

Anaerobinen biohajoaminen

Bakteerivasteinen biokaasutus anaerobisen biohajoamisen kautta on tällä hetkellä tärkeä osa-alue tavoitteena kehittää biopohjaista energiantuotantoa, muodostuuhan siinä hiilidioksidin lisäksi puhdasta kaasumaista polttoainetta eli metaania - tulevaisuuden tärkeää biopolttoainetta. Täten anaerobisen biohajoamisen liittyvien ilmiöiden ja niihin vaikuttavien tekijöiden tunteminen ja hallitseminen on erittäin tärkeää kehitettäessä ja optimoitaessa biokaasutusmenetelmiä erilaisille biomassoille. Tässä infossa annetaan perustietoja anaerobisesta biohajoamisesta.



BOD OxiTop –laitteisto anaerobisia mittauksia varten.

Kasvu- ja mittausolosuhteet

Anaerobibakteereja on selvästi kolmella eri lämpötila-alueella toimivia. Psykrofiiliset toimivat lämpötilavälillä 0 - 15 °C, mesofiiliset 30 - 35 °C ja termofiiliset lämpötilassa 55 °C. Kaksi ylempää lämpötila-alueita ovat soveltuvimmat biohajoavuusmittauksiin, 30 - 40 °C ja 50 - 60 °C. Laimennosvetenä voidaan käyttää normaalia hanavettä, joka tulisi keittää ja aloittaa kuplitus joko typpellä tai argonilla välittömästi keittämisen jälkeen, jotta happi saadaan mahdollisimman tarkoin pois liuoksesta.

Hapen poiston tehokkuus voidaan tarkistaa Resazurin tai methylene blue -nimisillä indikaattoreilla, joista jälkimmäisen vesiliuos on hapettavissa oloissa sininen.

Anaerobista hajoamista tapahtuu luonnossa alueilla, joilla ei ole happea. Aerobisia reaktioita tapahtuu niin kauan, kuin on happea saatavilla, ja vasta hapen loputtua alkavat anaerobibakteerit toimia.

Respiraatio

Respiraatio eli soluhengitys voi olla joko aerobista tai anaerobista, joiden ero on siinä, mikä on elektroneja vastaanottava ryhmä. Jos tämä ryhmä on happi, on kyseessä aerobinen, ja jos elektroneja vastaanottava ryhmä on esimerkiksi NO_3^- , SO_4^{3-} , Fe^{3+} , Cu^{2+} tai S^0 , on kyseessä anaerobinen respiraatio. (ks. Edellisen HighBio-projektin INFO-lehtiset 40 ja 62)

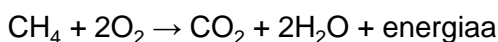
Aerobisten bakteerien toiminnasta syntyy bakteerien hapen kanssa reagoitessa tuotteita, joiden läsnäolo vaikeuttaa anaerobibakteerien toimintaa. Näitä happea sisältäviä tuotteita ovat: vetyperoksidi (H_2O_2), sekä superoksidi- (O_2^-) ja hydroksyyli-radikaali (OH^*). Aerobisilla bakteereilla on entsyymejä, jotka hajottavat näitä tuotteita, mutta anaerobeilta ne puuttuvat.

Anaerobisen biohajoamisen pääreaktiot ovat hydrolyysi, happokäyminen, asetogeneesi ja metanogeneesi. Hajoamisreaktiot alkavat pääosiltaan yleisimmistä organisista aineista, joista kasvit ja eläimet koostuvat. Näitä ovat hiilihydraatit, proteiinit ja lipidit. Nämä tuottavat hydrolyysin kautta sokereita, aminohappoja sekä pitkäketjuisia rasvahappoja. Aminohapoista muodostuu ammoniakkia, ja muiden lähtöaineiden hajotessa syntyy happokäymisen kautta välituotteina pienimolekyylisiä orgaanisia happoja.

Happokäymisellä hajoavat eteenpäin myös sokerit ja rasvahapot, joiden muodostamina välituotteina saadaan myös pienimolekyylisiä orgaanisia happoja.

Tästä reaktio etenee tuottaen asetogeneesiä kautta asetaattia noin 70 % ja fermentaatiolla noin 30 % vetyä. Lopputuotteena saatava metaani muodostuu joko vedystä ja hiilidioksidista tai asetaatista.

Anaerobinen biohajoaminen on paljon hitaampaa kuin aerobinen. Luonnossa tapahtuu anaerobista biohajoamista suurimmassa määrin suoalueilla, mutta myös riisipellot ja lisääntyvä lantaa tuottavien kotieläinten määrä ovat metaanin suurtuottajia. Metaani olisi hyvä ottaa talteen kahdesta eri syystä: se on 30 kertaa pahempi kasvihuonekaasu kuin hiilidioksidi ja toisaalta se voidaan polttaa, ja poltosta syntyvän hiilidioksidin määrä on sama kuin jos se olisi saatu suoraan aerobisen reaktion kautta. Metaania poltettaessa muodostuu yhtä monta moolia hiilidioksidia kuin metaania kuluu.



Hiilidioksidin muodostus

Anaerobisen systeemin hajoamistuotteena syntyy myös hiilidioksidia. Selvää prosenttimäärää hiilidioksidin ja metaanin syntysuhteelle ei ole, koska anaerobisessa biohajoamisessa tapahtuu yhtä aikaa monta eri reaktiota, jotka tapahtuvat osittain päällekkäin. Tällöin on vaikea seurata sitä, mikä reaktio on kulloinkin vallitsevana. Reaktioista voidaan saada tietoa joko kaasua- tai liuosanalyyysin avulla.

Asetogeneesi on ensimmäinen vaihe kaksivaiheisessa metanogeneesissä. Tämä vaihe on nimensä mukaisesti happoa tuottava vaihe. Happoja tuottavat bakteerit eivät ole niin herkkiä hapelle kuin metaanikaasua muodostavat bakteerit. Metaania tuottavia bakteereja kutsutaan metanogeeniksi. Nämä bakteerit eivät kestä ollenkaan molekyylisestä happea. Useimmat metanogeenit käyttävät elektroneja vastaanottavana molekyylinä hiilidioksidia pelkistäen sen metaaniksi. Elektronin luovuttava ryhmä on yleensä vetymolekyylillä.

Muita lähtöaineita, jotka voidaan muuttaa metaaniksi, ovat formiaatti, metyyli-merkaptani, asetaatti ja metyyliamiini. Metanogeenit ovat hyvin riippuvaisia muiden bakteerien toiminnasta syntyvistä lopputuotteista. On olemassa kahdenlaisia anaerobeja eli niitä, jotka voivat kasvaa hapellisissa oloissa, mutta eivät voi käyttää happea ja niitä, jotka eivät kykene elämään hapen läsnä ollessa.

Esiintyminen ja merkitys

Koska metaania tuottavat bakteerit ovat ehdottomia hapen suhteen, voidaan niitä löytää vain paikoista, joissa ei ole happea ollenkaan, esimerkiksi soilta ja suolistosta. Metaanin tuotto on anaerobisten hajotusreaktioiden viimeinen prosessi, jossa orgaaniset yhdisteet hajoavat pääsääntöisesti alkutekijöihinsä, koska metaanintuotto tapahtuu pienistä orgaanisista yhdisteistä. Metaania tuottavien bakteerien toiminta on varsin tärkeää oloissa, joissa aerobinen hajoaminen on mahdotonta. Metabolialtaan metanogeenit ovat heterogeeninen ryhmä. Tunnetaan vähintään 10 lähtöainetta, joita metanogeenit pystyvät käyttämään. Kuitenkin yksittäinen laji kykenee käyttämään enintään kahta tai kolmea eri lähtöainetta. Nämä yhdisteet voidaan jakaa kolmeen ryhmään:

CO_2 , metyyli- ja asetaattisubstraatit.



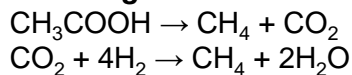
Inhibition vaikutus biohajoamiseen

1. Fermentaatio: hydrolysoidaan isompi orgaaninen materiaali pienemmiksi liukoisiksi molekyyleiksi. Tieteellisesti fermentaatiolla tarkoitetaan käymisreaktiota, jossa solut tuottavat energiaa ilman ulkopuolista hapetinta (käytännössä hapettomissa olosuhteissa). Tuttuja käymisreaktioita ovat esim. alkoholi- ja maitohappokäyminen.

2. Asetogeneesi:



3. Metanogeneesi:



Kaikki bakteerien biohajotusreaktiot ovat entsyymikatalysoituja. Koska anaerobisen biohajoamisen välituotteita kuten etikkahappoa kuuluu jatkuvasti metaaninmuodostukseen, pysyvät moniosaisen reaktioketjun lopputuotteiden konsentraatiot riittävän alhaisina, etteivät ne häiritse aiempia reaktioita.

Miksi biohajoamista ei aina tapahdu

Yleensä syy sille, että jokin yhdiste ei biohajoa luonnossa ja varsinkaan vesiympäristössä on se, että hajotustoimintaan kykenevä mikrobisto puuttuu. Toisena syynä on yhdisteen toksisuus, jolloin bakteerit kuolevat. Biohajoamattomat yhdisteet voivat kertyä eliöihin ja aiheuttaa erilaisia fyysisiä muutoksia kuten syöpää tai jopa tappaa jonkin eliön tai paikallisesti jonkin eliöyhteisön. Hajoamisen hidastuminen voi myös johtua siitä, etteivät bakteerit kykene käyttämään ravinnokseen joitain yhdisteitä. Tällaisia ovat monien ihmisen kehittämien aineiden lisäksi myös jotkut luonnonaineet kuten ligniini, joiden hajottamiseen bakteerit eivät ole geneettisesti ehtineet muuntautua. Puun selluloosan ja ligniinin hajottamisesta huolehtivat maassa sienet, jotka ovat erikoistuneet juuri kyseisten

yhdisteiden hajottamiseen.

Toksiset aineet vedessä hidastavat bakteeritoimintaa ja joskus lopettavat sen kokonaan, jolloin minkäänlaista aineiden hapetusta ei enää tapahdu. Kun taas inhibitio voi toimia monella eri asteella. On mahdollista, että hajotustoiminta vain hidastuu tai jokin yhdiste lopettaa hajotustoiminnan vähitellen tai hajotustoiminta voi jopa loppua kokonaan. Inhiboiva yhdiste ei välttämättä ole myrkyllinen. Inhibition takia voi olla tuloksena huomattavasti alhaisempi biohajoavuusaste kuin saataisiin näytteen erilaisella käsittelyllä. Anaerobisen reaktion suurin inhibiitiota aiheuttava yhdiste on ammoniakki. Vety voi myös toimia inhiboivana yhdisteenä. Näin ollen anaerobinen reaktio tuottaa itse itselleen inhiboivia yhdisteitä. Vety kuitenkin muutetaan reaktioissa metaaniksi, ja täten sen pitoisuus pysyy sellaisella tasolla, ettei sillä ole suurta vaikutusta metaanintuottoreaktioon.

Biohajoavuusaste

Hajotettavan yhdisteen orgaanisen hiilen määrä alussa ennen reaktiota tarvitaan laskettaessa biohajoavuusastetta. Laitteen antamasta paineen arvosta lasketaan kuinka paljon orgaanista hiiltä on kulunut metaanin ja hiilidioksidin muodostukseen. Tämä jaetaan näytteen sisältämällä hiilipitoisuudella ja näin saadaan anaerobisen reaktion biohajoavuusaste:

$$D_{\text{biol.}} = (nCO_2 + CH_4 / nC_{\text{teor}}) * 100 \%$$

Metaanintuottopotentialiaali on hieman eri käsite kuin biohajoavuusaste, koska siinä otetaan huomioon vain syntyvä metaanin määrä ja biohajoavuusastetta laskettaessa otetaan huomioon sekä metaanin että hiilidioksidin syntyvät määrät.

Hanna Prokkola
Hanna.prokkola@oulu.fi
Toivo Kuokkanen
Toivo.kuokkanen@oulu.fi
Ulla Lassi
Ulla.lassi@oulu.fi
Oulun yliopisto
Kemian laitos

Tammikuu
2012