan (Oláh et al., 2005, Kardos et al., 2008). A gyakorlatban az enzim aktivitás-méréseket akkor célszerű alkalmazni, ha egy rothasztó berendezésnél gyakori a szubsztrát összetételének a változása. Az egyszerűsített enzim-aktivitási méréseket ma már a gyakorlatban is viszonylag gyorsan el lehet végezni. A mérés elvégzéséhez nem szükséges különös felszereltséggel rendelkező laboratórium.

Egy-lépcsős és a metántermelő folyamat ellenőrzése

Miután a sav- és a metántermelő fázis szétválasztását ritkán alkalmazzák, ezért a rothasztás komplex folyamata közösen egy reaktorban játszódik le. Egy reaktorban az alábbi főbb folyamatok játszódhatnak le: hidrolízis, illósav-termelés, metántermelés ecetsav hasznosítás alapján, homoacetogén lebontás (CO₂ redukció metánná és ecetsav-termelés), hidrogenofil lebontás (CO₂ redukció metánná) és szulfát redukció. Az egy-lépcsős rothasztásnál a savtermelő és a metántermelő lépcső egyensúlyban (pH; lúgosság; illósav koncentráció) tartását kell biztosítani. Az *egy-lépcsős* rothasztásnál a jelenlegi ismeretek alapján nincs olyan üzemelési stratégia, amely a mindenkor jelenlévő metántermelő baktériumok koncentrációhoz tudná igazítani az illósav-termelést. Az egy-lépcsős és a metántermelő folyamat ellenőrzésére ugyanazok a paraméterek alkalmasak.

Egy rothasztó kielégítő működése szempontjából a *pH értéket* 7,2 – 8,5 közötti értéken kell tartani. Egy adott rothasztóban azonban a pH nagymértékben függ a lúgosság mértékétől, az illó zsírsavak koncentrációjától, illetve egy rothasztó berendezésben a pH viszonyokat a savasság és a szén-dioxid tartalom is befolyásolja. Egy adott rothasztóban azonban a pH nagymértékben függhet a betáplált szubsztrát minőségétől is. Bármilyen legyen is, azonban egy rothasztó belsejében a pH értéke, az illó zsírsavak felszaporodása miatt bekövetkező hirtelen pH csökkenés mindig valamilyen zavarának a jele (Metcalf & Eddy, 2003).

A pH értéke erősen fluktuálhat az anaerob rothasztóban, ha a rendszernek nincs megfelelő puffer kapacitása. Az anaerob rothasztóban mért lúgosság, mértéke a puffer-kapacitásnak. A nagy *lúgosság* egyúttal mintegy biztosítéka annak, hogy a rendszerben nem következhet be könnyen pH ingadozás. Kis lúgosság esetén a zsírsavak koncentrációjának a hirtelen megnövekedése a pH-t oly mértékben lecsökkenti, hogy az egész biológiai folyamat kárát látja ennek.

A Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ és Mg⁺⁺ ionok, valamint az ammónia a bikarbonátokkal és a széndioxiddal kielégítő puffer-kapacitást biztosítanak a rendszerben. A legfontosabb puffer-hatású vegyület NH₄HCO₃. A rothasztó a puffer-hatású vegyületek egy részét saját maga állítja elő. A nitrogén vegyületek nagy szerepet játszanak a rendszer, illetve közeg pH értékének beállításában. A lúgosságot elsősorban az NH₄⁺ és HCO₃⁻ ionok jelenléte okozza. Az NH₄⁺ koncentrációjának a csökkentése a lúgosság és esetleg a pH csökkenést is előidézhethet. A nitrogén tehát nemcsak, mint tápanyag, hanem mint puffer-anyag is jelentős szerepet játszik (Oláh et al., 2005).

Ismeretes, hogy a pH, a biogáz széndioxid tartalma és lúgosság (CaCO₃ mg/L) összefüggése alapján megítélhető az optimális rothasztási tartomány.

Az egyensúlyi viszonyok felborulásának előrejelzését nem lehet egyetlen paraméterhez kötni, ezért szükséges a fentiekben a három paraméter együttes nyomon követése. Általában igaznak bizonyult az a megfigyelés, hogyha a lúgosság 1500 mgCaCO₃/L érték alá esik és az illósav koncentráció ecetsavban kifejezve 2000 mg/L fölé emelkedik és a biogáz szén-dioxid tartalma 30 tf. %-ot meghaladja a rendszer egyensúlyi viszonyának felborulása várható.

Az üzemi gyakorlatban az egyensúlyi viszonyok jellemzésére használják még az *összes illósav* (mint mg/L ecetsav) és a *lúgosság* (mint mgCaCO₃/L) *arány* számát is. Az egyensúly felborulása

akkor következik be, ha ez az arány nagyobb, mint 0,8. Az optimális arányszám 0,1 – 0,2 értékek között van. A rothasztók túlterhelését jelzi a biogáz szén-dioxid tartalmának növekedése (> 30 tf.%) is.

Üzemelési zavarra utal, ha az összes illósavban nő a *propionsav* aránya (> 500 mg/L), amely azt jelzi, hogy az egyéb illósavak hasznosulása és a metántermelés vissza szorul.

A *redoxpotenciál* mérése alkalmas arra, hogy a rendszer túlterhelésére, rendellenes működésére következtethessünk. A túlterhelés hatására az egyensúlyi redoxpotenciál – 500 mV körüli érték – 300 mV körüli értékre nő, ezzel egy időben az illósavak koncentrációja is növekszik (>2000 mg/L) és a pH 5,0 – 5,5 értéke csökken. Körülmények ilyen mértékű változása az egyensúlyi rendszer felborulását eredményezi.

Összefoglalás

A metanogén baktériumok generációs ideje a hőmérséklettől függően változó, például az anaerob reaktorokban 35°C-on 3 nap, 10 °C-on 50 nap. A gyakorlatban az eredményes lebontás nagy baktérium koncentrációt kell biztosítani. A nagy baktérium koncentráció csak hosszú tartózkodási idő (10 – 30 nap) mellett lehet biztosítani. Az anaerob lebontás során a legfontosabb közbenső termékek a rövid szén-láncú zsírsavak. A metántermeléskor az ecetsav prekursor szerepet játszik. A propionsav, vajsav és más illékony zsírsavak később ecetsavvá és hidrogénné alakulnak. A metántermelő baktériumok három csoportba sorolhatók: hidrogén-hasznosító metántermelők, ecetsav-hasznosítók és metilotróf metanogének. A metántermelésre a következő környezeti tényezők hatnak: szubsztrát koncentráció, baktériumok adaptációja, a pH, az ammónia koncentráció és a hőmérséklet.

Az anaerob körülmények mellett, ha szulfát ionok vannak jelen a szulfátredukáló baktériumok elszaporodnak. A szulfátredukáló baktériumok szaporodásához hidrogén és ecetsav szükséges, viszont ezek a vegyületek a metántermelő baktériumoknak is szubsztrátjaik. Szulfát ionok jelenlétében a két baktérium faj „versenyez” a közös szubsztrátért. Amennyiben az ecetsav – szulfát arány < 2, akkor a szulfát redukció dominál, ha ez az arány 2 – 3 érték között van akkor a „nyílt verseny” alakul ki a két baktérium faj között. Kicsiny szulfát mennyiség esetében az ecetsav – szulfát arány > 3. Ilyen esetben egyértelmű, hogy a metántermelés lesz a meghatározó. Az illózsírsavakat ecetsavvá (homoacetogén) alakító baktériumok H₂ hasznosító képessége igen gyenge. A hidrogén hasznosítás versenyében megfelelő szulfát koncentráció jelenlétében a szulfátredukáló baktériumok a hidrogént hasznosító metántermelő baktériumokkal szemben is előnyben vannak.

A szulfátredukáló baktériumok a különböző szubsztrátokért a metanogén és a savtermelő baktériumokkal versenyeznek. A szulfátredukáló és metanogén baktériumok között a H₂ és az ecetsav hasznosításért folyik a verseny. A két baktérium fajt összehasonlítva megállapítható, hogy a szulfátredukáló fajok változékonyabbak. Szulfát jelenlétében a propionsavat és vajsavat a metántermelő fajok, csak szintrófikus együttműködéssel tudnak hasznosítani, ugyanakkor a szulfátredukáló fajok az említett anyagokat közvetlenül is tudják bontani.

pH, *összes illósav* és *enzimaktivitás* méréssel jól lehet jellemezni a savtermelő fázist. Az egylépcsős rothasztásnál a savtermelő és a metántermelő lépcső egyensúlyban (*pH*; lúgosság; illósav koncentráció) tartását kell biztosítani. Az *egy-lépcsős* rothasztásnál a jelenlegi ismereteink alapján nincs olyan üzemelési stratégia, amely a mindenkor jelenlévő metántermelő baktérium koncentrációhoz tudná igazítani az illósav-termelést.

Az *egy-lépcsős* rothasztásnál az üzemi gyakorlatban az egyensúlyi viszonyok jellemzésére használják a *pH*-t, az *összes illósavat* (mint mg/L ecetsav) és a *lúgosságot* (mint mgCaCO₃/L). Az egyensúly felborulása akkor következik be, ha az illósav lúgosság arány nagyobb, mint 0,8. Az optimális arányszám 0,1 – 0,2 értékek között van. A rothasztók túlterhelését jelzi a biogáz szén-dioxid tartalmának (> 30 tf.%) és a *redoxpotenciál* értékének (> – 300mV) növekedése is.

Üzemelési zavarra utal, ha az összes illósavban nő a *propionsav* aránya (> 500 mg/L), amely azt jelzi, hogy az egyéb illósavak hasznosulása és a metántermelés vissza szorul.

Irodalom

- Aguilar A., Casas C., Lema J. M.* (1995): Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetic and inhibition. *Wat. Res.* Vol. 29. No. 2.
- Brock, T. D., Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J.* (2006/b): *Biology of Microorganisms.* Pearson Prentice Hall Pearson Education International. Eleventh Edition, 557 - 571

- Gerardi, M. H.* (2003): *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 11 – 57
- Hattingh W.H.J., Kotze J.P., Thiel P.G., Thoerien D.F., Siebert M.L.* (1967): Biological changes during the adaption of an anaerobic digester to a synthetic substrate. *Wat. Res.* 1.
- Jia X. S., Furumoi H., Fang H. H. P.* (1996/b): Extracellular polymers of hydrogen-utilizing methanogenic and sulfate-reducing sludges. *Wat. Res.* Vol. 30. No. 6.
- Kardos, L., Barkács, K., Zárny, Gy., Palkó, Gy., Oláh, J.* (2008): Anaerob rothasztók üzemének ellenőrzése biokémiai paraméterek alapján. *Vízmű Panoráma*, XVI. évf., 2. szám, 3 – 8
- Lay, J.J., Li, Y.Y., Noike, T.* (1998): The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes. *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 5, 1075 – 1082
- Li Y. Y., Lam S., Fang H.H.P.* (1996): Interaction between methanogenic, a sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate. *Wat. Res.* Vol. 30. No. 7.
- Lin C-Y., Sato K., Noike T., Matsumoto,* (1986): Methanogenic digestion using mixed substrate of acetic, propionic and butyric acids. *Wat. Res.* Vol. 20. No. 3.
- McInerney M.J., Bryant M.P., Pfennig N.* (1979): Anaerobic bacterium that degrades fatty acids in syntrophic association with methanogens. *Arch. Microbiol.* 122.
- Metcalf & Eddy* (2003): *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*, Mc Graw Hill. Fourth Edition, 991 – 992, 1505 – 1533
- Mizuno, O., Li, Y. Y., Noike, T.* (1994): Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate. *Water Science and Technology*, Vol. 30, No. 8, 45 – 54
- Mizuno O., Li Y. Y., Noike T.* (1998): The behaviour of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. *Wat. Res.* Vol. 32. No. 5.
- Oláh, J., Borbélyné Jakab, J., Palkó, Gy.* (2005): Az anaerob rothasztók üzemének ellenőrzése. *Vízmű Panoráma*, XIII. évf., 5. szám, 5 – 13
- Parkin G. F., Lynch N. A., Kuo W. C., Van Keuren E. L., Bhattacharya S. K.* (1990): Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *Res. J., WPCF* 62.
- Rüffer, H., Spiller, K., Schnüll, D.* (1991): Über Untersuchung zur Desulfurikation und zur Schwefelwasserstofftoxizität in der anaeroben Abwasserbehandlung. *Korrespondenz Abwasser*, 38. Jahrgang, 1, 26 – 33
- Stams, A.J.M., Plugge, C.M., de Bok, F.A.M., van Houten, B.H.G.W., Lens, P., Dijkman, H., Weijma, J.* (2005): Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Science and Technology*, Vol. 52, No. 1 – 2, 13 – 20
- Thiel P.G., Toerien D.F., Hattingh W.H.J., Kotzé J.S., Siebert M.L.* (1968): Interrelations between biological and chemical characteristics in anaerob digestion. *Wat. Res.* 2.
- Toerien, D. F., Hattingh, W. H. J.* (1969): *Anaerobic Digestion. I. Microbiology of Anaerobic Digestion.* *Water Research*, Vol. 3, 385 – 416
- van den Heuvel, Beeftink H.H., Verschuren P.G.* (1988): Inhibition of the acidogenic dissimilation of glucose in anaerobic continuous cultures by free butyric acid. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29.
- Visser, A., Hulshoff, L.W., Lettinga, G.* (1996): Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Water Science and Technology* Vol. 33, No. 3, 99 – 110
- Weijma, J., Gubbels, F., Hulshoff Pol, L. W., Stams, A. J. M., Lens, P., Lettinga, G.* (2002): Competition for H₂ between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor, *Water Science and Technology*, Vol.46, No. 10, 75 - 80
- Yoda M., Kitagawa M., Miyaji Y.* (1987): Anaerobic fluidized bed treatment with a steady-state biofilm. 13th IAWPRC Biennial International Conf. 17-22 Aug. Rio de Janeiro.