



Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej
i Ochrony Środowiska

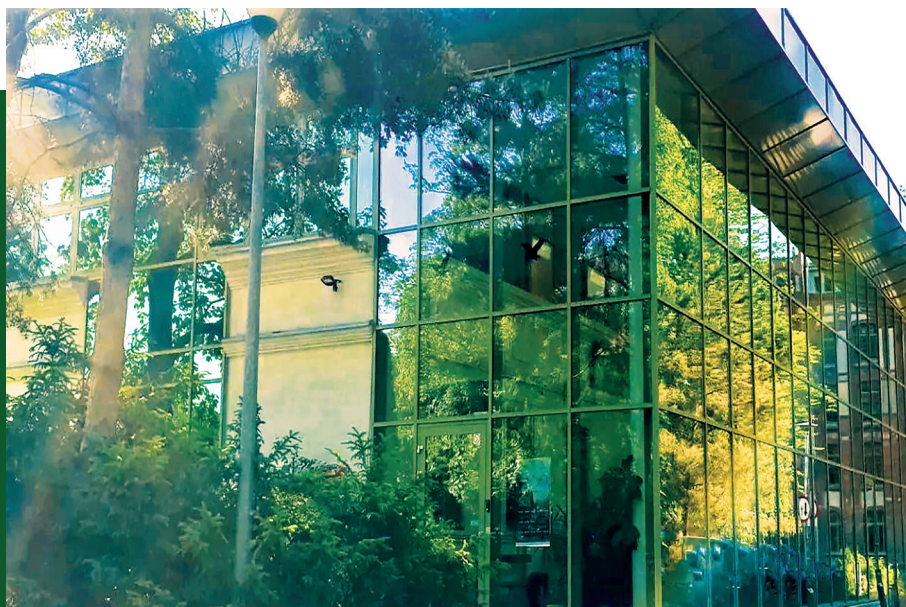


XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA

POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ

Konopnica, 25–27 września 2023 r

MATERIAŁY KONFERENCYJNE



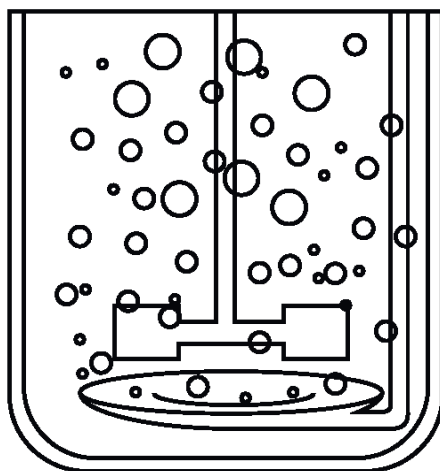
Konopnica 2023

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA

POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ

Konopnica, 25–27 września 2023 r.

MATERIAŁY KONFERENCYJNE



Konopnica 2023

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023

Opracowanie redakcyjne: Dominik Zadworny

Skład i łamanie: Aleksandra Gajderowicz

Projekt okładki: Aleksandra Gajderowicz

Okładka zaprojektowana przy użyciu grafiki

<https://kib.p.lodz.pl/>

© Copyright by Politechnika Łódzka, Łódź 2023

ISBN 978-83-66741-57-7

DOI 10.34658/9788366741577

Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej

93–005 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel. 042 631 20 87, 042 631 29 52

e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwo.p.lodz.pl

Nakład 50 egz.; 9 arkuszy drukarskich

Druk i oprawa: Drukarnia Quick-Druk

90–562 Łódź, ul. Łąkowa 11

nr 2436

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023

Organizatorzy konferencji:

**Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Polskiej Akademii Nauk**



**Wydział Inżynierii Procesowej
i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej**



Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej
i Ochrony Środowiska



Lodz University of Technology
Faculty of Process
and Environmental Engineering

Komitet Naukowy i Organizacyjny:

Przewodniczący:

Prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz, PŁ

Członkowie:

prof. dr hab. inż. Liliana Krzystek, PŁ

prof. dr hab. inż. Marcin Bizukojć, PŁ

dr hab. inż. Katarzyna Paździor, PŁ

dr hab. inż. Paweł Głuszczyk, PŁ

dr inż. Anna Antecką, PŁ

dr inż. Tomasz Boruta, PŁ

dr inż. Anna Klepacz-Smółka, PŁ

dr inż. Anna Ścigaczewska, PŁ

dr inż. Radosław Ślęzak, PŁ

mgr Ewa Stelmach, PŁ

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023

Spis treści

Wstęp.....	9
A. Antecka, R. Szelać, S. Ledakowicz Wpływ warunków środowiska na stabilność fikocyjaniny pozyskiwanej z <i>thermosynechococcus</i> PCC6715	10
M. Bartczak, M. Pilarek Charakterystyka czasu mieszania w bioreaktorze Ready To Process WAVE 25: aplikacyjność metody optycznej z cyfrową analizą obrazu	15
M. Bizukojć, A. Ścigaczewska, T. Boruta, A. Ruda, A. Kawka Analiza repertuaru metabolicznego i morfologii promieniowca <i>Streptomyces rimosus</i> ATCC 10970 w hodowlach bioreaktorowych prowadzonych przy różnych początkowych stężeniach źródeł węgla i azotu	21
M. Białkiewicz Badanie szybkości reakcji dwutlenku węgla z roztworami n-metylodietanoloaminy i anhidrazy węglanowej w reaktorze z płaską powierzchnią kontaktu	26
G. Cema, F. Gamoń, E. Łaskawiec, A. Ziemińska-Buczyńska, J. Surmacz-Górska Shortcut nitrification in the mainstream of WWTP induced by free nitrous acid in side stream treatment	31
G. Cema, M.S. Hellal, K.K. Kadimpati, A. Ziemińska-Buczyńska, J. Surmacz-Górska Biological in-situ methanation through hydrogen injection in mesophilic CSTR system	37
K. Dąbkowska-Suszał, J. Mierzejewska Wytwarzanie etanolu i ksylitolu z odpadów lignocelulozowych.....	42
M. Domińska, K. Paździor, R. Ślęzak, S. Ledakowicz Wpływ źródła inokulum i obróbki wstępnej na produkcję biowodoru w procesie fermentacji kwaśnej.....	47
K. Dziosa, M. Makowska The use of algal biochar for the treatment of dairy wastewater Wykorzystanie biowęgla z alg do oczyszczania ścieków mleczarskich.....	52

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023

A. Gąszczak, E. Szczyrba Jaki wpływ na rozkład fenolu przez szczep <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> KB2 ma obecność metali ciężkich?	56
M. Gloc, K. Paździor, R. Żyła Analiza podatności na biodegradację strumieni ścieków pochodzących z procesu miedziowania	61
P. Głuszcz Badanie procesu sorpcji rtęci z podłoży stałych przez grzyb <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	66
I. Grubecki, J. Miłek, W. Tomczak Matematyczna analiza oszczędności enzymu w optymalnym procesie okresowym: Przypadek hydrolizy skrobi przez α -amylazę z trzustki wieprzowej	72
K. Jędrzejczak, A. Antonowicz, K. Wojtas, W. Orciuch, Ł. Makowski Zastosowanie metod inżynierii chemicznej w przewidywaniu hemolizy krwi – obliczenia numeryczne i weryfikacja doświadczalna	76
A. Kacprowicz, M. Solecki Wpływ wielkości komórek drożdży na kinetykę ich rozrywania w homogenizatorze ultradźwiękowym	79
A. Kowalik-Klimczak, M. Życki, M. Łożyńska, Ch. Schadewell, T. Fiehn, B. Woźniak, M. Flisek, S. Droege Innowacyjna technologia waloryzacji odpadów garbarskich umożliwiająca odzysk chromu i wytwarzanie biogazu	83
K. Kwiatkowska, M. Foszańczyk, A. Klepacz-Smółka Badanie zastosowania mikroalg do usuwania ze ścieków pozostałości farmaceutyków	88
R. Mielczarek, A. Klepacz-Smółka Badanie wpływu źródła węgla nieorganicznego na recykling cieczy pochodowlanej w hodowli termofilnych cyjanobakterii	93
J. Miłek, I. Grubecki, W. Tomczak Badanie hydrolizy skrobi przez α -amylazę. Dezaktywacja enzymu	97

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023

J. Osmańska, A. Klepacz-Smółka, R. Ślęzak Termiczna waloryzacja biomasy cyanobakterii termofilnych	102
K. Paździor, M. Domińska, R. Ślęzak, S. Ledakowicz Produkcja biopaliw z odpadów kuchennych	106
K. O. Roubinek, M. Jasińska, K. Kozak, R. Kurek, E. Kobylska, J. Janiszewska Badania nad otrzymywaniem P3HB z wykorzystaniem modyfikowanych genetycznie <i>Escherichia coli</i> oraz napowietrzania w bioreaktorze z mieszaniem mechanicznym	111
M. Stor, K. Wierzchowski, A. Krasinski, M. Pilarek Doświadczalna weryfikacja właściwości bakteriostatycznych materiałów filtracyjnych	113
E. Szczyrba, T. Pokynbroda, N. Koretska, A. Gąszczak Izolacja i charakterystyka nowych szczepów degradujących polietylen o niskiej gęstości	119
R. Szelaąg, A. Antecka , S. Ledakowicz Zastosowanie frakcjonowania pianowego i wodnej ekstrakcji dwufazowej do oczyszczania C-fikocyjaniny z <i>Thermosynechococcus</i> PCC 6715	124
R. Ślęzak, L. Krzystek Badanie kinetyki degradacji polimerów pochodzenia biologicznego w glebie w warunkach naturalnych.....	128
R. Ślęzak, S. Ledakowicz, M. Imbierowicz Badanie hydrotermicznej karboniacji opadów kuchennych	133
Zagraniczni goście specjálni	137
C. Arce, L. Kratky Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization	138
H. J. Kahle 40 years of scientific cooperation with prof. S. Ledakowicz	140

WSTĘP

Materiały konferencyjne **XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA** **POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ** Konopnica, 2023

Intensywny rozwój biotechnologii, a zwłaszcza inżynierii genetycznej, wymusza potrzebę intensyfikacji badań w dziedzinie inżynierii bioreaktorowej. W odpowiedzi na to od 1983 roku, co 2–3 lata, organizowana jest Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa: „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej”.

Symposium to pozwala na wymianę poglądów szerokiego grona specjalistów z Polski i z zagranicy oraz umożliwia podjęcie tematów dotyczących inżynierii biochemicznej w sposób interdyscyplinarny. Jest również okazją na poszerzenie wiedzy bioinżynierów z zakresu nowych trendów rozwoju inżynierii bioreaktorowej, zwłaszcza inżynierii fizjologicznej, metabolicznej i biologii systemów, a ostatnio także bioenergetyki.

Tegoroczna, XIV już konferencja odbędzie się w dniach 25–27 września w Konopnicy. Organizatorami wydarzenia jest Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej Polskiej Akademii Nauk oraz Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej. Na miejsce obrad wybrano dziewiętnastowieczny pałacyk w stylu romantycznym, będący główną częścią Ośrodka Wypoczynkowego Politechniki Łódzkiej „Dworek”.

Przez sesje referatowe oraz plakatowe Konferencji przeprowadzi uczestników niniejsza książka, będąca zbiorem komunikatów zawierających krótkie przedstawienia zaplanowanych wystąpień.

Wpływ warunków środowiska na stabilność fikocyjaniny pozyskiwanej z *thermosynechococcus* PCC6715

A. Antecka*, R. Szelaǵ, S. Ledakowicz

*Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, Wólczńska 213,*

**anna.antecka@p.lodz.pl*

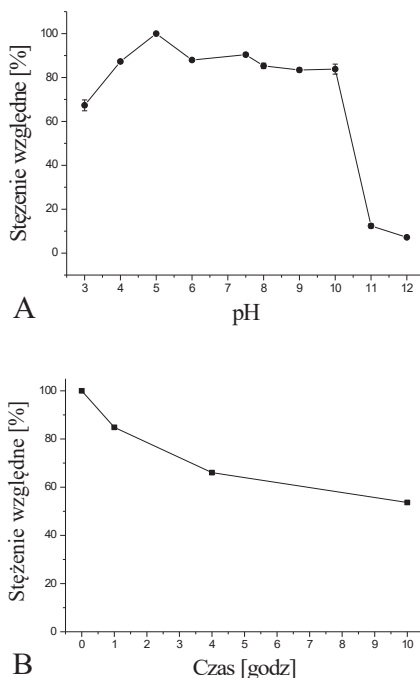
Fikocyjanina (C-PC), będąca kompleksem białka i pigmentu fikocyjanobilina, jest jedną z fikobiliprotein o głębokim, intensywnym niebieskim kolorze [Patil i in., 2006:76–81]. Dzięki temu znajduje szereg zastosowań w barwieniu kosmetyków lub jako dodatek do żywności. Ponadto z uwagi na jej właściwości przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwutleniające jest pożądana w przemyśle farmaceutycznym oraz medycynie [da Silva Figueira i in., 2018:1117–1128]. Fikocyjanina przy długości fali około 620 nm wykazuje charakterystyczny pojedynczy pik absorpcji, a fluorescencję emituje przy około 642 nm. C-PC jest wytwarzana przez wiele fotoautotroficznych cyanobakterii (sinic), z których najbardziej popularna jest *Spirulina platensis* oraz przez dwa rodzaje glonów eukariotycznych: *Rhodophyta* i *Cryptophyta*. Niestety C-PC izolowana z organizmów mezofilnych, posiada wysoką wrażliwość na czynniki fizyczne, takie jak: światło, temperatura, pH i tlen, gdzie ulega rozkładowi w około 90–95%. Zastosowanie takiej fikocyjaniny w przemyśle będzie zatem ograniczone ze względu na obróbkę cieplną, która powoduje wytrącanie i blaknięcie niebieskiego pigmentu [Pan-utai i in., 2018:231–242].

Thermosynechococcus to rodzaj termofilnych, jednokomórkowych cyjanobakterii, zasiedlających alkaliczne gorące źródła o temperaturze 50–65°C. Mechanizmy adaptacji termofilnych sinic do różnych stresujących warunków gorących źródeł powodują, że takie organizmy i ich bioprodukty stanowią ogromną wartość dla biotechnologii oraz różnych zastosowań przemysłowych [Cheng i in., 2020:1–13].

Celem pracy było zbadanie stabilności fikocyjaniny w roztworze otrzymanym po dezintegracji i ekstrakcji biomasy ciepłolubnych cyjanobakterii *Thermosynechococcus* PCC6715 wobec zmiennych warunków środowiska, takich jak: temperatura, pH i światło oraz określenie parametrów umożliwiających korzystne warunki jej przechowywania.

Wartość pH i stężenie fikocyjaniny są głównymi czynnikami mającymi wpływ na agregację i dysocjację C-PC [Chaiklahan i in., 2012:659–664]. W roztworze stanowi ona złożoną mieszaninę monomerów, trimerów, heksamerów i innych oligomerów. Przy pH 5 C-PC występuje jako forma heksameryczna, która dzięki swojej stabilności stanowi ochronę przed denaturacją. Przy pH wyższym niż 7 występuje głównie jako monomer lub trimer, co powoduje niższą termostabilność. Wiąże się to z tym, że wzrost pH powyżej pI powoduje zwiększenie rozpuszczalności fikocyjaniny ze względu na wzrost odpychania elektrostatycznego, który zmniejsza agregację i wytrącanie związków [Mogany i in., 2019:1661–1674].

Na rysunku 1 przedstawiono zależność stężenia C-PC od odczynu pH środowiska (A) oraz stabilność C-PC podczas 10-cio godzinnego naświetlania (B) w temperaturze pokojowej.

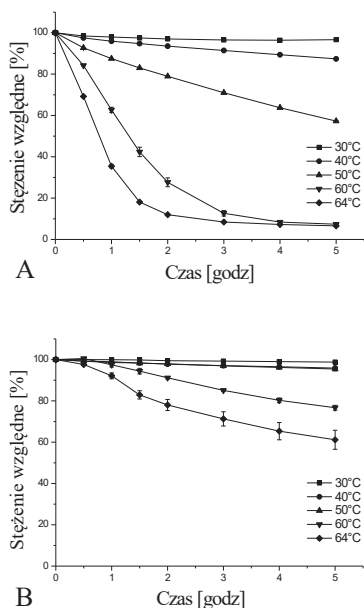


Rys. 1. A – Wpływ pH na stabilność C-PC, B – rozkład C-PC pod wpływem światła

Źródło: opracowanie własne.

Badana fikocyjanina zachowuje swoje właściwości przy pH w zakresie 4–10, natomiast pH zasadowe powoduje jej szybką degradację. Najwyższe stężenie wykazuje przy pH równym 5, co jest zgodne z literaturą przedmiotu [Mogany i in., 2019:1661–1674]. Ponadto wykazuje wrażliwość na światło, a jej odporność fotochemiczna po 10-cio godzinnej inkubacji wynosi jedynie 50% stężenia początkowego.

Z kolei na rysunku 2, przedstawiono wpływ temperatury na stabilność C-PC.



Rys. 2. A – Stabilność fikocyjaniny z *Thermosynechococcus* podczas 5-cio godzinnej inkubacji w zakresie temperatur od 30 do 64°C bez regulacji pH, B – przy pH = 5

Źródło: opracowanie własne.

Wykazano, że w roztworze bez regulacji pH (pH ok. 7,5) C-PC jest stabilna w temperaturach do 40°C (rysunek 1A), natomiast podczas 5-cio godzinnej inkubacji w 50°C traci około 40% swojego stężenia początkowego. Jednakże stwierdzono zależność, że w zakresie pH od 5 do 8, im niższa wartość pH środowiska, tym wyższa może być temperatura, przy której C-PC jest nadal stabilna. Najlepsze wyniki otrzymano dla pH 5, gdzie C-PC podczas 5-cio godzinnej inkubacji w 50°C nadal zachowuje ponad 95%, a w 64°C – 60% wartości początkowego stężenia. Potwierdza to wcześniejsze doniesienia o odwrotnie proporcjonalnej

zależności między wartościami parametrów temperatury i pH w badaniach degradacji C-PC [Chaiklahan i in., 2012:659–664]. Ponadto stwierdzono, że fikocyjanina nie traci swoich właściwości w temperaturze -20°C nawet podczas 3-miesięcznego okresu przechowywania, natomiast w 4°C już po miesiącu jej stężenie zaczyna spadać, a po 3 miesiącach wynosi jedynie 25% wartości początkowej.

Otrzymane wyniki potwierdzają, że fikocyjanina izolowana z *Thermosynechococcus* PCC6715 charakteryzuje się wyższą termostabilnością niż ta pochodząca z organizmów mezofilnych.

Bibliografia

Chaiklahan R., Chirasuwan N., Bunnag B., (2012). *Stability of phycocyanin extracted from Spirulina sp.: Influence of temperature, pH and preservatives*, "Process Biochemistry", vol. 47, nr 4, s. 659–664.

Cheng Y.I., Chou L., Chiu Y.F., Hsueh H.T., Kuo C.H., Chu H.A., (2020), *Comparative Genomic Analysis of a Novel Strain of Taiwan Hot-Spring Cyanobacterium Thermosynechococcus sp. CL-1*, "Frontiers in Microbiology", vol. 11, s. 1–13.

da Silva Figueira F., Moraes C.C., Kalil S.J., (2018), *C-phycocyanin purification: Multiple processes for different applications*, "Brazilian Journal of Chemical Engineering", vol. 35, nr 3, s. 1117–1128.

Mogany T., Kumari S., Swalaha F.M., Bux F., (2019), *Extraction and characterisation of analytical grade C-phycocyanin from Euhalothece sp.*, "Journal of Applied Phycology", vol. 31, nr 4, s. 1661–1674.

Pan-utai W., Kahapana W., Iamtham S., (2018), *Extraction of C-phycocyanin from Arthrospira (Spirulina) and its thermal stability with citric acid*, "Journal of Applied Phycology", vol. 30, nr 1, s. 231–242.

Patil G., Chethana S., Sridevi A.S., Raghavarao K.S.M.S., (2006), *Method to obtain C-phycocyanin of high purity*, "Journal of Chromatography A", vol. 1127, nr 1–2, s. 76–81.

Charakterystyka czasu mieszania w bioreaktorze Ready To Process WAVE 25: aplikacyjność metody optycznej z cyfrową analizą obrazu

M. Bartczak*, M. Pilarek

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Waryńskiego 1,
00–645 Warszawa, *mateusz.bartczak.dokt@pw.edu.pl

Wprowadzenie

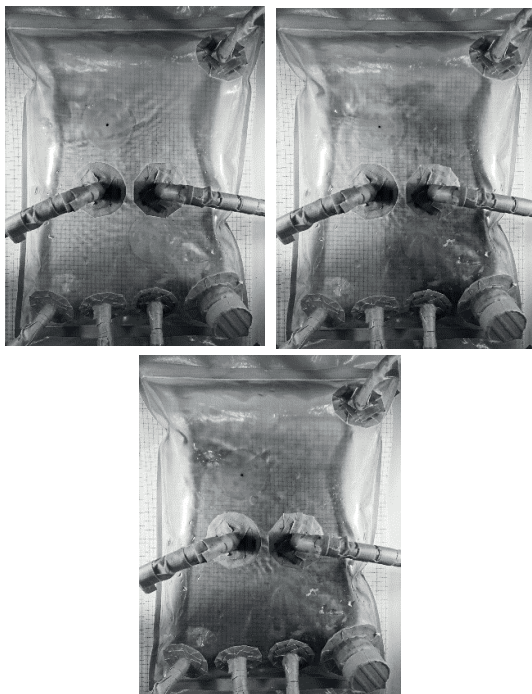
Bioreaktory *single-use* z mieszaniem typu *wave* to grupa urządzeń szeroko wykorzystywanych w nowoczesnych obszarach badań podstawowych z zakresu biotechnologii i bioinżynierii. Bioreaktory *single-use*, m.in. w produkcji czynników biologicznych niezbędnych do wytwarzania szczepionek przeciw chorobom wirusowym [Demirden i in., 2022:714] (w tym przeciw COVID-19) czy komórek dendrytycznych do zastosowań w immunoterapii [Meng i in., 2018:2516]. Bioreaktory *single-use* z mieszaniem typu *wave* pojawiły się w komercyjnej ofercie na początku XXI wieku. Krótki okres dostępności tego typu aparatów na rynku powoduje, że zasoby wiedzy dotyczące ilościowych zależności wartości parametrów charakteryzujących mieszanie typu *wave* od wartości nietypowych parametrów wymuszania przepływu cieczy, są mocno ograniczone. Istotnym zagadnieniem w charakteryzowaniu procesów zachodzących w bioreaktorach z mieszaniem typu *wave* jest opracowanie efektywnych i dokładnych metod pomiaru wartości parametrów charakteryzujących warunki hydrodynamiczne wewnątrz zbiornika. Celem pracy było opracowanie adaptacji

metody optycznej do pomiaru czasu mieszania w reaktorze *ReadyToProcess* WAVE 25 (WAVE 25) firmy Cytiva, wyposażonym w polimerowe zbiorniki hodowlane typu Cellbag. Motywacją do prac w tym obszarze były ograniczenia stosowalności metody sensorowej do pomiaru czasu mieszania, we wcześniej przeprowadzonych badaniach [Bartczak i in., 2022:133–288]. Podczas tych badań dostrzeżono istotne wady metody sensorowej związane z: długim czasem odpowiedzi elektrody, inwazyjnością i lokalnością pomiaru oraz zakłóceniami wynikającymi z manualnego dozowania trasaera.

Materiały i metody

Adaptacja metody optycznej pomiaru czasu mieszania została opracowana do stosowania w systemie bioreaktora WAVE 25 wyposażonego w kołysaną, termostatowaną platformę, na której umieszcza się polimerowe zbiorniki hodowlane typu Cellbag. Roztworem początkowym był 0,001 M roztwór HCl, z dodatkiem błękitu bromotymolowego, pełniącego funkcję wskaźnika odczynu pH. Jako traser wykorzystywano 1 M roztwór NaOH w ilości 2 cm³ na 1 dm³ roztworu początkowego, a jego dodanie powodowało zmianę barwy wskaźnika z żółtej na niebieską. Zakłócenia związane z manualnym dodawaniem roztworu trasaera do cieczy w zbiorniku wyeliminowano przy zastosowaniu autorskiego układu do automatycznego i precyzyjnego dozowania [Pilarek, Bartczak, 2023]. Kamera cyfrowa, rejestrująca materiał filmowy obrazujący proces mieszania, była umieszczona nad zbiornikiem bioreaktora nieruchomo względem kołysanej platformy z wykorzystaniem dedykowanego statywu. Statyw ten wykonano w technologii druku 3D. Materiał filmowy był reje-

strowany z rozdzielczością przestrzenną 0,13 mm/piksel oraz rozdzielczością czasową 0,02 Hz (rysunek 1). Czas mieszania zdefiniowano jako okres potrzebny na trwałe osiągnięcie 95% całkowitej zmiany powierzchni obszaru zajętego przez piksele o barwie niebieskiej, czyli odpowiadającej końcowemu zabarwieniu wskaźnika.



Rys. 1. Wybrane klatki obrazujące badany proces mieszania cieczy w zbiorniku Cellbag

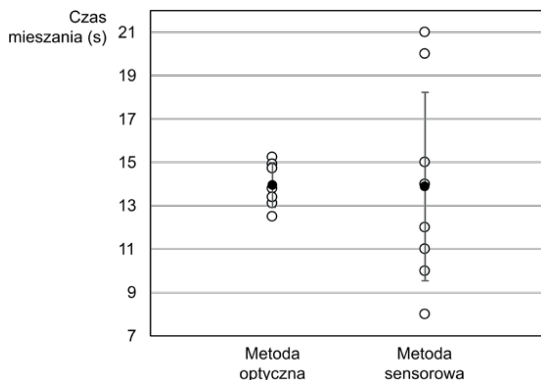
Źródło: opracowanie własne.

Pliki filmowe zawierające dane z eksperymentów przetworzono przy użyciu algorytmu w języku Python z zastosowaniem

otwarto-źródłowej biblioteki OpenCV, wykonującego czynności związane z: odczytem i filtrowaniem obrazów źródłowych, konwersją danych z przestrzeni barw RGB do przestrzeni $L^*a^*b^*$, wyznaczaniem powierzchni obszarów odpowiadających wybranej barwie wskaźnika odczynu pH (żółtej lub niebieskiej) oraz generowaniem plików i obrazów wynikowych.

Wyniki

W celu porównania precyzji opracowanej adaptacji metody optycznej pomiaru czasu mieszania względem metody sensorowej przeprowadzono badania eksperymentalne. Ponadto wykonano serie pomiarów przeprowadzonych dla tych samych wartości parametrów mieszania typu *wave* (wychylenia o amplitudzie 7° , częstotliwości 21 min^{-1} , objętość fazy ciekłej $0,6 \text{ dm}^3$ i temperaturze 25°C). W przypadku metody optycznej średnia wartość czasu mieszania wynosiła 13,96 s, a dla metody sensorowej wartość ta wynosiła 13,9 s. (rysunek 2). Wartość odchylenia standardowego wyników uzyskanych przy zastosowaniu metody optycznej jest ponad 4-krotnie mniejsza, niż w przypadku zastosowania metody sensorowej i wyniosła odpowiednio 1,03 s oraz 4,3 s. Większa precyzja metody optycznej w porównaniu z metodą sensorową jest wynikiem powtarzalności realizacji procedury pomiaru wartości czasu mieszania, na którą składają się, m.in. nieinwazyjność pomiarów bez wprowadzania do zbiornika sond pomiarowych, automatyzacja dozowania traseru, zniwelowanie zakłóceń wynikających z długiego czasu odpowiedzi elektrody pomiarowej (w przypadku elektrod pH wynoszącego od 1 do 5 sekund [Sohanghpurwala i in., 2009:219]).



Rys. 2. Porównanie precyzji metody optycznej oraz metody sensorowej w zakresie pomiaru wartości czasu mieszania

Źródło: opracowanie własne.

Wnioski końcowe

Opracowana adaptacja metody optycznej pomiaru czasu mieszania jest wartościowym narzędziem do ilościowej charakteryzacji procesu mieszania w polimerowych zbiornikach bioreaktorów z mieszaniem typu *wave*. Zastosowana metoda optyczna posiada wiele zalet, w porównaniu do uprzednio wykorzystywanej metody sensorowej, takich jak: bezinwazyjność pomiaru, eliminacja zakłóceń związanych z manualnym dozowaniem traseru, wysoki czas odpowiedzi elektrody oraz wysoka rozdzielczość czasowa pomiaru. Istotnym atutem proponowanej metody optycznej jest możliwość obserwacji procesu mieszania w całej objętości płynu wypełniającego polimerowy zbiornik/mieszalnik poddawany oscylacyjnym wychyleniom, a tym samym możliwość wyznaczania lokalnych wartości czasu mieszania w wybranych obszarach

fazy ciekłej. Wykazano, iż precyzja opracowanej adaptacji metody optycznej jest kilkukrotnie wyższa, niż analogicznie stosowanej metody sensorowej.

Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB), grant YOUNG PW.

Bibliografia

Bartczak M., Wierzchowski K., Pilarek M., (2022), *Mixing performance in a litre-scale rocking disposable bioreactor: DoE-based investigation of mixing time dependence on operational parameters*, "Chemical Engineering Journal", vol. 431, s. 133–288.

Demirden S.F., Alptekin K., Kimiz-Gebologlu I., Oncel S.S., (2022), *Influenza Vaccine: An Engineering Vision from Virological Importance to Production*, "Biotechnology and Bioprocess Engineering", vol. 27, s. 714.

Meng Y., Sun J., Hu T., Ma Y., Du T., Kong C., (2018), *Rapid expansion in the WAVE bioreactor of clinical scale cells for tumor immunotherapy*, "Human Vaccines & Immunotherapeutics", vol. 14, s. 25–16.

Pilarek M., Bartczak M., zgłoszenie patentowe nr P.443555 w UP RP, 2023.

Sohanghpurwala A., Rao G., Kostov Y., (2009), *Optical Replacement of pH Electrode*, "IEEE Sensors Journal", vol. 9, s. 219.

Analiza repertuaru metabolicznego i morfologii promieniowca *Streptomyces rimosus* ATCC 10970 w hodowlach bioreaktorowych prowadzonych przy różnych początkowych stężeniach źródeł węgla i azotu

M. Bizukojć*, A. Ścigaczewska, T. Boruta, A. Ruda, A. Kawka

*Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Wólczańska 213, *bizukojc.marcin@p.lodz.pl*

Farmaceutycznie istotne substancje, takie jak metabolity wtórne mikroorganizmów oraz enzymy, produkowane są w głównej mierze przez bakterie i grzyby strzępkowe [Del Carratore i in. 2022:102762; Seca, Pinto 2019:66]. Do mikroorganizmów strzępkowych najszerzej wykorzystywanych w bioprocessach na skalę przemysłową, w szczególności do biosyntezy antybiotyków, należą promieniowce. Jednym z przykładów tych pożytecznych, gram dodatnich nitkowych bakterii jest *Streptomyces rimosus*. Podstawowymi sposobami stymulowania mikroorganizmów do produkcji metabolitów wtórnych jest manipulacja warunkami wzrostu i składem pożywki hodowlanej [Bode i in., 2002:619–627]) Z kolei ilość węgla i azotu użytego w tym działaniu jest jednym z najsilniejszych czynników wpływających na procesy biosyntezy metabolitów. Z tego powodu w niniejszej pracy zbadano wpływ początkowego stężenia źródła węgla (glukoza) i azotu (ekstrakt drożdżowy) na powstawanie osiemnastu metabolitów wtórnych *Streptomyces rimosus* ATCC 10970 oraz rozwój morfologiczny tego promieniowca w hodowlach bioreaktorowych.

Materiały i metody

Przeprowadzono serie hodowli *S. rimosus* ATCC 10970 w 5l bioreaktorach zbiornikowych mieszadłowych BIOSTAT® B (Sartorius). Początkowy skład pożywek hodowlanych różnił się stężeniem źródła węgla (glukoza) lub stężeniem źródła azotu (ekstrakt drożdżowy). Testowano następujące kombinacje. Do badania wpływu źródła azotu zastosowano trzy podłoża zawierające 1, 5 lub 20 g L⁻¹ ekstraktu drożdżowego przy 20 g L⁻¹ glukozy. Do zbadania wpływu źródła węgla zastosowano warianty: 0; 3,5; 7,0 i 20,0 g L⁻¹ glukozy przy 5 g L⁻¹ ekstraktu drożdżowego. Pozostała ilość składników była taka sama dla każdego wariantu hodowli.

Analiza metabolitów wtórnych, składu podłoży oraz morfologii *S. rimosus*

Próbki zawartości bioreaktorów pobierano co 24 godziny. Metabolity wtórne obecne w przesączach oraz składniki podłoży analizowano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (ACQUITY-UPLC®) z wykorzystaniem kolumny BEH Shield RP18 w układzie faz odwróconych (2,1 mm × 100 mm × 1,7 μm) i w połączeniu z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (ACQUITY-SYNAPT G2, Waters, USA).

Wyniki i wnioski

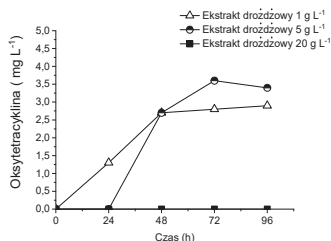
Niska początkowa ilość ekstraktu drożdżowego na poziomie 1 g L⁻¹ spowodowała silnie ograniczony azotem wzrost biomasy, której ilość nie przekraczała 2 g × L⁻¹ w 96 godzinie. Natomiast duża początkowa dostępność azotu (20 g L⁻¹ ekstraktu drożdżowego)

spowodowała wzrost ilości biomasy do $13 \text{ g} \times \text{L}^{-1}$ w 96 godzinie. Efekt zmiany początkowego stężenia glukozy (źródła węgla) nie był tak spektakularny, jak w przypadku źródła azotu. Gdy początkowe stężenie glukozy wzrastało, ilość powstającej biomasy była proporcjonalnie większa.

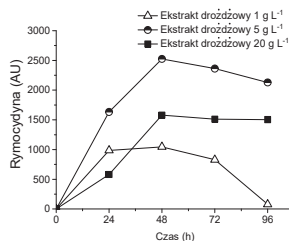
Podczas eksperymentów zidentyfikowano 18 metabolitów wtórnych *S. rimosus*. Poniżej omówiono najważniejsze wyniki. Wysokie początkowe stężenie azotu organicznego nie sprzyjało powstawaniu metabolitów wtórnych z grupy oksytetracyklin. W eksperymencie z ekstraktem drożdżowym w stężeniu 20 g L^{-1} nie wykryto zarówno oksytetracykliny, jak i 2-acetylo-2-dekarboksamidooksyntetracykliny. Niski poziom azotu organicznego (1 g L^{-1} ekstraktu drożdżowego) sprzyjał bardziej 2-acetylo-2-dekarboksamidooksyntetracyklinie, niż samej oksytetracyklinie. Istniała wyraźna korelacja dla trzech wykrytych rymocydyn. Dla wszystkich z nich optymalnym stężeniem ekstraktu drożdżowego w podłożu było 5 g L^{-1} . To samo dotyczyło turgicheliny, lucensomycyny, nienazwanej angucykliny, 7-dimetylo-glukopiericydyny A oraz milbemycyn. Jednak dla milbemycyny $a_3 + 4[\text{O}]$ jej poziomy były porównywalne zarówno dla 1, jak i 20 g L^{-1} ekstraktu drożdżowego. Cztery pozostałe metabolity wykazały zupełnie inną korelację z początkowym stężeniem azotu organicznego. Mowa o kwasie lorneinowym J, enaminomycynie B, spinoksazynie A i 2-metylotio-cis-zeatynie. Ich poziomy przy 1 g L^{-1} ekstraktu drożdżowego były bliskie zeru, a ich najwyższy sygnał wykryto w eksperymentach z największym początkowym stężeniem azotu organicznego w podłożu 20 g L^{-1} .

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023

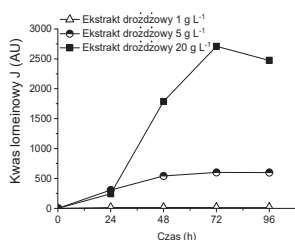
A



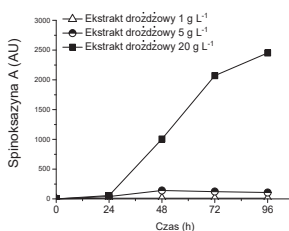
B



C



D



Rys. 1. Wpływ początkowego stężenia azotu (ekstrakt drożdżowy) na biosyntezę wybranych metabolitów wtórnych *S. rimosus*:

A – oksytetracyklina, B – rymocidyna,

C – kwas lorneinowy J, D – spinoksazyna A

Źródło: opracowanie własne.

Wpływ początkowego stężenia glukozy na metabolizm *S. rimosus* był bardziej przewidywalny. Zwykle w przypadku metabolitów wtórnych ich produkcja jest silnie zależna od źródła węgla, ponieważ to właśnie atomy węgla tworzą szkielet węglowy tych stosunkowo dużych cząsteczek.

Zawartość azotu oraz węgla w podłożu hodowlanym miała też wyraźny wpływ na morfologię *S. rimosus*, co mogło bezpośrednio przyczynić się do zmian metabolicznych mikroorganizmu.

Ogólnie można stwierdzić, że przy deficycie składników pokarmowych (eksperymenty z 1 g L⁻¹ ekstraktu drożdżowego i 0 g L⁻¹ glukozy) *S. rimosus* tworzył okrągłe, regularne aglomeraty zwane peletkami. Zwiększenie ilości azotu i węgla w podłożu prowadziło do wzrostu mikroorganizmu w postaci mniejszych form typu *clump* oraz grzybni rozproszonych.

Niniejsze badania zostały wykonane w ramach projektu UMO-2021/43/B/ST8/00268 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Bibliografia

Bode H.B., Bethe B., Höfs R., Zeeck A., (2002), *Big effects from small changes: possible ways to explore nature's chemical diversity*, "ChemBioChem", vol. 3, s. 619–627.

Del Carratore F., Hanko E.K., Breitling R., Takano E., (2022), *Biotechnological application of Streptomyces for the production of clinical drugs and other bioactive molecules*, "Current Opinion in Biotechnology", vol. 77, s. 102–762.

Seca A.M.L., Pinto D.C.G.A., (2019), *Biological Potential and Medical Use of Secondary Metabolites*, "Medicines" vol. 6, nr 2 s. 66.

Badanie szybkości reakcji dwutlenku węgla z roztworami n-metylodietanoloaminy i anhidrazy węglanowej w reaktorze z płaską powierzchnią kontaktu

M. Błatkiewicz*

*Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, Wólczańska 213,*

**michal.blatkiewicz@p.lodz.pl*

Wprowadzenie

Zmiany klimatyczne wymuszają działania polegające na zmniejszeniu emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Jednym ze sposobów ograniczania emisji jest bezpośredni wychwyt dwutlenku węgla z gazów odlotowych, opuszczających elektrownie, zakłady produkcyjne itp. Powszechnie stosowanym procesem jest absorpcja reaktywna, gdzie gaz jest selektywnie oczyszczany z konkretnego składnika za pomocą fazy ciekłej, w której dany składnik jest wiązany chemicznie. Rozpuszczalniki nieorganiczne, takie jak wodne roztwory wodorotlenku sodu, są tanie i oferują bardzo wysoką kinetykę reakcji chemicznej. Mimo to ich zasadniczą wadą jest brak możliwości regeneracji po procesie absorpcji. Alternatywą są rozpuszczalniki organiczne, takie jak alkanoloaminy.

Alkanoloaminy można podzielić zasadniczo na dwie grupy: te, w których atom azotu jest niecałkowicie podstawiony (aminy pierwszo- i drugorzędowe) oraz te, w których atom azotu jest

w pełni podstawiony (aminy trzeciorzędowe). Podział ten uzasadniony jest mechanizmem reakcji. O ile aminy z pierwszej grupy reagują z CO_2 bezpośrednio, tworząc wiązania kowalencyjne, tak aminy trzeciorzędowe reagują pośrednio jako akceptory protonowe dla cząsteczek wody, co prowadzi do powstania jonów wodorowęglanowych [Littel i in., 1990:1633–1640].

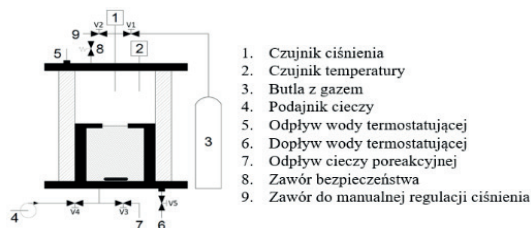


Oprócz reakcji (I) równolegle przebiegają reakcje (II) i (III) [Versteeg i in., 1988:5 73–585]



Ponieważ aminy pierwszo- i drugorzędowe reagują z CO_2 bezpośrednio, całkowite współczynniki szybkości reakcji ich roztworów są znacznie wyższe od szybkości reakcji amin trzeciorzędowych. Niemniej odznaczają się również znacznie wyższą entalpią reakcji [Kim i in., 2009:2027–2038]. Problem niskiej szybkości reakcji może jednak zostać częściowo skompensowany dodatkiem katalizatorów. Anhydraza węglanowa (CA) (EC 4.2.1.1) jest enzymem zdolnym znacząco poprawić szybkość reakcji CO_2 . Wykazano, że w roztworach amin trzeciorzędowych, CA nie wpływa na reakcję (I), ale zwiększa współczynnik kinetyczny reakcji (III), wykorzystując cząsteczki aminy na etapie regeneracji centrum aktywnego [Penders-van Elk i in., 2012:385–392].

Materiały i metody



Rys. 1. Schemat reaktora

Źródło: opracowanie własne.

Do badań zbudowano termostatowany reaktor o płaskiej powierzchni kontaktu ciecz-gaz (rysunek 1), wyposażony w czujnik temperatury typu Pt 100 oraz czujnik ciśnienia APC-

2000 firmy Aplisens. Objętość fazy gazowej wynosiła 376.3 cm³, a fazy ciekłej 485.7 cm³. Badania kinetyki absorpcji prowadzono w różnych temperaturach (291, 295, 298, 303 K) i przy różnych prędkościach obrotowych mieszadła (60, 120, 180 rpm).

Dwutlenek węgla do eksperymentów reaktywnej absorpcji (>99.9%) zakupiono od Air Products, a n-metylodietanoloaminę 30%_{wag} (MDEA) (>99%) od Brenntag. Z kolei roztwór MDEA z dodatkiem 0.2%_{wag} CA dostarczył Evonik.

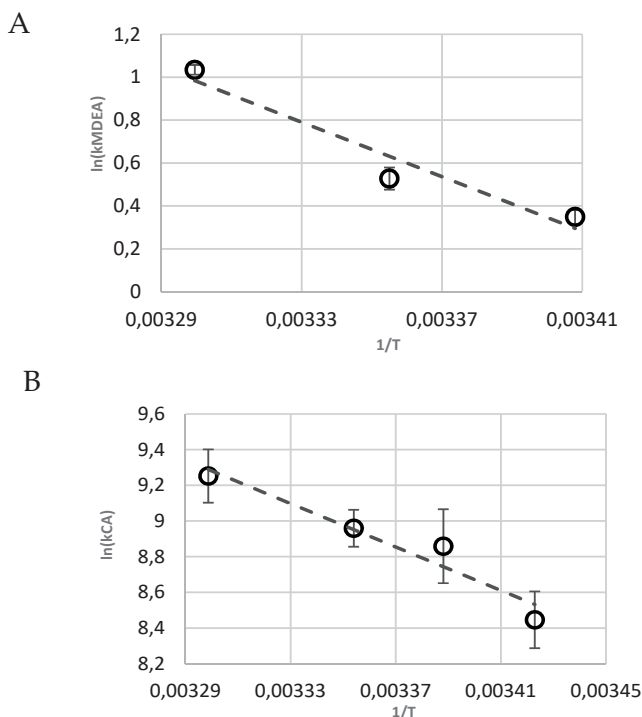
Ponieważ szybkość reakcji w równaniu II jest pomijalna, a stężenia MDEA, wody i CA zmieniają się nieznacznie, współczynnik kinetyczny pseudo-pierwszorzędowej reakcji (k_{ov}) można uprościć do formy:

$$k_{OV} = k_{CA} \cdot c_{CA} \cdot C_{H_2O} + k_{MDEA} \cdot C_{MDEA} \left[\frac{1}{s} \right], \quad (1)$$

gdzie k_{MDEA} i k_{CA} są współczynnikami kinetycznymi odpowiednio reakcji z MDEA i CA. Wykorzystując definicję liczby Hatty oraz zamknięty bilans masy w reaktorze, wartość k_{ov} można wyznaczyć z następującego równania:

$$\ln(p_{CO_2,1}) = -\frac{A\sqrt{k_{O_2}DHRT}}{V_G} \cdot (t_1 - t_0) + \ln(p_{CO_2,0}), \quad (2)$$

gdzie $p_{CO_2,0}$ i $p_{CO_2,1}$ odnoszą się do ciśnienia w czasie t_0 i t_1 , A jest powierzchnią kontaktu, H stałą Henry'ego, R stałą gazową, T temperaturą, D dyfuzyjnością CO_2 w roztworze, a V_G objętością gazu.



Rys. 2. Wykresy Arrheniusa dla k_{MDEA} (A) i k_{CA} (B)

Źródło: opracowanie własne.

$$k_{MDEA} = 3.306 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{6345}{T}\right) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}\cdot\text{s}}\right], \quad (3)$$

$$k_{CA} = 5.707 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{6088}{T}\right) \left[\frac{\text{m}^6}{\text{kmol}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}}\right]. \quad (4)$$

Zależności opisujące wartości k_{MDEA} i k_{CA} można opisać odpowiednio równaniami (3) i (4):

Niniejsze badania zostały wykonane w ramach projektu UMO-2020/39/I/ST8/01381 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Bibliografia

Littel R.J., van Swaaij W.P.M., Versteeg G.F., (1990), *Kinetics of Carbon Dioxide with tertiary Amines in aqueous solution*, "AIChE Journal", vol. 36, wyd. 11, s. 1633–1640.

Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M., (1988), *On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—I. Primary and secondary amines*, "Chemical Engineering Science", vol. 43, nr 3, s. 573–585.

Kim I., Hoff K.A., Hessen E.T., Haug-warberg T., Svendsen H.F., (2009), *Enthalpy of absorption of CO₂ with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants*, "Chemical Engineering Science", vol. 64, wyd. 9, s. 2027–2038.

Penders-van Elk N.J.M.C., Derks P.W.J., Fradette S., Versteeg G.F., (2012), *Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous MDEA solutions with carbonic anhydrase at 298K*, "International Journal of Greenhouse Gas Control", vol. 9, s. 385–392.

Shortcut nitrification in the mainstream of WWTP induced by free nitrous acid in side stream treatment

**G. Cema*, F. Gamoń, E. Łaskawiec, A. Ziemińska-Buczyńska,
J. Surmacz-Górska**

*Department of Environmental Biotechnology, Silesian University of Technology,
Akademicka 2, Gliwice, Poland, *Grzegorz.cema@polsl.pl*

Abstract

As environmental regulations for wastewater treatment plants (WWTPs) become increasingly stringent, new technologies are being explored. The paper explores the use of free nitrous acid (FNA) as a means of conducting shortcut nitrification in a mainstream WWTP. This process entails utilizing FNA to inhibit nitrite-oxidizing bacteria (NOB) in a separate reactor, known as a selector. The study focuses on the duration and concentration of free nitrous acid exposure and its impact on the activity of nitrifiers involved in both the first and second nitrification phases. The researchers obtained activated sludge samples from a municipal sewage treatment plant for their investigation. However, using shortcut nitrification in the mainstream of the treatment plant results in the presence of nitrites instead of nitrates in the outflow. As nitrite concentrations are tightly regulated in effluent, further removal of nitrites, such as through filters, is required. In this study, the use of denitrification filters, along with three different methods of inoculation and an external carbon source, were also examined.

Introduction

One of the significant challenges faced by wastewater treatment plants (WWTPs) is to reduce their operating costs while maintaining high efficiency and reducing greenhouse gas emissions. Many municipal WWTPs receive wastewater with a low C/N ratio, which can reduce the denitrification process and result in relatively high nitrogen loads due to an insufficient carbon source. The use of nitrite pathways has been suggested as a modification of biological nitrogen removal processes, as it can reduce the need for a carbon source and aeration, resulting in lower nitrogen discharge and a smaller carbon footprint [Rodriguez-Garcia i in., 2014:871–879]. However, achieving stable performance of the nitrite pathway is challenging, as it requires suppressing or leaching nitrite-oxidizing bacteria (NOB) while developing ammonium-oxidizing bacteria (AOB). Shortening the nitrification process in mainstream WWTPs remains challenging due to low nitrogen concentrations and temperatures. However, using free nitrous acid (FNA) can allow for stable AOB development, unrestricted by aeration systems, and FNA production from reject water after anaerobic digestion is sustainable and economically beneficial [Duan i in., 2018:360–370]. However, low nitrogen concentrations in municipal wastewater make it challenging to achieve an adequate FNA concentration. Nevertheless, it is possible to produce nitrite in a side stream on the reject water and then mix it with activated sludge in a selector reactor. This approach is being tested in the Shortened Nitrification in the Mainstream Results in Nitrites Instead of Nitrates in the Outflow of the Treatment Plant (SNIT) project. The optimal parameters of NOB inhibition (FNA concentration, contact time, pH) were

determined in short laboratory tests, but the FNA treatment conditions are still unclear, as some studies have shown NOB adaptation to FNA in the past. As nitrite regulations are very strict, the outflow from the treatment plant must not exceed 1 g/m^3 . Thus, additional treatment of the outflow from the treatment plant of nitrite nitrogen is required, and denitrification filters can be used for this purpose. Although this technology has been widely applied for nitrate removal (Gou i in., 2021:101–873), its usage for nitrite reduction from wastewater is not well described.

Materials and methods

The measurements were conducted using a traditional fed-batch respirometer with a small, enclosed reactor vessel. An oxygen electrode was included in the respirometer, which was connected to a program for automatic recording of readings. The methodology presented in (Surmacz-Górska i in., 1995:569–577) was used to verify the measurement of activity. Selective nitrification inhibitors, such as Allylthiourea (ATU) and sodium azide/sodium chlorate solutions, were used during the experiments, which were carried out using activated sludge from WWTP. The pH was varied from 5.5 to 7.0, and the FNA concentration ranged from 0.004 to $2.3 \text{ mgHNO}_2\text{-N/L}$. AOB and NOB activities were measured after FNA treatment, and the response of the tested nitrification inhibitors was compared. Based on the expected capabilities of the pilot stations, a series of tests were planned using a central composite design (CCD) with a retention time of 6–8 hours in the selector, pH of 5–7, and N-NO_2 of 100–300 mg/L. The experiment was conducted in three denitrification filters (R_1 , R_2 , and R_3) filled with expanded clay and halloysite, with an

active volume of 500 mL. Activated sludge (7.8 mg TSS/L) was used to inoculate the reactors, and the ratio of activated sludge to halloysite was 30% (v/v). The hydraulic retention time (HRT) was 2 hours, and the nitrite concentration was 10 mg/L, while the COD concentration was 90 mg/L. The experiment was conducted at a temperature of approximately 20°C and pH 7.0. Finally, three different carbon sources (endogenous, acetic acid, and methanol) were tested.

Results and discussion

NOB activity decreased after sludge FNA treatment. AOB activity also decreased. In the low FNA concentration range, it was challenging to demonstrate the effect of contact time on NOB inhibition. Some analyses noted a decrease in AOB activity. The OUR measurements had a lack of repeatability due to the activated sludge condition and conditions of the processes. FNA concentration of 0.40–0.63 mgHNO₂-N/L inhibited NOB culture by 50%. Various inhibitors of the nitrification process were tested during the oxygen uptake rate measurements, but no significant effect was demonstrated. Batch tests showed that the most effective contact time for NOB inhibition was 18h, with an FNA concentration of 0.4 mgHNO₂-N/L. The results showed the potential of FNA in the inhibition of NOB while still maintaining good condition and properties of AOB.

R3 had the highest level of COD and NO₂ removal, reaching 100% efficiency for NO₂ removal between 8 and 10 days, while COD removal was approximately 80%. Similar results were obtained for R₂. In R₁, the removal efficiency of NO₂ increased from 10% on day 4 to 70% on day 8, reaching 97% on day 14.

It can be suspected that the inoculation method by feeding the filter from the top needs more time for adaptation for microorganisms. Decrease in the removal efficiency of both NO_2 and NO_3 was observed after day 10 in each reactor, which may be caused by the desorption of both NO_2 and NO_3 from the halloysite. Further analysis is required for this thesis.

Conclusion

Batch tests showed that the most effective contact time for NOB inhibition was 18h, with an FNA concentration of 0.4 mgHNO₂-N/L. The results showed the potential of FNA in the inhibition of NOB while still maintaining good condition and properties of AOB.

Denitrification filters seem to be a good technology for NO_2 removal in tertiary treatment. As the most effective method of inoculating the bed seems to be its complete mixing with the sludge. Moreover, studies have shown that it only takes 8 days to achieve stable system operation. It is worth to noted that further researches focusing on nitrogen load, temperature and HRT are ongoing.

The project was funded by the Polish-Norwegian Research Programme operated by the National Centre for Research and Development under POLNOR 2019 in the frame of Project Contract No NOR/POLNOR/SNIT/0033/2019-00.

Bibliography

Duan H., Wang Q., Erler D.V., Ye L., Yuan Z., (2018), *Effects of free nitrous acid treatment conditions on the nitrite pathway performance in mainstream wastewater treatment*, "Science of The Total Environment", vol. 644, s. 360–370.

Guo Q., Yang Z., Zhao Q., Chen J., Li J., Chen L., Shi W., An P., Wang G., Xu G., (2021), *A pilot-scale study of a novel two-stage denitrification filter*, "Journal of Water Process Engineering", vol. 39, s. 101–873.

Rodriguez-Garcia G., Frison N., Vázquez-Padín J.R., Hospido A., Garrido J.M., Fatone F., Bolzonella D., Moreira M.T., Feijoo G., (2014), *Life cycle assessment of nutrient removal technologies for the treatment of anaerobic digestion supernatant and its integration in a wastewater treatment plant*, "Science of Total Environment" vol. 490, s. 871–879.

Surmacz-Górska J., Gernaey K., Demuynck C., Vanrolleghem P., Verstraete W., (1995), *Nitrification Process Control in Activated Sludge Using Oxygen Uptake Rate Measurements*, "Environmental Technology" vol. 16, wyd. 6, s. 569–577.

Biological in-situ methanation through hydrogen injection in mesophilic CSTR system

G. Cema^{1*}, M.S. Hellal^{1,2}, K.K. Kadimpati¹,
A. Ziemińska-Buczyńska¹, J. Surmacz-Górska¹

¹*Environmental Biotechnology Department, Faculty of Power and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Akademicka St. 2, 44–100 Gliwice, Poland,*

²*Water Pollution Research Department, National Research Centre, 33 El-Bohouth St., Dokki, Giza 12622, Egypt, *grzegorz.cema@polsl.pl*

Abstract

This study evaluates in-situ biological hydrogen methanation in a mesophilic continuous stirred-tank reactor (CSTR) for biogas upgrading. Two 5 L CSTRs were loaded with inoculum sludge and fed with mixed waste sludge at a mesophilic temperature of 37°C. One reactor was operated as a control, while the other was injected with H₂ at a 4:1 H₂:CO₂ ratio through a micro-ceramic membrane diffuser. Gas counters and gas chromatography were used to monitor the biogas production. The results showed an increased methane yield of 215 mL/g VS compared to 135 mL/g VS in the control reactor, with an improved biogas quality of 68% CH₄ compared to 52% without H₂ injection. The study found that 88% of the hydrogen injected was utilized in the bio-methanation process. The study suggests that upgrading biogas from sewage sludge using hydrogen injection is promising, and further studies will be carried out to maximize H₂ utilization in thermophilic conditions. In addition, it is planned to introduce gas recirculation in order to better utilize the introduced hydrogen.

Introduction

Biogas is primarily composed of methane (CH_4) with 50–70% and carbon dioxide (CO_2) with 25–45%, while other compounds such as nitrogen (N_2), oxygen (O_2), and hydrogen sulfide (H_2S) are present in smaller amounts (0–3%, 0–1%, and 0–4% respectively) (Golmakani, i in., 2022:123085). However, these other gases, except CH_4 , are considered biogas pollutants and decrease the energy content of biogas, resulting in a lower calorific value (LCV) of 20 MJ/m^3 instead of 36 MJ/m^3 . Biogas has the potential to be used as an alternative to natural gas, but the European Commission mandates that the gas quality standards contain about 95% methane [Angelidaki, i in., 2018:452–466]. Therefore, biogas must be treated to increase the methane content, which can be achieved through the conversion of CO_2 to CH_4 by reaction with H_2 [Kougias, i in., 2017:429–437]. Two methods of upgrading biogas are in-situ and ex-situ. In-situ upgrade involves injecting H_2 into the AD reactor during the process, while ex-situ upgrade occurs by mixing biogas and H_2 in an external anaerobic reactor. This study focuses on evaluating in-situ upgrade of biogas produced from anaerobic digestion of sewage waste sludge by injecting H_2 inside a CSTR system.

Materials and methods

Reactors set-up and operation

Two 5L laboratory-scale AD reactors were used in this study. One of the reactors was used as the control while the other was injected with H_2 gas. The reactors were equipped with paddle-type mixers and kept at a temperature of 37–38°C using a water jacket connected to circulating water baths with a digital temperature controller (VWR International, USA). H_2 was injected into one of

the reactors using a precision digital mass flow controller (MFC) model DPC07 (AALBORG, USA) through a ceramic membrane micro-bubble diffuser ED 60 (Enviro Ceramic Co., Ireland) made of ultra-fine nano porous aluminum oxide. The reactors were loaded with inoculum from an anaerobic digester of a municipal wastewater treatment plant (WWTP) from southern Poland with a VS content of 1.5%, while the substrate used was collected from mixed sludge waste with an average VS content of 2.7% from the same treatment plant. Both reactors were operated at an OLR of 1.9 g VS/L and fed with sewage sludge substrate every 24 hours with a SRT of 14 days. In the next stage of the study, gas recirculation was introduced to better utilize the introduced hydrogen.

Analysis and measurements

pH and temperature measurements were carried out in the reactors on daily basis. The volume of produced biogas was measured continuously with use of gas counter (RITTER MGC-1 V3.4, Germany) PC software. The composition of biogas was measured by collecting gas in Tedlar bags and injection to gas chromatography (Agilent). Also, the composition of substrate and digestate from each reactor was monitored weekly in terms of soluble COD, TS, VS, TN, ammonia, VFA and alkalinity.

Results and discussion

In this study, H_2 gas was introduced to a CSTR reactor at a flow rate of 1.4–1.5 mL/min to achieve a $H_2:CO_2$ ratio of 4:1, which is summarized in Table 1. The study recorded an average hydrogen addition of 3150 mL/d and average produced biogas of 2510 mL/d in the control reactor. Meanwhile, the average amount

of upgraded biogas from bio-methanation process was 3100 mL/d, containing 11% H₂. The study found that the CH₄ yield increased by 59% (from 135 to 215 mL/g VS) and methane production rate was 415 mL/Lvr.d compared to 260 mL/Lvr.d without hydrogen addition. The H₂ conversion rate was high, ranging from 83 to 92% with an average rate of 88%. The gas composition analysis showed an increase in the % CH₄ reaching 68% compared with 52% in the control reactor. These results are comparable to similar studies on in-situ bio-methanation in CSTR reactors. For instance, [Luo, Angelidaki, 2013:1373–1381] obtained CH₄ content of 68% at retention time 92h and methane production rate of 1.2 L/Lvr.d during their investigation of biogas upgrading by hydrogen bio-methanation in 1L CSTR for digestion of manure at thermophilic condition (55°C) with H₂: CO₂ ratio of 4:1. The authors suggest that the achieved results could be further improved by increasing the H₂ to CO₂ ratio to more than 4:1 by circulating a part of the biogas in the reactor headspace and applying thermophilic conditions in the reactor.

Tab. 1. Process performance variables in control CSTR and upgraded CSTR with H₂ addition.

Reactors	Control CSTR	Upgraded CSTR
H ₂ addition	No	Yes
H ₂ :CO ₂ ratio	--	4:1
H ₂ added (L/L _{gas} , d)	-	1.3
% CH ₄	52	68
% CO ₂	32	18
% H ₂	--	1
CH ₄ production rate (L/L _{rv} , d)	260	415
CH ₄ yield (mL/g VS)	135	215
% H ₂ consumption	-	88

Source: own elaboration.

Conclusion

This study illustrates the possibility of upgrading biogas through on-site biological hydrogen methanation using a two CSTR system. One reactor served as the control while the other was injected with hydrogen via a ceramic diffuser in a $H_2:CO_2$ ratio of 4:1. The upgraded CSTR demonstrated good performance, with an average methane yield of 215 mL/g and an improvement in biogas quality, with % CH_4 reaching 68%. About 88% of the hydrogen injected into the reactor was utilized. These findings indicate the potential of biogas upgrading from sewage sludge, and further research is necessary to investigate the effect of gas recirculation and performance in thermophilic conditions to achieve maximum H_2 utilization for high-performance bio-methanation.

The project was funded by the Polish-Norwegian Research Programme operated by the National Centre for Research and Development under POLNOR 2019 in the frame of Project Contract No NOR/POLNOR/WasteValue/0002/2019-00.

Bibliography

Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P.G., (2018), *Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives*, "Biotechnology Advances", vol. 36, wyd. 2, s. 452–466.

Golmakani A., Ali Nabavi S., Wadi B., Manovic V., (2022), *Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation*, "Fuel", vol. 317, s. 123085.

Kougias P.G., Treu L., Benavente D.P., Boe K., Campanaro S., Angelidaki I., (2017), *Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems*, "Bioresource Technology", vol. 225, s. 429–437.

Luo G. Angelidaki I., (2013), *Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H_2 : Process performance and microbial insights*, "Applied Microbiology and Biotechnology", vol. 97, wyd. 3, s. 1373–1381.

Wytwarzanie etanolu i ksylitolu z odpadów lignocelulozowych

K. Dąbkowska-Suszał^{1*}, J. Mierzejewska²

¹Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
Waryńskiego 1, 00–645 Warszawa *Katarzyna.Dabkowska@pw.edu.pl

²Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00–664 Warszawa

W związku z koniecznością realizacji polityki zrównoważonego rozwoju, poszukuje się efektywnych metod wytwarzania wartościowych produktów z odnawialnych surowców lignocelulozowych. Przykładem takich surowców są odpady z produkcji rolnej, a wśród nich słoma kukurydziana. Zawarte w ich strukturze polisacharydy stanowią źródło 5-cio i 6-cio węglowych cukrów prostych, które mogą być za pomocą metod mikrobiologicznych, przetwarzane w biorafineriach, m.in. w biopaliwa, biodegradowalne polimery i leki. Przeróbka biomasy w biopaliwa jest realizowana w zaawansowanych technologicznie krajach jako sposób na stopniowe uniezależnienie się od surowców kopalnych. Szczególne znaczenie ma bioetanol, otrzymywany w trakcie fermentacji glukozy uwalnianej z biomasy lignocelulozowej, na który stale rośnie zapotrzebowanie głównie w sektorze transportu. Opłacalność technologii produkcji bioetanolu może być podniesiona przez zintegrowaną produkcję wartościowych chemikaliów, np. ksylitolu, na drodze fermentacji pentoz, otrzymywanych z frakcji hemicelulozowej biomasy [Dionísio i in., 2021:121–290]. Ksylitol znalazł zastosowanie, m.in. w przemyśle

spożywcym, farmaceutycznym oraz w inżynierii materiałowej i jest obecnie wytwarzany metodą chemiczną na drodze uwodornienia ksylozy z użyciem $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ jako katalizatora [Felipe Hernández-Pérez i in., 2019:924–943]. Koszt procesu chemicznego jest jednak wysoki ze względu na: powstawanie produktów ubocznych, niską wydajność, potrzebę oczyszczania ksylitolu oraz stosowania wysokich temperatur i ciśnień.

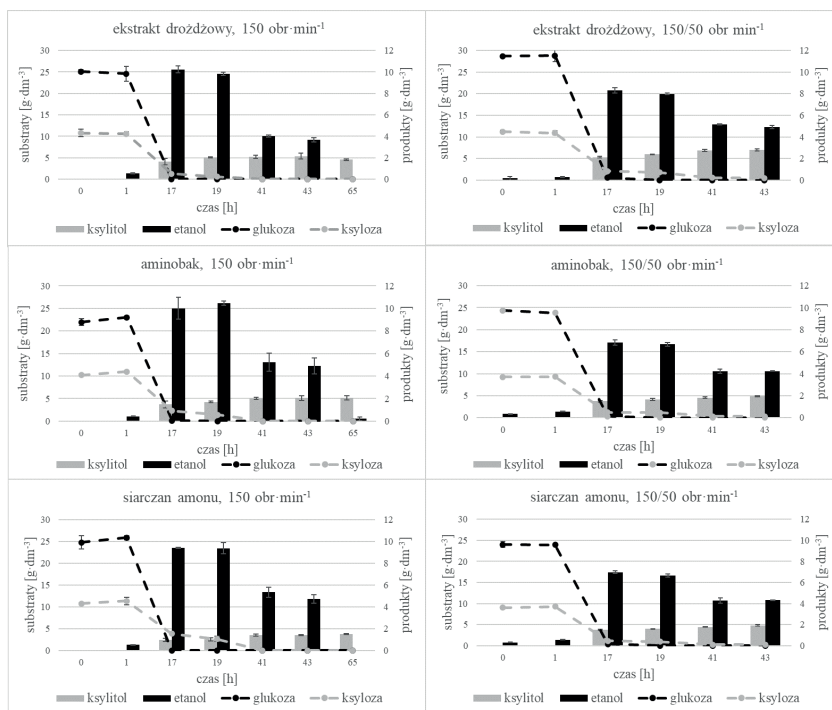
Najlepszymi naturalnymi producentami ksylitolu są szczepy drożdży zaliczane do gatunku *Candida tropicalis* lub *Kluyveromyces marxianus* [Venkateswar Rao i in., 2016:299–310]. Dodatkowo fermentują one glukozę do etanolu, co powoduje, że są szczególnie użyteczne w przypadku użycia odpadów lignocelulozowych jako surowca. Na wydajność wytwarzania ksylitolu wpływa, m.in. stężenie cukrów prostych w pożywce, źródło azotu oraz warunki prowadzenia hodowli [Kumar i in., 2018:416–419]. Dotychczasowe rozwiązania nie doprowadziły do opracowania opłacalnej technologii produkcji ksylitolu, stanowiącej alternatywę dla metod chemicznych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie efektywności zintegrowanej biotechnologicznej produkcji etanolu i ksylitolu na drodze hydrolizy enzymatycznej, a następnie fermentacji słomy kukurydzianej przy użyciu nowego szczepu drożdży *Candida tropicalis* z kolekcji kultur PW. Przed hydrolizą surowiec poddano wstępnej obróbce z użyciem 2% NaOH (121°C , 0,1 MPa) przez 10 min. Stężenie suchej masy surowca podczas obróbki wynosiło $50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Hydrolizę biomasy po obróbce prowadzono z użyciem preparatu enzymatycznego Cellulase, enzyme blend (Sigma) w środowisku buforu cytrynianowego ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

o pH 5,0 w 48°C przy 150 obr·min⁻¹. Mieszaniny reakcyjne zawierały po 5 g s.m. surowca, 0,5 g preparatu enzymatycznego oraz 100 cm³ buforu. Uzyskane hydrolizaty, zawierające glukozę i ksylozę, poddano fermentacji z wykorzystaniem trzech źródeł azotu: ekstraktu drożdżowego, aminobaku lub siarczanu amonu w temperaturze 35°C, przy różnych warunkach wytrząsania: 150 obr·min⁻¹ przez cały czas trwania procesu lub 150 obr·min⁻¹ przez 12 h, a następnie ich obniżenie do 50 obr·min⁻¹. Każda kolba hodowlana zawierała 25 cm³ hydrolizatu, 0,25 g źródła azotu oraz 1 cm³ inokulum drożdży. Przed dodaniem drożdży, kolby z wyżej wymienioną zawartością autoklawowano przez 15 min (121°C, 0,1 MPa). Doświadczenia prowadzono w trzech powtórzeniach. Zawartość cukrów prostych oraz produktów fermentacji oznaczano metodą HPLC.

Na rysunku 1 przedstawiono uzyskane wyniki. We wszystkich przypadkach stężenie wyprodukowanego etanolu malało po pewnym czasie prowadzenia hodowli, co może oznaczać, że był on zużywany przez drożdże jako dodatkowe źródło węgla i energii po zużyciu glukozy. Dla stałej szybkości wytrząsania 150 obr·min⁻¹ najniższe stężenia etanolu i ksylitolu zauważono w przypadku użycia siarczanu amonu jako źródła azotu. Zmniejszenie szybkości wytrząsania do 50 obr·min⁻¹ po 12 h hodowli spowodowało, że wyraźnie zmalała ilość wytworzonego etanolu, dla wszystkich badanych źródeł azotu, jednak wzrosło stężenie wytworzonego ksylitolu.

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023



Rys. 1. Zmiany stężenia substratów (glukozy i ksylozy) oraz produktów (etanolu i ksylitolu) w czasie prowadzenia fermentacji hydrolizatów słomy kukurydzianej po alkalicznej obróbce wstępnej

Źródło: opracowanie własne.

Największa efektywność wytwarzania etanolu i ksylitolu następuje w czasie prowadzenia fermentacji z użyciem ekstraktu drożdżowego, po zmianie szybkości wstrząsania do 150 obr·min⁻¹. Podsumowując można stwierdzić, że badane warunki procesu wpływają zarówno na szybkość zużycia glukozy i ksylozy, jak i na

ilość produkowanego przez drożdże etanolu i ksylitolu. Zmniejszenie szybkości wytrząsania w trakcie procesu do 50 obr·min⁻¹ korzystnie wpłynęło na wydajność produkcji ksylitolu, jednak kosztem ilości wytworzonego etanolu.

Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu. Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza (IDUB).

Bibliografia

Dionísio S.R., Santoro D.C.J., Bonan C.I.D.G., Soares L.B., Biazzi L.E., Rabelo S.C., Ienczak J.L., (2021), *Second-generation ethanol process for integral use of hemicellulosic and cellulosic hydrolysates from diluted sulfuric acid pretreatment of sugarcane bagasse*, "Fuel", vol. 304, s. 121–290.

Felipe Hernández-Pérez A., de Arruda P.V., Sene L., da Silva S.S., Chandel A.K., de Almeida Felipe Maria das Graças., (2019), *Xylitol bioproduction: state-of-the-art, industrial paradigm shift, and opportunities for integrated biorefineries*, "Critical Reviews in Biotechnology", vol. 39, s. 924–943.

Kumar V., Krishania M., Sandhu Preet P., Ahluwalia V., Gnan-sounou E., Sangwan R.S., (2018), *Efficient detoxification of corn cob hydrolysate with ion-exchange resins for enhanced xylitol production by Candida tropicalis MTCC 6192*, "Bioresource Technology", vol. 251, s. 416–419.

Venkateswar Rao L., Goli Khanna J., Gentela J., Koti S., (2016), *Bio-conversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview*, "Bioresource Technology", vol. 213, s. 299–310.

Wpływ źródła inokulum i obróbki wstępnej na produkcję biowodoru w procesie fermentacji kwaśnej

M. Domińska*, K. Paździor, R. Ślęzak, S. Ledakowicz

*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
ul. Wólczańska 213, 93–005, Łódź, *e-mail: marlena.dominska@dokt.p.lodz.pl*

Wstęp

Wodór jest uważany za czyste paliwo, które ma wyższą wartość opałową w porównaniu z paliwami węglowymi. Produkcję biowodoru z odpadów kuchennych w procesie fermentacji kwaśnej uważa się za obiecującą technologię do komercjalizacji, ponieważ zarówno otrzymywane jest czyste paliwo, jak również stanowi to sposób na zrównoważoną gospodarkę odpadami. Proces ten jednak wymaga dalszych badań, w celu zwiększenia wydajności produkcji biowodoru [Ślęzak i in., 2020:3767–3777; Mahata i in., 2020:113047].

Stosowanie mieszanej mikroflory jest preferowane ze względu na szersze spektrum możliwych substratów i większą wydajność konwersji substratu w porównaniu do czystych kultur. Jednak mieszane kultury powinny być najpierw poddane wstępnej obróbce w celu wyselekcjonowania bakterii wytwarzających wodór oraz zahamowania rozwoju konsumentów wodoru. W literaturze przedmiotu można spotkać się z informacjami, że wiele spośród szczepów przetrwalnikujących konsumentów przeżywa obróbkę

wstępną, podczas gdy niektóre niemające takiej zdolności szczepy producentów H_2 są hamowane. Dlatego też w niniejszych badaniach sprawdzone zostały różne temperatury obróbki wstępnej inokulum [Cheng i in., 2022:127045].

Materiały i metody

W opisywanych doświadczeniach porównano wydajność produkcji biowodoru uzyskaną po zastosowaniu inokulum z dwóch różnych źródeł: osad przefermentowany pobrany z Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (GOŚ w Łodzi) oraz osad z beztlenowego oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego.

Dodatkowo zbadano wpływ wstępnej obróbki termicznej inokulum w różnych temperaturach na ilość produkowanego biowodoru podczas fermentacji kwaśnej. Proces wstępnej obróbki termicznej inokulum przeprowadzono w temperaturach: 70, 90 oraz 121°C. Sprawdzone również wariant, w którym osad z beztlenowego oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego został poddany wstępnej obróbce termicznej w 70°C. Następnie osad zagęszczono dwukrotnie poprzez odwirowanie osadu. Kolejnym krokiem było odlanie cieczy nadosadowej w ilości połowy objętości próby. Wariant ten został sprawdzony, ponieważ sucha masa osadu z przemysłu mleczarskiego była o połowę mniejsza, niż osadu z GOŚ w Łodzi.

Proces fermentacji ciemnej prowadzony był w warunkach mezofilnych (37°C), w trybie okresowym. Jako substrat wykorzystano selektywnie zebrane, a następnie rozdrobione odpady żywnościowe pochodzące z gospodarstw domowych, składające się głównie z odpadów roślinnych. Nie było w nich odpadów pochodzenia zwierzęcego.

Dyskusja wyników

Wyniki wykonanych badań pokazują, że w próbach kontrolnych (z wykorzystaniem inokulum niepoddanego obróbce termicznej), w których wykorzystany został osad z GOŚ w Łodzi, produkowany był wodór oraz niewielkie ilości metanu. W próbach kontrolnych z osadem z przemysłu mleczarskiego nie występowała produkcja gazu. Gdy inokulum z GOŚ w Łodzi zostało poddane wstępnej obróbce termicznej w 121°C w gazie fermentacyjnym, metan nie występował lub występował w śladowych ilościach. Zawartość wodoru w produkowanym gazie znacznie zmalała, w porównaniu z seriami kontrolnymi. Natomiast gdy osad z przemysłu mleczarskiego poddano obróbce termicznej w 121°C nie zaobserwowano produkcji gazu.

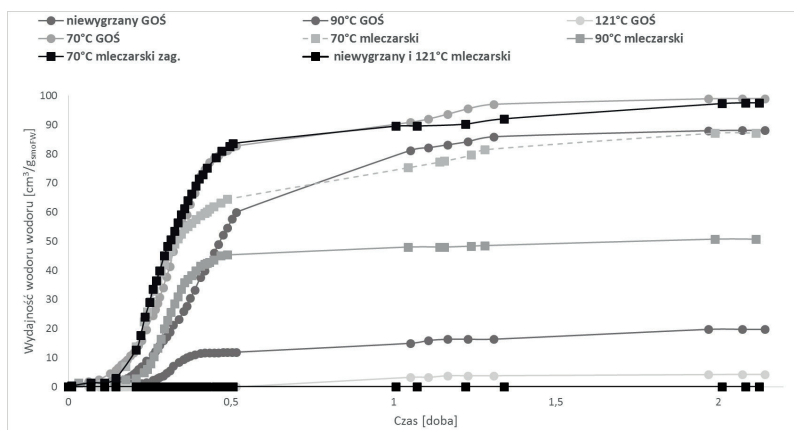
W przypadku inokulum poddanego wstępnej obróbce termicznej w 70°C oraz 90°C, zaobserwowano zwiększenie ilości produkowanego gazu fermentacyjnego, w porównaniu z próbami kontrolnymi. Zwiększyła się również zawartość wodoru w badanym gazie. Udział procentowy wodoru w gazie fermentacyjnym wzrastał szybciej w tych próbach, niż w próbach kontrolnych.

W procesie, w którym wykorzystany został osad przefermentowany z GOŚ w Łodzi, ilość wyprodukowanego gazu fermentacyjnego była zbliżona dla prób, w których zastosowano inokulum poddane wstępnej obróbce termicznej w 70°C (277 cm^3 na gram suchej masy organicznej odpadów kuchennych [$\text{cm}^3/\text{g}_{\text{smoFW}}$]) oraz 90°C ($273 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{smoFW}}$). Zawartość wodoru w czasie największej produkcji gazu fermentacyjnego dla prób, w których zastosowano inokulum poddane wstępnej obróbce termicznej wynosiła 45% dla 70°C i 44% dla 90°C. Pozostałą część wyprodukowanego

gazu fermentacyjnego stanowił głównie: CO_2 , śladowe ilości O_2 oraz N_2 . Łączna ilość wyprodukowanego wodoru była różna – $99 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{smoFW}}$ dla 70°C oraz $88 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{smoFW}}$ dla 90°C

Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że najkorzystniejsze dla produkcji wodoru jest przeprowadzenie wstępnej obróbki termicznej inokulum w 70°C . Dodatkowo większą ilość wodoru można uzyskać stosując jako inokulum osad przefermentowany, pobrany z Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi, niż niezagęszczony osad z beztlenowego oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego. Jednak po zagęszczeniu osadu z przemysłu mleczarskiego, a przy tym wyrównaniu suchej masy obu osadów, ilość wyprodukowanego wodoru była porównywalna dla obu osadów.



Rys. 1. Wykres kumulacyjny produkcji wodoru

Źródło: opracowanie własne.

Prezentowane wyniki uzyskano w ramach realizacji projektu nr 2021/43/B/ST8/00298 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Bibliografia

Cheng D., Ngo H.H., Guo W., Chang S.W., Nguyen D.D., Deng L., Chen Z., Ye Y., Bui X.T., Hoang N.B., (2022), *Advanced strategies for enhancing dark fermentative biohydrogen production from biowaste towards sustainable environment*, "Bioresource Technology", vol. 351, s. 127045.

Mahata C., Ray S., Das D., (2020), *Optimization of dark fermentative hydrogen production from organic wastes using acidogenic mixed consortia*, "Energy Conversion and Management", vol. 219, s. 113047.

Ślęzak R., Grzelak J., Krzystek L., Ledakowicz S., (2020), *Production of volatile fatty acids and H₂ for different ratio of inoculum to kitchen waste*, "Environmental technology", vol. 41, s. 3767–3777.

The use of algal biochar for the treatment of dairy wastewater

Wykorzystanie biowęgla z alg do oczyszczania ścieków mleczarskich

K. Dziosa, M. Makowska

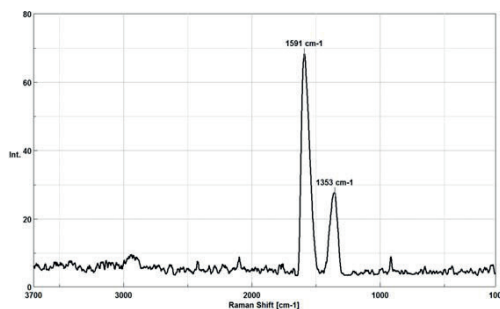
*Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu, Centrum
Biogospodarki i Ekoinnowacji, 26–660 Radom ul. Pułaskiego 6/10*

Woda jest surowcem wykorzystywanym przy większości procesów technologicznych w zakładach przemysłowych. W wyniku tych procesów ulega ona zanieczyszczeniu i staje się ściekiem, który ze względu na skład chemiczny, nie może zostać odprowadzony do wód powierzchniowych lub kanalizacji. Za emisję ogromnej ilości tego typu ciekłych odpadów w Polsce odpowiedzialny jest sektor rolno-spożywczy, a w szczególności przemysł mleczarski. W mleczarniach powstają ścieki produkcyjne, zawierające w swoim składzie resztki mleka oraz jego przetwory (bogate w związki azotu i fosforu), a także nieprodukcyjne, pochodzące głównie z mycia urządzeń i instalacji. Ścieki nieprodukcyjne zawierają resztki organiczne oraz kwasy, zasady i detergenty. W związku z globalnym deficytem wody, poszukiwane są coraz to nowsze i skuteczniejsze metody oczyszczania oraz zagospodarowania powstających ścieków przemysłowych, które wpisywałyby się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ).

W pracy zaproponowano nowatorskie rozwiązanie w tym obszarze, oparte na sorpcji ścieków mleczarskich na złożu biowęglowym, wytworzonym w wyniku termicznego rozkładu

biomasy alg. Ponadto do produkcji biomasy alg konieczny jest dostęp związków biogennych (w szczególności azotu i fosforu), których tanim źródłem mogą być ścieki mleczarskie. Celem pracy było zbadanie struktury oraz efektywności sorpcyjnej biowęgla z alg *Chlorella sp.* podczas oczyszczania ścieków mleczarskich.

Do przygotowania podłoża hodowlanego wykorzystano produkcyjne ścieki mleczarskie o pH równym 7,54, zawierające 54 mg/dm³ azotu oraz 17 mg/dm³ fosforu. Biomase alg wyseparowano z podłoża hodowlanego poprzez sedymentację i odwirowanie, a następnie odwodniono ją w procesie liofilizacji. Suchą biomase alg poddano pirolizie w temperaturze 600°C w atmosferze dwutlenku węgla (5 dm³/min). Całkowity czas procesu wynosił 105 min. Analiza EDS wykazała, że stosunek zawartości tlenu do węgla (O/C) w otrzymanym materiale wynosi 0,24, a azotu do węgla (N/C) 0,54. Stopień uporządkowania struktury otrzymanego biowęgla oceniano na podstawie widm Ramana. Stwierdzono obecność pasma D w zakresie 1346–1354 cm⁻¹, które odpowiada nieuporządkowanym strukturom węglowym oraz pasma G w zakresie 1585–1594 cm⁻¹, pochodzącego od drgań rozciągających i będące miarą tzw. grafityzacji (rysunek 1). Wyznaczono stosunek intensywności pasm D/G, mierzony wielkościami pól powierzchni pod pikami 1353 cm⁻¹ i 1591 cm⁻¹, który jest jednym z kluczowych parametrów, charakteryzujących strukturę materiałów węglowych. W przypadku biowęgla z alg wynosił on 0,82. Dla badanego w tych samych warunkach komercyjnego węgla aktywnego wartość D/G wynosiła 1. Uzyskane niskie wartości badanych parametrów świadczą o wysokich zdolnościach sorpcyjnych wytworzonego biowęgla.



Rys. 1. Widmo Ramana biowęgla z alg *Chlorella sp.*

Źródło: opracowanie własne.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono proces sorpcji nieprodukcyjnych ścieków mleczarskich. Proces ten był prowadzony metodą ekstrakcji do fazy stałej na kolumnach o objętości 3 cm³ i zawierających 1 g biowęgla z alg. Badanie polegało na zwilżeniu złoża wodą destylowaną (10 cm³), a następnie przepuszczeniu 50 cm³ ścieków o pH równym 2,93. Efektywność procesu sorpcji oceniano w oparciu o wybrane właściwości fizyko-chemiczne ścieków przed i po ekstrakcji. Badano mętność oraz zawartość substancji nierozpuszczalnych (zawiesinę), węgla organicznego (OWO), siarczanów (SO₄²⁻) oraz chlorków (Cl⁻).



Rys. 2. Efektywność sorpcyjna biowęgla z alg *Chlorella sp.*

Źródło: opracowanie własne.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań (rysunek 2) stwierdzono wysoką efektywność sorpcyjną biowęgla z alg wobec ścieków mleczarskich, w przypadku większości badanych parametrów. Mętność została zredukowana o 97% (do wartości $1,14 \text{ mg/dm}^3$), zawiesina o 94% (do wartości 4 mg/dm^3), siarczany o 67% (do wartości $35,3 \text{ mg/dm}^3$), chlorki o 85% (do wartości $5,3 \text{ mg/dm}^3$), a węgiel organiczny o 30% (do wartości $9,57 \text{ mg/dm}^3$).

Przeprowadzone prace badawcze potwierdziły możliwość wykorzystania ścieków mleczarskich jako naturalnej pożywki do hodowli alg *Chlorella sp.* oraz wytwarzania z nich wartościowego materiału biowęglowego. Wspomniany materiał biowęglowy, może znaleźć zastosowanie jako złożo sorpcyjne przy oczyszczaniu ścieków mleczarskich.

Bibliografia

Hou Z., Luo M., Yang Yi., Zhou Ji., Liu Li., (2021), *Algae-based carbons: Design, preparation and recent advances in their use in Energy storage catalysis and adsorption*. "New Carbon Materials", vol. 36, wyd. 2, s. 278–303.

Wu P., Singh B.P., Wang H., Jia Z., Wang Y., (2023), *Bibliometric analysis of biochar research in 2021: a critical review for development, hot-spots and trend directions*, "Biochar", vol. 5, nr 6, s. 1–21.

Jaki wpływ na rozkład fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 ma obecność metali ciężkich?

A Gąszczak, E. Szczyrba

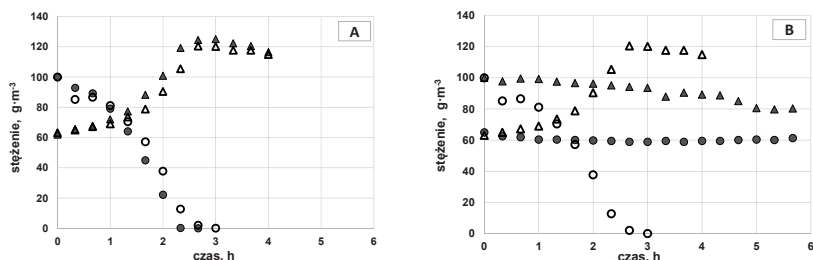
*Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk,
ul. Bałtycka 5, 44–100 Gliwice*

Różnorodność chemiczna zanieczyszczeń wprowadzanych codziennie do środowiska naturalnego jest tak duża, że konieczne jest badanie wzajemnego wpływu związków organicznych i nieorganicznych na efektywność ich rozkładu mikrobiologicznego. Do często wykrywanych zanieczyszczeń należą fenol i jego pochodne występujące, m.in. w ściekach poprodukcyjnych przemysłu petrochemicznego, włókienniczego, farmaceutycznego czy chemicznego. Niewątpliwie na efekt uzyskiwany przy oczyszczaniu ścieków przemysłowych, znaczny wpływ będzie miała ilość fenolu, a także ilość i jakość substancji im towarzyszących np. metali ciężkich. Zarówno fenol, jak i metale ciężkie zostały umieszczone na liście 126-ciu priorytetowych zanieczyszczeń środowiska sporządzonej przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) [*Priority Pollutant List*, 2014].

Problem środowiskowy, jaki stwarzają metale ciężkie jest złożony. Wskutek naturalnych i antropogenicznych procesów metale wciąż są przemieszczane z jednego obszaru środowiska do innego: atmosfery, hydrosfery, biosfery i gleb, a stamtąd do organizmów żywych. Przemieszczaniu towarzyszy zmiana formy, stopnia utlenienia oraz stężenia danego pierwiastka, co skutkuje występowaniem metali w coraz wyższych stężeniach w żywych organizmach i środowisku, w którym te organizmy bytują.

Wyróżniamy metale toksyczne i biogenne, nazywane także mikroelementami. Metale biogenne, występując w środowisku w swym naturalnym stężeniu, odgrywają istotną rolę w procesach metabolizmu mikroorganizmów, np. bakterii, biorąc udział w regulacji procesów biochemicznych, stabilizowaniu struktur komórkowych czy katalizie reakcji enzymatycznych. Toksyczność metali ciężkich wynika nie tylko ze stopnia skażenia środowiska, ale także z ich biochemicznej roli oraz ze stopnia wchłaniania i wydalania ich przez organizmy żywe. Nawet mikroelementy (np. miedź, cynk, nikiel) mogą stać się toksyczne dla komórek, jeśli ich stężenie przekracza fizjologiczne wymagania tychże komórek [Abd Elnabi i in., 2023:2–31]. Tylko drogą kolejnych, szczegółowych badań można ocenić wpływ ich obecności na procesy biochemiczne, zachodzące w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków.

Poniżej zostaną zaprezentowane wyniki eksperymentów, których celem była ocena wpływu dwóch biogennych metali ciężkich – cynku i miedzi – na biodegradację fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2.

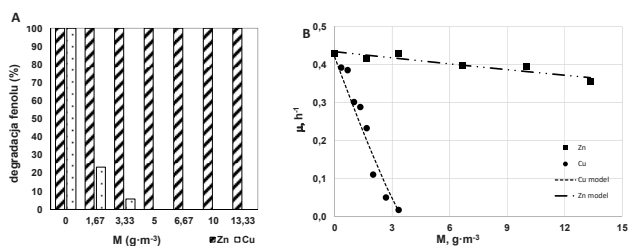


Rys. 1. Przykładowe hodowle w obecności metalu w stężeniu $3,33 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (pełne znaczniki) i bez (puste znaczniki); koła – stężenie fenolu, trójkąty – stężenie biomasy; A – cynk; B – miedź

Źródło: opracowanie własne.

Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 pozyskano z kolekcji Zespołu Biochemii i Genetyki Mikroorganizmów Instytutu Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Dostępny jest także w kolekcji VTT w Finlandii (pod numerem E-113197). Porównanie danych dotyczących szczepów degradujących fenol z wynikami wcześniej przeprowadzonych w IICH PAN eksperymentów wykazało, że szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 charakteryzuje: krótka faza zastoju, duża aktywność biodegradacyjna (szybka utylizacja fenolu) oraz optymalna szybkość wzrostu osiągana przy stosunkowo dużych stężeniach fenolu.

Maksymalne, prawnie dozwolone, stężenie w ściekach wynosi $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ dla cynku oraz $0,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ dla miedzi. Badania prowadzono dla stężeń znacznie przekraczających te wartości: dla cynku do stężenia $13,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, a dla miedzi do $3,33 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Analizowano zarówno ubytek fenolu lub czas niezbędny do degradacji określonej dawki tego związku, jak i przyrost biomasy w środowisku zawierającym fenol i jony metali ciężkich. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężenia fenolu oraz biomasy w hodowlach zawierających $3,33 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ metalu, a także dla porównania, przebieg hodowli prowadzonej bez dodatku metalu. Mimo, że oba metale należą do grupy biogennych, ich obecność w podłożu hodowlanym wywołała odmienne efekty.



Rys. 2. Wpływ stężenia jonów cynku lub miedzi na stopień degradacji fenolu (A) oraz właściwą szybkość wzrostu (B) w hodowlach zawierających 100 g·m⁻³ fenolu

Źródło: opracowanie własne.

W przypadku miedzi wzrost jej stężenia intensywnie hamował wzrost biomasy. Już przy stężeniu 3,33 g·m⁻³ wzrost bakterii był znikomy w stosunku do wielkości inokulum. Wraz z niewielkim wzrostem stężenia miedzi zdecydowanie spadała efektywność degradacji fenolu (rysunek 2), co pozwala stwierdzić, że miedź jest silnym inhibitorem biodegradacji fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. Natomiast cynk, w przebadanym zakresie stężeń, nie miał wpływu na czas degradacji fenolu, a przyrost biomasy był inhibitowany nieznacznie.

Ze względu na tak różny przebieg hodowli, uzależniony od wprowadzanego pierwiastka, nie jest możliwe podanie zwięzłej odpowiedzi na pytanie postawione w tytule. Również nie jest możliwe podanie uniwersalnego równania kinetycznego.

Dla układu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, fenol, miedź zaproponowano równanie zgodne z modelem Han'a i Levenspiel'a:

$$\mu = 0,42 \left(1 - \frac{M}{3,5}\right)^{1,1446},$$

a dla układu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, fenol, cynk – równanie zgodne z modelem Kai:

$$\mu = 0,434 \cdot e^{-0,0129 \cdot M}.$$

Bibliografia

Abd Elnabi M.K., Elkaliny N.E., Elyazied M.M., Azab S.H., Elkhalifa S.A., Elmasry S., Mouhamed M.S., Shalamesh E.M., Alhoriény N.A., Abd Elaty A.E., Elgendy I.M., Etman A.E., Saad K.E., Tsigkou K., Ali S.S., Kornaros M., Mahmoud Y.A.G., (2023), *Toxicity of Heavy Metals and Recent Advances in Their Removal: A Review*, "Toxics", vol. 11, s. 2–31.

Priority Pollutant List, (2014), United States Environmental Protection Agency.

Analiza podatności na biodegradację strumieni ścieków pochodzących z procesu miedziowania

M. Gloc^{1,2*}, K. Paździor¹, R. Żyła²

¹*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
ul. Wólczańska 213, 93–005, Łódź.*

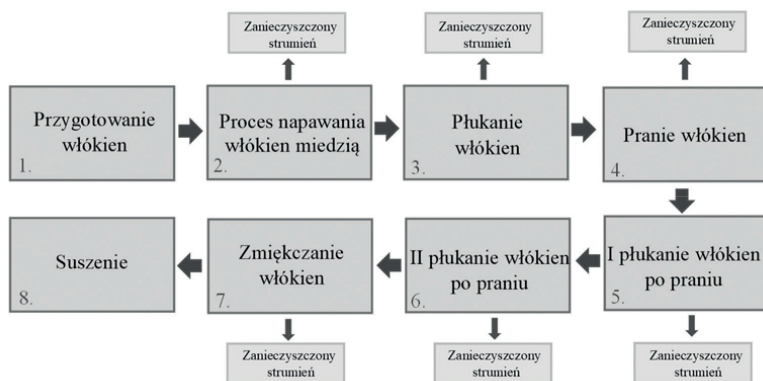
²*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, Centrum
Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, ul. Brzezińska 5/15 92–103, Łódź.*

**martyna.gloc@lit.lukasiewicz.gov.pl*

Wstęp

Przemysł włókienniczy jest jednym z najstarszych i najbardziej skomplikowanych sektorów gospodarczych. Nieustannie rosnący popyt na produkty tekstylne, przyczynia się zarówno do udoskonalania aktualnie stosowanych procesów technologicznych, jak i opracowywania nowych rozwiązań. Działania te często wymuszają stosowanie nowych, czasem toksycznych, chemikaliów [Azanaw i in., 2022:100–230]. Różnorodność produktów włókienniczych dostępnych na rynku wiąże się z generowaniem dużych ilości ścieków, różniących się od siebie składem [Jędrzejczak, Wojciechowski, 2016:150–157].

Jeden proces technologiczny może składać się z kilku etapów wytwarzających odmienne strumienie ścieków. Przykładem tego jest proces miedziowania prowadzony przez Dział Produkcji Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzkiego Instytutu Technologicznego. Proces ten składa się z ośmiu etapów przedstawionych na rysunku 1.



Rys. 1. Etapy technologiczne stosowane podczas procesu miedziowania
Źródło: opracowanie własne.

Odpowiednia ilość włókien trafia do barwiarki, gdzie rozpoczyna się proces napawania włókien miedzią. W kolejnych etapach są one: płukane, prane, zmiękczone i suszone. Podczas wybranych etapów technologicznych procesu miedziowania generowane są strumienie ścieków różniące się od siebie składem. Następnie powstałe strumienie ścieków trafiają do zbiornika, gdzie są mieszane i poddane podczyszczaniu fizykochemicznemu.

Materiały i metody

Zbadano wybrane wskaźniki strumieni ścieków pochodzących z różnych etapów procesu miedziowania (rysunek 1):

- Biochemiczne Zapotrzebowanie na tlen (BZT_5) zostało oznaczone metodą rozcieńczeń, z wykorzystaniem elektrody tlenowej StirrOx G oraz aparatu inoLab firmy WTW.

- Chemiczne Zapotrzebowanie na Tlen (ChZT) oznaczono za pomocą testów kuwetowych firmy Hach Lange z wykorzystaniem dedykowanego spektrofotometru model: DR3900.
- Miedź oznaczono za pomocą metody płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej SOLAAR M6.
- Toksyczność była oznaczona wobec bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri* za pomocą systemu Microtox, z wykorzystaniem analizatora Model 500 i oprogramowanie Microtoxomni.

Dyskusja wyników

W tabeli 1 przedstawiono zbadane wskaźniki poszczególnych strumieni pochodzących z procesu miedziowania oraz strumienia podczyszczonego.

Tab. 1. Skład strumieni ścieków powstających podczas procesu miedziowania.

L.p	Nazwa strumienia	BZT ₅ [mgO ₂ /L]	ChZT [mgO ₂ /L]	Miedź [mgCu/L]	Stosunek BZT ₅ :ChZT
2	Kąpiel po barwieniu	0	1094	80,26	–
3	Kąpiel po płukaniu I	0	674	1,93	–
4	Kąpiel po praniu	421,46	2126	94,82	0,198
5	Kąpiel po płukaniu II	172,94	490,5	8,60	0,353
6	Kąpiel po płukaniu III	30,35	112	3,38	0,271
7	Kąpiel po zmiękczeniu	125,06	651,5	18,17	0,192
-	Strumień po podczyszczeniu	728,08	1160	1,50	0,674

Źródło: opracowanie własne.

Kąpiel po barwieniu i kąpiel po płukaniu I charakteryzowały się tak wysoką toksycznością, że nie udało się wyznaczyć wartości BZT_5 . Zbadano toksyczność tych kąpeli w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri*. Wartość EC_{50} po 5 minutach dla kąpeli barwiącej wyniosła 0,4459%, zaś dla kąpeli po płukaniu I 0,3728%.

Stosunek Biochemicznego Zapotrzebowania na Tlen (BZT_5) do Chemicznego Zapotrzebowania na Tlen (ChZT) jest jedną z najprostszych i najczęściej stosowanych miar biodegradowalności ścieków. Wartość stosunku $BZT_5:ChZT$ ok. 0,5 świadczy o dobrej podatności ścieków na biodegradację. Badane strumienie ścieków pochodzące z procesów miedziowania charakteryzowały się zdecydowanie niższym wyżej wymienionym stosunkiem, mieszczącym się w zakresie 0,19–0,35. Wysokie stężenia ChZT oraz niski wskaźnik $BZT_5:ChZT$ świadczyć mogą o obecności trudno biodegradowalnej substancji organicznej lub materii niepodatnej na rozkład biologiczny. Uzyskanie wartości mniejszych od 0,5 sugeruje, iż badane strumienie ścieków można uznać za słabo rozkładające się w środowisku naturalnym. Przy czym ścieki, których stosunek $BZT_5/ChZT$ mieści się w zakresie od 0,2 do 0,5 są uznawane za podatne na rozkład biologiczny przy udziale wyspecjalizowanych grup drobnoustrojów.

Wskaźnik biodegradowalności ulega zmianie po zastosowaniu oczyszczania fizyko-chemicznego. Stosunek $BZT_5:ChZT$ podczyszczonych ścieków wzrósł do 0,67.

Wnioski

Większość strumieni ścieków pochodzących z różnych etapów procesu miedziowania ma stosunek $BZT_5/ChZT$ poniżej optymalnego dla biologicznych procesów rozkładu, w zakresie umożliwiającym oczyszczanie ich przez wyspecjalizowane grupy drobnoustrojów. W związku z czym zostaną podjęte próby ich oczyszczania na złożu biologicznym z wykorzystaniem bioreaktora typu Trickling Filters (TF). Można założyć, iż będzie możliwe skuteczne usunięcie większości organicznych związków węgla ze ścieków po flotacyjnych.

Bibliografia

Azanaw A., Birlie B., Teshome B., Jemberie M., (2022) *Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater*, "Case Studies in Chemical and Environmental Engineering", vol. 6, s. 100–230.

Jędrzejczak M., Wojciechowski K., (2016), *Skuteczność oczyszczania ścieków farbiarskich*, „Chemik”, vol. 70, nr 3, s. 150–157.

Badanie procesu sorpcji rtęci z podłoży stałych przez grzyb *Phanerochaete chrysosporium*

P. Głuszczyk*

*Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, Wólczańska 213, 90–924 Łódź;*

**pgluszczyk@p.lodz.pl*

Rtęć, wraz z jej związkami, należy do najgroźniejszych metali ciężkich, bowiem nawet w najmniejszej dawce stanowi zagrożenie dla wszystkich organizmów żywych na Ziemi. Ponadto pierwiastek ten, raz wprowadzony do środowiska w formie chemicznie aktywnej, krąży w globalnym atmosferycznym obiegu zamkniętym przez setki lat. W tym czasie rtęć ulega nieodwracalnej bioakumulacji w organizmach żywych (dzięki powinowactwu do siarki, stanowiącej składnik białek) i biomagnifikacji na kolejnych poziomach łańcucha pokarmowego, na końcu którego znajduje się człowiek. Z tych względów usuwanie rtęci pochodzenia antropogenicznego ze środowiska stanowi konieczność, ale także wyzwanie dla specjalistów zajmujących się ochroną zasobów naturalnych Ziemi [Boening, 2000:1335–1351].

Niezależnie od toksycznego działania na organizmy, rtęć ma niezwykle ciekawe własności chemiczne i fizyczne, co sprawia, że była szeroko wykorzystywana w działalności człowieka od czasów starożytnych, a szczególnie intensywnie w XX wieku, w licznych zastosowaniach przemysłowych. W Europie głównym źródłem przemysłowym zanieczyszczenia środowiska naturalnego rtęcią, była od końca XIX wieku (i nadal jeszcze jest) tzw. technologia „chloro-alkali”. Technologia ta jest stosowana na

wielką skalę do otrzymywania bardzo ważnych półproduktów przemysłu chemicznego (czystego chloru Cl_2 oraz ługu sodowego NaOH), metodą elektrolizy roztworu soli kuchennej, NaCl . Jedną z elektrod w ogromnych, przemysłowych elektrolizerach jest właśnie cienka warstewka rtęci metalicznej, przepływającej przez elektrolizer i wiążącej wydzielający się sól. W wyniku tego procesu powstaje amalgamat, rozkładany następnie na sól i rtęć w tzw. rozkładnikach. Ostatecznie mimo wysiłków specjalistów mających na celu ograniczenie emisji rtęci do środowiska, metal ten nieuchronnie częściowo uwalnia się do atmosfery w formie par lub do ścieków. Przybiera wtedy postać rtęci metalicznej oraz jej związków rozpuszczalnych w wodzie. Z tego powodu w ostatnich latach władze Unii Europejskiej podjęły decyzję o zamknięciu wszystkich instalacji przemysłowych wykorzystujących rtęć w UE do roku 2025. Metaliczna rtęć, zawarta wewnątrz demontowanych elektrolizerów (ok. 40 ton Hg/aparat), musi być przekazywana do nieczynnej już kopalni rtęci rodzi-mej w Almaden w Hiszpanii. Jednakże nowym, dużym problemem staje się usunięcie lub inaktywacja rtęci oraz jej związków z gleby, na terenach skażonych w obrębie i w pobliżu zakładów chemicznych. Ponadto kolejnym, jeszcze większym utrudnieniem, jest usunięcie rtęci ze ścian i stropów budynków likwidowanych instalacji chloro-alkali, a szczególnie dawnych elektrolizerni, nasyconych toksycznymi substancjami. Jedyną stosowaną obecnie metodą likwidacji tego skażenia z otwartego środowiska jest zdejmowanie wierzchniej warstwy gleby oraz rozdrabnianie (koniecznie bezpyłowe) gruzu pochodzącego z rozbioru budynków, a następnie składowanie tych wysoce toksycznych materiałów na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Miejsca przeznaczone do składowania muszą jednak spełniać ogromną

liczbę warunków, aby znajdujące się tam odpady nie stały się kiedykolwiek w przyszłości nowym źródłem skażenia [Borkiewicz online: 71–72]. Jedyne w Europie składowisko skażonej gleby oraz odpadów budowlanych zawierających rtęć znajduje się na terenie Niemiec, w Herfa-Neurode, w specjalnie przygotowanym i starannie zabezpieczonym wyrobisku nieczynnej kopalni boksytów. Poza innymi względami, pociąga to za sobą ogromne koszty usuwania zanieczyszczonej gleby oraz bezpiecznego rozdrabniania skażonych materiałów budowlanych. Oprócz tego, w wydatkach, należy również uwzględnić opłaty za transport do miejsca składowania i utrzymanie składowiska.

W Katedrze Inżynierii Bioprocessowej PŁ przez wiele lat prowadzono badania, których celem było opracowanie, a także udoskonalenie efektywnej, zintegrowanej metody usuwania rtęci ze ścieków. W badaniach wykorzystywano żywe bakterie, zdolne do unieszkodliwiania bardzo toksycznych rozpuszczalnych związków rtęci. Doświadczenia zebrane w toku tych prac doprowadziły do pomysłu zastosowania innych żywych mikroorganizmów do likwidacji rtęci z materiałów stałych, np. ze skażonej gleby i pozostałości po budynkach zakładów chemicznych. Takim organizmem wydaje się być jeden z grupy tzw. „grzybów białej zgnilizny drewna”, *Phanerochaete chrysosporium*. Należy on do *Basidiomycetes* (podstawczaków) i charakteryzuje się bogatymi uzdolnieniami enzymatycznymi. Ze względu na ciekawe własności, m.in. zdolność wytwarzania licznych (ok. 100) mono-oksydaz i peroksydaz ligninowych oraz manganowych, oprócz spełniania jego „podstawowej” roli w przyrodzie, czyli degradacji biomasy roślin (ligniny), grzyb ten jest wykorzystywany przez człowieka do innych zadań, takich jak utlenianie różnych zanieczyszczeń organicznych [Jaśkiewicz, 2002]. *Phanerocha-*

ete chrysosporium wykazuje duży potencjał do bioremediacji, np. pestycydów, węglowodorów aromatycznych, PCB, dioksyn, barwników, TNT i innych materiałów wybuchowych, cyjanków, azydów czy czterochlorku węgla. Wytwarzane przez grzyby białej zgnilizny nieselektywne zewnątrzkomórkowe peroksydazy mogą zwiększać degradację innych związków zawierających podobne struktury do ligniny w sąsiedztwie uwolnionych enzymów. Podjęto również próby wykorzystania tego grzyba do usuwania metali ciężkich z gleby i ścieków.

Mechanizm pochłaniania jonów metali ciężkich przez grzyby związany jest z tym, że ich ściany komórkowe są złożone ze struktur makrocząsteczkowych, głównie chityny, chitozanu i glikanów. Zawierają również inne związki, takie jak polisacharydy, białka, lipidy oraz pigmenty (np. melanina). Ta różnorodność elementów konstrukcyjnych zapewnia zdolność wielu różnych grup funkcyjnych do wiązania jonów metali w różnym stopniu, w zależności od ich własności chemicznych. Takie wiązanie metali przez biomasę grzybów jest powszechnie określane terminem „biosorpcji”. Grzyby i ich produkty uboczne zyskały znaczną uwagę jako potencjalne biosorbenty zanieczyszczeń metalicznych z roztworów wodnych, ze względu na: łatwość hodowli, dużą szybkość przyrostu biomasy i dostępność biomasy grzybowej jako produktu odpadowego w przemyśle biotechnologicznym (np. grzybnia *A. niger* po biosyntezie kwasu cytrynowego). W wielu badaniach wykazano ich skuteczność w sorpcji zanieczyszczeń metalami, zarówno przez żywą, jak i martwą biomasę. Są one również zdolne do uwalniania zaabsorbowanych metali pod działaniem kwasów, zasad lub środków chelatujących. To pozwala im zachować wysoki procent oryginalnej pojemności sorpcyjnej, nawet po wielokrotnie powtarzanych cyklach

sorpcji i regeneracji. Badania wykazały, że grzyby białej zgnilizny drewna mogą przetrwać w glebie, jeśli mają odpowiedni skład podłoża. Enzymy zewnątrzkomórkowe, wykorzystywane przez saprotroficzne podstawczaki do pozyskiwania składników odżywczych, uczestniczą w międzygatunkowych interakcjach z fauną i florą gleby. Są również zaangażowane w przemiany materii organicznej w glebie. Daje to nadzieję na wykorzystanie *P. chrysosporium* do bioługowania rtęci z gleby i innych materiałów stałych, co stanowiło punkt wyjścia dla prac zmierzających do opracowania koncepcji technologii usuwania rtęci z terenów przemysłowych metodą biologiczną. Oczywiście opracowanie i praktyczne zastosowanie takiej nowatorskiej technologii wymaga wszechstronnych badań eksperymentalnych.

Wyniki realizacji początkowego etapu tych badań, prowadzących do dobrania i optymalizacji właściwego składu podłoża „minimalnego”, które może być stosowane w praktyce na dużą skalę jako „masa inokulacyjna” do hodowli *P. chrysosporium*, przedstawiono we wcześniejszej publikacji [Głuszczyk, 2018: 55–64]. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań, dotyczących zdolności sorpcyjnej rtęci jonowej Hg^{2+} przez grzybnię *P. chrysosporium* z podłoży stałych o różnym składzie i różnej zawartości $HgCl_2$. Analizując końcowe wartości stężenia rtęci w biomacie stwierdzono znaczący ich wzrost we wszystkich seriach pomiarowych. Najwyższą wartość średniego stężenia rtęci w biomacie uzyskano dla próbki o nominalnym stężeniu rtęci w podłożu $150 \mu g/g$. Wynosiła ona $423,4 \mu g/g_{biomasy}$. Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć wniosek, że podana wartość nie stanowi górnej granicy zdolności sorpcyjnej grzybni. W osobnych eksperymentach, przeprowadzonych na podłożu ciekłym, wykazano znacznie większe średnie stężenie

rtęci w grzybni, wynoszące 1320 $\mu\text{g/g}$ ^{biomasy}. Świadczy to o dużym potencjale grzybni *P. chrysosporium* jako aktywnego biosorbenta rtęci z podłoży ciekłych oraz stałych i uzasadnia dalsze prace nad rozwojem takiej metody usuwania rtęci ze środowiska.

Bibliografia

Boening D.W., (2000), *Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review*, "Chemosphere", vol. 40, wyd. 12, s. 1335–1351.

Borkiewicz M., (2001), *Podziemne składowiska*, „Biuletyn Górniczy”, nr 5–6, s. 71–72, www.giph.com.pl/bg/2001_5-6/-podziemne.html, (dostęp: 26.06.2023).

Głuszczyk P., (2018), *Badania możliwości bioremediacji gleby skażonej rtęcią przez grzyb Phanerochaete chrysosporium. Część I – dobór składu podłoża*, „Acta Scientiarum Polonorum – Biotechnologia”, t. 17, nr 4, s. 55–64.

Jaśkiewicz K., (2002), *Dynamika biosyntezy enzymów degradujących biomasę roślin przez Phanerochaete chrysosporium*, praca magisterska, Politechnika Łódzka, Łódź.

Matematyczna analiza oszczędności enzymu w optymalnym procesie okresowym: Przypadek hydrolizy skrobi przez α -amylazę z trzustki wieprzowej

I. Grubecki, J. Miłek, W. Tomczak

*Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy,
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz*

Optymalizacja procesów biotransformacji od trzech dekad przy-
ciąga uwagę wielu badaczy, ponieważ w obliczu rosnących kosz-
tów jest rozwiązaniem prowadzącym do ich obniżenia i poprawy
jakości produktu. Nie zawsze jednak efekty uzyskane w wyniku
optymalizacji są znaczące w porównaniu do tych, które uzyskuje
się prowadząc proces w możliwie najprostszy sposób.

Temperatura jest najważniejszą zmienną decyzyjną w biore-
aktorach okresowych. Ma istotny wpływ nie tylko na aktywność
enzymów, ale także na ich stabilność. W umiarkowanych tempe-
raturach szybkość dezaktywacji enzymu jest nieznaczna, podczas
gdy początkowa szybkość reakcji wzrasta wraz z temperaturą.
W wyższych temperaturach stężenie aktywnego enzymu zmniejsza
się z powodu wzrostu szybkości dezaktywacji, która staje się domi-
nująca. W rezultacie zmniejsza się szybkość reakcji. Tak więc opty-
malizacja bioreaktora okresowego jest skomplikowanym zadaniem
zmerającym do wyboru odpowiedniej strategii temperaturowej,
która znajdowałaby kompromis między szybkością reakcji, a szyb-
kością dezaktywacji enzymów. Takie rozwiązanie problemu opty-
malizacyjnego zazwyczaj spełnia jedynie kryteria techniczne. Nie
należy jednak zapominać o aspektach ekonomicznych. Z tego

powodu konieczne jest opracowanie dodatkowej analizy, która w prosty i skuteczny sposób uzasadniłaby zastosowanie optymalnej strategii temperaturowej w praktyce przemysłowej [Grubecki, 2016:79–91].

Stąd w niniejszej pracy zaproponowano metodę pozwalającą ocenić, czy zastosowanie optymalnego sterowania temperaturą w procesach biotransformacji z dezaktywacją enzymu natywnego, jest uzasadnione z punktu widzenia ilości zastosowanego enzymu.

Zatem, wyprowadzono ogólną zależność analityczną, która może odpowiedzieć na pytanie, ile enzymu można zaoszczędzić, jeżeli zamiast powszechnie stosowanych warunków izotermicznych, proces będzie prowadzony przy optymalnym profilu temperatury. Uwzględniono przy tym obecność dolnego i górnego ograniczenia temperaturowego. Uzyskane równanie przyjmuje postać:

$$\beta_{11} + \beta_{12} + \beta_{13} \frac{\ln(\bar{C}_{E,b2} / \bar{C}_{Ef,opt})}{(\bar{C}_{E,b2} - \bar{C}_{Ef,opt})^{E/(E-1)}} + \beta_{14} \gamma^{E/(E-1)} \ln \left(\frac{\gamma \cdot \bar{C}_{Ef,opt}}{1 + \gamma \cdot \bar{C}_{Ef,opt}} \right) = 0, \quad (1)$$

gdzie

$$\gamma = \frac{S_X^{-1}}{1 - \bar{C}_{Ef,opt} \cdot S_X^{-1}}, \quad (2)$$

$$\beta_{11} = \left[\frac{1 - \bar{C}_{S,b1} - \bar{K}_M \ln(\bar{C}_{S,b1})}{1 - \bar{C}_{E,b1}} \right]^{\frac{E}{E-1}} \ln \left(\frac{1}{\bar{C}_{E,b1}} \right),$$

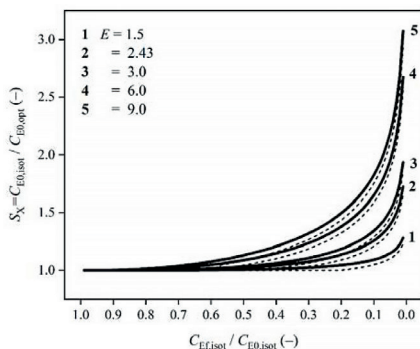
$$\beta_{12} = \left[E^{1/E} \frac{[\bar{C}_{S,b1} - \bar{C}_{S,b2} - \bar{K}_M \ln(\bar{C}_{S,b2} / \bar{C}_{S,b1})]}{(\bar{C}_{E,b1}^E - \bar{C}_{E,b2}^E)^{1/E}} \right]^{\frac{E}{E-1}},$$

$$\beta_{13} = [\bar{C}_{S,b2} - \bar{C}_{Sf} - \bar{K}_M \ln(\bar{C}_{Sf} / \bar{C}_{S,b2})]^{E/(E-1)},$$

$$\beta_{14} = [1 - \bar{C}_{Sf} - \bar{K}_M \ln(\bar{C}_{Sf})]^{E/(E-1)},$$

and $C_{i,k} = C_{i,k} / C_{i0}$ ($i = E, S; k = b1, b2, Ef, Sf$) oznaczają bezwymiarowe, końcowe wartości stężenia substratu $\bar{C}_{Sf}$ i aktywności enzymu $\bar{C}_{Ef}$ oraz ich wartości w punktach przełączenia $\bar{C}_{S,b1}$, $\bar{C}_{S,b2}$, $\bar{C}_{E,b1}$, $\bar{C}_{E,b2}$.

Jak pokazuje rysunek 1, zastosowanie profilu optymalnej temperatury jest uzasadnione, gdy proces biotransformacji przebiega do uzyskania wysokich konwersji substratu i niskich wartości końcowej aktywności enzymu. Proces ten charakteryzuje się wysokimi wartościami ilorazu energii aktywacji procesu dezaktywacji i reakcji.



Rys. 1. Wpływ ilorazu energii aktywacji E oraz końcowej aktywności enzymu $C_{Ef,iso}/C_{E0,iso}$ na ilość enzymu oszczędzonego w efekcie zastosowania optymalnej strategii temperaturowej.

Linia ciągła reprezentuje stacjonarnie optymalny proces biotransformacji, podczas gdy linia przerywana proces optymalny z uwzględnieniem ograniczeń temperaturowych

Źródło: opracowania własne.

Jako układ modelowy przyjęto hydrolizę skrobi przebiegającą w obecności α -amylazy z trzustki wieprzowej, by porównać zużycie enzymu w procesie prowadzonym w warunkach izotermicznych i przy optymalnym profilu temperatury.

Proponowane podejście może zostać odniesione do dowolnej reakcji enzymatycznej w celu podjęcia ekonomicznej oceny procesu sterowanego optymalnie [Grubecki, Wójcik, 2013:255–259].

Bibliografia

Grubecki I., (2016), *How to run biotransformations - At the optimal temperature control or isothermally? Mathematical assessment*, "Journal of Process Control", vol. 44, s. 79–91.

Grubecki I., Wójcik M., (2013), *How much of enzyme can be saved in the process with the optimal temperature control?*, "Journal Food Engineering", vol. 116, s. 255–259.

Zastosowanie metod inżynierii chemicznej w przewidywaniu hemolizy krwi – obliczenia numeryczne i weryfikacja doświadczalna

**K. Jędrzejczak, A. Antonowicz, K. Wojtas,
W. Orciuch, Ł. Makowski**

*Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej,
ul. Waryńskiego 1, 00–645 Warszawa*

Choroby układu krwionośnego są jedną z głównych przyczyn śmierci na świecie, zgodnie z danymi Światowej Organizacji Zdrowia. Jedną z najczęstszych chorób układu krwionośnego jest miażdżyca, wywołana odkładaniem się złogów cholesterolu w przestrzeni naczyń krwionośnych, powodując redukcję pola przekroju naczynia krwionośnego. W konsekwencji doprowadza to do hemolizy lub zablokowania przepływu krwi przez naczynie. Inżynieria chemiczna może pomóc w zrozumieniu mechanizmów związanych z hemolizą krwi wywołaną przez duże naprężenia ścinające w obszarze przewężeń cholesterolowych. Dzisiejsza aparatura medyczna pozwala na obrazowanie pojedynczych naczyń krwionośnych z dokładnością, która umożliwia zarówno tworzenie siatek numerycznych do oprogramowania CFD, jak i druk modeli naczyń krwionośnych koniecznych do eksperymentalnych pomiarów pola przepływu z wykorzystaniem aparatury PIV. Celem badań jest opisanie zależności pomiędzy kształtem przewężenia cholesterolowego, a ryzykiem hemolizy.

W pracach zastosowano zarówno symulacje numeryczne pola przepływu, jak i prowadzono badania eksperymentalne z wykorzystaniem metod PIV. Pomiary PIV służyły walidacji wyników uzyskiwanych w ramach symulacji CFD. W celu uzyskania płynu o reologii zbliżonej do krwi oraz o współczynniku załamania światła identycznym ze współczynnikiem trójwymiarowego modelu uzyskanego z druku 3D [Antonowicz i in. 2023:10–55], wykorzystano roztwór wody, gliceryny i jodku sodu. Lepkość dynamiczną zmierzono z wykorzystaniem reometry rotacyjnego MCR302 firmy Anton Paar w układzie z podwójną szczeliną. Natomiast gęstość zmierzono z wykorzystaniem piknometru. Zdecydowano się na dopasowanie lepkości kinematycznej w związku z koniecznością dodania NaI w celu uzyskania odpowiedniego współczynnika załamania światła. Pomiary PIV były możliwe dzięki dodaniu cząstek posiewu z osadzoną na powierzchni Rodaminą B o właściwościach fluorescencyjnych. Układ do pomiarów PIV składał się z pompy strzykawkowej, lasera, mierzonego układu oraz mikroskopu wraz z kamerą. Uzyskane rozkłady pola przepływu były następnie porównywane z wynikami symulacji CFD.

W ramach symulacji numerycznych poza polem przepływu, analizowano hemolizę krwi, dzięki zaimplementowaniu modelu reologii krwi w oparciu o bilans populacji [Jędrzejczak i in., 2023:106802]. Bilans ten umożliwia przewidywanie hemolizy krwi oraz fizjologicznych procesów związanych z aglomeracją i deaglomeracją czerwonych krwinek, w zależności od lokalnych naprężeń ścinających. W oparciu o szereg symulacji numerycznych

dla szerokiego zakresu wariantów przewężeń cholesterolowych opracowano zależność pomiędzy kształtem przewężenia oraz ryzykiem hemolizy.

W ramach badań wykazano użyteczność druku 3D w zagadnieniach biomedycznych. Ponadto opracowano układ badawczy umożliwiający badanie pola przepływu w warunkach zbliżonych do występujących w ludzkim układzie krwionośnym. Zaprezentowano możliwości nowego modelu reologicznego krwi w oparciu o bilans populacji w zakresie modelowania fizjologicznych procesów, w tym hemolizy. Ponadto uzyskane korelacje pozwolą lepiej zrozumieć mechanizmy odpowiadające za hemolizę krwi u chorych na miażdżycę i pomogą klinicyście w diagnostyce.

Bibliografia

Antonowicz A., Wojtas K., Makowski Ł., Orciuch W., Kozłowski M., (2023), *Particle Image Velocimetry of 3D-Printed Anatomical Blood Vascular Models Affected by Atherosclerosis*, "Materials", vol. 16, nr 3, s. 10–55.

Jędrzejczak K., Makowski Ł., Orciuch W., (2023), *Model of blood rheology including hemolysis based on population balance*, "Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation", vol. 116, s. 106–802.

Wpływ wielkości komórek drożdży na kinetykę ich rozrywania w homogenizatorze ultradźwiękowym

A. Kacprowicz, M. Solecki

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
Politechnika Łódzka, Łódź*

Wewnątrz komórek mikroorganizmów znajduje się wiele cennych związków, np. białka, aminokwasy, witaminy i enzymy. Ich wyodrębnienie na ogół musi być poprzedzone zniszczeniem ścian komórkowych oraz błon cytoplazmatycznych. Do przeprowadzania procesu dezintegracji drobnoustrojów w skali laboratoryjnej stosowane są homogenizatory ultradźwiękowe. Występujące w nich mechanizmy, uwalniania wewnątrzkomórkowych związków, są złożone i niepoznane całkowicie.

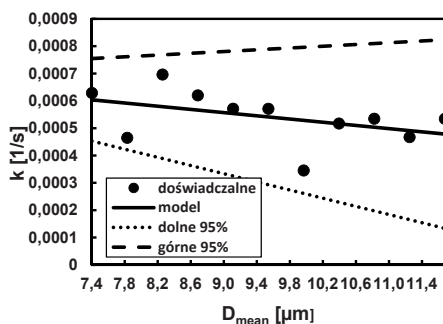
Celem pracy było zbadanie wpływu wielkości komórek drożdży na przebieg procesu dezintegracji ultradźwiękowej [Borthwick i in., 2005:207–216; Zheng i in., 2021:71–85; Nogueira i in., 2018:1–6].

Materiał badawczy stanowiły drożdże piekarskie *Saccharomyces cerevisiae*, wyprodukowane przez Lesaffre Polska S.A. w Wołczynie. Doświadczenia przeprowadzono dla stężenia zawiesiny komórek mikroorganizmów $0,05 \text{ g s.m./cm}^3$. Fazę ciągłą stanowiła sól fizjologiczna zawierająca $4 \text{ mM K}_2\text{HPO}_4$. Do przeprowadzenia procesu dezintegracji użyto ultradźwiękowy homogenizator VCX-500 (Sonics & Materials, Inc. USA). Urządzenie zostało wyposażone w kulistą komorę roboczą o objętości 100 cm^3 .

Przebieg procesu dezintegracji badano dwoma metodami: bezpośrednią i pośrednią. Kinetykę rozrywania komórek określano na podstawie liczby żywych mikroorganizmów, obecnych w pobieranych podczas procesu próbkach zawiesiny. Przeprowadzono pomiary parametrów morfologicznych komórek drożdży, takich jak: średnica minimalna – $D_{\min}$, średnia – D_{mean} i maksymalna – $D_{\max}$. Do określenia wymienionych wielkości wykorzystano mikroskop badawczy BX51TF (Olympus, Japonia), kamerę mikroskopową XC 50 (Olympus, Japonia) i komputerowy program do analizy obrazów analySIS 5 (Soft Imaging System, USA). Stopień uwolnienia związków wewnątrzkomórkowych ustalano metodą spektrofotometryczną poprzez pomiar absorpcji przy długości fali 260 nm. Jest ona charakterystyczna dla występowania maksimów widm spektralnych kwasów nukleinowych. Te badania przeprowadzono za pomocą spektrofotometru lambda 11 (Perkin Elmer, USA).

Kinetykę procesu rozrywania komórek drożdży, rozważanych jako jeden zbiór, opisano równaniem liniowym pierwszego rzędu, podobnie jak kinetykę procesu uwalniania związków wewnątrzkomórkowych. Otrzymane wartości współczynnika R^2 wynosiły odpowiednio 0,9673 i 0,9970. Wyznaczone wartości stałej szybkości uwalniania związków wewnątrzkomórkowych były nieznacznie niższe od stałej szybkości rozrywania komórek.

W zakresie badanych parametrów morfologicznych drożdży wykazano znaczne zróżnicowanie wielkości komórek. Parametr $D_{\min}$ zmieniał się w zakresie od 6,18 do 10,94 μm , D_{mean} od 7,19 do 11,89 μm , a $D_{\max}$ od 7,62 do 13,24 μm . Dla zbioru komórek mikroorganizmów zbudowano szereg rozdzielczy składający się z 11 klas rozmiarowych.



Rys. 1. Wpływ wielkości drożdży *S. cerevisiae* (opisanych wartością średnią parametru D_{mean}) na stałą szybkości rozrywania ścian komórkowych

Źródło: opracowanie własne.

Kinetykę procesu rozrywania komórek w poszczególnych klasach rozmiarowych dla D_{min} , D_{mean} i D_{max} opisano liniowym równaniem różniczkowym pierwszego rzędu. Przykładowe rezultaty otrzymane dla D_{mean} zamieszczono na rysunku 1. Wartości współczynnika R^2 na ogół zawierały się w przedziale od 0,8176 do 0,9030. Nieliczne, najniższe wartości rzędu 0,7, na ogół wiązały się z małą liczbą osobników obecnych w danej klasy rozmiarowej.

Wraz ze zwiększaniem D_{min} , D_{mean} i D_{max} wykazano nieznaczny spadek stałej szybkości rozrywania komórek (rysunek 1). Rezultat ten jest odmienny od występującego podczas dezintegracji drożdży w młynie perłkowym. Rozrywanie komórek drożdży *S. cerevisiae* za pomocą kulek dla największej klasy rozmiarowej zachodzi prawie 10 razy szybciej niż dla najniższej [Solecki i in., 2021:584–597].

Bibliografia

Borthwick K.A.J., Coakley W.T., McDonnell M.B., Nowotny H., Benes E., Grfschl M., (2005), *Development of a novel compact sonicator for cell disruption*, "Journal of Microbiological Methods", vol. 60, s. 207–216.

Nogueira D.A., da Silveira J.M., Vidal E.M., Ribeiro N.T., and Burkert C.A.V., (2018), *Cell Disruption of Chaetoceros calcitrans by Microwave and Ultrasound in Lipid Extraction*, "International Journal of Chemical Engineering", vol. 2018, s. 1–6.

Solecki M., Trawińska A., Kacprowicz A., (2021), *The effect of cell size on the kinetics of yeast disintegration in a bead mill*, "Powder Technology", vol. 380, s. 584–597.

Zheng S., Zhang G., Wang H.J., Long Z., Wei T., Li Q., (2021), *Progress in ultrasound-assisted extraction of the value-added products from microorganisms*, "World Journal of Microbiology and Biotechnology", vol. 37, s. 71–85.

Innowacyjna technologia waloryzacji odpadów garbarskich umożliwiająca odzysk chromu i wytwarzanie biogazu

**A. Kowalik-Klimczak^{1*}, M. Życki¹, M. Łożyńska¹, Ch. Schadewell²,
T. Fiehn², B. Woźniak¹, M. Flisek³, S. Droege²**

¹ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Radom,

² Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V., Pirmasens, Niemcy,

³ Ogólnopolska Izba Branży Skórzanej, Radom,

*anna.kowalik-klimczak@itee.lukasiewicz.gov.pl

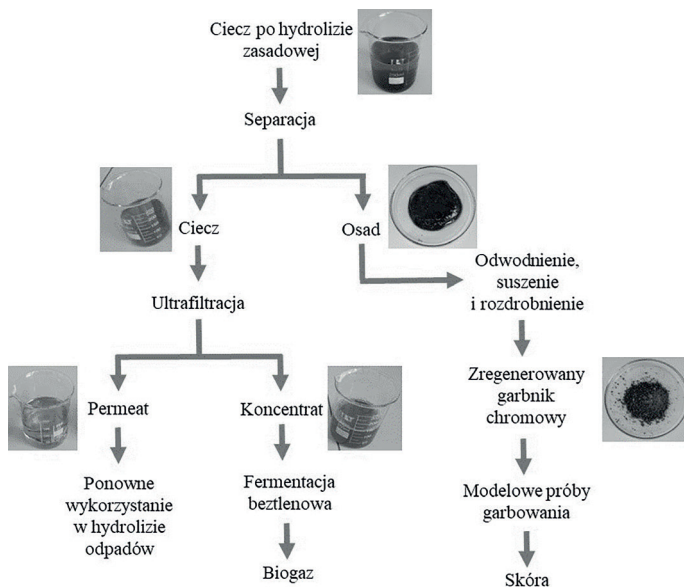
Skóra zwierzęca stanowi uciążliwy odpad pochodzący z przemysłu mięsnego, który dzięki zastosowaniu odpowiednich operacji garbarskich jest przetwarzany w produkt użyteczny, służący do produkcji obuwia, odzieży, mebli i tapicerek samochodowych [Społeczny i środowiskowy, 2012:2–43]. Niestety proces produkcji skór wyprawionych jest związany z generowaniem znacznych ilości odpadów. Przyjmuje się, że z 1 tony skór surowych powstaje ok. 200 kg skór wyprawionych, a pozostałe ok. 80% masy początkowej stanowią odpady poprodukcyjne, głównie w postaci stałej. Odpady te można podzielić na dwa rodzaje: niegarbowane i garbowane. Utylizacja odpadów niegarbowanych nie stanowi problemu, ponieważ służą one jako surowiec podczas produkcji, m.in. żelatyny, klejów, składników pasz i nawozów [Przepiórkowska i in., 2006:971–975].

Bezpieczne zagospodarowanie odpadów garbarskich, które w swoim składzie zawierają związki chromu, wciąż jednak pozostaje wyzwaniem dla technologów i inżynierów. W związku z tym liczne jednostki B+R, zarówno krajowe jak i zagraniczne,

prowadzą intensywne prace nad opracowaniem efektywnego sposobu zagospodarowania tego typu odpadów. Jedną z najbardziej obiecujących technologii zagospodarowania chromowych odpadów garbarskich opiera się na wykorzystaniu katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Umożliwia ona odzysk chromu(III) w postaci związków nieorganicznych, które mogą być bezpośrednio wykorzystane podczas chromowej wyprawy skór surowych. Natomiast produkty uboczne tych procesów, w postaci pozostałości stanowiących np. kolagen, mogą być wykorzystane do produkcji żelatyny technicznej bądź też nawozów organicznych lub biopolimerów. Jednak metoda ta wiąże się z koniecznością poniesienia wysokich kosztów inwestycyjnych i w związku z tym nie została do tej pory skomercjalizowana. Alternatywnym podejściem zagospodarowania chromowych odpadów garbarskich jest ich termiczne unieszkodliwianie, które umożliwia odzysk energii z jednoczesnym zmniejszeniem ich objętości. Jednak wadą tej metody jest wydzielanie się rakotwórczych związków chromu [Lasek, 2008:104–107]. Dopiero zastosowanie pieca tunelowego i odpowiednio dobranych warunków procesowych, umożliwia ograniczenie emisji niebezpiecznych gazów odlotowych oraz odzysk chromu, który potencjalnie może zostać ponownie wykorzystany [Famielec, Wieczorek-Ciurowa, 2013:63–72]. Ciekawymi rozwiązaniami technologicznymi są także: metoda termochemiczna, umożliwiająca wykorzystanie chromowych odpadów garbarskich do wytwarzania materiałów sorpcyjnych, dzięki którym możliwe jest usuwanie typowych zanieczyszczeń ze ścieków [Arcibar-Orozco i in. 2019:1–17] oraz ultradźwiękowa ekstrakcja chromu z odpadów garbarskich [Bizzi i in., 2020:104–682]. W ostatnim czasie opracowana została

również metoda granulacji talerzowej odpadów garbarskich, której wdrożenie do praktyki przemysłowej mogłoby przyczynić się do ograniczenia kosztów składowania, utylizacji i transportu odpadów. Jednak jej efektywność została potwierdzona tylko dla odpadów w postaci strużyn [Ławińska i in. 2019:107–110]. W związku z tym nadal niezagospodarowane odpady garbarskie zalegają na składowiskach, co wiąże się z niebezpieczeństwem przedostawania się rakotwórczych i kancerogennych form chromu(VI) do środowiska.

Celem pracy jest zaprezentowanie podstawowych założeń koncepcji nowej technologii waloryzacji chromowych odpadów garbarskich, opracowanej przez autorów pracy w międzynarodowym projekcie LeatherProBio. Zakłada ona wykorzystanie zintegrowanego układu procesu hydrolizy termicznej i technik filtracji membranowej do odzysku związków chromu oraz zagospodarowanie oddzielonej materii organicznej podczas fermentacji beztlenowej. Zgodnie z założeniami opracowanej koncepcji technologicznej, w pierwszym etapie rozdrobniona mieszanina chromowych odpadów garbarskich ulega rozkładowi. Jest to proces termicznej hydrolizy z wykorzystaniem odpowiednich warunków procesowych w środowisku zasadowym. Następnie ciekły produkt tego procesu (tzw. hydrolizat) zostaje poddany obróbce przy użyciu separacji prowadzonej z użyciem siły odśrodkowej i procesu ultrafiltracji. Takie działania umożliwiają odzysk związków chromu do wyprawy skór surowych oraz koncentrację materii organicznej (tłuszcze, białka) do wykorzystania energetycznego (rysunek 1).



Rys. 1. Schemat postępowania z cieczą po hydrolizie chromowych odpadów garbarskich prowadzonej w środowisku zasadowym

Źródło: opracowanie własne.

Prace badawcze przeprowadzone w warunkach operacyjnych zbliżonych do rzeczywistych dowiodły, że związki chromu odzyskane z odpadów mogą być z powodzeniem wykorzystane podczas wyprawy skór bydlęcych, przeznaczonych na produkcję obuwia. Z kolei wydajność produkcji biogazu z koncentratu materii organicznej jest na poziomie porównywalnym z wydajnością fermentacji kiszonki z kukurydzy, będącej jednym z głównych substratów biogazowych.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu „Innowacyjna technologia waloryzacji chromowych odpadów garbarskich oparta na ekstrakcji białek, odzysku chromu i produkcji biogazu” (Akronim: LeatherProBio) współfinansowanego przez NCBR w ramach Inicjatywy Cornet (Umowa nr CORNET/27/1/2019).

Bibliografia

Arcibar-Orozco J.A., Barajas-Elias B.S., Caballero-Briones F., Nielsen L., Rangel-Mendez J.R., (2019), *Hybrid carbon nanochromium composites prepared from chrome-tanned leather shavings for dye adsorption, “Water Air Soil Pollution”, vol. 230, s. 1–17.*

Bizzi C.A., Zanatta R.C., Santos D., Giacobe K., Dallago R.M., Mello P.A., Flores E.M.M., (2020), *Ultrasound-assisted extraction of chromium from residual tanned leather: An innovation strategy for the reuse of waste in tanning industry, “Ultrasonics Sonochemistry”, vol. 64, s. 104–682.*

Famielec S., Wieczorek-Ciurowa K., (2013), *Incineration of tannery waste in a tunnel furnace system, “Civil Environmental Engineering Reports”, nr 10, s. 63–72.*

Lasek W., (2008), *Kompleksowy recykling poprodukcyjnych odpadów skórzanych wszelkich osadów ściekowych zawierających chrom(III) jako warunek rewitalizacji terenów ze skupiskami wytwórców skór wyprawy chromowejmi przedsiębiorstw galwanizerskich na przykładzie Małopolski, „Problemy Ekologii”, vol. 12, nr 2, s. 104–107.*

Ławińska K., Obraniak A., Modrzewski R., (2019), *Granulation process of waste tanning shavings, “Fibres & Textiles in Eastern Europe”, nr 2/134, s. 107–110.*

Przepiórkowska A., Chrońska K., Rochoń M., Zaborski M., (2006), *Nowe możliwości zagospodarowania odpadów przemysłu skórzanego, „Przemysł Chemiczny”, t. 85, nr 8–9, s. 971–975.*

Spółeczny i środowiskowy raport Europejskiego Przemysłu Skózanego, (2012), Bruksela, s. 2–43.

Badanie zastosowania mikroalg do usuwania ze ścieków pozostałości farmaceutyków

K. Kwiatkowska¹, M. Foszpańczyk², A. Klepacz-Smółka¹

¹Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka,
ul. Wólczńska 213, 90–924 Łódź,

²Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ - Łódzki Instytut Technologiczny,
ul. Marii Skłodowskiej-Curie 19/27, 90–570 Łódź

Wstęp

W niniejszej pracy badano możliwość wykorzystania wybranych szczepów mikroalg (*Chlorelli sp. 176*) oraz cyjanobakterii (*Synechocystis sp. PCC 6803*) do usuwania przykładowych zanieczyszczeń farmaceutycznych, takich jak lek przeciwzapalny - diklofenak oraz antybiotyk - amoksycylina.

Farmaceutyki, należące do „emerging contaminants”, stanowią narastający problem w ochronie zasobów wodnych i ogólnie środowiska [Ricky, Shanthakumar, 2002:113–998]. Środki farmaceutyczne obecne w strumieniu ścieków (w formie bezpośrednio surowej doprowadzanej do oczyszczalni lub po oczyszczeniu) mogą osiągnąć stężenia do wartości rzędu mg/L, skąd przedostają się do środowiska wodnego [Ricky, Shanthakumar, 2002:113998; Chojnacka i in. 2022:4537–4556]. Konieczne są poszukiwania nowatorskich metod, które pozwoliłyby usuwać związki farmaceutyków na znacznie większym poziomie. Mikroalgi, jako mikro organizmy o dużej zdolności adaptacji, są zdolne do wzrostu fotoautotroficznego, heterotroficznego i miksotroficznego w zależności od dostępności światła, źródła węgla oraz skład-

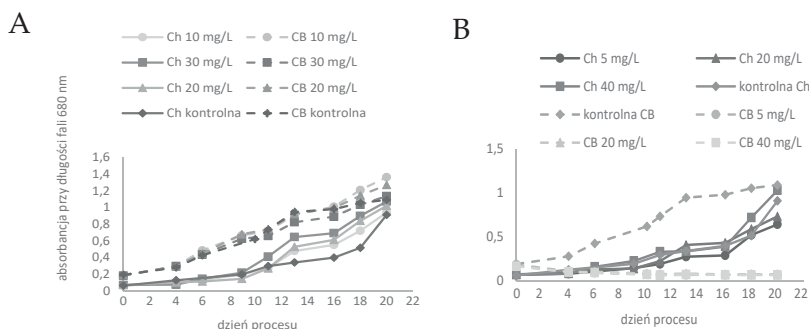
ników odżywczych, takich jak azot, a także fosfor w otaczającym środowisku [Chojnacka i in. 2022:4537–4556]. Algi mogą pobierać zanieczyszczenia jako składniki odżywcze do produkcji biomasy, która może być wykorzystywana np. na cele energetyczne. Usuwanie farmaceutyków zachodzi bez rozwoju genów oporności, na drodze fitoremediacji [Ricky, Shanthakumar, 2002:113–998]. Do wzrostu mikroalg, tym samym usuwania przez nie zanieczyszczeń farmaceutycznych, można stosować światło słoneczne lub sztuczne, które będzie wspierało zarówno fotosyntezę, fitoremediację, jak i fotodegradację zanieczyszczeń.

Materiały i metody

- **Farmaceutyki** – czyste analitycznie: diklofenak (DCF) i amoksylicyna (AMX) (Sigma-Aldrich).
- **Podłoże** – na potrzeby eksperymentu zostało przygotowane podłoże hodowlane BG-11 [UTEX Culture Collection of Algae, online], do którego dodawano odpowiednie stężenia farmaceutyków (rysunek 1A)
- **Inokulum** – mezofilne szczepy mikroalg pochodzące z kolekcji Katedry Inżynierii Bioprosesowej: mikroalgi eukariotyczne *Chlorella sp. 176* i cyjanobakterie *Synechocystis sp. PCC 6803*.
- **Metodyka** – Proces prowadzono w probówkach (objętość próby 12 ml) umieszczonych w fotocieplarni, fotoperiod 16 g/8n, 15 mikromol/m² zakresu PhAR. Przyrost biomasy oceniano spektrofotometrycznie (BIOTEK – EPOCH 2, przy długości fali 680 nm). Stężenia farmaceutyków chromatograf ciekowy (HPLC) - Shimadzu Nexera-i LC-2040 C, kolumnę Kinetex C18. Eluenty - 0,1% roztwór kwasu mrówkowego (Eluent A) i 0,1% roztwór kwasu mrówkowego w acetonitrylu (Eluent B).

Wyniki i dyskusja

Diklofenak w początkowej fazie procesu nie wpływał na przyrost biomasy *Chlorelli sp. 176*, natomiast od 10-tej doby można zaobserwować stymulację wzrostu w jego obecności (rysunek 1A). W przypadku *Synechocystis sp. PCC 6803* stymulacja nie była tak wyraźnie obecna. Można ją zaobserwować dopiero od 14 dnia hodowli. Antybiotyk amoksycylina stymulowała wzrost *Chlorelli sp. 176*, całkowicie hamując wzrost cyjanobakterii (rysunek 1B).



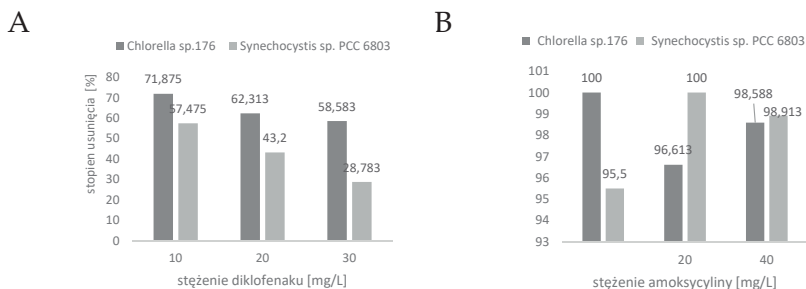
Rys. 1. Wzrost mikroorganizmów:

A – diclofenak, B – amoksycylina

Źródło: opracowanie własne.

Usunięcie diklofenaku było efektywniejsze w przypadku hodowli *Chlorelli sp. 176*, niezależnie od stężenia diklofenaku. W przypadku amoksycyliny dużą rolę w rozkładzie odgrywała fotodegradacja, ponieważ następował on również w przypadku obumarcia biomasy oraz w próbie bez biomasy.

XIV OGÓLNOKRAJOWA KONFERENCJA NAUKOWA
POSTĘPY INŻYNIERII BIOREAKTOROWEJ
Konopnica, 25–27 Wrzesień 2023



Rys. 2. Stopień usunięcia farmaceutyków:

A – diklofenaku, B – amoksycyliny

Źródło: opracowanie własne.

Wnioski

Diclofenak nie hamował wzrostu zarówno mikroalg, jak i cyjanobakterii. Obserwowana stymulacja wzrostu może być rezultatem przestawienia fotoautotrofizmu na metabolizm miksotroficzny, w odpowiedzi na zewnętrzne źródło węgla, jakie stanowiły badane farmaceutyki. Amoksycylina usuwana była głównie na drodze fotodegradacji oraz degradacji przez mikroalgi. Wybór odpowiedniego rodzaju mikroorganizmów fotosyntezujących ma kluczowe znaczenie w usuwaniu farmaceutyków. Szczególną uwagę powinno zwrócić się właśnie na mikroalgi eukariotyczne.

Bibliografia

Chojnacka K., Skrzypczak D., Izydorczyk G., Mikula K., Szopa D., Moustakas K., Witek-Krowiak A., (2022), *Biodegradation of pharmaceuticals in photobioreactors – a systematic literature review*, “Bioengineered”, vol. 13, wyd. 2, s. 4537–4556. ,

Ricky R., Shanthakumar S., (2022), *Phycoremediation integrated approach for the removal of pharmaceuticals and personal care products from wastewater – A review*, “Journal of Environmental Management”, vol. 302, s. 113–998.

UTEX Culture Collection of Algae at UT-Austin, <https://utex.org/>, (dostęp: 25.07.2023).

Badanie wpływu źródła węgla nieorganicznego na recykling cieczy pohodowlanej w hodowli termofilnych cyjanobakterii

R. Mielczarek, A. Klepacz-Smółka

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka,
ul. Wólczańska 213, 90–924 Łódź*

Wstęp

Celem badań było określenie w jaki sposób ciecz pohodowlana, uzyskana z kultury termofilnego szczepu cyjanobakterii *Synechococcus* PCC 6715, wpływa na efektywność wzrostu biomasy w kolejnej hodowli w zależności od pierwotnie użytego źródła węgla nieorganicznego.

Do grona mikroalg i cyjanobakterii jest zaliczanych szereg organizmów bytujących w różnorodnych warunkach – od gorących źródeł parku Yellowstone do śnieżnych czap na stokach Alp – co skutkuje odmienną budową i gamą produkowanych metabolitów. Pozwala to na ich wykorzystanie w wielu dziedzinach przemysłu np. wysoka zawartość białek w suchej biomacie uzyskanej ze *Spirulliny* sprawia, że jest ona doskonałym dodatkiem do żywności, podczas gdy duże stężenie lipidów w komórkach *Chlorelli* oznacza, że może ona stanowić substrat do produkcji biodiesla. Oczywiście jest, że osiągnięcie zamierzonego celu wymaga przeprowadzenia hodowli w odpowiednich warunkach. Jednym z najważniejszych jest rodzaj zastosowanego źródła węgla. Dla mikroalg i cyjanobakterii autotroficznych może być nim gazowe

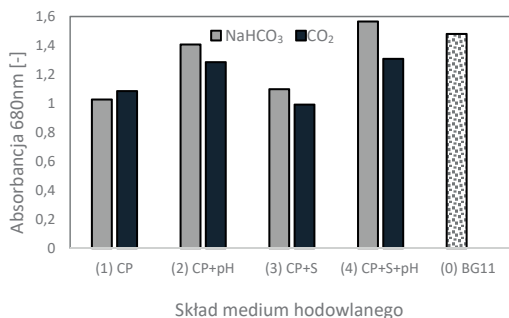
CO₂ lub rozpuszczona sól NaHCO₃, natomiast dla heterotroficznych chociażby glukoza. Kolejnymi parametrami kontrolującymi metabolizm jest pH oraz temperatura medium hodowlanego. Pomimo obiecujących możliwości produkcyjnych mikroalg, ich hodowla w celach komercyjnych spełniających wymagania wielkoskalowego przemysłu jest wciąż nieopłacalna i wymaga wielu optymalizacji. Niezmiernie ważnym aspektem udoskonalenia hodowli mikroalg, mającym na celu redukcję kosztów ich kultury, jest recykling cieczy pohodowlanej. Wynikające z tego korzyści mają nie tylko wymiar ekonomiczny, ale również środowiskowy, ponieważ pozwalają zredukować wartość całkowitego śladu wodnego. Powtórne użycie medium gwarantuje pełniejsze wykorzystanie składników odżywczych, mniejsze zapotrzebowanie na czystą wodę oraz redukcję kosztów związanych z oczyszczaniem powstałych ścieków [Loftus, Johnson 2017:154–166]. Recykling cieczy, może jednak doprowadzić do nagromadzenia się w niej różnego rodzaju elementów, do których należą: produkty zewnątrzkomórkowe mikroalg, produkty lizy ich komórek, niewykorzystane składniki odżywcze, szczątki komórek, czy nawet obce bakterie. Ich obecność może mieć efekt stymulacyjny, jak również (częściej występujący) inhibicyjny, na wzrost mikroalg wykorzystujących ponownie to samo medium [Yu i in., 2018:192–200].

Materiały i metody

- **Ciecze pohodowlane** – przed rozpoczęciem badań zostały przeprowadzone hodowle pierwotne cyjanobakterii, z których pobrano media pohodowlane:
A: Hodowla w fotobioreaktorze Biostat® PBR 2S firmy SARTORIUS. Jako źródło węgla stosowano 10% (v/v) 1M roztwór NaHCO₃.

B: Hodowla w fotobioreaktorze Labfors 5® firmy INFOS. Źródłem węgla był strumień powietrza zawierający 0,8% (v/v) dwutlenku węgla.

- **Inokulum** – sinica *Synechococcus* sp. PCC 6715, pochodząca z kolekcji Instytutu Pasteura w Paryżu.
- **Podłoże hodowlane BG11** – jest to ciecz dostosowana do wzrostu cyjanobakterii, przygotowana zgodnie z przepisem UTEX.
- **Metodyka** – do kolb płaskodennych wiano po 150 ml cieczy pohodowlanych, część z nich poddano odpowiednim modyfikacjom. W kolbach znajdowały się same ciecz pohodowlane (CP), ciecz z uzupełnionymi składnikami odżywczymi (CP+S), ciecz z regulowanym pH do wartości ≈ 8 (CP + pH) oraz ciecz z uzupełnionymi składnikami odżywczymi i regulowanym pH (CP + S + pH). Stężenie biomasy po 14 dniach hodowli mierzono poprzez spektrofotometryczny pomiar gęstości optycznej zawiesiny (BIOTEK – EPOCH 2, przy długości fali 680 nm).



Rys. 1. Gęstość optyczna zawiesiny mikroalg w ostatnim dniu hodowli

Źródło: opracowanie własne.

Wnioski

Zarówno ciecz hodowlana po zastosowaniu rozpuszczalnego węglanu jak i CO_2 , jako nieorganicznego źródła węgla, mogą być ponownie wykorzystane po uzupełnieniu składników odżywczych i regulacji pH, dając produkcję biomasy zbliżoną do próby kontrolnej (0).

Bibliografia

Loftus S.E., Johnson Z.I., (2017), *Cross-study analysis of factors affecting algae cultivation in recycled medium for biofuel production*, "Algal Research", vol. 24, s. 154–166.

Yu Z., Pei H., Hou Q., Nie Ch., Zhang L., Yang Z., Wang X., (2018), *The effects of algal extracellular substances on algal growth, metabolism and long-term medium recycle, and inhibition alleviation through ultrasonication*, "Bioresource Technology", vol. 267, s. 192–200.

Badanie hydrolizy skrobi przez α -amylazę. Dezaktywacja enzymu

J. Miłek*, I. Grubecki, W. Tomczak

*Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej, Wydział Technologii i Inżynierii
Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich,
jmilek@pbs.edu.pl

α -amylaza (E.C. 3.2.1.1) hydrolizuje wiązania α -1,4 glikozydowe znajdujące się np. w skrobi, tworząc glukozę oraz maltozę. α -amylaza może pochodzić z roślin, zwierząt oraz mikroorganizmów. Ma ona szerokie zastosowanie w wielu gałęziach, m.in. w medycynie oraz w przetwórstwie żywności [Miłek, 2021:4117]. Celem pracy było przeprowadzenie badania hydrolizy skrobi z jednoczesną dezaktywacją α -amylazy z trzustki wieprzowej. W celu wyznaczenia parametrów dezaktywacji α -amylazy, przeprowadzono badania wpływu temperatury na aktywność α -amylazy z trzustki wieprzowej (Typ VI-B, > 10 U/mg białka, Sigma-Aldrich).

Aktywność α -amylazy badano umieszczając roztwór α -amylazy w 1% roztworze skrobi o pH równym 6,9 (bufor fosforanowy) w czasie 15 minut w temperaturze 25°C. Następnie dodawano 0,5% roztwór kwasu 3,5-dinitrosalicylowy (DNS). Otrzymaną mieszaninę gotowano przez 15 minut. Ilość powstającego cukru redukującego oznaczano przy użyciu spektrofotometru UV-VIS Jasco 530 przy długości fali 540 nm. Wykonywano badanie aktywności α -amylazy dla temperatur przechowywania 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C oraz 60°C. Wszystkie pomiary aktywności przeprowadzono w trzech powtórzeniach, a otrzymane wyniki przedstawiono jako $\pm$ SD.

Zmiana stężenia skrobi S podczas hydrolizy z użyciem α -amylazy opisuje równanie:

$$\frac{dS}{dt} = -kE, \quad (1)$$

w którym: k jest stałą szybkości reakcji (1/min), natomiast E jest stężeniem enzymu (mol/dm³). Zmianę bezwymiarowej aktywności α -amylazy a [Ademakinwa i in., 2019:833–84] opisuje równanie:

$$\frac{da}{dt} = -k_d a, \quad (2)$$

w którym k_d jest stałą szybkości dezaktywacji (1/min). Rozwiązaniem równania (2) dla warunków początkowych $a(t=0) = 1$ jest zależność:

$$a = \exp(-k_d t). \quad (3)$$

Stała szybkości reakcji k oraz stała dezaktywacji k_d zależy od temperatury T i jest opisana równaniami Arrheniusa:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

$$k_d(T) = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right), \quad (5)$$

w których, k_0 , k_{d0} są stałymi odpowiednio dla hydrolizy skrobi oraz dla dezaktywacji α -amylazy (1/min), E_a jest energią aktywacji (kJ/mol), E_d jest energią dezaktywacji (kJ/mol), R jest stałą gazową 8.314 J/(mol·K), a T jest temperaturą (K).

W wyniku rozwiązania równań (1)–(5) przedstawionego wcześniej [Miłek, Wójcik, 2009:833–841], otrzymano zależność opisującą zmianę aktywności α -amylazy w zależności od temperatury pomiaru:

$$\alpha(T) = \frac{\exp\left(\frac{(T_{opt} - T)}{RT_{opt}} \cdot \frac{E_d \beta}{(\exp \beta - 1)}\right) \left\{ 1 - \exp\left[-\beta \exp\left(\frac{E_d(T - T_{opt})}{RT_{opt}}\right)\right] \right\}}{1 - \exp(-\beta)}, \quad (6)$$

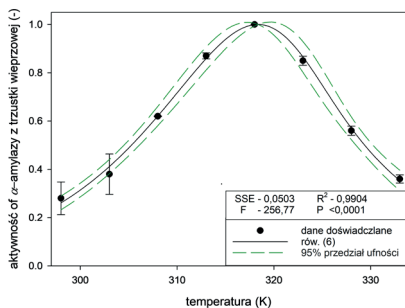
gdzie T_{opt} jest temperaturą, w której aktywność α -amylazy osiąga wartość maksymalną (K). Bezwymiarowy parametr β opisuje zależność:

$$\beta = k_{d0} t_a \exp\left(-\frac{E_d}{RT_{opt}}\right) = t_a k_d(T_{opt}), \quad (7)$$

w której t_a jest czasem prowadzenia procesu hydrolizy skrobi (min), a $k_d(T_{opt})$ jest stałą szybkości dezaktywacji w temperaturze optymalnej T_{opt} . Wartość energii aktywacji E_a jest wyznaczana z równania:

$$E_a = E_d - \frac{E_d \cdot \beta}{\exp \beta - 1}. \quad (8)$$

Równania (6)–(8) były używane przy wyznaczaniu parametrów m.in. hydrolizy inulinazy przez rekombinowane exo-inulinazy *Aspergillus niger* [Miłek, 2009:8061–8067], przez rekombinowane endo-inulinase *A. niger* [Miłek, 2023:859–866] oraz w hydrolizie oleju z oliwek przez lipazę z trzustki wieprzowej [Miłek, 2021:389–398].



Rys. 1. Zmiana aktywności α -amylazy z trzuskki wieprzowej w zależności od temperatury

Źródło: opracowanie własne.

Przeprowadzone badanie hydrolizy skrobi przez α -amylazę z trzuskki wieprzowej wraz z dezaktywującym się enzymem, pozwoliły wyznaczyć wartości: E_a równą $66,05 \pm 4,17$ kJ/mol, E_d równą $161,02 \pm 12,17$ kJ/mol oraz T_{opt} wynoszącą $318,36 \pm 0,48$ K. Dodatkowo z równania (7) wyznaczono wartość $k_d(T_{opt})$, z jednoczesnym określeniem wartości równej $(2,3 \pm 0,02) \cdot 10^{25}$ 1/min. Otrzymane wartości E_a , E_d , T_{opt} , k_{d0} mogą być użyte do projektowania oraz optymalizacji hydrolizy skrobi m.in. w przemyśle spożywczym.

Bibliografia

Ademakinwa A., Agunbiade M., Ayinla Z., Agboola F. (2019), *Optimization of aqueous two-phase partitioning of Aureobasidium pullulans α -amylase via response surface methodology and investigation of its thermodynamic and kinetic properties*, "International Journal of Biological Macromolecules", vol. 140, s. 833–841.

Milek J., Wójcik M., (2009), *Wyznaczanie parametrów termicznej dezaktywacji enzymów*, „Inżynieria i Aparatura Chemiczna”, t. 3, s. 69–70.

Milek J., (2021), *Determination of activation energies and the optimum temperatures of hydrolysis of starch by α -amylase from porcine pancreas*, "Molecules", vol. 26, wyd. 14, s. 4117.

Milek J., (2021), *The effect of gum arabic on the values of estimated activation energies and optimum temperatures of olive oil hydrolysis by lipase by porcine pancreas*, "Ecological Chemistry and Engineering. S", vol. 28, nr 3, s. 389–398.

Milek J., (2022), *The inulin hydrolysis by recombinant exo-inulinases: determination the optimum temperatures and activation energies*, "Journal of Thermal Analysis and Calorimetry", vol. 147, s. 8061–8067.

Milek J., (2023), *Recombinant endo-inulinases: Determination the activation, deactivation energies and optimum temperatures in inulin hydrolysis*, "Journal of Thermal Analysis and Calorimetry", vol. 148, s. 859–866.

Termiczna waloryzacja biomasy cyanobakterii termofilnych

J. Osmańska, A. Klepacz-Smółka, R. Ślęzak

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka,
ul. Wólczańska 213, 90–924 Łódź*

Wstęp

Celem badań była termalna waloryzacja biomasy cyanobakterii termofilnych.

Z pojawiającym się coraz większym zapotrzebowaniem na energię, w ciągu zaledwie jednego stulecia ilość emitowanych do atmosfery gazów cieplarnianych pochodzących z przemysłu energetycznego wzrosła niewyobrażalnie wysoko. Przewiduje się, że zapotrzebowanie to nadal będzie rosło. Niestety ich zasoby nieuchronnie ulegają wyczerpaniu. W takiej sytuacji istnieje uzasadniona konieczność poszukiwań nowych, odnawialnych, a przy tym ekonomicznych źródeł energii, które dodatkowo będą ponownie wprowadzały do obiegu CO₂ uwolnione do atmosfery. Mikroorganizmy fotosyntezujące m.in. cyanobakterie mają zdolność przekształcania dwutlenku węgla w biomasę, która może być wykorzystywana jako źródło cennych substancji odżywczych, biogennych oraz leczniczych. Jednym ze sposobów waloryzacji biomasy jest piroliza, która w wysokich temperaturach i w warunkach beztlenowych rozkłada związki obecne w biomasie cyanobakterii na ich prostsze formy. Podczas pirolizy biomasy powstają trzy podstawowe produkty. Pierwszym z nich jest

karbonizat, który składa się głównie z węgla oraz mineralnej pozostałości. Drugim produktem jest olej, stanowiący mieszanę węglowodorów. Z kolei trzecim są gazy, głównie CO, CO₂, CH₄ oraz H₂, które mogą być wykorzystane na cele energetyczne, jak również na „building blocks” do syntezy chemicznej [Allaf, Peerhossaini, 2022:696; Ślęzak i in., 2022:102–782].

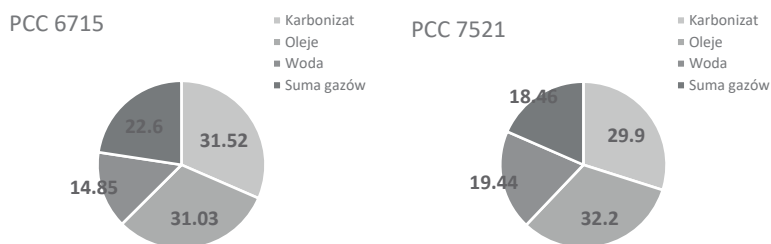
Materialy i metody

- **Inokulum** – sinice termofilne *Synechococcus sp.* PCC 6715 oraz *Fischerella thermalis* PCC 7521, pochodzące z kolekcji Instytutu Pasteura w Paryżu.
- **Podłoże hodowlane** – biomasę hodowano w podłożu BG11, przygotowanym zgodnie z procedurą UTEX.
- **Metodyka** – Hodowlę prowadzono w kolbach wstrząsanych o objętości roboczej 250 ml w fotowytrząsarce (Sartorius Ceromat CE), przy obrotach 120 rpm w temperaturze 45°C. Po 14 dniach kultury biomasę zebrano poprzez wirowanie, zliofilizowano i poddano dalszej obróbce. Pirolizę prowadzono w termowadze TGA/SDTA 851 LF Mettler Toledo. Początkowa masa prób umieszczanych w termowadze wynosiła 15 +/- 1 mg. Produkty gazowe, powstały podczas procesu pirolizy analizowano za pomocą kwadrułowego spektrometru mas Pfeiffer Vacuum QMS 200. Wydajność produkcji karbonizatu w danej temperaturze policzono na podstawie pozostałości po biomasie w termowadze. W celu wyliczenia wydajności produkcji gazu w procesie pirolizy skalibrowano sygnały ze spektrometru mas ze wzorcami. Natomiast wydajność produkcji oleju policzono z bilansu masy.

Wyniki i dyskusja

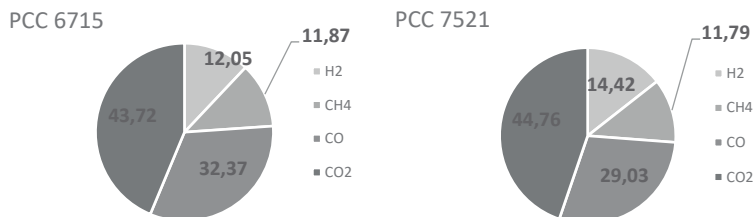
Podczas pirolizy powstała zbliżona wartość karbonizatu i oleju z obu cyjanobakterii (rysunek 1). Analiza gazu wykazała, że z PCC 7521 było więcej produkowanej wody niż z PCC 6715. Natomiast z biomasy PCC 6715 wygenerowała się większą ilość produktów gazowych. Analizując skład procentowy gazów, wartość procentowa metanu (CH_4) i dwutlenku węgla (CO_2) dla obu cyjanobakterii była zbliżona (rysunek 2). Jednakże wartość tlenku węgla (CO) była większa dla PCC 6715. Wodór natomiast został otrzymany w większej ilości dla gatunku PCC 7521 o ponad 2%.

Energia aktywacji, która wskazuje minimalną wartość energii potrzebną, aby zaszła reakcja, została obliczona przy pomocy programu Kinetics (Netzsch), który oparty jest na kinetyce Friedman'a. Biomasa cyjanobakteria PCC 6715 posiadała mniejszy poziom energii aktywacji.



Rys. 1. Wydajność produktów pirolizy
w temperaturze 600°C

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 2. Skład procentowy gazów pirolitycznych
w temperaturze 600°C

Źródło: opracowanie własne.

Wnioski

Porównując obie cyjanobakterie pod względem otrzymanych produktów pirolizy, można zaobserwować, że największe rozbieżności we współczynnikach wydajności są dla wody i gazów. Przy czym większą wydajnością produkcji gazów charakteryzowała się cyjanobakteria PCC 6715. Dodatkowo cyjanobakteria PCC 6715 wymaga mniejszej ilości energii potrzebnej do przeprowadzenia procesu pirolizy.

Bibliografia

Allaf M.M., Peerhossaini H., (2022), *Cyanobacteria: Model Microorganisms and Beyond*, "Microorganisms", vol. 10, s. 696.

Ślęzak R., Nawrot P., Ledakowicz S., (2022), *Pyrolysis of micro- and macroalgae in thermobalance coupled with mass spectrometer*, "Algal Research", vol. 66, s. 102–782.

Produkcja biopaliw z odpadów kuchennych

K. Paździor*, M. Domińska M., R. Ślęzak, S. Ledakowicz

*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
ul. Wólczańska 213, 93–005, Łódź, *katarzyna.pazdzior@p.lodz.pl*

Wstęp

Odpady z żywności są nieodłącznym elementem funkcjonowania społeczeństwa. Zgodnie z danymi Eurostatu, w 2020 roku Europejczyk wygenerował 70 kg odpadów kuchennych. Biorąc pod uwagę produkcję, przetwórstwo i transport żywności oraz usługi gastronomiczne, ilość marnowanej żywności wynosi 127 kg na mieszkańca [*Food waste*, ec.europa.eu]. W 2021 r. Europę zamieszkiwało 447 milionów osób [Corselli-Nordblad i in. 2023:3–84], co daje niespełna 57 milionów ton tego rodzaju odpadów rocznie. W pierwszej kolejności należałoby podjąć kroki mające na celu zapobieganie powstawania odpadów. Niemniej całkowite ich wyeliminowanie nie jest możliwe. Z tego powodu konieczne jest takie ich zagospodarowanie, które umożliwi realizowanie założeń gospodarki cyrkularnej. Najbardziej korzystną metodą końcowego zagospodarowania odpadów organicznych jest ich zastosowanie jako nawozu. Niemniej nawóz musi spełniać ściśle określone kryteria zawarte w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r., ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządze-

nia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003. W odpadach organicznych stosunek węgla do azotu jest na tyle wysoki, że istnieje możliwość jednoczesnego wykorzystania części węgla organicznego celem wytworzenia biopaliwa i zwiększenia zawartości azotu na cele nawozowe. Najczęściej stosowaną metodą odzyskania energii z odpadów jest fermentacja metanowa [Tamasiga i in., 2022:98–96]. Poszukiwane są metody umożliwiające większy odzysk energii. Ciekawym rozwiązaniem jest produkcja biowodoru w procesie fermentacji kwaśnej. W cieczy pofermentacyjnej pozostaje duży ładunek krótkołańcuchowych kwasów organicznych, które mogą być wykorzystane jako półprodukty do syntez chemicznych, bądź jako źródło biogazu.

W ramach niniejszej pracy sprawdzono biochemiczny potencjał metanu cieczy nadosadowej po fermentacji kwaśnej odpadów kuchennych (wyniki badań nad fermentacją kwaśną są przedstawione w równoległym abstrakcie pt. „Wpływ źródła inokulum i obróbki wstępnej na produkcję biowodoru w procesie fermentacji kwaśnej”).

Materiały i metody

Poferment z procesu fermentacji kwaśnej odpadów kuchennych z wykorzystaniem inokulum poddanego obróbce wstępnej w temperaturze 70 i 90°C był wirowany przez 10 min przy prędkości obrotowej 6000 rpm. Ciecz nadosadowa była mieszana w różnych stosunkach objętościowych – od 1:9 (10% V/V) do 3:1 (75% V/V) z inokulum (osadem przefermentowanym z Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi). Proces fermentacji metanowej prowadzony był w warunkach mezofilnych (37°C),

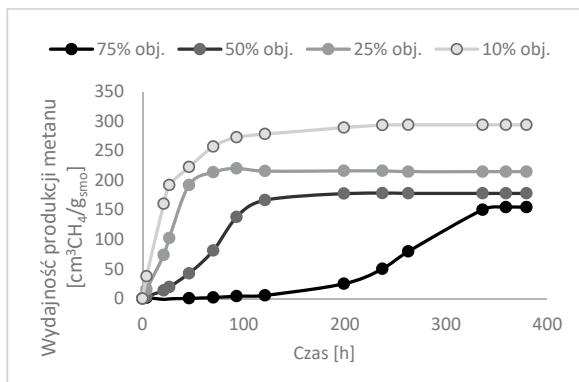
w trybie okresowym, statycznym. Ilość powstającego biogazu była mierzona za pomocą skalibrowanych butli przelewowych wypełnionych solanką, zaś skład biogazu za pomocą chromatografu gazowego SRI Instruments. W mieszaninach fermentacyjnych mierzono pH, zasadowość (metodą potencjometryczną) i sumę krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (za pomocą destylacji parą wodną w destylarce firmy Büchi).

Dyskusja wyników

Ciecz nadosadowa z fermentacji kwaśnej miała bardzo wysoką zawartość sumy krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych – powyżej $4,5 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{dm}^3$. Niemniej charakteryzowała się również tak złożonym składem, że żadna z mieszanin cieczy nadosadowej z inokulum nie wymagała dodawania związków zwiększających zasadowość przed rozpoczęciem procesu fermentacji metanowej. Wszystkie mieszaniny miały wartość zasadowości powyżej $2 \text{ g}_{\text{CaCO}_3}/\text{dm}^3$.

Im większy był udział objętościowy cieczy nadosadowej, tym później obserwowano produkcję biogazu (rysunek 1). Największą objętość wyprodukowanego biogazu netto odnotowano dla największego udziału procentowego cieczy nadosadowej – $1160 \pm 85 \text{ cm}^3$ z $0,5 \text{ dm}^3$ mieszaniny fermentacyjnej. We wszystkich badanych wariantach uzyskano podobną zawartość metanu w biogazie – powyżej 54% objętości.

Natomiast biorąc pod uwagę ilość wyprodukowanego metanu, w odniesieniu do 1 g suchej masy organicznej (g_{sno}) odpadów kuchennych użytych do procesu fermentacji kwaśnej, najlepsze wyniki uzyskano dla mieszaniny zawierającej 10% objętości cieczy nadosadowej (rysunek 1). Była to wartość $294 \pm 33 \text{ ml}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{sno}}$.



Rys. 1. Kumulacyjny wykres produkcji metanu z mieszanin zawierających ciecz nadosadową w różnych udziałach objętościowych z inokulum
Źródło: opracowanie własne.

Wnioski

Zastosowanie dwustopniowego procesu fermentacji metanowej, z rozdzieleniem faz hydrolizy i produkcji kwasów od metanowej, umożliwiło uzyskanie prawie 100 ml wodoru i prawie 300 ml metanu z 1 g suchej masy organicznej odpadów kuchennych. W ramach dalszych badań sprawdzony zostanie skład osadu pofermentacyjnego, pod kątem możliwości zastosowania go jako nawozu.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 2021/43/B/ST8/00298.

Bibliografia

Corselli-Nordblad L., Jere N., Strandell H., (2023), *Key figures on the EU in the world*, Publications Office of the European Union, Luxemburg, s. 3–84.

Tamasiga P., Miri T., Onyeaka H., Hart A., (2022), *Food Waste and Circular Economy: Challenges and Opportunities*, "Sustainability", vol. 14, wyd. 16, s. 98–96.

Food waste, ec.europa.eu, (dostęp: 01.08.2023).

Badania nad otrzymywaniem P3HB z wykorzystaniem modyfikowanych genetycznie *Escherichia coli* oraz napowietrzania w bioreaktorze z mieszaniem mechanicznym

**K. O. Roubinek^{1,*}, M. Jasińska², K. Kozak¹, R. Kurek¹,
E. Kobyłska¹, J. Janiszewska¹**

¹ Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej, Grupa Badawcza Farmacji, Chemii
Kosmetycznej i Biotechnologii, Rydygiera 8, 01–793 Warszawa

² Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
ul. Waryńskiego 1, 00–645 Warszawa, otton.roubinek@ichp.lukasiewicz.gov.pl

Biodegradowalne biopolimery znajdują coraz szersze zastosowanie ze względu na ochronę środowiska naturalnego i rozwój gospodarki obiegu zamkniętego. Unia Europejska od wielu lat dąży do zmniejszenia odpadów z tworzyw sztucznych oraz upowszechnienia idei recyklingu i odzysku. Rada Europejska w 2018 r. wprowadziła pakiet dyrektyw realizujących unijną politykę gospodarowania odpadami w obiegu zamkniętym (tzw. pakiet odpadowy) oraz w 2019 r. tzw. dyrektywę plastikową, wymierzoną głównie w produkty jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych (tzw. *Single Use Plastics*). W związku z restrykcyjnymi przepisami UE w zakresie ograniczeń stosowania tworzyw z surowców kopalnych niezwykle ważna jest intensyfikacja działań zmierzających do zastępowania ich w obszarach, gdzie jest to możliwe, materiałami całkowicie biodegradowalnymi. Doskonałą alternatywę dla większości konwencjonalnych tworzyw sztucznych oraz większości istniejących w przetwórstwie aplikacji mogą stanowić biopolimery – poli(hydroksyalka-niany (PHA) [Keshavarz, Roy, 2010:321–326].

W Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej (Łukasiewicz-IChP) otrzymano biopolimer P3HB (poli-3-hydroksymaślan), należący do rodziny PHA, z wykorzystaniem modyfikowanych genetycznie bakterii *Escherichia coli*. Wzrost mikroorganizmów prowadzono w temperaturze 37°C w warunkach aerobowych w hodowlach półokresowych. Źródłem węgla dla mikroorganizmów w hodowlach była glukoza oraz inne odpadowe źródła węgla.

Badania nad napowietrzaniem bioreaktora BioFlow 310 obejmowały wyznaczenie objętościowych współczynników wnikania k_L dla tlenu w bioreaktorze [Özbek, Gayik, 2009:153–176]. Bioreaktor BioFlow 310 może być wykorzystywany w zakresie objętości czynnej od 3,5 dm³ do 5,0 dm³.

Dane uzyskane z badań zwiększyły zakres wiedzy z wytwarzania P3HB z wykorzystaniem modyfikowanych genetycznie *Escherichia coli* i napowietrzania bioreaktora z mieszaniem mechanicznym w skali laboratoryjnej.

Praca wykonana w ramach projektu zrealizowanego w Łukasiewicz-IChP: „Biopolimery bakteryjne w circular economy” dzięki dotacji Prezesa Centrum Łukasiewicz (2021–2022) oraz subwencji Łukasiewicz-IChP: „Badanie napowietrzania bioreaktorów stosowanych do hodowli mikroorganizmów z mieszaniem mechanicznym” (2022).

Bibliografia

Keshavarz T., Roy I., (2010), *Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda*, “Current Opinion in Microbiology”, vol. 13, s. 321–326.

Özbek B., Gayik S., (2009), *The studies on the oxygen mass transfer coefficient in a bioreactor*, “Biotechnology Advances”, vol. 27, s. 153–176.

Doświadczalna weryfikacja właściwości bakteriostatycznych materiałów filtracyjnych

M. Stor, K. Wierzchowski, A. Krasieński*, M. Pilarek*

*Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska,
ul. Waryńskiego 1, 00–645 Warszawa, *andrzej.krasieński@pw.edu.pl,
maciej.pilarek@pw.edu.pl

Wstęp

Czysta woda jest podstawowym medium wykorzystywanym w gospodarstwach domowych oraz zakładach przemysłowych. Przemysłowe zużycie wody dotyczy różnorodnych procesów, w tym zastosowania wody jako podstawowego rozpuszczalnika różnych związków chemicznych czy jako surowca w wielu technologiach biochemicznych [Salehia i in., 2021:380–399]. Woda musi spełnić ściśle określone wymagania obejmujące parametry jakościowe, definiujące dopuszczalne wartości stężeń rozpuszczonych lub zawieszonych w niej zanieczyszczeń. Zawartość mikroorganizmów zalicza się do grupy tych parametrów, które należy spełnić, gdyż ich obecność może niekorzystnie wpłynąć na dalsze procesy. Separacja drobnoustrojów obecnych w wodzie jest ważnym problemem badawczym z pogranicza inżynierii bioprosesowej i filtracji [Pasinszki, Krebsz, 2020:9–17]. Obecność mikroorganizmów w wodzie stwarza oczywiste zagrożenie dla zdrowia ludzi, ale prowadzi również do intensyfikacji zjawiska biofoulingu w aparaturze i armaturze. W instalacjach służących oczyszczaniu wody, proliferacja mikroorganizmów skraca cykl życia filtra, czemu towarzyszy wzrost oporów lub obniżenie wydajności filtracji [Levi i in., 2016:44–52]. Puste objętości wewnątrz

struktur filtracyjnych pozwalają na zasiedlanie i gromadzenie się w nich biomasy mikroorganizmów, gdzie zapewnione mają warunki sprzyjające ich proliferacji. Poza zablokowaniem struktury filtra, dodatkowym efektem może być reemisja mikroorganizmów ze struktur do oczyszczonej wody, której sprzyja wzrost lokalnych szybkości ścinania w niewielkich przestrzeniach dostępnych dla przepływu [de Vries i in., 2020:115–511]. Jednym ze sposobów ograniczających wyżej wymienione problemy jest opracowanie antybakteryjnych dodatków do filtrów, które pozwolą ograniczać szkodliwy wpływ mikroorganizmów na układy filtracyjne.

Pierwszym etapem opracowania filtrów o właściwościach antybakteryjnych jest poszukiwanie odpowiednich dodatków o właściwościach bakteriostatycznych, które można włączyć do materiału filtracyjnego. Poszukiwania te wymagają prostej i szybkiej metody detekcji właściwości bakteriostatycznych filtrów, modyfikowanych dodatkami potencjalnie ograniczającymi proliferację mikroorganizmów. Istnieje wiele opracowanych standardowych metod testowych bakteriostatyczności materiałów, najczęściej odnoszących się do powierzchni materiałów litych. Żadna z nich nie dotyczy jednak włókien filtracyjnych. Bazując na znanych metodykach podjęto badania, pozwalające na ich adaptację dla materiałów filtracyjnych. W tym celu przeprowadzono weryfikację trzech różnych metod identyfikacji właściwości bakteriostatycznych materiałów: (I) testu kontaktu bezpośredniego, (II) testu „ramkowego” oraz (III) testu kontaktu z zawiesiną komórek.

Materiały i metody

W badaniach jako modelowy szczep mikroorganizmów wykorzystano komórki *Escherichia coli* ATCC 8739. Wszystkie układy

badawcze termostatowano w temperaturze 37°C. Jako pożywkę wykorzystano podłoże LB (ang. *lysogeny broth*), uznawane za referencyjne w hodowlach komórek *E. coli*. W zależności od realizowanego testu badania właściwości bakteriostatycznych materiałów, użyto zawiesin komórek *E. coli* o różnych gęstościach komórek. 10^8 jtk/ml w przypadku testu kontaktu bezpośredniego i testu „ramkowego” oraz 10^5 jtk/ml w przypadku testu kontaktu z zawiesiną komórek.

W metodzie kontaktu bezpośredniego, próbki badanego materiału (krążki ϕ 1 cm) umieszczano na jednorodnej warstwie bakterii proliferujących na zestalonym agarem podłożu LB. Po 24 h inkubacji mierzono średnice „łysinek” powstających w pobliżu badanego materiału. W metodzie „testu ramkowego”, badany materiał cięto na odcinki o wymiarach 5 cm x 1 cm, a następnie uzyskane próbki materiału układano w ramkę na powierzchni podłoża LB zestalonego agarem. Powierzchnię wewnątrz „ramki” inokulowano bakteriami i po 24 godzinach inkubacji analizowano układ hodowlany pod kątem migracji komórek poza obrys „ramki” z badanego materiału. Metoda kontaktu z zawiesiną komórek polegała na 24-godzinnej inkubacji próbek badanego materiału (krążki ϕ 1 cm) umieszczonych w celkach płytki 24-dołkowej i inkubacji z zawiesiną komórek modelowego mikroorganizmu. Następnie z układu pobierano próbkę zawiesiny komórek, którą przenoszono na podłoże hodowlane zestalone agarem i określano liczbę jednostek tworzących kolonie (jtk) po kolejnych 24-godzinach inkubacji.

Zgodnie z powyższymi założeniami, doświadczalnie zweryfikowano właściwości bakteriostatyczne sześciu filtrów wody wykonanych z różnych materiałów: (I) czystego polipropyleny (PP), (II) polipropylenu z dodatkiem zeolitu zawierającego jony i Cu^{2+} (AP), (III) polipropylenu z dodat-

kiem zeolitu zawierającego jony Ag^{2+} i Zn^{2+} (BP), (iv) polipropylenu pokrytego powłoką wykonaną z tlenku srebra (AgO), (v) polipropylenu pokrytego powłoką wykonaną z tlenku srebra i tlenku miedzi (AgO-CuO) oraz (vi) polipropylenu pokrytego powłoką wykonaną z tlenku srebra i zawierającą jony Zn^{2+} (AgO-Zn).

Wyniki i wnioski

Wyniki przedstawione w tabeli 1 wskazują, że żaden z badanych materiałów filtracyjnych nie wykazał właściwości bakteriostatycznych w testach bezpośredniego kontaktu. W testach „ramkowych” filtry wykonane z materiałów AgO i AgO-Zn ujawniły właściwości bakteriostatyczne. Natomiast w testach kontaktu z zawiesiną komórek zidentyfikowano właściwości bakteriostatyczne materiału AgO .

Tab. 1. Doświadczalna weryfikacja właściwości bakteriostatycznych badanych materiałów filtracyjnych („+” – efekt bakteriostatyczny, „-” – brak efektu bakteriostatycznego)

	materiał filtracyjny					
metodyka (test)	PP	AP	BP	AgO	AgO-CuO	AgO-Zn
test „ramkowy”	-	-	-	+	-	+
kontakt bezpośredni	-	-	-	-	-	-
kontakt z zawiesiną komórek	-	-	-	+	-	-

Źródło: opracowanie własne.

Zaobserwowane różnice w wykazywaniu efektu bakteriostatyczności, ograniczającego proliferację komórek modelowego szczepu *E. coli*, mogą być spowodowane różnicami w specyfice kontaktu między badanymi materiałami a bakteriami, które to

różnice przekładają się bezpośrednio na mechanizm wywoływania w komórkach efektów skutkujących limitowaniem wzrostu biomasy. W teście kontaktu bezpośredniego, fizyczny kontakt z powierzchnią materiału filtracyjnego mają wyłącznie tylko komórki znajdujące się pod badanym materiałem. Uzyskanie pozytywnego wyniku w tym teście jest silnie uzależnione od przenikania czynnika, potencjalnie wywołującego efekt bakteriostatyczności z materiału do zestalonego podłoża w celu dalszego oddziaływania z bakteriami. W przypadku badanych materiałów zjawisko to prawdopodobnie nie występowało. W teście „ramkowym”, pozytywny wynik obrazowany jest przez możliwości migracji bakterii poza obrys ramki z materiału. W teście tym kontakt bakterii z materiałem jest w większym stopniu wymuszony, co pozwala na eskalowanie oddziaływania dodatków biologicznie aktywnych z mikroorganizmami. W teście kontaktu z zawiesiną komórek, interakcja materiał-biomasa jest wymuszana przez sedimentację bakterii na materiał, co pozwala na bezpośrednie działanie biologicznie czynnych dodatków na komórki bakterii. Ostateczną weryfikacją adekwatności stosowanych metod laboratoryjnych wykorzystujących techniki mikrobiologiczne, będą eksperymenty filtracyjne, pozwalające na ocenę czasu życia filtra, tj. czasu osiągnięcia końcowej wartości spadku ciśnienia.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu TECHMATSTRATEG-III/0005/2019–00 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Bibliografia

Levi A., Bar-Zeev E., Elifantz H., Berman T., Berman-Frank I., (2016), *Characterization of microbial communities in water and biofilms along a large scale SWRO desalination facility: Site-specific prerequisite for biofouling treatments*, "Desalination", vol. 378, s. 44–52.

Pasinszki T., Krebsz M., (2020), *Synthesis and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles in Water Treatment, Environmental Remediation, Catalysis, and Their Biological Effects*, "Nanomaterials", vol. 10, s. 917.

Salehia A., Ghannadi-Maragheh M., Torab-Mostaedi M., Torkaman R., Asadollahzadeh M., (2021), *Hydrogel materials as an emerging platform for desalination and the production of purified water*, "Separation & Purification Reviews", vol. 50, wyd. 4, s. 380–399.

de Vries H.J., Stams A.J.M., Plugge C.M., (2020), *Biodiversity and ecology of microorganisms in high pressure membrane filtration systems*, "Water Research", vol. 172, s. 115–511.

Izolacja i charakterystyka nowych szczepów degradujących polietylen o niskiej gęstości

E. Szczyrba¹, T. Pokynbroda², N. Koretska², A. Gąszczak¹

¹ *Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk,
ul. Bałtycka 5, 44–100 Gliwice*

² *Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute
of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after
L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova str, 79060, Lviv, Ukraine*

Tworzywa sztuczne to syntetyczne polimery o długich łańcuchach, produkowane na bazie paliw kopalnych. Ze względu na swoje właściwości, takie jak: lekkość, trwałość, wytrzymałość, elastyczność oraz niskie koszty produkcji, stały się nieodzowne w życiu codziennym. W efekcie powszechnego użytkowania, materiały te stały się wszechobecne, powodując poważne wyzwania dla społeczeństwa i gospodarki oraz dla środowiska. Wraz ze wzrastającą produkcją tworzyw sztucznych pojawił się globalny problem gromadzenia się odpadów, zawierających polimery syntetyczne, które niekontrolowanie przedostają się do środowiska naturalnego. Obecnie ogromnym wyzwaniem jest zagospodarowanie odpadów polimerowych oraz przeciwdziałanie ich uwalnianiu do środowiska. W środowisku naturalnym tworzywa sztuczne mogą ulegać degradacji zarówno w procesach abiotycznych, jak i biodegradacji, która polega na rozkładzie polimerów przez mikroorganizmy do wody, CO₂ i biomasy. Wraz z pojawieniem się odpadów syntetycznych w środowisku naturalnym, wiele mikroorganizmów rozwi-

nęło umiejętność wykorzystywania tworzyw sztucznych jako źródła węgla i energii [Jadaun i in., 2022:126697].

Celem badań była izolacja mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji tworzyw sztucznych. Podczas badań skupiono się na biodegradacji polietylenu o małej gęstości jako najpowszechniejszego polimeru stosowanego do produkcji m.in. opakowań jednorazowego użytku.

Bakterie wyizolowano z gleby pobranej z dwóch źródeł: nielegalnego wysypiska śmieci [Pokynbroda i in., 2022:73–91] oraz z kompostownika, w którym zakopano folie LDPE. Izolacja została przeprowadzona według poniższego schematu (rysunek 1):



Rys. 1. Strzonej plastikiem
Źródło: opracowanie własne.

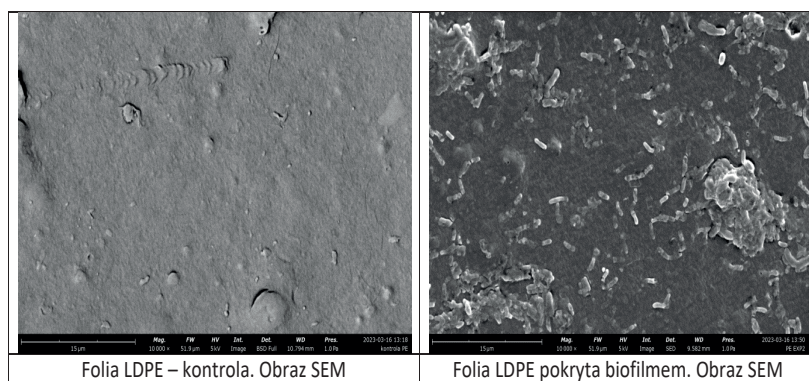
Z gleby pobranej z wysypiska śmieci oraz z kompostu wyizolowano odpowiednio 7 i 5 nowych szczepów, potencjalnie wykorzystujących tworzywa sztuczne jako źródło węgla, a także energii. Następnie mikroorganizmy scharakteryzowano z zastosowaniem barwienia metodą Grama oraz przeprowadzono testy biochemiczne.

Tab. 1. Wyniki barwienia Grama oraz testów biochemicznych przeprowadzonych na bakteriiach wyizolowanych z wysypiska śmieci oraz kompostu

Test	Szczepy wyizolowane z wysypiska śmieci							Szczepy wyizolowane z kompostu				
	1	2	3	4	5	6	7	K2	K3	K4	K5	K6
Gram test	–	+	+	–	–	–	–	+	–	+	+	+
Catalase test	–	–	+	+	–	+	+	–	+	–	+	+
Oxidase test	+	+	+	+	–	–	+	–	–	–	+	–
Casein hydrolysis test	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	–	–
Gelatin hydrolysis test	–	–	–	–	+	+	+	–	+	–	–	–
Amylase test (starch hydrolysis test)	–	–	–	–	+	+	–	+	+	+	+	+
Lecithinase test	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	+	+
Phytopathogenicity test	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Lipase test	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–

Źródło: opracowanie własne.

Przeprowadzono eksperymenty dotyczące degradacji folii polietylenowych przez szczepy bakteryjne wyizolowane z wysypiska śmieci. Eksperyment trwał 28 dni. W hodowlach nie uzyskano przyrostu biomasy, jednak analizując widma uzyskane metodą ATR-FTIR, zauważono zmniejszenie wysokości pików dla liczb falowych 2850 i 2920 (odpowiadających wiązaniom C-H) oraz pojawienie się niewielkiego zaburzenia dla liczby 2350, co dowodzi powstania zmian chemicznych na powierzchni polimeru. Zdjęcia wykonane z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego, potwierdzają powstanie biofilmu na powierzchni folii (rysunek 2). Uformowanie się warstwy biofilmu na powierzchni polimeru jest uważane za pierwszy etap biodegradacji, ponieważ pozwala drobnoustrojom na efektywną utylizację nierozpuszczalnego substratu.



Rys. 2. Zdjęcia folii LDPE wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego
Źródło: opracowanie własne.

Zbadano i porównano toksyczność oraz fitotoksyczność produktów biodegradacji polietylenu, obecnych w płynie pochodzonym. Przeprowadzone eksperymenty dowiodły, że produkty biodegradacji LDPE nie są toksyczne dla wybranych roślin jedno- i dwuliściennych. Natomiast w środowisku wodnym produkty biodegradacji polietylenu wykazały toksyczność ostrą dla skorupiaków *Daphnia magna* (stopień toksyczności 51%), co pozwoliło stwierdzić, że dla organizmów wodnych szkodliwe są zarówno tworzywa sztuczne, jak i produkty ich biodegradacji.

Szczepy wyizolowane z kompostu wykazały zdolność do wzrostu na podłożach, w których polietylen o niskiej gęstości stanowił jedyne źródło węgla i energii (rysunek 3). Wskazuje to, że wyizolowane mikroorganizmy były zdolne do wytwarzania specyficznych enzymów zewnątrzkomórkowych umożliwiających rozkład LDPE.



Rys. 3. Wzrost szczepów wyizolowanych z kompostu na podłożu zawierających 0,01% LDPE jako jedynego źródła węgla
Źródło: opracowanie własne.

Bibliografia

Jadaun J.S., Bansal S., Sonthalia A., Rai A.K., Singh S.P., (2022), *Biodegradation of plastics for sustainable environment*, "Bioresource Technology", vol. 347, s. 126–697.

Pokynbroda T., Koretska N., Gąszczak A., Szczyrba E., (2022), *Biodegradation of polyethylene using soil bacteria and rhamnolipids*, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*, z. 26, s. 73–91.

Zastosowanie frakcjonowania pianowego i wodnej ekstrakcji dwufazowej do oczyszczania C-fikocyjaniny z *Thermosynechococcus* PCC 6715

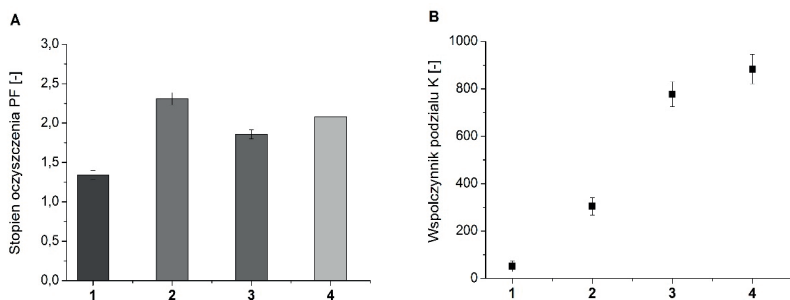
R. Szela^{*}, A. Antecka, S. Ledakowicz

*Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, *rafal.szela@dokt.p.lodz.pl*

C-fikocyjanina (C-PC) będąca kompleksem białkowo-pigmentowym o charakterystycznym intensywnie niebieskim zabarwieniu, należy do grupy fikobiliprotein, które biorą udział w procesie fotosyntezy (Pagels i in., 2019:422–443). C-PC znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz w medycynie, gdyż wykazuje właściwości przeciwzapalne, antynowotworowe i przeciwutleniające. Tu podstawowe znaczenie ma stopień czystości produktu, definiowany jako stosunek absorbancji przy dwóch długościach fali wynoszących 620 i 280 nm (A_{620}/A_{280}). Dzieli on C-PC na trzy główne klasy: spożywczą – czystość w zakresie 0,7–3,9, reaktywną – >3,9 i analityczną – >4,0 (Brião i in., 2020:1129–1140). W innej klasyfikacji C-PC o czystości wynoszącej 0,5–1,5 jest zaliczana jako barwnik spożywczy, 1,5–2,5 – barwnik kosmetyczny, 2,5–3,5 – biomarker, a powyżej 4 do zastosowań medycznych (da Silva Figueira i in., 2018:1117–1128). Z tego względu procesy separacji oraz oczyszczania (downstream processing, DSP) mają kluczowe znaczenie w produkcji C-PC i szacuje się, że stanowią one ok. 50–80% kosztów całego procesu (da Silva Figueira i in., 2018:1117–1128).

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania dwóch niestandardowych metod DSP: frakcjonowania pianowego oraz wodnej ekstrakcji dwufazowej, dla uzyskania zatężonego produktu o jak najwyższym stopniu czystości. Roztwór badany uzyskiwano w wyniku dezintegracji biomasy ciepłolubnego szczepu cyjanobakterii *Thermosynechococcus* PCC6715C, otrzymywanej z hodowli bioreaktorowej. *Thermosynechococcus* są głównym źródłem dwóch rodzajów fikobiliprotein: termostabilnej C-PC oraz allofikocyjaniny (A-PC) cechującej się niebiesko-zieloną barwą.

Frakcjonowanie pianowe (foam fractionation, FF) jest jedną z metod separacji pęcherzykowej, wykorzystującą zjawisko pienienia się roztworu zawierającego składniki powierzchniowo-czynne m.in. białka, które podczas procesu migrują do granicy faz ciecz-gaz (Burghoff, 2012:126–137). Proces prowadzono na stanowisku opisanym w (Antecka i in., 2022:108–563). W wodnej ekstrakcji dwufazowej (Aqueous Two Phase Extraction, ATPE) mechanizm oparty jest na selektywnym rozpuszczaniu się separowanej substancji w fazach układu. Do oczyszczania C-PC stosuje się głównie układ polimer-sól, gdzie C-PC wykazuje powinowactwo wobec fazy polimerowej (Nascimento i in., 2020:345–349). Proces prowadzono w kolbach ekstrakcyjnych (Antecka i in. 2022:108–563) w kilku układach z zastosowaniem glikolu polietylenowego o różnych masach cząsteczkowych oraz soli fosforanowej lub cytrynianu sodu. Dodatkowo podjęto próbę połączenia obu metod, wykorzystując do ATPE kondensat po FF. Na wykresach przedstawiono wybrane wartości stopni oczyszczenia (rysunek 1A) oraz współczynników podziału C-PC (rysunek 1B) otrzymane podczas różnych wariantów prowadzenia obu procesów.



Rys. 2. Odzyski fikobiliprotein w układach
 PEG6000-fosforan (A) i PEG6000-cytrynian (B)

Źródło: opracowanie własne.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że obie badane metody FF oraz ATPE mogą być wykorzystane do oczyszczania C-PC, chociaż ATPE skutkuje wyższymi wartościami stopni oczyszczenia i współczynników podziału. Odkryto, że przy połączeniu obu metod (zastosowaniu ATPE do kondensatu po FF) uzyskuje się rozdział fikobiliprotein, tj. A-PC zatęża się w dodatkowej fazie polimerowej, którą można łatwo oddzielić od fazy polimerowej, gdzie zatężona jest C-PC. Oznacza to, że połączenie FF i ATPE daje możliwość rozdziału fikobiliprotein.

Bibliografia

Antecka A., Klepacz-Smółka A., Szeląg R., Pietrzyk D., Ledakowicz S., (2022), *Comparison of three methods for thermostable C-phycoerythrin separation and purification*, "Chemical Engineering and Processing - Process Intensification", vol. 171, s. 108–563.

Brião V.B., Sbeghen A.L., Colla L.M., Castoldi V., Seguenka B., de Schimdt G.O., Costa J.A.V., (2020), *Is downstream ultrafiltration enough for production of food-grade phycocyanin from *Arthrospira platensis*?*, "Journal of Applied Phycology", vol. 32, s. 1129–1140.

Burghoff B., (2012), *Foam fractionation applications*, "Journal of Biotechnology", vol. 161, s. 126–137.

da Silva Figueira F., Moraes C.C., Kalil S.J., (2018), *C-phycocyanin purification: Multiple processes for different applications*, "Brazilian Journal of Chemical Engineering", vol. 35, s. 1117–1128.

Nascimento S.S., Santos V.S.V., Watanabe E.O., de Souza Ferreira J., (2020), *Assessment of the purification of phycobiliproteins in cyanobacteria through aqueous two-phase systems with different proportions of PEG/salt*, "Food and Bioproducts Processing", vol. 119, s. 345–349.

Pagels F., Guedes A.C., Amaro, H.M., Kijjoo A., Vasconcelos V., (2019), *Phycobiliproteins from cyanobacteria: Chemistry and biotechnological applications*, "Biotechnology Advances", vol. 37, s. 422–443. Badanie kinetyki degradacji polimerów pochodzenia biologicznego w glebie w warunkach naturalnych

Badanie kinetyki degradacji polimerów pochodzenia biologicznego w glebie w warunkach naturalnych

R. Ślęzak, L. Krzystek

*Katedra Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90–924 Łódź*

Większość tworzyw sztucznych jest produkowanych z ropy naftowej. Klasyczne tworzywa sztuczne charakteryzują się dobrymi właściwościami, ale niestety długą akumulacją w środowisku. Pewna część tworzyw sztucznych jest niezagospodarowana, powodując zanieczyszczenie środowiska [Ślęzak i in., 2023:161–401]. Tworzywa pochodzenia biologicznego są alternatywą dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych. Na szybkość degradacji mają wpływ warunki biotyczne, abiotyczne oraz właściwości polimeru [Polman i in., 2021:141–953].

Biotyczne czynniki są związane z mikroorganizmami, które mają styczność z degradowanym polimerem. Dokładne określenie biotycznych czynników jest utrudnione ze względu na dużą różnorodność mikroorganizmów w danym środowisku. Abiotyczne czynniki są związane z warunkami na jakie są wystawione tworzywa sztuczne, np. warunki pogodowe (temperatura, wilgotność), właściwości gleby (pH, makro- i mikroelementy, tekstura gleby). Najbardziej popularnymi tworzywami pochodzenia biologicznego są polilaktyd (PLA), a także bursztynian polibutylen (PBS). W celu poprawy właściwości polimerów pochodzenia biologicznego (przejrzystość, biodegradacja) oraz obniżenia

kosztów produkcji, do polimerów dodaje się inne polimery i/lub związki mineralne. Biodegradacja w glebie w warunkach naturalnych jest złożonym procesem i najmniej przebadanym. Celem pracy jest określenie kinetyki degradacji prób w postaci folii wykonanych z polimerów pochodzenia biologicznego z dodatkami.

Badania przeprowadzono dla trzech prób folii oznaczonych BPE-AMF-PLA, BPE-RP-PLA i BPE-SP-PBS. Pierwsza próba (BPE-AMF-PLA) zawierała PLA (70–80%), politereftalan adypinianu butylenu (PBAT) (10–20%) oraz plastifikator (1–2%). Druga próba (BPE-RP-PLA) zawierała PLA (70%) i związki mineralne (30%), a trzecia (BPE-SP-PBS) PBS (85–90%) oraz związki mineralne (<15%). Doświadczenia degradacji prób folii w glebie w warunkach naturalnych przeprowadzono na dwóch polach rolniczych oznaczonych A i B w Straszku (wieś w gminie Kłodawa) przez okres 24 miesięcy. Próby folii o wymiarach 110 × 100 mm zostały zakopane w glebie na głębokość około 10 cm. Po 3, 6, 12, 18 i 24 miesiącach procesu degradacji próby były wykopywane i poddawane analizom. Przed określeniem ubytku masy próby przemywano w wodzie, a następnie suszono w 30°C do stałej masy. Podczas degradacji prób w glebie zbierano dane pogodowe z najbliższej stacji meteorologicznej położonej w Kole. Przed rozpoczęciem badań na polach oznaczonych A i B, przeprowadzono analizę gleby określając pH, zawartość: C, N, P, K, Mg, Ca, S, B, Mn, Cu, Zn, Fe oraz teksturę gleby.

W celu określenia kinetyki degradacji obliczono ubytek masy na podstawie równania (1):

$$\text{ubytek masy} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100, \quad (1)$$

gdzie: m_0 – masa próby przed zakopaniem (g), m_t – masa próby po czasie degradacji t (rok). W opisie kinetyki degradacji przyjęto, że ubytek masy próby jest proporcjonalny do powierzchni próby S (m^2) i stałej szybkości degradacji k ($kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$) (2):

$$\frac{dm}{dt} = -k \cdot S. \quad (2)$$

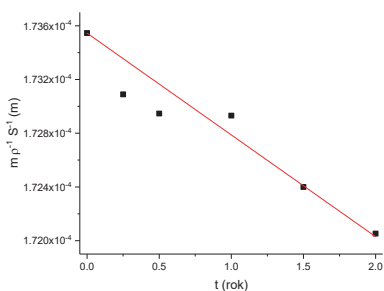
Zakładając, że degradacja zachodzi tylko na powierzchni płaskiej polimeru, to szybkość degradacji jest proporcjonalna do S . Dzieląc stałą szybkości (k) przez gęstość, otrzymano właściwą szybkość degradacji (k_d) z jednostką $m \cdot s^{-1}$. Z przyjętych założeń wynika, że ubytek masy badanej próby jest związany ze zmniejszeniem grubości folii (3):

$$-\frac{dm}{dt} = k_d \cdot \rho \cdot S \quad (3)$$

Po scałkowaniu równania (3) i przekształceniach otrzymano równanie (4):

$$\frac{m_t}{\rho \cdot S} = \frac{m_0}{\rho \cdot S} - k_d \cdot t. \quad (4)$$

Wyrażenie $m \rho^{-1} S^{-1}$ w równaniu (4) umożliwia obliczenie średniej grubości folii na podstawie jej masy. Właściwą szybkość degradacji (k_d) dla badanych prób obliczano z nachylenia prostej (rysunek 1).



Rys. 1. Zmiany grubości foli BPE-RP-PLA podczas degradacji na polu A
Źródło: opracowanie własne.

Wartości właściwej szybkości degradacji (k_d) po 24 miesiącach degradacji przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można zaobserwować, że najszybciej ($11,4 \mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$) degraduje się folia BPE-SP-PBS. Natomiast najwolniej ($<0,33 \mu\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}$) folia oznaczona BPE-AMF-PLA. Należy zaznaczyć, że próba BPE-AMF-PLA ma być wykorzystana jako folia ściółkowa i nie może ulegać zbyt szybkiej degradacji. Największe rozbieżności szybkości degradacji pomiędzy poszczególnymi polami zaobserwowano dla próby BPE-RP-PLA.

Tab. 1. Właściwa szybkość degradacji (k_d) badanych materiałów po 24 miesiącach degradacji

Pole	A			B		
Próba	BPE-AMF-PLA	BPE-RP-PLA	BPE-SP-PBS	BPE-AMF-PLA	BPE-RP-PLA	BPE-SP-PBS
$K_d (\mu\text{m rok}^{-1})$	0,24	0,81	11,8	0,32	2,84	10,9
R^2	0,71	0,95	0,95	0,70	0,90	0,95

Źródło: opracowanie własne.

Badania wykonano w ramach projektu Bio-Plastics Europe EU Project (Horizon 2020, grant agreement no. 860407).

Bibliografia

Polman E.M.N., Gruter G.J.M., Parsons J.R., Tietema A., (2021), Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review, "Science of the Total Environment", vol. 753, s. 141–953.

Ślęzak R., Krzystek L., Puchalski M., Krucińska, I., Sitarski A., (2023), *Degradation of bio-based film plastics in soil under natural conditions*, "Science of The Total Environment", vol. 866, s. 161–401.

Badanie hydrotermicznej karboniacji opadów kuchennych

R. Ślęzak¹, S. Ledakowicz¹, M. Imbierowicz²

¹ *Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90–924 Łódź*

² *Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90–924 Łódź*

Wraz ze wzrostem cywilizacyjnym rośnie ilość generowanych odpadów komunalnych. W zależności od miejsca produkcji, jak również sezonu w odpadach komunalnych znajduje się od 15 do 45% odpadów kuchennych. Odpady te charakteryzują się wysoką zawartością wilgoci od 70 do 90% [Zhang i in., 2005]. Dotychczas odpady te były zagospodarowywane w procesach biochemicznych, takich jak kompostowanie, czy też fermentacja beztlenowa. Przy czym proces kompostowania nie jest mocno rozwinięty ze względu na brak chętnych podmiotów do wykorzystania powstającego kompostu. Natomiast proces fermentacji odpadów kuchennych jest utrudniony ze względu na małą liczbę biogazowni, związanych z małą dochodowością tych instalacji. Obecnie poszukuje się nowych metod zagospodarowania tego typu odpadów. Jedną z takich metod jest proces hydrotermicznej karbonizacji (HTC). Jest to jedyny proces termochemiczny, który dopuszcza dużą zawartość wody w substracie [Le i in., 2022:127–958]. W wyniku zachodzącego procesu otrzymujemy karbonizat, ciecz oraz gaz. Powstały karbonizat charakteryzuje się tym, że można go w łatwy sposób wydzielić z cieczy i może być wykorzystany, jako dodatek do gleby lub w procesie spalania.

Ciecz powstała w procesie HTC charakteryzuje się dużą różnorodnością związków, przy czym w cieczy występują lotne kwasy organiczne, takie jak: kwas octowy, propionowy oraz masłowy, które mogą być wykorzystane do produkcji metanu. Natomiast gaz powstaje w najmniejszej ilości, a także zawiera głównie CO_2 . Celem pracy jest określenie wydajności produkcji karbonizatu, cieczy oraz gazu w różnej temperaturze i czasie przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze.

Badania przeprowadzono przy użyciu reaktora 4563M z jednostką sterującą 4842 firmy Parr o objętości $0,6 \text{ dm}^3$. Jako substrat wykorzystano wysuszone odpady kuchenne, które były rozdrobione w młynku Pulverisette 15 firmy Fritsch do wymiarów poniżej 1 mm. Do reaktora dodawano 40 g suchej masy odpadów oraz 360 g wody destylowanej. Badania przeprowadzono w temperaturach: 180°C (czas przebywania – 0,5 oraz 3,5 godziny), 215°C (2,0 godziny), a także 250°C (0,5 i 3,5 godziny). Podczas prowadzenia procesu, szybkość mieszania wynosiła 400 rpm. W reaktorze panowało ciśnienie wynikające z prężności pary w danej temperaturze oraz powstających produktów gazowych. Po zakończeniu procesu reaktor szybko chłodzono. Określano ilość oraz skład powstałego gazu (H_2 , CH_4 , CO oraz CO_2 – chromatograf gazowy 8610C, SRI Instrument, kolumna: sito molekularne i żel krzemionkowy, detektor TCD) po procesie HTC. Następnie oznaczano zawartość powstałego karbonizatu metodą wagową. Powstały karbonizat poddano analizie termogravimetrycznej (termowaga TGA/SDTA 851eLF, Mettler Toledo,) i elementarnej (analizator NA 2500CE, Instrument,) oraz procesowi spalania (termowaga TGA/SDTA 851eLF, Mettler Toledo). W cieczy mierzono pH (pH 540, WTW), ogólny węgiel organiczny, azot (analizator C i N w cieczy IL550 TOC-TN, Lachat Instruments)

oraz lotne kwasy organiczne (chromatograf gazowy CP 3800, Varian, kolumna BP21, detektor FID).

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że zwiększenie temperatury powodowało zmniejszenie wydajności produkcji karbonizatu. W temperaturze 180°C zaobserwowano wzrost wydajności produkcji karbonizatu z 47,0 do 51,2% dla czasu przebywania odpowiednio 0,5 i 3,5 godziny. Natomiast w temperaturze 250°C wzrost czasu przebywania z 0,5 do 3,5 godziny spowodował zmniejszenie wydajności produkcji karbonizatu z 46,3 do 44,2%. Na podstawie analizy technicznej zaobserwowano, że ze wzrostem temperatury i czasu przebywania zmniejsza się zawartość części lotnych i wzrasta zawartość węgla w karbonizacie. Analiza elementarna wykazała, że wzrost temperatury i czasu przebywania powodował zwiększenie zawartości węgla w karbonizacie oraz zmniejszenie zawartości tlenu w próbce. Podczas analizy termogravimetrycznej karbonizatów zaobserwowano, że wzrost temperatury i czasu przebywania powodował zmniejszenie temperatury, w której zachodził największy ubytek masy próby.

Na podstawie analizy cieczy po procesie stwierdzono, że wzrost temperatury przyczyniał się do zwiększenia pH (o około 15.5%), a czas przebywania w reaktorze do zmniejszenia pH o średnio 2.7%. Zwiększenie temperatury i czasu przebywania spowodowało zmniejszenie zawartości węgla oraz azotu w cieczy po procesie hydrotermicznej karbonizacji. Podczas analizy lotnych kwasów organicznych zaobserwowano, że w ponad 90% dominującym kwasem był kwas octowy. Zwiększanie temperatury i czasu przebywania powodowało zwiększenie stężenia kwasu octowego w cieczy po procesie.

Analiza gazu wykazała, że w produkowanym gazie ponad 98% stanowił CO₂. Zarówno wzrost temperatury i czasu przebywania w reaktorze powodował wzrost ilości produkowanego gazu w procesie hydrotermicznej karbonizacji.

Badania przeprowadzono w ramach projektu Badanie mechanizmu i kinetyki zintegrowanych procesów fermentacji ciemnej i hydrotermicznej karbonizacji mokrych odpadów spożywczych (nr. projektu: 2021/43/B/ST8/00298) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań.

Bibliografia

Le H.S., Chen W.H., Ahmed S.F., Said Z., Rafa N., Le A.T., Agbulut U., Veza I., Nguyen X.P., Duong X.Q., Huang Z., Hoang A.T., (2022), *Hydrothermal carbonization of food waste as sustainable energy conversion path, "Bioresource technology", vol. 363, s. 127–958.*

Zhang B., Zhang L.L., Zhang S.C., Shi H.Z., Cai W.M., (2005), *The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion, "Environmental technology", vol. 26, s. 329–340.*

Zagraniczni goście specjali

Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization¹

C. Arce, L. Kratky

*Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering,
Department of Process Engineering, Technická 4, 166 07 Prague 6, Czech Republic*

Abstract

Lignocellulosic biomass (LCB) has the potential to replace fossil fuels, thanks to the concept of biorefinery. This material is formed mainly by cellulose, lignin, and hemicellulose. To maximize the valorization potential of this material, LCB needs to be pretreated. Milling is always performed before any other treatments. It does not produce chemical change and improves the efficiency of the upcoming processes. Additionally, it makes LCB easier to handle and increases bulk density and transfer phenomena of the next pretreatment step. However, this treatment is energy consuming, so it needs to be optimized. Several mills can be used, and the equipment selection depends on the characteristics of the material, the final size required, and the operational regime: continuous or batch. Among them, ball, knife, and hammer mills are the most used at the laboratory scale, especially before enzymatic

¹ Arce c., Kratky L., (2022), *Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization*, "iScience", vol. 25, wyd. 7, s. 104–610, full version of the article: iScience 25, 104610, July 15, 2022; <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104610>.

or fermentative treatments. The continuous operational regime (knife and hammer mill) allows us to work with high volumes of raw material and can continuously reduce particle size, unlike the batch operating regime (ball mill).

This review recollects the information about the application of these machines, the effect on particle size, and subsequent treatments. On the one hand, ball milling reduced particle size the most; on the other hand, hammer and knife milling consumed less energy. Furthermore, the latter reached a small final particle size (units of millimeters) suitable for valorization.

40 years of scientific cooperation with prof. S. Ledakowicz

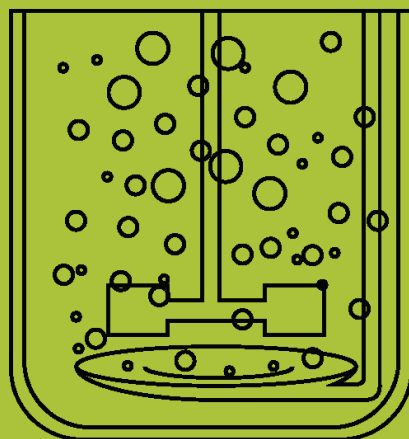
H. J. Kahle

University of Oldenburg, Germany

My acquaintance with Dr. Ing. Stanislaw Ledakowicz (S.L.), who came to the University of Oldenburg as a holder of the prestigious scholarship of Alexander von Humboldt Foundation in 1982, when I, being PhD student, started to attend the Seminar of Professor W-D. Deckwer's research group. Dr S.L. was then dealing with the Fischer-Tropsch process in a slurry reactor. My dissertation concerned a device for measuring the oxygen consumption of activated sludge. At that time, there was no function of assistant promoter, which was de facto performed by Dr Ing. Stanislaw Ledakowicz. Thanks to my cooperation with him we were able to develop a simple mathematical model for this process. In addition to contacts at the university, we developed closer social relationships through joint excursions and family meetings. In addition to my doctoral work, I was involved in waste management problems, which resulted in a patent for the quantification of household waste charges, which was further implemented in Sulo Company. This subject of household waste management dominated our future scientific cooperation, which was continued by Prof. S.L. together with Prof. Liliana Krzystek. In 1993 Prof. S.L. won a competition for the post of professor of chemical technology and biotechnology at the Technical University Bergakademie Freiberg, and in the

meantime Lausitzer Naturkundliche Akademie LANAKA e.V. in Cottbus was founded. S.L. Professor TU Bergakademie Freiberg was offered the position of president and in a secret ballot he was elected to this honorable position. In the 1990s, scientific contacts between Poland and Germany were revived and one of the first scientific networks to be established at that time was INCREASE, a scientific network between Polish and German scientific institutions dealing with environmental protection and energy consumption, in which we formed the scientific cooperation pair TU Łódź - LANAKA. This cooperation was sponsored by the Polish KBN and the German BMBF. On the German side, the INCREASE was chaired by Prof. A. Górak from the TU Dortmund and on the Polish side by Prof. J. Buzek from the Institute of Chemical Engineering of the Polish Academy of Sciences in Gliwice, and after his appointment as Prime Minister of the Republic of Poland, his place was taken by Prof. S. Ledakowicz. The activities of INCREASE have contributed to many more lively contacts between LANAKA e.V. and the Department of Bioprocess Engineering at the TU Łódź.

The presentation will include numerous photographs and documents of our scientific and technical cooperation and the already 40-year friendship between Polish and German scientists.



Konopnica 2023

