

AGNIESZKA GĄSZCZAK*, ANNA SZCZOTKA, ELŻBIETA SZCZYRBA

ROLA MIKROORGANIZMÓW METANOTROFICZNYCH W KONTROLI EMISJI METANU NA SKŁADOWISKACH ODPADÓW STAŁYCH

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

*gaszczak@iich.gliwice.pl

W pracy przedstawiono etapy powstawania metanu na składowisku odpadów. Zaprezentowano mikrobiologiczne systemy oksydacji metanu (MMOS) jako alternatywę dla tradycyjnych metod redukcji emisji gazu składowiskowego, takich jak wychwyt i spalanie. Scharakteryzowano budowę i zasadę działania biopokryw oraz czynniki wpływające na efektywność procesu metanotrofii. Omówiono szlak metaboliczny tlenowego utleniania metanu przez bakterie metanotroficzne i różne typy tych mikroorganizmów. Przeanalizowano badania wskazujące, że biopokrywy skutecznie ograniczają emisję metanu, stanowiąc ekologiczne rozwiązanie.

Słowa kluczowe: metan, metanotrofia, biopokrywy

1. WPROWADZENIE

Zmiany klimatyczne należą do największych wyzwań współczesności, a jednym z głównych czynników napędzających ten proces są emisje gazów cieplarnianych pochodzenia antropogenicznego. Od wielu lat największą uwagę opinii publicznej i decydentów przyciąga dwutlenek węgla, który w ilości w jakiej występuje, ma największy wpływ na zachodzące zmiany

klimatyczne. Poprawa nie będzie jednak możliwa, jeżeli zostaną pominięte pozostałe gazy zatrzymujące promieniowanie cieplne Ziemi, takie jak: para wodna, metan, podtlenek azotu, wodorofluorowęglowodory, heksafluorek siarki oraz trifluorek azotu. Wiele z nich występuje naturalnie w atmosferze, jednak działalność człowieka prowadzi do ich nadmiernej akumulacji. W przypadku metanu około 40% jego emisji pochodzi ze źródeł naturalnych, a 60% ze źródeł antropogenicznych. W skali globalnej obserwowany jest ciągły średni roczny wzrost stężenia tego gazu w atmosferze. Obecnie jest ono dwuipółkrotnie wyższe niż w czasach przedprzemysłowych, to znaczy przed 1750 rokiem, i wynosi około 2 ppm. Główne sektory odpowiedzialne za wzrost stężenia metanu w atmosferze to rolnictwo (np. hodowla zwierząt gospodarskich, uprawa ryżu) oraz sektor energetyczny (wydobycie i transport gazu ziemnego, ropy oraz węgla). Na trzeciej pozycji w zestawieniu źródeł emisji metanu znajduje się gospodarka odpadami, szczególnie unieszkodliwianie odpadów stałych oraz odprowadzanie i oczyszczanie ścieków bytowych i przemysłowych.

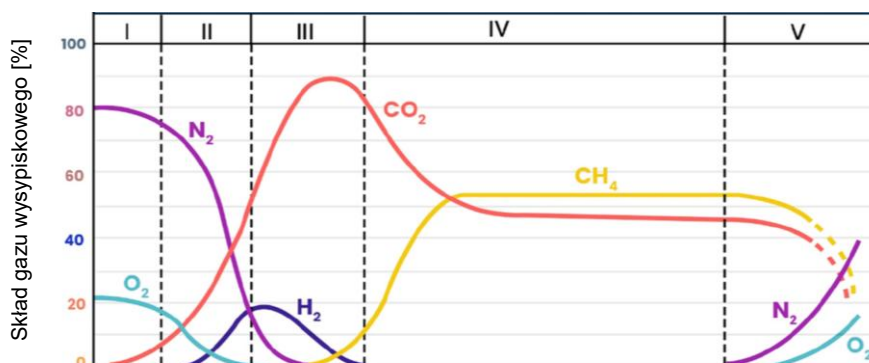
Przy ocenie wpływu gazu na globalne ocieplenie stosowany jest współczynnik GWP (Potencjał Globalnego Ocieplenia, ang. Global Warming Potential), który porównuje ilość ciepła absorbowanego przez określoną masę gazu do ilości ciepła zatrzymanego przez taką samą masę dwutlenku węgla. Mimo, że metan występuje w atmosferze w znacznie mniejszych ilościach niż dwutlenek węgla, odgrywa istotną rolę ze względu na bardzo wysoki potencjał zatrzymywania ciepła. Wartość GWP metanu jest zmienna i zależy od przyjętego horyzontu czasowego. W perspektywie 20 lat, potencjał cieplarniany metanu jest 80 razy większy niż w przypadku dwutlenku węgla, natomiast w perspektywie 100 lat, wartość GWP metanu wynosi 28. Z drugiej strony, CH_4 utrzymuje się w atmosferze ok. 10- 12 lat, czyli dużo krócej niż CO_2 , który może krążyć setki lat. Dłuższy przedział czasowy (100 lat) uwzględnia fakt, że metan rozkłada się szybciej niż CO_2 . Największe znaczenie ma stopniowe utlenianie z udziałem rodników hydroksylowych, w wyniku którego metan przekształcany jest w wodę i dwutlenek węgla. Pośrednio generowane są tlenki azotu i ozon

troposferyczny, które również działają jako gazy cieplarniane i zanieczyszczenia powietrza. Innymi słowy: metan oddziałuje na klimat intensywnie, ale krótkotrwale, podczas gdy CO₂ ma słabszy wpływ w przeliczeniu na cząsteczkę, lecz utrzymuje się w atmosferze znacznie dłużej. Z tego względu ograniczenie emisji metanu może przynieść zauważalne spowolnienie globalnego ocieplenia, dając jednocześnie czas na realizację długofalowych strategii redukcji emisji CO₂.

Metody ograniczania antropogenicznych emisji metanu są już dobrze poznane i stosowane w różnych sektorach gospodarki. Inwestycje w alternatywne źródła energii, poprawa metod hodowli i upraw oraz efektywne zarządzanie odpadami mogą stać się kluczowymi elementami w walce z ociepleniem klimatu. W sektorze energetycznym modernizuje się infrastrukturę oraz wdraża technologie odzysku gazu. W hodowli zwierząt gospodarskich wykorzystuje się dodatki paszowe ograniczające emisje związane z fermentacją jelitową u przeżuwaczy, a także udoskonala metody zarządzania obornikiem i uprawą ryżu. Z kolei w gospodarce odpadami i ściekami coraz częściej stosuje się rozwiązania umożliwiające wykorzystanie powstającego metanu i ograniczenie jego emisji powierzchniowej [1].

2. SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH

Wbrew powszechnej opinii, składowiska odpadów komunalnych nie powinny być uznawane jedynie za miejsce przeznaczenia niewykorzystanych śmieci. W dobie polityki zachęcającej do efektywnego gospodarowania odpadami, składowiska należy postrzegać jako duże zbiorniki, w których powstają znaczne ilości surowca energetycznego. Zalegające tam śmieci zawierają w znacznej części materię organiczną, z której w odpowiednich warunkach generowany jest gaz składowiskowy. Ma on skład podobny do biogazu rolniczego, jednak może zawierać więcej toksycznych związków, których obecność wynika ze struktury odpadów.



Rys. 1. Skład gazu wysypiskowego [% obj.] w różnych fazach życia składowiska odpadów stałych [2].

Fig. 1. Composition of landfill gas [% vol.] in different phases of the life cycle of a solid waste landfill [2].

Generowanie metanu na wysypisku śmieci to wiele skomplikowanych przemian biogeochemicznych, w których udział biorą konsorcja bakterii tlenowych i beztlenowych powiązanych łańcuchem żywieniowym. Bezpośrednio po zdeponowaniu odpadów, w górnych warstwach składowiska wciąż obecny jest tlen (rys.1). Na tym etapie aktywne są mikroorganizmy tlenowe, które rozkładają łatwo dostępne substancje organiczne, wydzielając dwutlenek węgla, wodę i ciepło (faza I). Etap przejściowy (faza II) to czas, gdy w złożu maleje stężenie tlenu (warunki mikroaerobowe), a rośnie stężenie wodoru. Jednocześnie obniża się pH odcieku i wzrasta temperatura w złożu odpadów, co sprzyja rozwojowi bakterii mezofilnych. Z chwilą wyczerpania tlenu, po raz kolejny zmienia się skład populacji bakterii, w której zaczynają dominować bakterie beztlenowe, a w gazie pojawiają się wykrywalne ilości metanu. Etap, gdy intensywnie uwalniają się metan i dwutlenek węgla to faza metanowa niestabilna (faza III); trwa około dwóch lat. W następująca po niej fazie metanowej stabilnej (faza IV), która może trwać nawet 10 lat, produkcja metanu osiąga maksimum. W fazie dojrzewania (faza V) wyczerpują się substancje organiczne, co skutkuje stopniowym zanikiem metanogenezy; trwa do trzydziestu lat od zamknięcia składowiska. Poprzednie

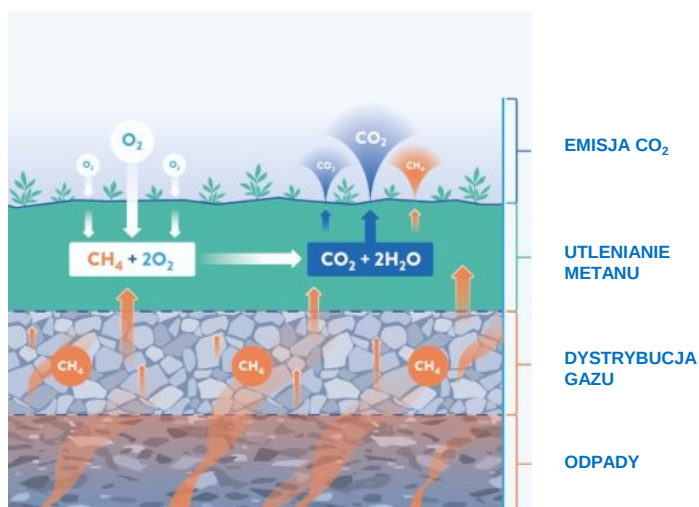
cztery fazy zostały dobrze poznane zarówno w badaniach w skali laboratoryjnej, jak i w trakcie obserwacji składowisk. Natomiast brakuje danych doświadczalnych dotyczących procesów, które zachodzą w fazie dojrzwiania. Jakość i ilość generowanego gazu w dużej mierze zależą od składu odpadów i wielkości degradablej frakcji organicznej, wielkości cząstek, wilgotności, temperatury otoczenia i pH. Skład i intensywność produkcji gazu zmieniają się w szerokim zakresie zarówno w czasie eksploatacji wysypiska, jak i po jej zakończeniu [2]. Składowiska odpadów komunalnych są jednym z największych źródeł metanu. EPA szacuje, że w 2021 roku w Stanach Zjednoczonych składowiska odpadów komunalnych wyemitowały łącznie 3,7 miliona ton metanu. Jest to tyle samo zanieczyszczenia gazami cieplarnianymi, co z 66 milionów samochodów osobowych z silnikami benzynowymi poruszających się po drogach przez rok lub z 79 elektrowni opalanych węglem [3]. Niezbędne rozwiązania problemu emisji metanu z wysypisk obejmują wspieranie segregacji, kompostowania i recyklingu odpadów, zniechęcanie konsumentów do marnowania żywności, montowanie systemów zbierania gazu, a także przykrywanie przym odpadów. Systemy odgazowania i spalania gazu składowiskowego w pochodniach lub jego energetyczne wykorzystanie, są skuteczne, ale wymagają odpowiedniej skali i stabilnej produkcji gazu, występującej zwykle na składowiskach nie starszych niż 8–15 lat. W przypadku mniejszych lub starszych składowisk, gdzie ilości emitowanego metanu są niższe i bardziej rozproszone, metody te tracą efektywność ekonomiczną i technologiczną.

3. SYSTEM MIKROBIOLOGICZNEGO UTLENIANIA METANU

Tradycyjne metody ograniczania emisji metanu, takie jak wychwyt i spalanie gazu składowiskowego czy jego konwersja na energię, nie zawsze są możliwe do zastosowania lub opłacalne, zwłaszcza w przypadku zamykanych lub pasywnych składowisk odpadów. Alternatywą są mikrobiologiczne systemy oksydacji metanu (ang. microbial methane oxidation systems; MMOS) – technologie wykorzystujące bakterie metanotroficzne do biologicznego utleniania metanu w specjalnie

zaprojektowanych warstwach materiałów. Niskie koszty eksploatacyjne oraz pozytywny wpływ na jakość gleby i powietrza sprawiają, że metoda ta wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju.

Główne typy MMOS to biofiltry (reaktory z materiałem filtracyjnym, do których gaz doprowadzany jest aktywnie lub pasywnie), biookna (otwarte komory w pokrywie składowiska, szczególnie skuteczne w likwidacji tzw. „hotspotów”) oraz biopokrywy [4].



Rys. 2. Schemat budowy warstwowej biopokrywy w systemie MMOS [7].

Fig. 2. Schematic diagram of the layer structure in a biocover (MMOS system) [7].

Biopokrywa stanowi warstwę przepuszczalnego materiału (np. kompostu, gleby zmieszanej z materiałem organicznym lub specjalnie dobranych materiałów porowatych), którego struktura sprzyja dyfuzji zarówno metanu z wnętrza składowiska, jak i tlenu z atmosfery. Najlepsze materiały do budowy biopokryw to te, które wspierają aktywność metanotrofów, zapewniają odpowiednią porowatość, wilgotność i dostępność tlenu. Jeżeli jest to konieczne, w celu utrzymania właściwego poziomu wilgotności i natlenienia montowane są dodatkowe systemy nawadniania i napowietrzania biernego lub aktywnego. Wzrost liczebności

populacji bakterii metanotroficznych można uzyskać m.in. przez wprowadzenie biowęgla, co zwiększa porowatość podłoża i poprawia dyfuzję tlenu w głąb warstwy [5].

Dotychczas biopokrywy (biocovers) nie były dodatkowo zaszczepiane czystymi szczepami bakterii lub grzybów. Standardem jest poleganie na naturalnie obecnych w glebie czy kompoście konsorcjach mikroorganizmów, a wprowadzanie dodatkowych szczepów jest opisywane głównie w badaniach laboratoryjnych.

Dane literaturowe wskazują, że właściwie dobrane i utrzymywane biopokrywy mogą redukować emisję metanu nawet do zera, przy czym ich efektywność jest silnie uzależniona od lokalnych warunków klimatycznych, grubości warstwy, dostępności tlenu oraz składu granulometrycznego materiału. W warunkach optymalnych redukcja emisji może wynosić nawet ponad 95%, zaś w warunkach niekorzystnych (suchość, zbyt niskie stężenie tlenu, niska temperatura zimą) skuteczność może spaść poniżej 30%.

Istotnym wyzwaniem projektowym jest zapewnienie równomiernego rozkładu przestrzennego obciążenia metanem. Niejednorodność przestrzenna gazu wysypiskowego może być spowodowana nierównomierną dystrybucją gazu u podstawy biopokrywy (potencjalnie związaną z wilgocią blokującą przepływ gazu wysypiskowego w górę), tworzeniem się wtórnych makroporów (pęknięć, szczelin, nor zwierzęcych) lub nierównomiernym przestrzennie zagęszczeniem wilgoci w materiale pokrywy. W tworzących się kanałach, obciążenie metanem prawdopodobnie przekracza zdolność oksydacyjną podłoża; a nadmierny oddolny strumień metanu przez te ścieżki utrudnia dyfuzyjny napływ tlenu z powierzchni. Skutkuje to powstawaniem „hotspotów”, czyli obszarów o wysokim strumieniu CH_4 . Zapewnienie bardziej równomiernego rozkładu obciążenia metanem znacząco poprawia redukcję jego emisji, a wskaźniki utleniania metanu mogą osiągnąć niemal 100%. [6]. W przypadku dużych składowisk powierzchnię biopokrywy dzieli się na sekcje, aby zoptymalizować przepływ gazu i równomierne jego utlenianie.

System mikrobiologicznego utleniania metanu na składowisku odpadów zwykle składa się z 3 lub 4 warstw: fundamentowej, dystrybucji gazu, filtracyjnej (opcjonalnie) i warstwy utleniania metanu [4]. Podstawą konstrukcji biopokrywy jest warstwa fundamentowa (ang. MMOS bed). Na wysypiskach śmieci, na których nie umieszczono dotychczas żadnej pokrywy, warstwa obojętnych odpadów może być zagęszczona, wyprofilowana i wyrównana, a tym samym służyć jako podstawa konstrukcji. W przypadku budowy systemu MMOS w obrębie istniejącej pokrywy wierzchniej składowiska, warstwą fundamentową będzie dowolna warstwa gleby, która została umieszczona bezpośrednio na masie odpadów. Główną funkcją kolejnej warstwy – warstwy dystrybucji gazu (ang. Gas distribution layer; GDL) – jest przechwytywanie emisji niezorganizowanych i jak najbardziej równomierne rozprowadzenie gazu u podstawy warstwy utleniającej metan. Takie działanie ma ograniczyć ryzyko przeciążenia systemu oraz powstawania tzw. hotspotów. Materiał stosowany w GDL powinien wykazywać wysoką odporność na degradację mechaniczną, w szczególności na pękanie spowodowane różnicowym osiadaniem, które mogłoby skutkować formowaniem się pionowych dróg przepływu gazu. Kluczową rolę w ograniczaniu emisji metanu odgrywa warstwa utleniania metanu (ang. Methane Oxidation Layer; MOL), w której bytują bakterie metabolizujące metan do dwutlenku węgla i wody. Do budowy tej warstwy często stosuje się materiały organiczne, np. kompost lub torf, które sprzyjają rozwojowi bakterii metanotroficznych. Warstwa utleniania metanu jest systemem dynamicznym – jej właściwości zmieniają się w czasie i w dużej mierze zależą od warunków klimatycznych. Głębokość strefy utleniania CH_4 może zmieniać się w czasie, w zależności od głębokości wnikania powietrza atmosferycznego, składu i wysokości nagromadzonego gazu wysypiskowego oraz warunków środowiskowych napędzających proces mikrobiologiczny (np. temperatura, napięcie wody). Stąd istotna jest ochrona tej warstwy przed niekorzystnymi czynnikami, takimi jak nadmierne ciepło lub zimno, nadmierna wilgoć lub jej brak oraz gwałtowne zmiany powyższych, które mogą zmniejszyć efektywność utleniania metanu. Korzystne jest uformowanie dwóch podwarstw:

porośniętej roślinnością górnej części (zwykle złożonej z próchnicznej wierzchniej warstwy gleby, stanowiącej główną strefę ukorzeniania) i podglebia.

Kluczowe wymagania dotyczące warstwy utleniania metanu:

- umożliwienie transportu gazu w górę (CH_4 i CO_2) i w dół (O_2), zapewnienie wystarczającej retencji wody,
- zapewnienie odpowiedniego środowiska fizycznego do tworzenia biofilmu przez bakterie metanotroficzne,
- zapewnienie wystarczającego efektu izolacyjnego, aby utrzymać temperaturę w zakresie właściwym dla aktywności metanotrofów,
- dostarczanie składników odżywczych w celu podtrzymania aktywności mikroorganizmów i roślin.

Dzięki prawidłowo zaprojektowanej warstwie utleniania można znacząco zmniejszyć negatywny wpływ składowisk odpadów na środowisko.

Warstwa GDL jest zwykle zbudowana z materiału gruboziarnistego, podczas gdy warstwa MOL zazwyczaj zbudowana jest ze stosunkowo drobniejszego materiału, może więc być konieczne umieszczenie między nimi warstwy filtracyjnej (ang. Filter layer; FL). Najważniejszym zadaniem tej warstwy jest zapobieganie migracji cząstek między warstwami utleniania i dystrybucji gazu, które mogłyby spowodować mechaniczne zatkanie na styku MOL i GDL, przekierowując przepływ w inne miejsce i potencjalnie prowadząc do tworzenia hotspotów. Rozmiary cząstek materiałów tworzących GDL, FL i MOL muszą być dobrane zgodne z regułami filtrowania, aby skutecznie zapobiegać migracji cząstek. Drugą istotną funkcją warstwy filtracyjnej jest zmniejszenie kontrastu hydraulicznego między GDL i MOL. Kontrast ten prowadzi do powstania bariery kapilarnej, czyli strefy, w której stopień nasycenia wodą w MOL jest na tyle wysoki, że powoduje zaślepienie porów przez wodę na jej dolnej granicy, ponownie blokując przepływ gazu i ostatecznie wywołując przepływ preferencyjny.

3.1. PRZYKŁADY

Na wysypisku Kudjape (Estonia) [8], drobna frakcja przypominająca glebę o grubości <40 mm została wydobyta przy użyciu technologii górniczej (ang. landfill mining) i wykorzystana jako wypełnienie pokrywy biologicznej. Przestrzenny rozkład gazów w pokrywie badano dwa lata po zainstalowaniu warstwy wierzchniej, od lipca do kwietnia. Stężenia gazów na powierzchni mierzono w 29 punktach pomiarowych, a śladowe ilości metanu stwierdzono w 7% z nich. Podobne pomiary wykonano na wysypisku Aikkala (Finlandia) [9], gdzie biopokrywę stanowi mieszanka kompostu i torfu. Metan wykryto w 16% do 32% punktów pomiarowych w zależności od pory przeprowadzania pomiaru. Emisje dwutlenku węgla stwierdzono w mniej niż 55% punktów pomiarowych na składowisku Kudjape, oraz w 76% do 100% punktów pomiarowych na składowisku Aikkala, w zależności od terminu pomiaru. Najwyższe wartości stężeń obu gazów na wysypisku w Estoni odnotowano w lipcu: 1,0% dla CO₂ i 2,1% dla CH₄. Wyniki badań wskazują na sezonowe wahania składu gazów oraz tendencję spadkową stężenia CH₄.

Jeśli chodzi o wskaźniki meteorologiczne, największy wpływ na emisję metanu, na wysypisku Kudjape, miały opady atmosferyczne, które wpływają na temperaturę górnych warstw pokrywy biologicznej i jej wilgotność. Średnia wilgotność wynosiła 21,8%; co jest zgodne z dopuszczalną wilgotnością dla utleniania metanu (18–24%) podaną przez Scheutz i Kjeldsena [10]. Rejestrowana temperatura pokrywy biologicznej była poniżej optymalnych 30 °C (od 9,1 do 25,2 °C), jednak nie spadła poniżej temperatury tolerowanej przez metanotrofy. Najmniejsze ilości metanu i dwutlenku węgla zmierzono w grudniu. Autorzy jako przyczynę wystąpienia niższych stężeń gazu podali kurczenie się porów glebowych spowodowane niskimi temperaturami.

Zależność emisji metanu od warunków meteorologicznych stwierdzili także Börjesson i Svensson, którzy prowadzili badania między grudniem a marcem, gdy ziemia była zamrożona i pokryta śniegiem, co

spowodowało, że metan nie wydostawał się z gleby. Prawdopodobnie gaz wysypiskowy migrował w górę z głębszych warstw, ale nie wypływał do atmosfery. W niższych temperaturach aktywna warstwa utleniająca przemieszcza się w głąb pokrywy biologicznej, co również może być przyczyną braku zmierzonego metanu. Doprowadziło to do wyższych emisji metanu mierzonych wiosną, gdy śnieg stopniał [11].

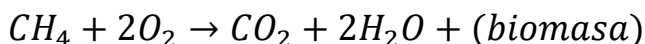
Sześć lat po wdrożeniu pasywnego systemu pokrywy biologicznej na składowisku odpadów w Klintholm (Dania) przeprowadzono kompleksową ocenę jego długoterminowej efektywności [12]. Składowisko odpadów Klintholm, zlokalizowane na duńskiej wyspie Fionia, zostało założone w 1978 roku; najstarsza sekcja była używana do 1996 roku. W 2009 r. stworzono system pokrywy biologicznej, warstwa GDL uformowana została z pokruszonego, przesianego betonu (głębokość 30 cm, zakres uziarnienia: 20–60 mm). Warstwę MOL o grubości 70 cm utworzono z kompostu, który powstał z mieszanki kompostowanych odpadów ogrodowych i odpadów kuchennych. Przez 6 lat nie przeprowadzono żadnych prac konserwacyjnych. Na powierzchni biopokrywy dominowały chwasty i trawa, obecne były również niewielkie drzewa i krzewy. W kilku lokalizacjach stwierdzono brak roślinności. Badanie powierzchni wykazało podwyższony poziom CH_4 na tych obszarach, co wskazywało na występowanie tzw. hotspotów. Ponadto, w kilku miejscach gryzonie wydrążyły tunele w materiale filtracyjnym, a także znaleziono nory wydrążone przez większe zwierzęta. Warstwa utleniająca metan (MOL) o początkowej grubości 70 cm, osiadła do średnio 55 cm. Warstwa dystrybucji gazu (GDL, zbudowana z kruszonego betonu, w wyniku migracji drobnych cząstek kompostu, zaczęła aktywnie uczestniczyć w procesie utleniania metanu. W ramach trzech kampanii pomiarowych, przeprowadzonych w różnych warunkach ciśnienia atmosferycznego, wykonano szereg analiz. Wyniki wykazały znaczną zmienność przestrzenną i czasową emisji gazów, silnie zależną od ciśnienia atmosferycznego. Emisje metanu były niższe lub porównywalne do poziomów z lat 2009–2010, tuż po wdrożeniu systemu, co wskazuje na utrzymującą się wysoką efektywność

utleniania CH_4 . Średnie temperatury w MOL wynosiły od 13 do 27°C, nawet zimą, co sprzyjało aktywności mikrobiologicznej i stabilności procesów utleniania. Pomimo naturalnych zmian właściwości fizycznych kompostu – takich jak osiadanie, zmniejszenie zawartości materii organicznej i niejednorodność materiału – system zachował wysoką wydajność bez potrzeby konserwacji, poza naprawami po ingerencji zwierząt.

4. METANOTROFIA

Proces zachodzący w warstwie utleniania metanu nazywamy metanotrofią, a bakterie utleniające metan – metanotrofami. Bakterie te stanowią odrębną podgrupę w obrębie bakterii metylotroficznych, wyróżniającą się unikalną zdolnością do wykorzystywania metanu jako jedyne źródła węgla i energii. Wraz z metanogenami, czyli bakteriami biorącymi udział w tworzeniu metanu, mają znaczny wpływ na bilans metanu na Ziemi i globalny cykl węgla [1]. Mikroorganizmy metanotroficzne bytują tam, gdzie jest obecny metan tzn. w kopalniach, na torfowiskach i mokradłach, w morskich głębinach, w glebie czy na wysypiskach śmieci.

Podczas przemian biochemicznych w komórkach metanotrofów, węgiel zawarty w CH_4 może być kierowany na potrzeby generowania energii, co prowadzi do powstawania CO_2 , lub włączany do biomasy, metabolitów wewnątrzkomórkowych bądź zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych.



W teoretycznym przypadku, gdy cały CH_4 jest całkowicie utleniany do CO_2 bez powstawania biomasy, maksymalna wydajność wynosi 2,75 g CO_2 na każdy gram utlenionego CH_4 . Jednakże rzeczywista produkcja CO_2 jest zawsze niższa od wartości teoretycznej, ponieważ komórki włączają część węgla do biomasy. Tempo i ilość powstającego CO_2 mogą być wykorzystane jako wskaźnik aktywności mikroorganizmów. Podobnie, zgodnie z równaniem stechiometrycznym stosunek tlenu do metanu

wynoszący 2:1 powinien zapewnić całkowite utlenienie metanu. Jednak w biosystemach utleniania metanu wydajność procesu na poziomie 99,5% uzyskano przy stosunku tlenu do metanu 3:1[13].

W tlenowej metanotrofii najważniejsze etapy to utlenienie metanu (CH_4) do metanolu (CH_3OH) przez enzym monooksygenazę metanową (MMO), następnie przekształcenie metanolu przez dehydrogenazę metanolową (MDH) w formaldehyd (HCHO) oraz utlenienie formaldehydu do kwasu mrówkowego (HCOOH) przez dehydrogenazę formaldehydową (FDAH). Ostatecznie kwas mrówkowy degradowany jest przez dehydrogenazę mrówczanową do CO_2 i H_2O . Jak wspomniano, pierwszy etap katalizowany jest przez monooksygenazę metanową, która występuje w dwóch formach: cząsteczkowej pMMO (ang. particulate methane monooxygenase) oraz rozpuszczonej sMMO (ang. soluble methane monooxygenase) [14]. pMMO związana jest z błoną komórkową i zależna od miedzi, natomiast sMMO jest cytoplazmatyczna, zależna od żelaza i charakteryzuje się szerszą specyficznością substratową. U gatunków zdolnych do ekspresji obu izoenzymów dostępność miedzi stanowi główny czynnik regulujący ekspresję genów i aktywność enzymatyczną [15]. Metanotrofy to bakterie Gram-ujemne, obecnie sklasyfikowane w około 23 rodzajach i ok. 60 gatunkach. Ich taksonomia opiera się głównie na różnicach w szlakach asymilacji węgla. Metanotrofy typu I (Gammaproteobacteria) dominują w środowiskach zasobnych w metan i składniki odżywcze, wykorzystują szlak rybulozo-monofosforanowy (RuMP), zawierają pMMO i cechują się wysoką wydajnością utleniania metanu. Metanotrofy typu II (Alphaproteobacteria) to przede wszystkim metanotrofy o wysokim powinowactwie do metanu (zdolne do utleniania CH_4 w stężeniu poniżej 40 ppm), występujące głównie w środowiskach ubogich w metan i azot, asymilują węgiel poprzez cykl serynowy, posiadają sMMO. Metanotrofy typu X, będące podgrupą Gammaproteobacteria, łączą cechy obu głównych grup dzięki obecności enzymów zarówno cyklu RuMP, jak i cyklu serynowego. Metanotrofy typu III reprezentują odrębną linię organizmów acidofilnych i termofilnych, produkujących sMMO i mogących

zawierać „ukrytą” pMMO. Z kolei metanotrofy typu IV (*Verrucomicrobia*) to acidofile przystosowane do skrajnie kwaśnych środowisk (pH ~1), które asymilują węgiel poprzez cykl Calvina–Bensona–Basshama. W środowiskach kwaśnych miedź występuje w formie rozpuszczonej, zatem bakterie typu III i IV nie mają trudności z dostępnością miedzi. Pozostałe szczepy wykorzystują metanobaktynę – peptyd o wysokim powinowactwie do miedzi. Ta różnorodność enzymatyczna i metaboliczna wskazuje, że metanotrofy stanowią wysoce niejednorodną grupę, zdolną do efektywnego wykorzystywania metanu w szerokim zakresie nisz ekologicznych [1,16].

W naturalnych ekosystemach metanotrofy zazwyczaj funkcjonują w konsorcjach mikrobiologicznych, angażując się w interakcje synergistyczne i wykazując zmienność populacyjną. Takie konsorcja muszą zachowywać odporność na wahania czynników środowiskowych, gdyż naturalne siedliska często doświadczają dynamicznych zmian pH, temperatury, stężenia tlenu i dostępności metanu.

Fakt, że metanotrofy wytwarzają użyteczne produkty, rozkładają związki zanieczyszczające środowisko i jednocześnie nie generują szkodliwych metabolitów sprawia, że znajdują one coraz szersze zastosowanie w ochronie środowiska i przemyśle. W kontekście ich wykorzystywania na większą skalę, warto zauważyć, że nie zidentyfikowano pośród nich patogenów. Wykazują duży potencjał w bioremediacji, ponieważ zarówno sMMO, jak i pMMO katalizują hydroksylację wielu alkanów oraz degradację węglowodorów halogenowanych takich jak trichloroetylen, chlorek winylu czy dibromometan. Testowane jest również wykorzystanie szczepów wytwarzających metanobaktynę do oczyszczania terenów zanieczyszczonych rtęcią. Ponadto metanotrofy są stosowane w produkcji białka jednokomórkowego (SCP), szczególnie jako zrównoważonego składnika pasz (np. dla łososia hodowlanego). Na terenach rolniczych, wskutek redukcji azotanów do N_2 , ich obecność przyczynia się do ograniczenia emisji podtlenku azotu N_2O [17,18].

4.1. WPŁYW WARUNKÓW ŚRODOWISKOWYCH

Czynniki, które modulują utlenianie metanu mogą działać pośrednio, wpływając na dyfuzję i stężenie metanu i tlenu, lub bezpośrednio, wpływając na populację mikroflory pod względem składu i aktywności. Do najważniejszych czynników regulujących funkcjonowanie metanotrofów należą [19]:

- Dostępność tlenu

Tlen warunkuje aktywność monooksygenazy metanowej, w związku z tym dostępność tlenu w dużym stopniu determinuje efektywność utleniania metanu. Przy wysokich stężeniach metanu, ale ograniczonym dostępie tlenu, procesy mogą być spowolnione lub całkowicie zatrzymane. Nadmierne napowietrzenie również może być niekorzystne, ponieważ sprzyja konkurencji ze strony innych mikroorganizmów tlenowych zużywających dostępne składniki odżywcze. Wiele metanotrofów typu II, wykazuje zdolność do funkcjonowania w warunkach mikroaerobowych, co stanowi przewagę w siedliskach o ograniczonej dyfuzji tlenu (np. gleby gliniaste, strefy wodno-glebowe).

- Stężenie metanu

Różne grupy metanotrofów przystosowały się do odmiennych zakresów stężenia CH_4 . Tzw. „high-affinity methanotrophs” potrafią metabolizować metan w stężeniach śladowych, typowych dla atmosfery, natomiast „low-affinity methanotrophs” dominują w środowiskach bogatych w metan, np. w osadach bagiennych. Zgodnie z literaturą, utlenianie metanu w różnych matrycach glebowych można opisać za pomocą kinetyki Michaelisa–Menten. Model ten charakteryzują dwa kluczowe parametry: $V_{\max}$ [$\text{m}^3\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$] oznaczający maksymalną szybkość utleniania metanu, oraz stała półnasycenia K_M [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], wskazująca powinowactwo mikroorganizmów do substratu. Wykazano, że szczepy pochodzące ze środowisk o podwyższonym stężeniu metanu zazwyczaj charakteryzują się wysokimi wartościami $V_{\max}$, jednocześnie jednak wykazują niskie powinowactwo do substratu (wysoka wartość K_M).

Oznacza to, że wykazują wysoką skuteczność przy wyższych stężeniach metanu ale po przeniesieniu do środowiska o niskim stężeniu metanu mogą nie działać już tak efektywnie. Z kolei izolaty z ekosystemów o niskich, ale stabilnych emisjach metanu posiadają niskie wartości K_M , co wskazuje na wysokie powinowactwo i zdolność do efektywnego utleniania metanu przy ograniczonej dostępności substratu [19].

W praktyce, najbardziej skuteczne jest stosowanie konsorcjów mikroorganizmów, łączących szczepy bytujące w ekosystemach o różnych stężeniach metanu, co zwiększa zarówno różnorodność funkcjonalną, jak i odporność ekologiczną.

- Dostępność azotu i innych składników odżywczych

Wzrost metanotrofów w środowiskach naturalnych jest silnie regulowany dostępnością składników pokarmowych, zwłaszcza azotu i fosforu. Niedobór tych kluczowych pierwiastków może ograniczać, a nawet całkowicie zatrzymywać proces utleniania CH_4 , jednak krótkotrwały deficyt azotu jest dopuszczalny. Sugeruje się, że metanotrofy typu I rozwijają się lepiej w układach bogatych w azot, natomiast metanotrofy typu II są lepiej przystosowane do środowisk o ograniczonej dostępności azotu i niższej zawartości tlenu. Przy wysokim stosunku C:N metanotrofy nie są w stanie wykorzystać całego dostępnego węgla do produkcji biomasy, co skutkuje przekierowaniem jego nadmiaru do związków zapasowych, takich jak substancje egzopolisacharydowe (EPS) czy polihydroksymaślan (PHB). W systemach biofiltracji metanu suplementacja amonem (NH_4^+) może działać hamująco zarówno krótko-, jak i długoterminowo: początkowo poprzez konkurencję z metanem o centrum aktywne MMO, a następnie wskutek toksycznej akumulacji hydroksyloaminy (NH_2OH) [20].

- pH

Ogólnie metanotrofy preferują środowisko o pH zbliżonym do obojętnego. Jednakże wyizolowano również naturalne szczepy acidofilne, alkalofilne oraz halofilne. Odchylenia wartości pH od optimum enzymów (np. monooksygenazy metanowej, MMO) mogą spowalniać tempo

transformacji CH_4 , a duże odchylenia mogą prowadzić wręcz do trwałego uszkodzenia enzymu wskutek denaturacji.

- Temperatura

Bakterie metanotroficzne wykazują optymalny wzrost głównie w zakresie 20–35°C, choć ze środowisk naturalnych zostały wyizolowane także szczepy psychofilne, jak i termofilne. Podobnie jak w przypadku pH, odchylenia od optymalnej temperatury enzymów spowalniają transformację CH_4 , natomiast ekstremalne różnice mogą prowadzić do denaturacji lub krystalizacji enzymów. Dobowe i sezonowe wahania temperatur znacząco wpływają na tempo utleniania CH_4 . Zimą tworzenie się lodu i pokrywy śnieżnej ogranicza dyfuzję O_2 do gleby, zmniejszając efektywność usuwania CH_4 o około 18–22%. Przy temperaturze otoczenia –1°C niemal nie obserwuje się utleniania metanu.

- Wilgotność

Dostępność wody wpływa na dyfuzję substratów oraz aktywność społeczności mikrobiologicznych. Nadmierne uwodnienie prowadzi do ograniczenia dyfuzji tlenu, tworzenia warunków beztlenowych i w konsekwencji obniżenia efektywności utleniania CH_4 . Brak tlenu (warunki beztlenowe) faworyzuje rozwój innych grup bakterii, które mogą nie być tak efektywne w rozkładaniu określonych zanieczyszczeń. Z kolei przesuszenie gleby ogranicza aktywność metaboliczną mikroorganizmów poprzez stres osmotyczny i spowolnienie procesów biochemicznych. Optymalna wilgotność, zazwyczaj wynosząca 50-70% maksymalnej pojemności wodnej, zapewnia najlepsze warunki do rozwoju bakterii rozkładających ksenobiotyki. Sezonowe wahania wilgotności, szczególnie w ekosystemach naturalnych, stanowią czynnik środowiskowy regulujący aktywność mikroorganizmów przez co mogą istotnie modulować strumień metanu – zarówno w kierunku jego utleniania, jak i emisji do atmosfery.

Woda w glebie wpływa m.in. na jej odczyn, przemieszczanie się drobnoustrojów, a także na sposób, w jaki zanieczyszczenia są związane z cząstkami gleby. W odpowiednio nawodnionym środowisku,

rozpuszczone zanieczyszczenia są bardziej dostępne dla bakterii, które mogą je łatwiej asymilować i przekształcić.

Jak już wspomniano, aktywność metanotrofów jest silnie uzależniona od warunków środowiskowych, a najbardziej istotne czynniki środowiskowe są współzależne. Wilgotność w silnej interakcji z temperaturą i tlenem kształtuje zdolność gleby do pochłaniania metanu. Przy niskich temperaturach, gleby nasycone wodą szybciej tracą przepuszczalność gazową, co ogranicza dostęp O_2 i spowalnia utlenianie CH_4 . Z kolei w glebach przesuszonych nawet przy optymalnej temperaturze i odpowiedniej dostępności tlenu aktywność metanotrofów jest ograniczona z powodu zahamowania procesów metabolicznych. Zatem istotne jest utrzymanie równowagi pomiędzy dostępnością wody, temperaturą oraz stężeniem tlenu w glebie, ponieważ wszystkie trzy czynniki działają synergistycznie, determinując poziom aktywności metanotrofów.

- Wpływ metali ciężkich

W ilościach śladowych pierwiastki takie jak miedź, żelazo, nikiel, molibden i kobalt pełnią rolę niezbędnych kofaktorów kluczowych enzymów, przy czym miedź w szczególności reguluje ekspresję monooksygenazy metanowej. Jednak podwyższone stężenia metali ciężkich, w tym Cu, Zn, Cd, Pb, Hg i Cr, mogą silnie hamować utlenianie CH_4 poprzez zaburzenie struktury i aktywności enzymów, wywoływanie stresu oksydacyjnego i zakłócanie transportu elektronów.

- Wpływ obecności innych związków organicznych

Obecność dodatkowych związków organicznych może zarówno stymulować, jak i hamować aktywność metanotroficzną. Niektóre metanotrofy są zdolne do wykorzystania alternatywnych substratów, takich jak metanol, mrówczan czy octan, co może podtrzymywać ich wzrost w warunkach ograniczonej dostępności metanu.

WNIOSKI

- Ograniczanie emisji metanu ze składowisk jest niezwykle istotne z punktu widzenia polityki klimatycznej i zrównoważonego rozwoju.
- W przypadku składowisk, gdzie emisje metanu są niższe i bardziej rozproszone, tradycyjne metody tracą efektywność ekonomiczną i technologiczną. W takich warunkach, emisja metanu jest skutecznie ograniczana przez stosowanie, opartych na metanotrofii, biopokryw, które osiągają bardzo wysoką wydajność utleniania metanu.
- Konwersja CH_4 do CO_2 w procesach utleniania, mimo iż nie eliminuje całkowicie efektu cieplarnianego, znacząco ogranicza jego skalę, redukując krótkoterminowe tempo ocieplenia.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Rani, A. Pundir, M. Verma, S. Joshi, G. Verma, S. Andjelković, S. Babić, J. Milenković, D. Mitra, Methanotrophy: a biological method to mitigate global methane emission, *Microbiol. Res.*, 15 (2024), 634–654, DOI:10.3390/microbiolres15020042
- [2] G.O. Gavrilă, G.G. Vasile, S.M. Calinescu, C. Constantin, G. Tanase, A. Cirstea, V. Stancu, V. Danciulescu, C. Orbeci, Assessment of CH_4 and CO_2 emissions from a municipal waste landfill: trends, dispersion, and environmental implications, *Atmosphere*, 16 (2025), 752, DOI: 10.3390/atmos16070752
- [3] Environmental Integrity Project, *Trashing the Climate: Methane from Municipal Landfills*, Environmental Integrity Project, 2023, <https://environmentalintegrity.org/reports/trashing-the-climate/>, dostęp 3.10.2025
- [4] J. Gebert, M. Huber-Humer, A.R. Cabral, Design of microbial methane oxidation systems for landfills, *Front. Environ. Sci.*, 10 (2022), 907562, DOI:10.3389/fenvs.2022.907562
- [5] S.C. Yi, A. Heijbroek, L. Cutz, S. Pillay, W. de Jong, T. Abeel, J. Gebert, Effects of fir-wood biochar on CH_4 oxidation rates and methanotrophs in landfill cover soils packed at three different proctor compaction levels, *Sci. Total Environ.*, 907 (2024), 167951, DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.167951
- [6] W. Alghazali, C.J.C. Van De Ven, V. Di Battista, A.R. Cabral, Numerical investigation of gas distribution layer (GDL) influence on methane removal efficiency in engineered methane

- oxidation biosystems (MOBs), *J. Environ. Manage.*, 394 (2025), 127399, DOI:10.1016/j.jenvman.2025.127399
- [7] Climate and Clean Air Coalition, Biocovers infographic, https://www.ccacoalition.org/sites/default/files/resources/files/Biocovers_Infographic.pdf, dostęp 3.10.2025.
- [8] K.M. Pehme, K. Orupöld, V. Kuusemets, O. Tamm, Y. Jani, T. Tamm, M. Kriipsalu, Field study on the efficiency of a methane degradation layer composed of fine fraction soil from landfill mining, *Sustainability*, 12 (2020), 6209, DOI: 10.3390/su12156209
- [9] J. Einola, K. Sormunen, A. Lensu, A. Leiskallio, M. Ettala, J. Rintala, Methane oxidation at a surface-sealed boreal landfill, *Waste Manag.*, 29 (2009), 2105–2120, DOI:10.1016/j.wasman.2009.01.007
- [10] C. Scheutz, P. Kjeldsen, Environmental factors influencing attenuation of methane and hydrochlorofluorocarbons in landfill cover soils, *J. Environ. Qual.*, 33 (2004), 72–79
- [11] G. Börjesson, B.H. Svensson, Seasonal and diurnal methane emissions from a landfill and their regulation by methane oxidation, *Waste Manag. Res.*, 15 (1997), 33–54
- [12] C. Scheutz, A.O.U. Olesen, A.M. Fredenslund, P. Kjeldsen, Revisiting the passive biocover system at Klintholm landfill, six years after construction, *Waste Manag.*, 145 (2022), 92–101, DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.034
- [13] J. Leindorf de Almeida, J.J. das Neves Santos, A.R. Cabral, F. Galli, Response of methane oxidation biosystems to controlled ingress of oxygen, *Waste Manag.*, 202 (2025), 114849, DOI: 10.1016/j.wasman.2025.114849
- [14] D. Samanta, T. Govil, P. Saxena, L. Krumholz, V. Gadhamshetty, K.M. Goh, R.K. Sani, Genetical and biochemical basis of methane monooxygenases of *Methylosinus trichosporium* OB3b in response to copper, *Methane*, 3 (2024), 103–121, DOI:10.3390/methane3010007
- [15] Y. Sakai, H. Yurimoto, S. Shima, Methane monooxygenases: physiology, biochemistry and structure, *Catal. Sci. Technol.*, 13 (2023), 6342–6354
- [16] F. Ahmadi, M. Lackner, Recent findings in methanotrophs: genetics, molecular ecology, and biopotential, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 108 (2024), 60, DOI:10.1007/s00253-023-12978-3
- [17] M.G. Kalyuzhnaya, J. Wang, A.C. Rosenzweig, Harnessing the potential of microbial methane utilization for chasing sustainability, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 94 (2025), 103332, DOI:10.1016/j.copbio.2025.103332

-
- [18] G.A. Dave, B.M. Javia, S.J. Vyas, R.K. Kothari, R.K. Patel, D.R. Dudhagara, Recent breakthrough in methanotrophy: promising applications and future challenges, *J. Environ. Chem. Eng.*, 13 (2025), 115371, DOI:10.1016/j.jece.2025.115371
- [19] H. La, J.P.A. Hettiaratchi, G. Achari, P.F. Dunfield, Biofiltration of methane, *Bioresour. Technol.*, 268 (2018), 759–772, DOI:10.1016/j.biortech.2018.07.043
- [20] Tays, M.T. Guarnieri, D. Sauvageau, L.Y. Stein, Combined effects of carbon and nitrogen source to optimize growth of proteobacterial methanotrophs, *Front. Microbiol.*, 9 (2018), 2239, DOI:10.3389/fmicb.2018.02239

AGNIESZKA GĄSZCZAK, ANNA SZCZOTKA, ELŻBIETA SZCZYRBA

THE ROLE OF METHANOTROPHIC MICROORGANISMS IN CONTROLLING METHANE EMISSIONS AT SOLID WASTE LANDFILLS

Climate change is one of the greatest challenges of our time and is primarily driven by anthropogenic greenhouse gas emissions. While carbon dioxide has received the most attention, other gases also play a substantial role. Methane is the second most significant anthropogenic greenhouse gas after carbon dioxide, and its atmospheric concentration continues to rise steadily. The main sources of methane emissions associated with human activity include agriculture (livestock farming and rice cultivation), the energy sector (extraction, processing, distribution natural gas, oil, and coal), as well as waste management practices (landfill gas emissions). Due to its relatively short atmospheric lifetime and its high heat-trapping capacity, reducing methane emissions offers a rapid and effective means of slowing the rate of global warming.

Strategies for mitigating anthropogenic methane emissions are already well established and implemented across various sectors. In waste management, technologies that enable the capture and utilization of generated landfill gas (primary composed of methane) or the reduction its surface emissions are becoming increasingly popular. Although capturing landfill methane for flaring or conversion into renewable energy are both effective

approaches, they require stable gas production, condition typically found only in landfills that are no more than 8–15 years old. These approaches are generally less economical and technologically feasible for smaller or older landfills, where methane emissions are lower and more diffuse.

An alternative approach is the use of Microbial Methane Oxidation Systems (MMOS)—technologies that employ methanotrophic bacteria for the biological elimination of methane from landfill gas.

Methanotrophs are Gram-negative bacteria capable of oxidizing methane. They constitute a highly heterogeneous group, characterized by great enzymatic and metabolic diversity, which enables them effectively utilize methane across a wide range of ecological niches.

During the biochemical transformations within bacterial cells, carbon from methane can be utilized as an energy source, leading to CO₂ production, or assimilated into biomass.

One of the configuration in which MMOS are used are biocovers created from a layer of permeable material such as compost, a mixture of soil and organic matter, or specially selected porous materials.

A typical biocover applied to a landfill site consists of several layers:

- foundation layer formed from the top layer of the landfill
- gas distribution layer – ensures the uniform distribution of landfill gas;
- filtration layer (optional) – supports uniform gas diffusion and protects the biofilm;
- methane oxidation layer – the zone in which the actual biological oxidation of methane occurs.

The efficiency of methane oxidation in biocover depends on a number of environmental factors that may influence the process indirectly, by affecting methane and oxygen diffusion, or directly, by modulating the structure and activity of the microbial community.

The key factors include:

- temperature and humidity,
- pH of the environment,
- availability of oxygen and methane,
- presence of nitrogen and other essential nutrients.

To ensure optimal process performance, the methane oxidation layer should:

-
- enable efficient upward transport of gases (CH_4 , CO_2) and downward transport of O_2 ,
 - ensure adequate water retention to support microbial activity,
 - provide a physical environment promoting biofilm development by methanotrophic bacteria,
 - ensure appropriate insulation to maintain the optimal temperature for bacterial activity
 - provide the necessary nutrients to sustain the activity of microorganisms

Field studies at the Kudjape (Estonia) [8] and Aikkala (Finland) [9] landfills confirmed that biocovers effectively reduce methane emissions, with observed seasonal variations linked to environmental conditions. Long-term monitoring of the biocover system at the Klintholm landfill (Denmark) [12] further demonstrated that high CH_4 oxidation efficiency can be maintained for years, even as the physical properties of the cover material change over time.

Keywords: methane, methanotrophy, biocovers

Received: 15.10.2025

Accepted: 21.11.2025