

Clemens Rohde, Raphael Nawrotzki, Johannes Jager

Badania laboratoryjne i techniczne fermentacji mlekowej odpadów organicznych

Powodzenie nowych technologii przekształcania odpadów zależy nie tylko od stopnia integracji danej technologii z istniejącym systemem gospodarki odpadami. Dodatkowo – w myśl zasady zamkniętego systemu obiegu materii – lokalne warunki określają możliwości zbytu wytworzonych produktów, dla których muszą istnieć, bądź zostać stworzone, rynki zbytu. Oprócz znanych produktów przekształcania odpadów, takich jak kompost, a także energia elektryczna lub ciepła, obecnie dyskutowane są inne możliwości odzysku odpadów organicznych, czego przykładem może być fermentacja metanowa odpadów organicznych lub osadów ściekowych [1].

Niniejszy artykuł zawiera wyniki projektu badawczego, którego celem była analiza przydatności odpadów organicznych jako materiału wyjściowego do fermentacji mlekowej. W artykule przedstawiono potencjalne zastosowania kwasu mlekowego, wyniki badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej oraz obecny stan zaawansowania badań w skali technicznej.

Charakterystyka kwasu mlekowego

Kwas mlekowy (kwas 2-hydroksypropionowy) jest naturalnym, chiralnym kwasem hydroksykarboksylowym, występującym w formach prawoskrętnej L(+) i lewoskrętnej D(–). Związek ten został po raz pierwszy opisany w 1780 r. przez szwedzkiego chemika Scheele [2].

Kwas mlekowy znajduje coraz większe zastosowanie jako substrat do produkcji biopolimerów [3]. Biopolimery otrzymywane z kwasu mlekowego (PLA – poly lactic acid) są między innymi stosowane w medycynie, jako biokompatybilne i rozkładalne implanty w osteosyntezie [4]. Duże możliwości zastosowania tych biopolimerów są również w branży opakowaniowej, np. jako opakowania produktów spożywczych i napojów, jak również artykułów gospodarstwa domowego i artykułów biurowych. W przemyśle włókienniczym występują potencjalne możliwości ich zastosowania w produkcji włókien, odzieży i dywanów. Zastosowanie biopolimerów z kwasu mlekowego w tych materiałach poprawia takie właściwości, jak odporność na zgniecenie i dotyk, podatność na układanie, zwilżalność i elastyczność [5]. Polimery są przezroczyste, co stanowi ich ważną zaletę, zwłaszcza przy zastosowaniu w postaci opakowań. Ponadto wykazują one wysoką wytrzymałość, którą można dostosować do wymagań poprzez odpowiedni dobór ich składu i masy cząsteczkowej [2].

Kwas mlekowy znajduje również zastosowanie jako polepszacz smaku lub konserwant, np. w artykułach cukierniczych, przetworach owocowych i majonezie. Ponadto kwas mlekowy używany jest w przemyśle garbarskim i tekstylnym do odwapniania skór zwierzęcych oraz w procesie barwienia (barwniki kwasowe). Również do produkcji rozpuszczalników ekologicznych stosowane są estry pozyskiwane z kwasu mlekowego. Tego typu rozpuszczalniki nie zawierają substancji lotnych ani trujących, a ponadto dodatkową zaletą jest ich podatność na biodegradację. W odpowiednich dawkach polimery kwasu mlekowego L(+) o niskiej masie cząsteczkowej stymulują wzrost roślin i mogą być stosowane jako nawozy. Kwas mlekowy używany jest również jako emulgator, przede wszystkim w przemyśle piekarniczym, jako dodatek do gotowych ciast. Również w przemyśle kosmetycznym stosuje się kwas mlekowy. Jako sól wapnia znajduje on zastosowanie w pastach do zębów, z uwagi na prewencyjne działanie w zwalczaniu próchnicy. Optycznie czyste postacie kwasu mlekowego stosowane są w formie estrów do produkcji herbicydów [2].

Roczną światową produkcję kwasu mlekowego szacuje się na 80 tys. ton, z czego 90% wytwarza się w procesach fermentacji, a 10% otrzymuje się w procesie hydrolizy nitylu kwasu mlekowego. Produkcja kwasu mlekowego w procesie fermentacji ma tę zaletę, że przy odpowiednim doborze szczepu bakterii otrzymuje się jeden izomer kwasu mlekowego, co umożliwia wytworzenie produktu optycznie czystego. W procesie syntezy chemicznej otrzymuje się natomiast mieszaninę racemiczną, która w dalszych procesach może zostać rozdzielona na enancjomery. Czystość otrzymanego produktu w znacznym stopniu zależy od zastosowanego substratu. Kwas mlekowy o najwyższej czystości otrzymuje się przy użyciu czystych cukrów. Problemem jest jednak wysoka cena takich substratów, praktycznie eliminująca tego typu zastosowania [6]. Znaczącą zaletą zastosowania skrobi jako substratu w procesie fermentacji stanowi jej łatwa dostępność w dużych ilościach, co gwarantuje względnie niską cenę. Ponadto jest to naturalnie odnawialny substrat, nie obciążający środowiska emisją dwutlenku węgla i innych zanieczyszczeń. Glukoza jest najczęściej stosowanym substratem wyjściowym w fermentacji kwasów organicznych. Głównym źródłem glukozy w Stanach Zjednoczonych jest kukurydza, ze względu na niskie koszty jej pozyskania [7].

Kolejnym korzystnym źródłem węgla organicznego jest melasa, będąca produktem ubocznym w produkcji cukru, o wysokiej zawartości (33–50%) sacharozy, rafinozy i cukru inwertowanego. Melasa zawiera związki azotu (ok. 0,2–2,8%), jak również witaminy, takie jak ryboflawina, pirydoksyna, tiamina, kwas pantotenowy oraz pierwiastki śladowe [8]. Równie

korzystne źródło węgla organicznego stanowi ligninoceluloza. Ten substrat w formie drewna jest łatwo dostępny w dużych ilościach, jednakże jego przekształcenie w fermentowalny cukier jest procesem niełatwym, wymagającym zwykle wysokich temperatur lub zastosowania chemikaliów toksycznych dla mikroorganizmów. Z uwagi na tę problematykę w instytucie IFA-Tulln opracowano praktyczną metodę rozkładu biomasy zawierającej ligninocelulozę, umożliwiającą w dalszej kolejności bezproblemowe przeprowadzenie fermentacji mlekowej [9].

W procesie pozyskiwania kwasu mlekowego z substratów odnawialnych można wyróżnić cztery zasadnicze etapy [6]:

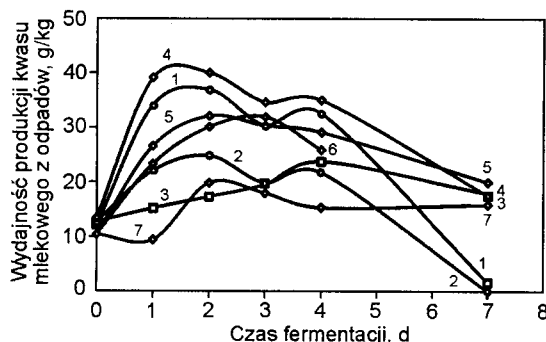
- obróbka wstępna substratu (ewentualnie hydroliza do cukrów prostych),
- fermentacja cukrów do kwasu mlekowego,
- rozdzielanie bakterii i pozostałych substancji stałych od ciekłego produktu fermentacji,
- wydzielenie kwasu mlekowego.

W pracy omówiono wyniki badań laboratoryjnych mających na celu wdrożenie pierwszych dwóch etapów procesu. Pozostałe dwa etapy pozyskiwania kwasu mlekowego stanowią potencjalny temat dalszych badań.

Badania laboratoryjne

Przeprowadzono cztery cykle badań w celu identyfikacji ważnych – z punktu widzenia procesu fermentacji mlekowej – warunków prowadzenia procesu. Każdy cykl badań trwał około 8 d. W badaniach wykorzystano biologicznie rozkładalne odpady organiczne pochodzenia komunalnego i przemysłowego (selektywnie zbierane odpady kuchenne i ogrodowe, odpady zielone, odpady z przemysłu owocowo-warzywnego itp.). Próbkę odpadów zostały zaszczepione bakteriami mlekowymi (BM). Jako zaszczep zastosowano Bonsilage Forte firmy Lactosan. W skład Bonsilage Forte wchodzi trzy homofermentatywne szczepy bakterii mlekowych (*Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus paracasei*, *Lactococcus lactis*), które są optymalnie względem siebie dostosowane, a ponadto, poprzez wywołanie szybkiego spadku pH, są one zdolne do inhibicji wzrostu bakterii z rodzaju *Clostridium*, odpowiedzialnych za fermentację maslową [10].

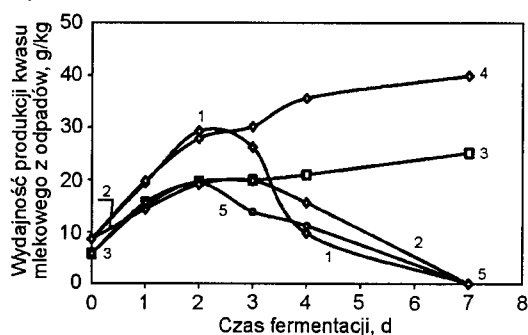
W badaniach przeanalizowano zarówno wpływ temperatury, jak i stopnia rozcieńczenia materiału wyjściowego na produkcję kwasu mlekowego. Otrzymane wydajności właściwe produkcji kwasu mlekowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wydajność właściwa produkcji kwasu mlekowego w badaniach laboratoryjnych (1 – 1:10, 37 °C, BM, 2 – 1:10, 37 °C, bez BM, 3 – 1:10, 55 °C, BM, 4 – 1:1, 37 °C, BM, 5 – 1:1, 37 °C, bez BM, 6 – 1:1, 45 °C, BM, 7 – 1:1, 55 °C, BM)

Przy dużym rozcieńczeniu (1:10) odpadów w wodzie otrzymano – w porównaniu z małym rozcieńczeniem (1:1) – mniejszą wydajność właściwą. W szczególności rozkład kwasu mlekowego w czasie trwania badań był przy wyższych rozcieńczeniach zdecydowanie większy. Optymalna temperatura procesu wynosiła 37 °C, natomiast w wyższych temperaturach wydajność procesu znacznie malała. W materiale nie zaszczepionym mikroorganizmami zaobserwowano jakościowo podobny przebieg procesu, jednakże jego wydajność właściwa była mniejsza.

W kolejnych cyklach badań przeanalizowano wpływ innych warunków brzegowych na proces produkcji kwasu mlekowego. Badania dotyczyły wpływu podwyższonej pojemności buforowej substratu poprzez dodanie węglanu wapnia, wyższego pH poprzez dodanie ługu sodowego, wypełnienia gazowej przestrzeni gazem obojętnym (azot) oraz tlenem, jak również dawkowania glukozy, jako substancji odżywczej w ilości przekraczającej rzeczywiste zapotrzebowanie na nią (rys. 2).

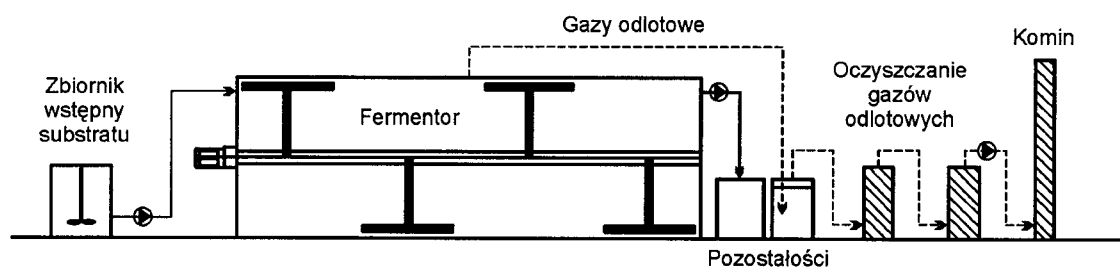


Rys. 2. Wydajność właściwa produkcji kwasu mlekowego w badaniach laboratoryjnych (1 – 1:1, 37 °C, CaCO₃, 2 – 1:1, 37 °C, pH=8,0, 3 – 1:10, 37 °C, azot, 4 – 1:1, 45 °C, glukoza, 5 – 1:10, 37 °C, tlen)

Stwierdzono, że przy ciągłym dawkowaniu glukozy produkcja kwasu mlekowego, po początkowym silnym wzroście, wykazała stosunkowo niski przyrost, co wskazuje na osiągnięcie poziomu nasycenia w próbce. W próbkach wypełnionych różnymi gazami początkowo nie zaobserwowano zmian przebiegu procesu, jednakże w toku badań stwierdzono, że w próbkach wypełnionych początkowo tlenem zachodził rozkład kwasu mlekowego. Nie stwierdzono znaczącego wpływu dawkowania węglanu wapnia oraz ługu sodowego na proces rozkładu kwasu mlekowego.

Badania w skali technicznej

Po uzyskaniu pewności co do przydatności analizowanego substratu w procesie fermentacji mlekowej, omawiany proces badany jest obecnie w instalacji doświadczalnej w skali technicznej. W tym celu zastosowano reaktor o pojemności 37 m³, z czego maksymalna pojemność użytkowa wynosiła 30 m³. Po uwzględnieniu warunków brzegowych procesu, dzienny wsad reaktora wynosi około 300 kg świeżych odpadów. Preferowanymi frakcjami są odpady z placów targowych i punktów gastronomii, w których – ze względu na ich krótki okres przetrzymania w pojemnikach – nie rozpoczął się jeszcze samorzutny proces fermentacji mlekowej. W zbiorniku wstępnym instalacji doświadczalnej materiał wyjściowy jest poddany nawodnieniu (świeża woda lub odpływ z instalacji) oraz rozdrobnieniu. Następnie materiał ten zostaje przepompowany do reaktora doświadczalnego. Jednocześnie następuje spust materiału znajdującego się w reaktorze. Próbkę



Rys. 3. Schemat instalacji doświadczalnej

zawartości reaktora pobierane są w kilku punktach pomiarowych i poddawane analizie w cyklu dobowym. Analizowane są uwodnienie i zawartość substancji organicznych w fazie ciekłej, jak również zawartość kwasów organicznych, a w szczególności kwasu mlekowego. Gazy odlotowe z instalacji poddawane są oczyszczaniu przed odprowadzeniem do atmosfery (rys. 3).

Pierwsze wyniki eksploatacji instalacji są obiecujące. W reaktorze utrzymuje się stałe stężenie kwasu mlekowego, co ze względu na wysokie rozcieńczenie substratu wyjściowego jest wynikiem bardzo zadowalającym.

Podsumowanie

Kwas mlekowy – jako surowiec – ma wiele zastosowań. Fermentacja odpadów organicznych w celu pozyskania kwasu mlekowego jest kolejnym, obok dotychczas istniejących, obiecującym procesem przetwarzania odpadów organicznych. Poprzez rozszerzenie potencjalnego zakresu przetwarzanych odpadów możliwy jest dobór technologii w zależności od lokalnych rynków zbytu. W ten sposób można zoptymalizować obieg materii w przyrodzie, będący podstawą zrównoważonej gospodarki odpadami.

W badaniach w skali laboratoryjnej wykazano przydatność odpadów organicznych do produkcji kwasu mlekowego. Wyniki eksploatacyjne instalacji w skali technicznej są bardzo obiecujące. Dalsze badania będą ukierunkowane na opracowanie metody wydzielania kwasu mlekowego z ciekłego produktu fermentacji odpadów. Istnieje kilka technicznych rozwiązań tego zagadnienia, które powinny zostać przetestowane pod kątem ich przydatności przy zastosowaniu odpadów organicznych jako substratu wyjściowego w procesie fermentacji.

Projekt został sfinansowany przez Federalne Ministerstwo Edukacji i Badań Republiki Federalnej Niemiec (Bundesministerium für Bildung und Forschung – BMBF).

LITERATURA

1. M. KRUPP, R. HAUBRICHS, R. WIDMANN: Mit Vollgas aus der Kläranlage – Methan und Wasserstoff als regenerative Energieträger. Forum Forschung 2005/2006 – Energie, Universität Duisburg-Essen; <http://www.forum-forschung.de>.
2. R. DATTA, S.-P. TSAI: Lactic acid production and potential uses: A technology and economics assessment. American Chemical Society, 1997, pp. 224–236.
3. R. BRAY: Lactic acid by fermentation; <http://process-economics.com>.
4. B. HÜSING, G. ANGERER, S. GAISSER, F. MARSCHER-WEIDEMANN: Biotechnologische Herstellung von Wertstoffen unter besonderer Berücksichtigung von Energieträgern und Biopolymeren. Fraunhofer Institut Karlsruhe, 2003, 64/03, S. 67–76.
5. J. OHMAN: Kunststoffe aus natürlichem Pflanzenzucker werden weltweit Realität. www.cdpo.com.
6. K. HOFVENDAHL, B. HAHN-HÄGERDAL: Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. Enzyme and Microbial Technology, 2000, Vol. 26, No. 2–4, pp. 87–107.
7. S. VARADARAJAN, D. MILLER: Catalytic upgrading of fermentation-derived organic acids. Biotechnol. Prog., 1999, 15, pp. 845–854.
8. FH-Weihenstephan; <http://www.fh-weihenstephan.de/bt/bi/lehre/verfahrenstechnik/vt-dat/Verfahrenstechnik%20Bioinformatik%202004.ppt>.
9. M. NEURREITER, H. DANNER, L. MADZINGAIDZO, C. MIYAFUJI, J. THOMASSER, S. BVOCHORA, S. BAMUSI, R. BRAUN: Lignocellulose feedstock for the production of lactic acid. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2004, 18(1), pp. 55–63.
10. Produktdatenblatt Bonsilage Forte der Firma Lactosan Starterkulturen Ges.m.b.H.&Co.KG, Industriestrasse West 5, A-8605 Kapfenberg.

Rhode, C., Nawrotzki, R., Jager, J. Laboratory and Full-Scale Investigations into Lactic Fermentation of Organic Wastes. Ochrona Środowiska 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 41–44.

Abstract: The aim of the project was to analyze the potential application of biodegradable wastes from markets and restaurants as the feedstock for lactic acid production by lactic fermentation. Lactic acid is widely used for the production of medical biopolymers, packaging, synthetic fibers and clothing. Another major use of lactic acid includes food, tanning and cosmetic industries. Being regarded as a kind of organic recycling, lactic acid production from organic wastes is given high priority in the strategies for waste processing and management. The organic waste samples made use of in both laboratory and

full-scale investigations were inoculated with milk bacteria (*Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus paracasei*, *Lactococcus lactis*) that are present in the commercial product Bonsilage Forte made by Lactosan. Laboratory investigations revealed that the optimal temperature for lactic fermentation was 37 °C. Another finding produced by the study was that the efficiency of the process decreased notably as the dilution of the wastes with water increased (from 1:1 to 1:10). Consideration was also given to the problem of how the addition of lime or soda lye, the filling of the gas space in the bioreactor with inert gas (nitrogen) and oxygen, and the dosage of glucose influence the course of the process and the decomposition of the lactic acid. The results of full-scale investigations (carried out in

a bioreactor of a 30 m³ operating volume) were promising; lactic acid concentration remained constant at a high dilution of the waste with water. Further investigations will focus on the development of an efficient method for the separation of

lactic acid from the liquid product of the lactic fermentation of organic wastes.

Keywords: Organic wastes, lactic fermentation, lactic acid, laboratory investigations, full-scale investigations.