

Korištenje ostataka grožđa nakon proizvodnje vina za proizvodnju bioplina

Zakaljuk, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek /
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:737524>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**



Sveučilište Josipa Jurja
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet
agrobiotehničkih
znanosti Osijek**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical
Sciences Osijek - Repository of the Faculty of
Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

Marija Zakaljuk

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

Smjer Zaštita bilja

KORIŠTENJE OSTATAKA GROŽĐA NAKON PROIZVODNJE VINA ZA
PROIZVODNJU BIOPLINA

Diplomski rad

Osijek, 2022.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK

Marija Zakaljuk

Sveučilišni diplomski studij Bilinogojstvo

Smjer Zaštita bilja

KORIŠTENJE OSTATAKA GROŽĐA NAKON PROIZVODNJE VINA ZA
PROIZVODNJU BIOPLINA

Diplomski rad

Povjerenstvo za obranu i ocjenu diplomskog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Jukić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Davor Kralik, mentor
3. prof. dr. sc. Bojan Stipešević, član

Osijek, 2022.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE	2
2.1. Vinova loza	2
2.1.1. Taksonomska pripadnost vinove loze	2
2.1.2. Morfologija vinove loze	3
2.1.3. Agroekološki uvjeti uzgoja vinove loze.....	7
2.2. Vinogradarstvo i vinarstvo	8
2.2.1. Povijest vinarstva u Hrvatskoj	9
2.3. Proizvodnja vina.....	10
2.3.1. Proizvodnja bijelog vina	10
2.3.2. Proizvodnja crnog vina	11
2.3.3. Proizvodnja ružičastih vina.....	12
2.4. Obnovljivi izvori energije.....	12
2.4.1. Bioplin.....	13
2.4.2. Sirovine za proizvodnju bioplina.....	14
2.4.3. Proizvodnja bioplina anaerobnom digestijom.....	15
2.4.3.1. Hidroliza.....	16
2.4.3.2. Acidogeneza	17
2.4.3.3. Acetogeneza	17
2.4.3.4. Metanogeneza.....	17
2.4.4. Bioplinsko postrojenje	18
2.4.4.1. Proces proizvodnje bioplina	19
2.4.4.2. Dijelovi bioplinskog postrojenja.....	19
3. MATERIJALI I METODE	21
3.1. Uzorci.....	21
3.2. Metoda anaerobne fermentacije.....	22
3.3. Analiza sastava plina	22
3.4. Analiza suhe tvari	23
3.5. Određivanje sadržaja pepela i organske tvari	23
3.6. Određivanje pH	24
4.1. Količina suhe tvari (ST)	25
4.2. Količina organske tvari.....	26
4.3. pH vrijednost	27
4.4. Količina proizvedenog bioplina.....	28
4.5. Dinamika proizvodnje bioplina	28
4.6. Sastav bioplina	29

5. RASPRAVA	32
6. ZAKLJUČAK	36
7. POPIS LITERATURE	37
8. SAŽETAK	41
9. SUMMARY	42
10. PRILOZI	43
11. POPIS TABLICA.....	44
12. POPIS SLIKA	45
13. POPIS GRAFIKONA	46
TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA.....	47
BASIC DOCUMENTATION CARD	48

1. UVOD

Plin i nafta kao energenti bitni su pokretači gospodarskog rasta. U današnje vrijeme vrlo je bitno imati dostupan energent, a energetska neovisnost pitanje je suvereniteta i sigurnosti svake države. Porast proizvodnosti, rasta životnog standarda, bolje socijalne skrbi, visoke zaposlenosti, konkurentnosti ekonomije i većeg izvoza ovisi o energentima (Ćosić i Fabac, 2001.). Energija je sposobnost tijela da obavi rad, a u prirodi, tehnici i industriji pojavljuje se u različitim oblicima. Ne može se potrošiti niti stvoriti, moguće je jedino promijeniti njezin oblik. Smatra se kako će bioplin u budućnosti biti važan izvor energije. Bioplin nastaje procesom anaerobne pretvorbe organskih materijala uz pomoć anaerobnih organizama, uglavnom se sastoji od metana i ugljikovog dioksida (Špicnagel, 2014.). Povijest vinogradarstva u Hrvatskoj seže u davna vremena. Hrvatska se nalazi u zoni s povoljnim uvjetima za uzgoj vinove loze, a u cijeloj zemlji razlikuju se klimatski uvjeti. Također, velika je raznolikost kultivara za koje je utvrđeno da su autohtone sorte (Ivandija, 2008.). Vinarstvo je djelatnost koja se bavi proizvodnjom vina i proizvoda od grožđa i vina, a vinifikacija je skup radnji. U Republici Hrvatskoj, prema podacima Državnog zavoda za statistiku 2021. godine zabilježeno je 21.213 hektara površine pod vinovom lozom. Ta brojka je 7% veća u odnosu na 2019. godinu. Površina pod vinovom lozom, koja je u obuhvatu potpore i profesionalne proizvodnje prema podacima Agencije za plaćanja u poljoprivredi nešto je manja te iznosi 18 126 hektara. Iste godine očekivano je 569 000 hektolitara vina i mošta za trženje. Pri proizvodnji vina nastaje nusproizvod točnije fermentirani masulj, komina ili talog. U svijetu godišnje se proizvede oko 9 milijuna tona komine grožđa, a u Republici Hrvatskoj oko 40 600 tona (Antunović i sur., 2018.). Kominu je potrebno propisano zbrinuti i to sukladno propisima kojima se uređuje postupanje s otpadom i zaštita okoliša ili koristiti u preradi. Cilj ovoga rada je utvrditi korištenje ostataka od proizvodnje vina za proizvodnju bioplina.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Vinova loza

Vinova loza (*Vitis vinifera* L.) biljka je penjačica. Stablo može narasti do 20 metara. U našim uvjetima najčešće cvate od kraja svibnja do prve polovine lipnja. Plod je bobica, dozrijeva od srpnja do listopada što ovisi o sorti te o podneblju gdje raste (Slika 1.). Također, o sorti ovisi i veličina i boja ploda. Plod se može koristiti svjež, sušen ili prerađen u voćne sokove ili alkohol (Bačić i Sabo, 2006.).



Slika 1. Vinova loza (*Vitis vinifera*)

Izvor: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=64739>

2.1.1. Taksonomska pripadnost vinove loze

Tablica 1. Botanička klasifikacija vinove loze

Odjeljak	<i>Spermatophyta</i>
Pododjeljak	<i>Angiospermae</i>
Razred	<i>Dicotyledonae</i>
Podrazred	<i>Rosidae</i>
Red	<i>Rhamnales</i>
Porodica	<i>Vitaceae</i>
Rod	<i>Vitis</i>
Vrste	<i>Vitis vinifera</i> L. <i>Vitis labrusca</i> L. <i>Vitis sylvestris</i> Gmel.

Izvor: Domac (2002.)

Ampelografija je nauka koja izučava vrste i sorte vinove loze. Nastala je od grčke riječi *ampelos* što znači grožđe (vinova loza) i *grafein* što znači opisivati. U porodicu *Vitaceae* ampelografska znanost svrstala je u 10 rodova. Od njih najvažniji je rod *Vitis*. Prema Planchonu (1887.), njega čine dva podroda, a to su *Muscadinia* (s tri vrste) i *Euvitis* (sa 76 vrsta) (Cindrić i sur., 2019). Od 76 vrsta podroda *Euvitis* 30 je američkih, 45 istočnoazijskih, a samo jedna euroazijska, ona koja nam je najpoznatija, domaća loza *Vitis vinifera ssp. vinifera*. Za vinogradarstvo, kao podloge imaju veliku važnost vrste roda *Vitis* koje su se razvile na sjevernoameričkom kontinentu (*Vitis berlandieri*, *Vitis riparia*, *Vitis rupestris*, *Vitis labrusca*) (Maletić i sur., 2018).

2.1.2. Morfologija vinove loze

Vinova loza je višegodišnja biljka te spada među najstarije uzgajane biljke. Svaku pojedinu biljku vinove loze nazivamo trs, čokot ili panj. Ima jasno razdvojene vegetativne i generativne organe.

Tablica 2. Podjela vinove loze na vegetativne i generativne organe

VEGETATIVNI ORGANI	GENERATIVNI ORGANI
Korijen, stablo s krakovima i ograncima, mladice, pupovi i lišće	Cvat, cvijet, grozd, vitica, bobica i sjemenka

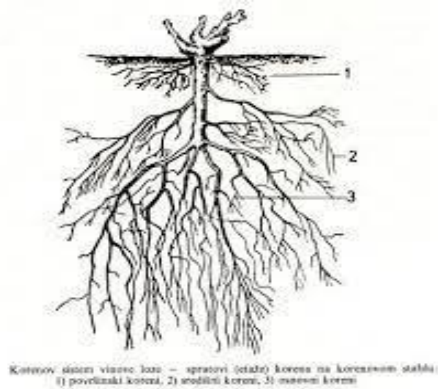
Izvor: Mirošević (1996.)

Vegetativni organi služe za usvajanje vode i hranjiva te za proizvodnju asimilata i skladištenje hranjivih tvari. Za razmnožavanje su odgovorni generativni organi. Kako bi organi što bolje rasli zaslužna je opskrbljenost tla hranjivima, temperatura i vlažnost.

Korijen ima funkciju učvršćivanja čokota za zemljište te ulogu u rastu i razvoju. Opskrbljuje nadzemne dijelove vodom i hranjivima, a bitan je i kod čuvanja rezervnih hranjivih tvari (ugljikohidrata i bjelančevina) (Mirošević, 1996.).

Postoje dvije vrste korijena kod vinove loze, a to su pravi (embrionalni, generativni) i adventivni korijen (Slika 2.). Formiranje pravog korijena događa se kod razmnožavanja vinove loze sjemenom. U oplemenjivačkom radu i u stvaranju novih sorti vinove loze hibridizacijom značajan je pravi korijen. U praksi razmnožavanje vinove loze je vegetativno, najčešće cijepljenjem na reznice loznih podloga iz koje se razvija korijen, dok se stablo razvija iz plemke. S obzirom na dubinu možemo razlikovati površinsko korijenje

(brandusi) koji se nalazi 5-10 cm ispod razine tla te je osjetljivo na sušu i niske temperature. Brandusi se u praksi odstranjuju jer usporavaju razvoj glavnog korijena. Također, poznajemo i postrano korijenje koje je deblje i duže od površinskog, te na dubini 15-20 cm. Ono nema značajnu ulogu u opskrbi vodom i hranjivima. Najvažniji dio korjenovog sustava čini glavno korijenje koje prodire duboko u tlo. Duže i deblje od ostalih dijelova korijena, nastaje iz donjeg djela reznice. Rast korijena je intenzivan u proljeće i jesen, a može trajati i cijelu godinu pri povoljnim uvjetima (Mirošević, 1996.).



Slika 2. Adventivni korijenov sustav

Izvor: <https://ovinu.info/wp-content/uploads/2018/01/VINOGRAD-godina-dana.pdf>

Stablo vinove loze nadzemni je dio čokota, od razine tla do mjesta grananja. Prijelazni dio između korijena i stabla naziva se korijenov vrat. Prekriveno je korom u cijeloj svojoj dužini. Na sebi nosi krakove i ogranke. U praksi se razvija vegetativnim putem, iz zimskih pupova. U vrijeme vegetacije stablo završava mladica i lišćem, a rozgvom u periodu zimskog mirovanja. Debljina stabla je najčešće između 3 i 10 cm, a isto kao i visina ovisi o podlozi, kultivaru, uvjetima i načinu uzgoja. (Mirošević, 1996.). Spavajući pupovi se ne vide, a u posebnim uvjetima kada dođe do oštećenja ili pojačane gnojidbe se aktiviraju (Licul i Premužić, 1993.). Više je funkcija stabla, kroz njega prolaze hranjive tvari i voda od korijena do lista i obrnuto. Također, ima i mehaničku funkciju da obezbijedi pravilan položaj ostalih organa u prostoru te za skladištenje rezervnih organske tvari.

Mladice ili rozgva razvijaju se iz pupova na bilo kojem dijelu čokota ili trsa. Razlikujemo rodne i nerodne. Grozdove na sebi nose rodne mladice, dok su nerodne mladice bez grozdova. Podijeljena je na međukoljence ili internodije, a između njih se nalazi nodiji (koljenca) (Licul i Premužić, 1993.). Svi važni organi vinove loze nalaze se na koljencu, a

to su: list, zimski pup, ljetni ili zaperkov pup, a kod rodnih mladica nasuprot lista nalazi se vitica ili grozd. Početkom vegetacije mladice su zelene boje, kasnije mijenjaju boju. Dozrijevanjem od osnove prema vrhu odrvenjuju. Kada u jesen sa mladica otpadne lišće nazivamo ih jednogodišnjim drvom. Mladice također provode vodu i hranjive tvari prema listu (Mirošević, 1996.).

Pupovi se oblikuju svake godine na koljencu u pazušcu lista, naizmjenično po dužini mladice. Poznate su tri vrste pupa: ljetni ili zaperkov, zimski ili pravi, spavajući ili pričuvni. Ljetni i zimski pup nastaju u isto vrijeme. Zaperak se razlikuje po tome što je kraći, tanji i svijetlije boje. Zaperci su uglavnom nerodni, nepotrebni te bi ih trebalo odstraniti (Mirošević i Karlogan Kontić, 2008.).

List vinove loze može biti različitog oblika (polimorfizam) i različitog oblika peteljkinog ureza (Slika 3.). Upravo po obliku možemo prepoznati o kojoj se sorti radi. Sastoji se od plojke i peteljke, a kod plojke je vidljivo lice i naličje. Naličje je prekriveno dlačicama različite veličine i gustoće ovisno o sorti. Listovi se nalaze naizmjenično na svakom koljencu mladice. Veličina lista određuje dužinu plojke. Postoje mali listovi (10-12 cm), srednje dugi (17-20 cm) i veliki (preko 20 cm). Njegova uloga važna je u procesu fotosinteze, disanja i transpiracije. Rast lista vinove loze ima tri faze: prva faza (oko 15 % normalne veličine), druga faza (do 70 % veličine) i treća faza (rast završava) (Mirošević, 1996.).



Slika 3. Polimorfizam lista vinove loze

Izvor: <https://ovinu.info/list-vinove-loze/>

Cvat je skup cvjetova složenih u grozdove vinove loze, oblikuju se u ljetnom ili zimskom pupu. Mjesto mu je na koljencu mladice nasuprot lista. Mogu se razviti i do pet cvatova na mladice, a najčešće se javljaju dva cvata. Po cvatu broj cvjetova se kreće između 100 i 1500 (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.).

Cvijet je građen od pet različitih dijelova, a to su čaška, vjenčić, prašnici, žljezde nektarije i tučak. Čaška se sastoji od pet zakržljalih lapova, dok je vjenčić građen od pet sraslih

latica. Cvjetovi su neugledni, pravilni, sitni, najčešće peteročlani i dvospolni. Tri su osnovna tipa cvijeta: dvospolni ili hermafroditan, morfološki dvospolan (funkcionalno ženski) i morfološki dvospolan (funkcionalno muški). Hermafrodit ima razvijene i muške i ženske spolne organe te dolazi do samooplodnje. Tučak nalazimo kod morfološki dvospolnog, a funkcionalno ženskog, dok su mu prašnici kraći te polen može biti sterilan. Prašnici su dobro razvijeni kod funkcionalno muškog, ali tučak nije (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.).

Vitice su smještene na koljencu nasuprot lista. Smatra se da su vitice zakrčljali grozdovi jer se ponekad na vrhovima vitica pojavljuje nekoliko cvjetova. Vinova loza je biljka penjačica i to je razlog zbog čega su joj potrebne vitica. Služi kako bi se vinova loza pričvrstila, te se vitica spiralno obavijaju oko žice (Slika 4.). Isto kao i mladice tijekom vegetacije odrvene i posmeđe (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.).



Slika 4. Vitica obavijena oko žice

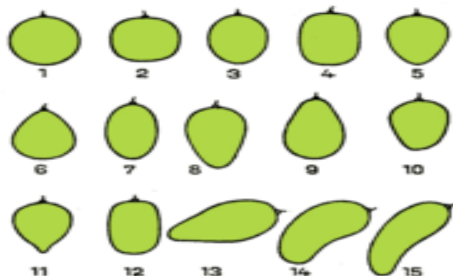
Izvor:

<https://www.google.com/search?q=vitice+vinove+loze&tbm=isch&hl=hr&sa=X&ved=2ahUKEwiU3o-QtOL5AhXvwQIHHUYNBRoQrNwCKAB6BQgBEOwB&biw=1328&bih=678#imgrc=wOfdpEBLAURdTM>

Grozd nastaje iz cvata nakon oplodnje. Različitih je oblika, veličine, zbijenosti, boje i drugih svojstava. Upravo po tome možemo odrediti o kojoj se sorti radi. Prema obliku mogu biti valjkasti, stožasti, valjkasto-stožasti, krilati i nepravilni. Prema zbijenosti grozd može biti vrlo zbijeni, zbijeni, rastresiti i vrlo rastresiti grozd (Mirošević, 1996.).

Bobica se razvija nakon oplodnje. Građena je od kože, mesa i sjemenke koja se nalazi u samoj sredini (Maletić i sur., 2008.). Bobice nalazimo različitog oblika, veličine, boje ovisno o sorti. Prema obliku mogu biti okrugle, plosnate, jajolike, ovalne (Slika 5.). Bobice

možu biti zelene, crvene, svijetlo ružičaste, žutozelene, tamnoplave i slično. Razlikujemo tanku ili debelu kožu bobice, više ili manje prekrivenu voštanom prevlakom. Također, ovisno o sorti meso može biti sočno, mesnato, vodeno i hrskavo (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.).



Slika 5. Različiti oblici bobica

Izvor: <http://vinopedia.hr/wiki/index.php?title=bobica>

Sjemenke se razlikuju po veličini i boji. Građena je od kljuna i tijela, krušolikog oblika. Sjemenke europske loze su veće nego sjemenke američkih loza. U plodnici tučka nalaze se četiri sjemenka zametka koja se rijetko oplode. Tako da broj sjemenki u bobici varira. Za proizvodnju grožđica koriste se besjemeni kultivari (Mirošević i Karoglan Kontić, 2008.).

2.1.3. Agroekološki uvjeti uzgoja vinove loze

Čimbenici kao što su klima, tlo, reljef, i položaj vrlo su bitni za uzgoj vinove loze. Glavni klimatski čimbenici su toplina, svjetlost, vlaga i vjetar. Umjereni klimatski pojas najpogodniji je za uzgoj vinove loze, i to s prosječnim godišnjim temperaturama od 10-12 °C. Za vrijeme cvatnje i oplodnje potrebne su više srednje dnevne temperature (Šimunović i sur., 2004.). Štete čine kasni proljetni mrazovi i zimske temperature ispod -15 °C. Na -3 °C stradaju nabubreni pupovi, dok mladice i lišće na -2 °C. Za vrijeme zimskog mirovanja pupovi stradaju na -15 do -18 °C, a rozgva na -22 °C. Staro drvo odoljeva temperaturama između -24 do -26 °C. Vinova loza za uspješan uzgoj traži 1500 do 2500 sati sunčeve svjetlosti ili 150-170 vedrih dana (Mirošević, 1996.). Smjer pružanja redova sjeverozapad-jugoistok i jug-jugoistok osigurat će bolju osvjetljenost vinograda. Stolne sorte zahtijevaju više sunčeve svjetlosti od vinskih sorata. Česte padaline u vrijeme cvatnje ometaju oplodnju jer dolazi do osipanja cvjetova. Previše vode nije dobro niti za bobice, jer dolazi

do pucanja i naseljavanja raznih patogenih organizama. Najpovoljnija količina oborina za uzgoj vinove loze kreće se od 600 do 800 mm.

Uspješno se uzgaja i u krajevima s relativno malom količinom oborina te takve uvjete proizvodnje bolje podnosi nego ostale poljoprivredne biljke. Međutim, evidentirani su smanjeni prinosi i lošija kvaliteta grožđa u onim godinama kad je nedostajalo oborina ili su loše raspoređene. Lagani vjetrovi i blaga strujanja pomažu pri bržem sušenju suvišne vode i rose s lišća, boljem oprašivanju i oplodni te sprječavaju pojavu kasnih proljetnih mrazeva. Jači vjetrovi uzrokuju štete u vinogradima i to najčešće u vegetaciji. Suhi i topli vjetrovi također negativno djeluju na oplodnju. Oni isušuju tučak i onemogućuju oplodnju. Za zaštitu vinograda od vjetrova treba podići vjetrozaštitne pojaseve (Gašpar i Karačić, 2011.). Vinova loza uspijeva na različitim tipovima tla, ali najbolju kakvoću daje na lakšim i kamenitim tlima nego na plodnim, dubokim i vlažnim tlima. Prednost lakših tala je veći kapacitet za zrak, propusnost i mikrobiološki su vrlo aktivna. Kemijski sastav tla također je bitan za uspješnost proizvodnje.

2.2. Vinogradarstvo i vinarstvo

Vinogradarstvo i vinarstvo važne su poljoprivredne djelatnosti, isprepletene kulturom i tradicijom. U vinogradarstvu i vinarstvu vrlo su bitni uvjeti podneblja, zemljišta ali i vremenske prilike te se oni odražavaju na kvalitet proizvoda – vina. Od istog grožđa i istog vinograda u dvije različite godine mogu se dobiti proizvodi različite kvalitete (Blesić i sur., 2013.).

Vinogradarstvo obuhvaća uzgoj europske (domaće) vinove loze (*Vitis vinifera*) zbog proizvodnje grožđa kako bi se trošilo u svježem stanju ili preradilo u vino, groždice (Slika 6.), sokove ili nekakve druge proizvode poput octa, vinskih destilata i slično. Također, zbog proizvodnje loznih podloga plemenitoj vinovoj lozi uzgajaju se i druge vrste loze iz roda *Vitis* i njihovih križanaca. Vinogradarska znanost bavi se i istraživanjem agrobioloških svojstava, odlika, klonskom selekcijom, hibridizacijom, ekologijom, hranidbom loze, fiziologijom generativnog i vegetativnog rasta, razmnožavanja te razvrstavanjem sorti zbog lakšeg praćenja evolucijskog tijeka i prepoznavanja te sve to uz pomoć znanstvenih disciplina kao što su morfologija, anatomija, genetika (Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021.).



Slika 6. Sušeno grožđe ili grožđice

Izvor: <https://vijesti.ba/clanak/293995/suho-grozde-riznica-vitamina-i-zdravlja>

2.2.1. Povijest vinarstva u Hrvatskoj

Pojava vinove loze na području današnje Hrvatske seže još u vrijeme prije naseljavanja stanovništva. U Radoboju blizu Krapine pronađen je najstariji ostatak, okamina lista izumrlag roda *Cissetes* za koji se smatra da je stariji od 60 milijuna godina. Iz 5. stoljeća prije Krista datira najstariji artefakt koji dokazuje uzgoj vinove loze i proizvodnju vina, a to je kovani novčić grada Visa. Na jednoj strani novčića nalazi se grozd, a na drugoj amfora. Obalno područje je bogato arheološkim nalazima, od Dalmacije do Istre. Nešto kasnije vinarstvo je stiglo i u kontinentalni dio Hrvatske. Raširili su ga starosjedioci Iliri, Tračani, a nešto kasnije Rimljani. U 16. stoljeću Otomansko carstvo koje je okupiralo dijelove Hrvatske prekida uzgoj vinove loze, ali njihovim odlaskom vinogradarstvo opet oživljava. Kasnije u 19. stoljeću filoksera utječe na vinogradarstvo jer veliki dio autohtonih sorti izumire (Maletić i sur., 2018.). Vinogradarske regije u Republici Hrvatskoj su Slavonija i Hrvatsko Podunavlje, Hrvatska Istra i Kvarner, Dalmacija, Središnja bregovita Hrvatska (Pravilnik o vinogradstvu, N.N. 81/2022.).

2.2.2. Vinske sorte Hrvatske

Danas polovinu zasađenih sorti u Hrvatskoj čine tri najvažnije sorte: Graševina, Malvazija Istarska i Plavac mali (Ministarstvo poljoprivrede, 2018.). Graševina je sorta koja je najrasprostranjenija u Kontinentalnoj Hrvatskoj, na području Baranje i Iloka, te Kutjeva u središnjoj Hrvatskoj. Malvazija se pak uzgaja u cijeloj Istri. Plavac mali autohtona je sorta srednje i južne Dalmacije. Najviše se uzgaja na poluotoku Pelješcu, na Hvaru, Braču, Visu, Mljetu (Prša i sur., 2016.). Istraživanja su pokazala kako u Hrvatskoj postoji veliki broj autohtonih sorti (oko 130). Neke od njih su Pošip bijeli, Bogdanuša bijela, Škrlet bijeli, Plavec žuti, Plavac mali, Babić crni, Cetinka, Crljenak, Hrvatica, Maraština, Žlahtina,

Dišeća ranina bijela, Teran. Mnogo autohtone sorte su zaboravljene i izumrle, a glavni razlog izumiranja je nedostatak sadnog materijala (Ivandija, 2008.).

2.3. Proizvodnja vina

Već od same berbe grožđa započinje proces proizvodnje vina. Da bismo dobili dobro i zdravo vino potrebno je ispuniti neke od uvjeta: zdravo i tehnološki zrelo grožđe, odgovarajuću prostoriju, čisto posuđe i pribor te pravilo vrenje mošta (Tomas i Kolovrat, 2011.). Vrlo su važni visoki higijenski uvjeti, čisti strojevi i kvalitetni inoks spremnici kako tijekom procesa proizvodnje nebi došlo do nepoželjnih sastojaka te poprimanja neugodnih mirisa i okusa. Čišćenje i održavanje inoks posuda vrši se vodenom parom ili vrućom vodom (Zoričić, 1996.)

Vino nastaje prirodnom fermentacijom bez dodataka šećera, kiselina, vode ili nekih drugih sastojaka. Alkoholnim vrenjem (fermentacijom) kvasac se hrani šećerom iz grožđa te ga pretvara u alkohol i ugljični dioksid. Postoji razlika u proizvodnji crnih i bijelih vina. Kod proizvodnje crnih vina komina se odvaja nakon fermentacije, dok se kod proizvodnje bijelih vina mošt odvaja od čvrstih dijelova i vrije odvojeno. Najčešći nusprodukti fermentacije su gliceroli, esteri, acetaldehidi, organske kiseline, viši alkoholi, acetoini i diacetili (Paunović i Daničić, 1967.).

2.3.1. Proizvodnja bijelog vina

Nakon berbe grožđa potrebno je pregledati grožđe i grozdove te odbaciti one sa sivom plijesni. Ostatak zdravog grožđa prebacuje se u drvenim ili plastičnim posudama do mjesta prerade. Početna faza u podrumima je muljanje ili runjenje. Muljanjem se grožđe gnječi, a najbolja je muljača- runjača koja odvaja peteljku (Slika 7.). Peteljka sadrži tanine koji vinu daju trpak i gorak okus. Dobro je valjke na muljači udaljiti da nisu preblizu kako bi gnječili samo bobice, a sjemenke i peteljkovinu ne gnječe, jer se u sjemenkama nalazi najveći dio taninskih tvari. Nakon završenog muljanja ili u njegovom tijeku potrebno je dodati sumpor. Najkasnije se sumpor mora dodati u sam mošt pred početak vrenja, ako se to ne učini u fazi muljanja. Kod zdravog i zrelog grožđa dovoljna je količina 10 do 15 g/hl sumpornog dioksida. Zatim slijedi otakanje mošta- samotoka u drugu posudu odnosno bačvu, dok prirodno ocijeđeni masulj ide na prešanje (tiještenje). Kod tiještenja (prešanja) bitno je lagano i sa prekidima istiskivati sok. Taloženje je bitno zbog uklanjanja mehaničkih nečistoća. Kod taloženja mošta preporuča se dodati suhi led koji će pospješiti brže

taloženje mošta, te smanjiti temperaturu kako ne bi došlo do početka vrenja. Sumpori se samo jednom, a presumporeni mošt ne može fermentirati ili ima otežanu fermentaciju. Čisti i bistri mošt odvajamo s taloga u posude odnosno bačve za fermentaciju, mjerimo koncentraciju šećera te po potrebi dosladimo sukladno zakonskim propisima. Poželjno je utvrditi i količinu ukupnih kiselina u moštu, a po potrebi ih korigirati prema zakonskim normama. Sumporenjem smo neutralizirali nepoželjne kvasce i bakterije pa je sada potrebno dodati vinski kvasac. Sada je mošt spreman za vrenje što je jedna od osnovnih faza u proizvodnji vina. Pri tijeku vrenja treba voditi računa o temperaturi podruma ili prostorije u kojoj mošt vrije jer se pri alkoholnom vrenju razvija veća količina ugljikovog dioksida. Optimalna temperatura za vrenje bijelog mošta je 18-20 °C i niže (Tomas i Kolovrat, 2011.).



Slika 7. Muljača za grožđe koja odvaja peteljku

Izvor: <https://www.alatioprema.rs/kupi/muljaca-za-grozde-motorna-sa-odvajanjem-peteljki-dms-springer-4830>

2.3.2. Proizvodnja crnog vina

Crna vina razlikuju se od bijelih po boji, okusu, mirisu, te po kemijskom sastavu. Ona su punija, ekstraktivnija, manje ili više trpkava zbog veće količine obojenih, taninskih i mineralnih tvari. Postoji više načina proizvodnje, te se uglavnom koristi ista oprema kao i u proizvodnji bijelih vina. Prerada se obavlja u prisustvu čvrstih dijelova grožđa, bobica i soka. Grožđe se izmulja i odstrani peteljka kako bi se spriječilo izlučivanje veće količine tanina. Boja crnih vina potječe iz kožice, a kod sorte bojadisera (Slika 8.) boja je i u mesu bobice. Maceracija je obavezan postupak u proizvodnji. Nakon muljanja i runjenja, mošt se ne odvaja od kožica i sjemenki, te se vrši maceracija. Masulju se dodaje sumpor, što je neophodno jer je boja crnih vina podložna oksidaciji. Sumporiti se ne smije u vrenju jer će doći do zastoja vrenja ili će ono biti otežano. Nakon sumporenja se dodaje selekcionirani vinski kvasac i hrana za kvasce. Doslađivanje se može vršiti u masulju ili nakon otakanja mošta. Učestalije je vrenje masulja u otvorenim posudama i to sa uzdignutim ili

potopljenim klobukom, a moguće je i u zatvorenim posudama. Klobukom nazivamo kominu što se pod utjecajem alkoholnog vrenja uzdiže na površinu tekućeg dijela odnosno mošta. Svakih 5 do 6 sati potrebno je klobuk potapati i rastresati u moštu, sve dok traje faza prerade. U ovoj fazi dobro je obaviti kružno pretakanje – remontažu masulja u vrenju. Prilikom maceracije i vrenja temperatura ne smije biti previsoka, optimalna je od 20-25 °C (Tomas i Kolovrat, 2011.).



Slika 8. Sorta bojadiseri

Izvor: <https://www.agroTV.net/bojadiseri/>

2.3.3. Proizvodnja ružičastih vina

Ružičasta vina, roze vina ili opolo proizvedena su od sorti crnog grožđa, a u nekim zemljama poput Australije i Južne Amerike dopušteno je kupažiranje bijelih i crnih vina. Za proizvodnju ružičastog vina, grožđe ne smije sadržavati tvari boje u soku već samo u kožici. Po kemijskom sastavu i organoleptičkim svojstvima spadaju u kategoriju vina između bijelih i crnih, iako okusom i kemijskim sastavom slična su bijelim, a bojom slična crnim vinima. Postoje dva načina proizvodnje vina, jedna tehnologija je slična proizvodnji bijelih vina, dok je druga tehnologija slična proizvodnji crnih vina te se dobiju roze vina tamnijih nijansi ružičaste boje koja ide sve do crvene boje (Puhelek, 2010.).

2.4. Obnovljivi izvori energije

Prema Krička i sur. (2009.) izvori energije koji su sačuvani u prirodi i obnavljaju se djelomično ili u cijelosti smatraju se obnovljivim izvorima energije. Skupini obnovljivih izvora energije posebno pripada energija vodotoka, vjetra (Slika 9.), biogorivo, biomasa, bioplin, neakumulirana Sunčeva energija, geotermalna energija, energija valova, energija plime i oseke, energija plina iz deponija ili postrojenja za preradu otpadnih voda.

S druge strane fosilizirani ostaci biljaka i životinja koji stotinama milijuna godina moraju biti izloženi visokim temperaturama i tlaku unutar Zemljine kore su neobnovljivi izvori

energije. Rezerve fosilnih izvora (sirova nafta, lignit, ugljen, prirodni plin, željezna ruda) odnosno fosilnih goriva iscrpljuju se znatno brže nego se stvaraju nove (Al Seadi i sur., 2009.).

Poticanje sve većeg korištenja obnovljivih izvora energije cilj je Europske unije te je u skladu sa Strategijom održivog razvoja i omogućava ostvarenje ciljeva Kyotskog protokola radi smanjenja emisije stakleničkih plinova i zaštite okoliša (Krička i sur., 2009.).



Slika 9. Energija vjetra- vjetroelektrana

Izvor: <https://www.poslovnih.hr/hrvatska/u-zadarskom-zaleu-krece-gradnja-vjetroelektrana-u-investiciji-teskoj-80-milijuna-eura-317517>

2.4.1. Bioplin

Prva istraživanja provodi Benjamin Franklin, koji se s grupom prijatelja uputio se na jezero u New Jerseyu. Tamo su izvršili eksperiment tako što je nekolicina dugačkim štapovima miješala mulj s dna jezera, a dvojica ih je držala zapaljeni papir uz površinu vode. Zatim, nakon nekoliko minuta, vidljivo je izdizanje metana koji se zapalio, te se plamen proširio po cijelom jezeru (Hawke, 1974., Miles, 1956.). Talijanski fizičar Alessandro Volta zainteresirao se za Franklinovo otkriće te je skupio močvarni plin iz okolice jezera Maggiore te ga zatim 1776. godine znanstveno identificirao kao metan.

Bioplin je produkt koji nastaje biološki posredovanim procesom (anaerobnom probavom) gdje različiti mikroorganizmi različitim metaboličkim putevima razgrađuju organsku tvar (Kougias i Angelidaki, 2018.). Proizvodi se u bioreaktorima gdje anaerobna probava pretvara organski materijal u bioplin koji je obnovljivi izvor energije te se može koristiti za proizvodnju električne energije, topline ili kao gorivo za vozila (Scarlat i sur., 2018.). Prema Chattopadhyay i sur. (2009.) bioplin se sastoji od metana (55-70 %) i ugljikovog dioksida (30-45 %), te sadrži i nečistoće poput vodikovog sulfida, vodene pare, kisika, dušika i raznih ugljikovodika u tragovima. Proizvodnjom bioplina iz govedeg gnoja, govedarske farme mogu postati značajni proizvođači energije, a ujedno i smanjiti emisiju

stakleničkih plinova. Smanjiti zagađenje okoliša, a ujedno proizvesti energiju i ostvariti dobit moguće je pravilnim gospodarenjem organskim gnojivom. Veliki je neiskorišteni potencijal za proizvodnju energije u stajskom gnoju i poljoprivrednoj biomasi (Uranjek i sur., 2007.). Bioplin ima veliki potencijalni izvor energije. Bioplin koji dobijemo najčešće koristimo za dobivanje toplinske ili električne energije izgaranjem u plinskim motorima, kotlovima i turbinama. Zbog svoje velike energetske vrijednosti možemo smatrati bioplin adekvatnom zamjenom za fosilna goriva (Majkovčan, 2012.).

Tablica 3. Sastav bioplina

SPOJ	KEMIJSKI SIMBOL	VOLUMNI UDIO (%)
Metan	CH ₄	50-75
Ugljikov dioksid	CO ₂	25-50
Vodena para	H ₂ O	5-10
Kisik	O ₂	<2
Dušik	N ₂	<10
Amonijak	NH ₃	<1
Vodik	H ₂	<1
Sumporovodik	H ₂ S	<3

Izvor: Korbag (2020.)

2.4.2. Sirovine za proizvodnju bioplina

Od svih obnovljivih izvora energije najveća dobrinos se očekuje od biomase. Biomasa je svaka organska tvar nastala rastom bilja i životinja. Od nje se mogu proizvoditi bioplin, biodizel, biobenzin, a od suhe mase mogu se dobiti komadići peleta. Svake godine na Zemlji nastaje oko 2 000 milijardi tona suhe biomase. Svi organski materijali podložni su fermentaciji, a najvažniji su:

- komunalne otpadne vode i kruti otpad (razgradnja prije odlaganja),
- poljoprivredni otpad/ostatak (životinjsko gnojivo, biljni ostaci),
- industrijski organski otpad/ ostatak (kemijska industrija, prehrambena industrija),
- otpaci iz klaonica,
- kuhinjski otpad (restorani),
- plantažno uzgojeno raslinje namijenjeno za iskorištavanje u energetske svrhe.

Iz navedenih sirovina razgrađuju se masti, ugljikohidrati, proteini i vlakna uz kvalitetnu proizvodnju bioplina. Europska komisija svakoj pojedinoj sirovini, za proizvodnju bioplina, pridodala je točno specifičnu šifru (Krička i sur., 2009.).

Vrlo je važno prilikom odabira biomase uzeti u obzir sljedeće:

- udio organske tvari treba biti prikladan za odabrani postupak fermentacije,
- hranjiva vrijednost organske tvari trebala bi biti što veća,
- sirovina treba biti bez patogena,
- udio štetnih tvari i otpada treba biti mali,
- sastav bioplina treba biti prikladan za daljnju primjenu,
- sastav digestata treba biti takav da se može koristiti kao gnojivo (Deublein i Steinhauser, 2008.).

Udio suhe tvari u vrstama poljoprivrednog otpada i nusproizvodima varira. Vrijednosti ispod 1% pa sve do preko 20 % suhe tvari je primjerice kod agroindustrijskog otpada, dok biorazgradive organske tvari sadrže od 70 % do preko 95 % suhe tvari. Sirovine koje sadrže manje od 60 % organskih spojeva rijetko se smatraju pogodnim za anaerobnu digestiju (Steffen i sur., 1998.).

2.4.3. Proizvodnja bioplina anaerobnom digestijom

Anaerobna digestija je biokemijski proces u kojem se složena organska tvar razlaže do jednostavnijih spojeva u anaerobnim uvjetima. Jednostavniji spojevi koji nastaju razgradnjom su metan i ugljikov dioksid (Špicnagel, 2014.).

Anaerobna fermentacija ovisi o vremenu, jednostavni organski spojevi u odnosu na kompleksne organske molekule, brže se pretvaraju u bioplin. Također, vrijeme trajanja ovisi o temperaturi pri kojoj se odvija proces. U mezofilnim uvjetima (temperatura 24- 45 °C) anaerobna fermentacija traje 50 do 60 dana. U termofilnim uvjetima (45 – 60 °C) traje 30 do 40 dana, što je kraće nego pri mezofilnim uvjetima.

Anaerobna digestija odvija se u nekoliko faza, svaka od njih uključuje različite vrste pravih bakterija i metanogenih bakterija. Svakom od faza sirovina se raspada na jednostavnije spojeve do bioplina koji je konačni produkt. Brzina ukupnog procesa razgradnje jednaka je najsporijoj reakciji u nizu (Krička i sur., 2009.).

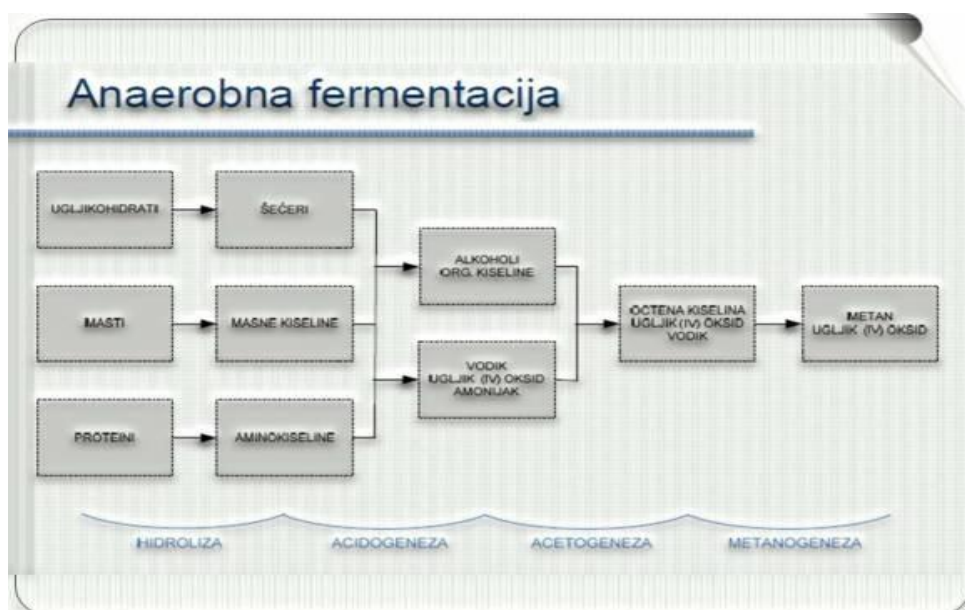
Digestor ili fermentator centralni je dio bioplinskog postrojenja. Fermentatori moraju biti grijani i toplinski izolirani. Fermentatori su napravljeni od betona, cigle ili čelika, oblikovani poput silosa. Mogu biti smješteni ispod ili iznad površine tla (Omerdić, 2020.).

Tablica 4. Termalna faza i uobičajno trajanje procesa

Temperaturna reakcija	Temperatura (°C)	Trajanje proces (dan)
Psihrofilna	<25	70-80
Mezofilna	25-40	30-40
Termofilna	45-75	15-20

Izvor: Špicnagel (2014.)

Anaerobna digestija odvija se u 4 faze, kronološki to su hidroliza, acidogeneza, acetogeneza, metanogeneza (Slika 10.).



Slika 10. Shematski prikaz 4 glavne faze anaerobne digestije

Izvor: <https://www.agroklub.com/agrogalerija/proizvodnja-bioplina-313/>

2.4.3.1. Hidroliza

Hidroliza je početna faza anaerobne digestije tijekom koje se kompleksne organske tvari (polimeri i biopolimeri poput masti, celuloze, škroba, bjelančevina) pomoću djelovanja enzima hidrolaza razlažu na manje jedinice (monomeri i oligomeri). Metanogene bakterije ne mogu izravno razgraditi netopive organske polimere te se oni razgrađuju na topive derivate, a zatim postaju dostupni za druge bakterije. Polimerni ugljikohidrati, lipidi, amniokiseline i bjelančevina transformiraju se u glukozu, glicerol, masne kiseline, purine, piridine i ostale monomere. Lančani procesi koje smo naveli odvijaju se unutar smjese

digestata. Hidrolitičke bakterije imaju najveću specifičnu brzinu rasta u procesu anaerobne razgradnje. Vrijeme udvostručenja im je 30 min, što je znatno brže za razliku od acetogenih i metanogenih bakterija (Majkovčan, 2012.).

2.4.3.2. Acidogeneza

U fazi acidogeneze dolazi do transformacije proizvoda hidrolize u metanogene spojeve (voda, ugljikov dioksid, acetati, formijati, metanol) te u spojeve kao što su propionati, butirati, aldehidi i alkohol, uz pomoć acidogenih bakterija. Oksidacija masnih kiselina odvija se polako, dok su reakcije relativno brze. Pri visokom parcijalnom tlaku vodika nastaju metanogeni produkti. Acidogene bakterije pretvaraju šećer i amniokiseline u organske kiseline, amonijak, sumporovodik i ugljikov dioksid (Majkovčan, 2012.).

2.4.3.3. Acetogeneza

Tijekom acetogeneze metanogene bakterije organske spojeve ne mogu izravno transformirati u metan nego ih pretvaraju u metanogene spojeve. Hlapljive masne kiseline koje imaju lance ugljika duže od dvije jedinice i alkohol s više od jedne molekule ugljika oksidiraju u acetat, vodik i ugljikov dioksid. Negativna pojava je nastanak vodika koji povećava parcijalni tlak u bioreaktoru. Ta pojava uzrokuje inhibiciju metabolizama acetogenih bakterija. Kako bi acetogene bakterije proizvele vodik potreban je nizak parcijalni tlak okoline, a metanogeni i *Desulfovibrio* imaju sposobnost konzumacije vodika iz okoline. Povišenje parcijalnog tlaka u digestoru uzrokuje promjene u metaboličkom djelovanju acetogenih bakterija. U takvim uvjetima proizvode butirate, propionate, valerate, kaproate umjesto acetata. Metanogeni usprkos količine proizvedenog vodika ne mogu upotrebljavati nastale tvari. Međudjelovanja različitih grupa bakterija djelomično su objašnjiva. Acetati su najvažniji međuspojevi fermentacije (Rohlik, 2016.).

2.4.3.4. Metanogeneza

Posljednji i najsporiji dio anaerobne razgradnje naziva se metanogeneza. Rezultat je nastanka metana metanskim vrenjem, a do njega dolazi na više načina. Iz acetata nastaje 70 % metana, a ostatak pretvorbom iz vodika i ugljikovog dioksida. Egzotermna je redukcija ugljikovog dioksida u metan te dolazi do oslobađanja dijela energije. Također, metanogeneza je vrlo osjetljiva faza fermentacije. Može doći do potpunog zaustavljanja proizvodnje metana zbog pogrešnog doziranja digestora, varijacije u temperaturi ili prodoru kisika. Čak i da dođe do takvih poremećaja, acidogene bakterije i dalje nastavljaju

s proizvodnjom kiselina što dovodi do zakiseljavanja digestata. U takvom slučaju jedno od rješenja je dodavanje gnoja koji će povećati volumen digestata i smanjiti udio kiseline. Optimalna pH vrijednost za učinkoviti rad metanogenih bakterija je između pH 7,0 i 7,8, odnosno neutralni do blago lužnati uvjeti (Vögeli i sur., 2014.).

2.4.4. Bioplinsko postrojenje

Sustav u kojem se daju integrirati zadatci poput odstranjivanja otpada, recikliranja, higijenzacije, opskrbe energijom, opskrbe gnojivom i proizvodnja humusa naziva se bioplinsko postrojenje (Slika 11.). Zadaci se odvijaju unutar prirodnog, zatvorenog, hranjivog kružnog toka (Krička i sur., 2009.). Veliki je broj elemenata koji međusobno surađuju kako bi se proizvela veća količina plina. Kod velikog, kompleksnog postrojenja organizacija i konstrukcija postrojenja ovisi o vrsti sirovine i količini sirovine koja je dostupna za proizvodnju. Kako bi se postigla što bolja prerada primjenjuju se različite tehnike i tehnologije ovisno o obliku sirovine. Bioplinsko postrojenje napravljeno je od betona, čelika ili plastike. Mogu biti smješteni ispod ili iznad površine tla, te su oblikovani poput silosa, rovova, bazena ili laguna. Veličina može biti od nekoliko kubnih metara pa sve do nekoliko tisuća kubnih metara što je određeno veličinom fermentora. Tri su glavne kategorije poljoprivrednih bioplinskih postrojenja, s obzirom na veličinu, funkciju i lokaciju:

- obiteljska gospodarstva (mala postrojenja)
- bioplinska postrojenja za farme (srednje velika postrojenja),
- centralizirana postrojenja sa zajedničkom kodigestijom (velika postrojenja) (Al Seadi i sur., 2009.).



Slika 11. Bioplinsko postrojenje „Hrastin“

Izvor: <https://www.consultare.hr/hr/projekti/bpp-hrastin>

2.4.4.1. Proces proizvodnje bioplina

Proces proizvodnje bioplina u poljoprivrednim bioplinskim postrojenjima odvija se u četiri faze:

- transport, isporuka, skladištenje i prethodna obrada sirovine,
- proizvodnja bioplina,
- skladištenje digestata, eventualno kondicioniranje i primjena,
- skladištenje bioplina, kondicioniranje i korištenje.

Kogeneracijsko postrojenje osim električne energije proizvodi i toplinsku energiju koja može biti izvor dodatnih prihoda ili se koristiti za ostale potrebe, poput grijanja farme ili sušenja žita (Al Seadi i sur., 2009.).

Najisplativije korištenje bioplina kao goriva izvodi se u kogeneracijskim postrojenjima. Takav princip osigurava najučinkovitije iskorištavanje goriva, troši se čak 30 % manje goriva nego kod odvojene proizvodnje (Krička i sur., 2009.).

2.4.4.2. Dijelovi bioplinskog postrojenja

Osnovni dio bioplinskog postrojenja je digestor, a na njega se nastavljaju brojne komponente. Svojim kapacitetom, dizajnom i veličinom postrojenja mogu varirati, ali je princip rada sličan u svim bioplinskim postrojenjima.

Bioplinsko postrojenje sastoji se od :

- 1) prihvatne jedinice,
- 2) dijela za kondicioniranje sirovine i skladišni prostor,
- 3) glavnog dijela postrojenja – fermentora (digestor),
- 4) spremnika za bioplin i digestat,
- 5) kontrolne jedinice.

Dva su osnovna sustava digestije, mokri i suhi. U mokri postupak spadaju procesi u kojima je u digestoru manje od 12 % krute suspendirane tvari. Količina krute tvari može se regulirati dodavanjem vode i to najčešće one vode koja se dobiva procesom digestije. S obzirom na mogućnost dodavanja vode, postupak anaerobne digestije vrlo je fleksibilan za različite oblike organskih otpada sa velikim udjelom suhe tvari u supstratu (Al Seadi i sur., 2009.).

Tablica 5. Osnovni sustavi digestije

Sadržaj suhe tvari	<15%	>15%
Sustav digestije	mokra	suha
Tip fermentora	kontinuirani	obročni

Izvor: Ivić i sur. (2018.)

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Uzorci

Cilj ovog istraživanja je odrediti bioplinski potencijal komine različitih sorti grožđa i usporediti prinos bioplina između crnih i bijeli sorti. Istraživanje je provedeno koristeći govedu gnojovku u koodigestiji sa kominom 6 sorti grožđa.

Prikupljena je komina od Merlota, Cabernet franc, Frankovka, Muškat žuti, Graševina i Rajnski rizling, iz različitih vinarija. Goveda gnojovka koja je korištena za koodigestiju i kontrolnu skupinu dopremljena je s farme muznih krava „Orlovnjak“. Porijeklo i vrste komina prikazane su u Tablici 6.

Tablica 6. Porijeklo i vrste komina

Vrste komine	Naziv eksperimentalnih skupina
Merlot Erdut	ME
Merlot Kutjevo	MK
Cabernet franc Erdut	CFE
Cabernet franc Ilok	CFI
Frankovka Erdut	FE
Frankovka Ilok	FI
Muškat žuti Kutjevo	MŽK
Muškat žuti Aljmaš	MŽA
Graševina Vinarija Kolar	GK
Graševina Aljmaš	GA
Rajnski rizling Erdut	RR

Supstrati za daljnja istraživanja (anaerobna fermentacija) umješane su sljedeće mješavine:

- 500g (100%) govede gnojovke (Kontrolna skupina-KD)

- 25g (5%) komine grožđa + 475g (95%) goveđe gnojovke (Eksperimentalna skupina)

Nazivi eksperimentalnih skupina prikazane su u Tablici 6.

Sve skupine postavljene su u tri ponavljanja. Proces anaerobne fermentacije odvijao se u diskontinuiranom procesu pri termofilnim uvjetima ($>55^{\circ}\text{C}$) uz trajanje od 28 dana.

Ciljevi istraživanja su:

- Utvrditi mogućnost proizvodnje bioplina iz različitih komina grožđa
- Utvrditi količinu i sastav proizvedenog bioplina

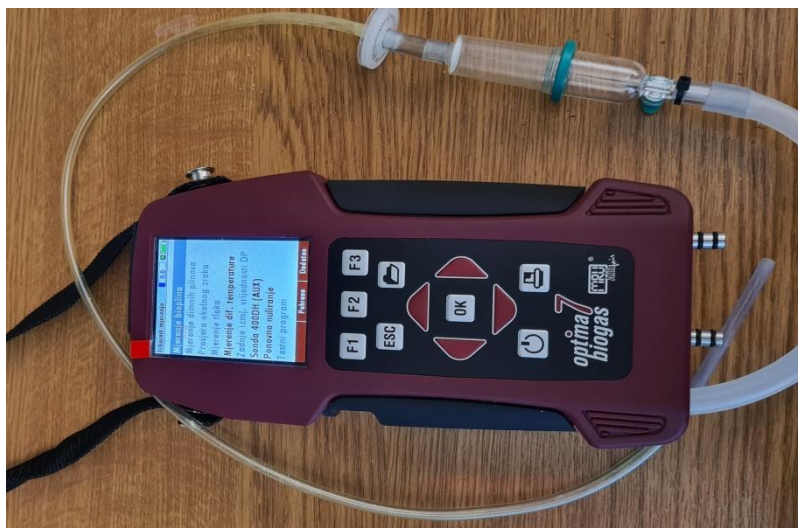
Istraživanje je provedeno u Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije na fakultetu Agrobiotehničkih znanosti u Osijeku.

3.2. Metoda anaerobne fermentacije

Anaerobna fermentacija provodila se u diskontinuiranim bioreaktorima zapremnine 1 L pri termofilnim uvjetima (55°C) u kupelji tijekom razdoblja do 28 dana. Proizvedeni plin tijekom fermentacije prikupljala se u graduriranim dvolitarskim menzurama i svakodnevno se očitavala njegova proizvedena količina. U menzurama gdje se skuplja bioplin nalazi se prezasićena otopina NaCl. Menzure su spojene na bioreaktore preko PVC cijevi.

3.3. Analiza sastava plina

Pomoću plinskog detektora Optima 7 biogas određen je sastav bioplina i ogrijevna vrijednost.



Slika 12. Detektor plina

Izvor: autor

3.4. Analiza suhe tvari

Suha tvar u uzorcima utvrđena je sušenjem 100 g svježe tvari uzorka u sušioniku, na 75°C kroz 24 sata, zatim dodatna 3 sata na temperaturi od 105°C do konstantne mase (Thompson, 2001.). Udio ukupne suhe tvari u uzorku izračunata je prema jednadžbi:

$$\text{Ukupna suha tvar (\%)} = [\text{neto suha tvar (g)} \div \text{neto svježi uzorak (g)}] \times 100$$



Slika 13. Sušionik

Izvor: autor

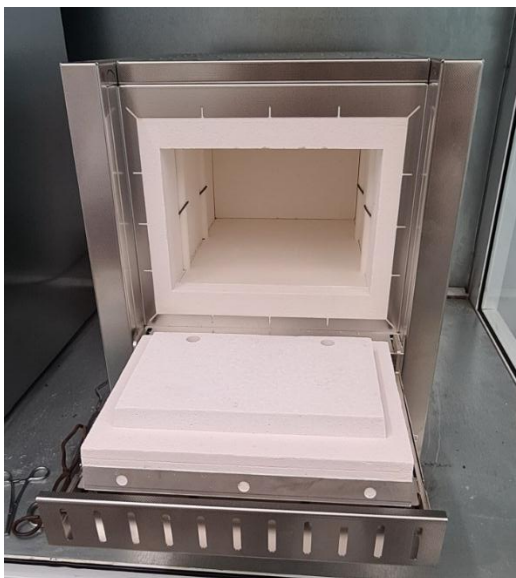
3.5. Određivanje sadržaja pepela i organske tvari

Ukupan sadržaj pepela i organske tvari određen je žarenjem na 550°C tijekom 3-4 sata (Thompson, 2001.) u peći za žarenje, a korišteni su uzorci suhe tvari nakon sušenja na 75°C

i sljedeće formule:

$$\text{pepeo (\%)} = [\text{neto masa pepela nakon } 550^{\circ}\text{C (g)} \div \text{neto suhi uzorak (g)}] \times 100$$

$$\text{organska tvar} = [1 - \text{neto pepela nakon } 550^{\circ}\text{C (g)} \div \text{neto suhi uzorak (g)}] \times 100$$



Slika 14. Žarna peć

Izvor: autor

3.6. Određivanje pH

Određivanje pH vrijednosti u uzorcima obavljeno je pH metrom Mettler Toledo FiveEasy.



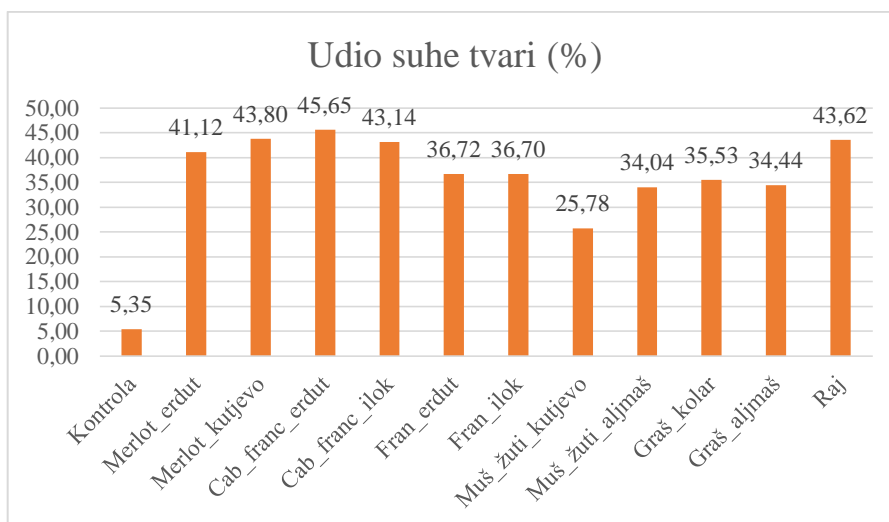
Slika 15. pH metar

Izvor: autor

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

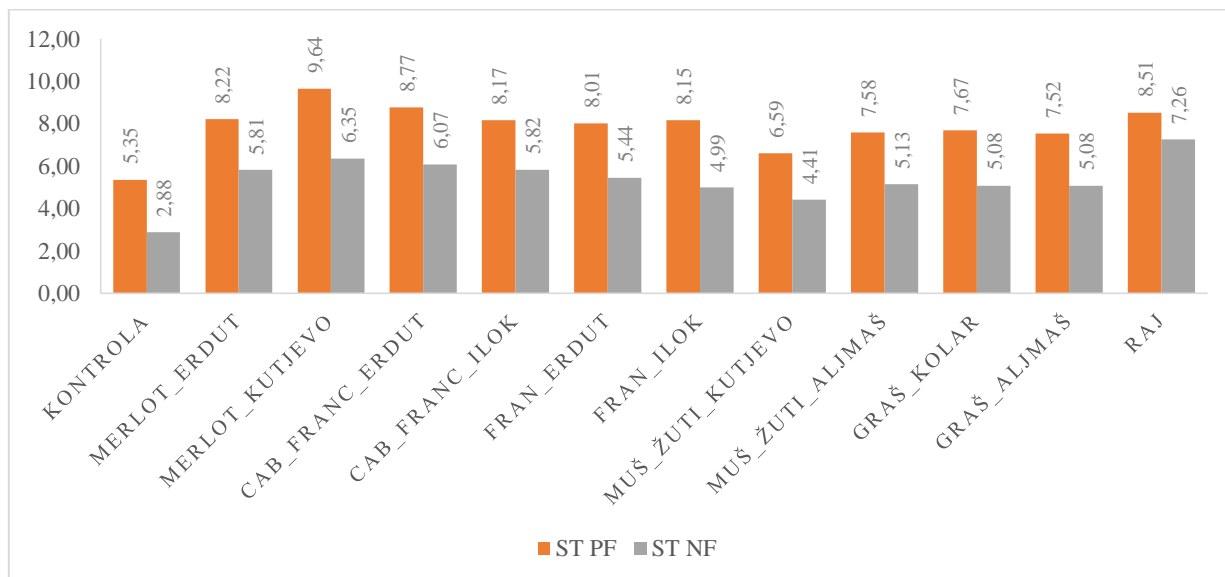
4.1. Količina suhe tvari (ST)

Postotak suhe tvari u goveđoj gnojovci (kontrolnoj skupini (K)) iznosio je 5,35 %, a u komini grožđa prema vrstama i vinarijama prikazan je u Grafikonu 1. Najveći udio suhe tvari utvrđen je kod komine Cabernet franca iz Erduta, a najniži kod komine Muškati žuti iz Kutjeva.



Grafikon 1. Udio suhe tvari u goveđoj gnojovci (kontrola) i komini grožđa

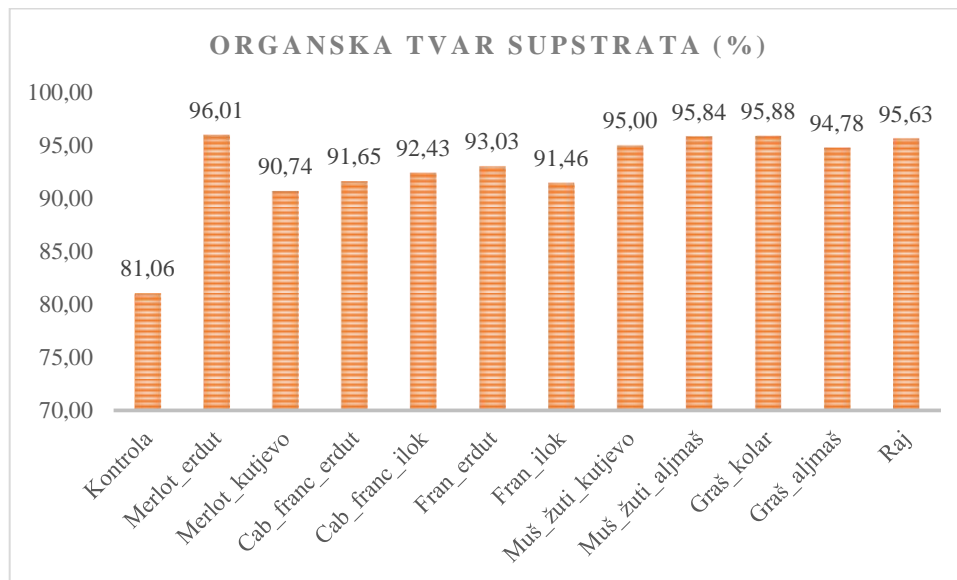
Zbog umješavanja 25 g supstrata komine grožđa sa 475 g svježe goveđe gnojovke koja ima nižu koncentraciju suhe tvari mijenja se koncentracija ST i ona na početku ima višu vrijednost u odnosu na kraj istraživanja. U Grafikonu 2. prikazane su koncentracije ST prije i nakon anaerobne fermentacije.



Grafikon 2. Usporedba prosječnih vrijednosti suhe tvari prije i nakon fermentacije između kontrolne skupine (K) i eksperimentalnih skupina

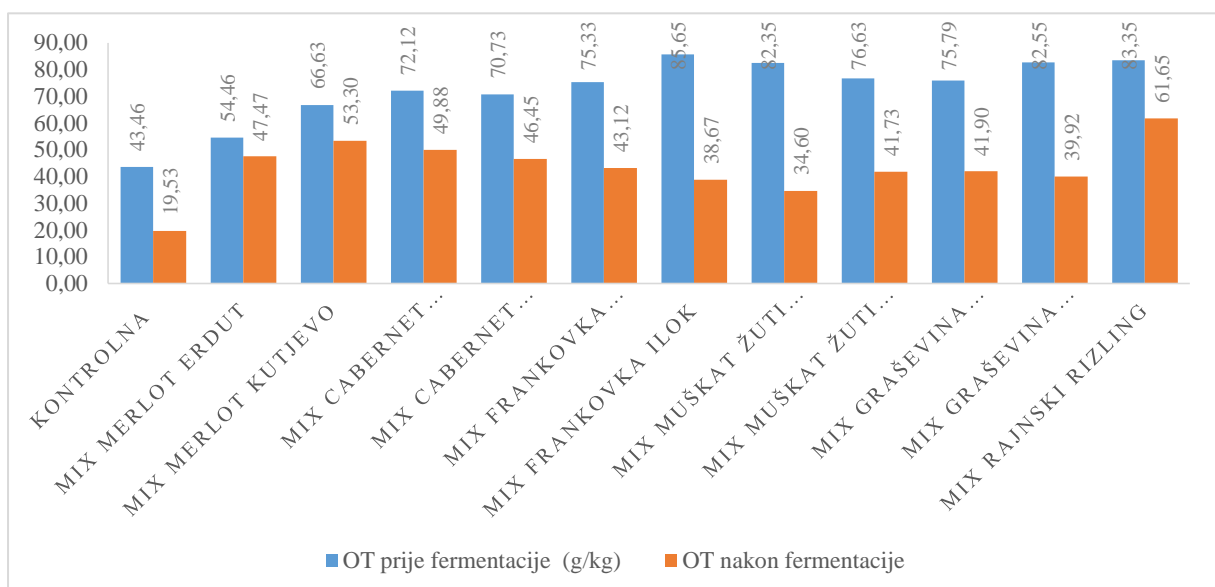
4.2. Količina organske tvari

U istraživanim supstratima udio organske tvari u suhoj tvari prikazan je u Grafikonu 3., i njegova vrijednost je znatno viša u odnosu na umješane eksperimentalne skupine. Najviši udio organske tvari sadrži komina Erdutskog Merlota, a najniža Kutjevačkog Merlota.



Grafikon 3. Udio organske tvari u u goveđoj gnojovci (kontrola) i komini grožđa

Zbog razgradnje organske tvari tijekom anaerobne fermentacije dolazi do njenog smanjenja. U Grafikonu 4. prikazana je koncentracija OT na početku i na kraju anaerobne fermentacije.

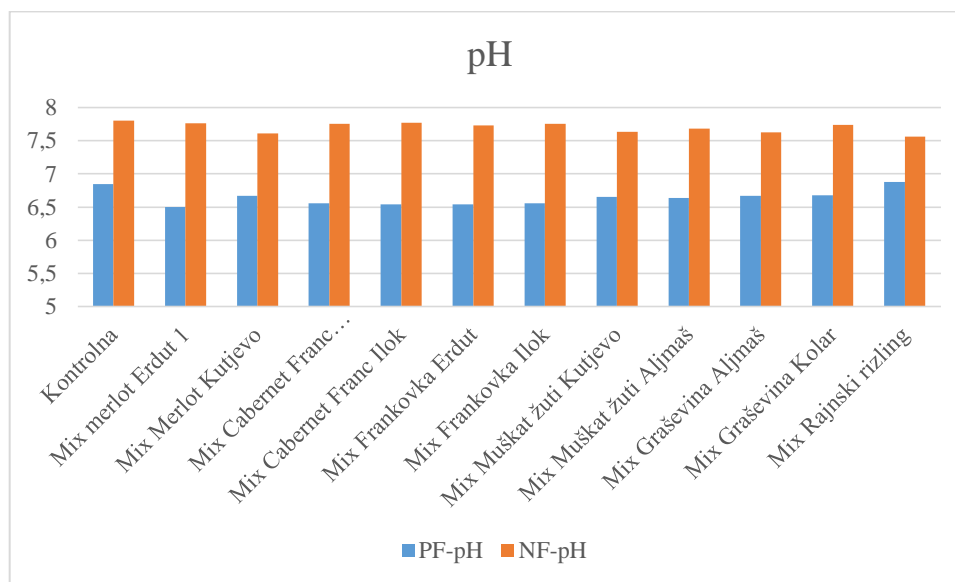


Grafikon 4. Prosječne koncentracija OT prije i nakon fermentacije

Nakon fermentacije dolazi do smanjenja u količini organske tvari u suhoj tvari i to u rasponu od 12 do 57% od vrijednost na početku anaerobne fermentacije.

4.3. pH vrijednost

Stupanj kiselosti je jedan od bitnih parametara tijekom anaerobne fermentacije. Vrijednost pH supstrata utječe na rast i razvoj metanogenih mikroorganizama. Njena vrijednost je funkcija bikarbonatskog alkaliteta, parcijalnog pritiska CO₂ i koncentracije hlapljive masne kiseline (HMK). Proces metanogeneze se razvija pri vrijednost pH od 6,6 do 7,6. Tijekom procesa anaerobne fermentacije pH nije stalan nego se mijenja u granicama od 5,5 do 8,2.

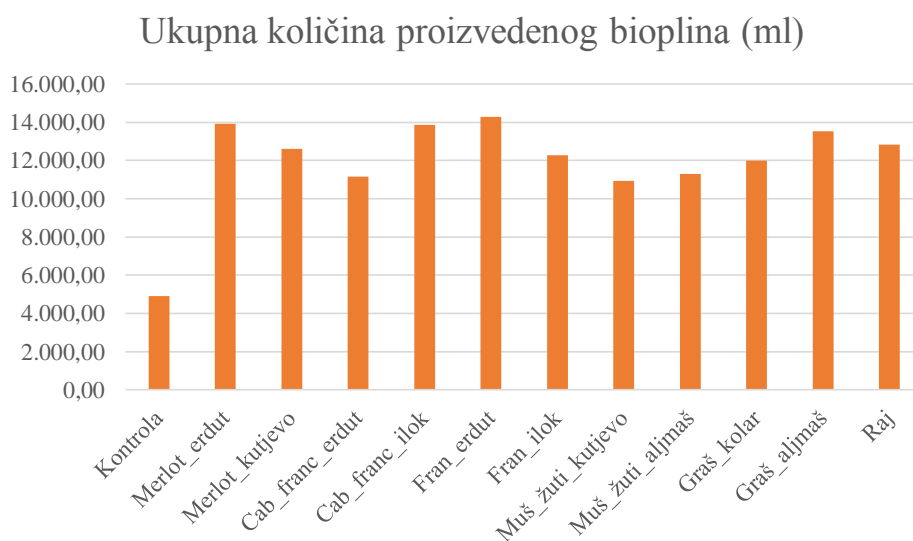


Grafikon 5. Prosječne vrijednosti pH u kontrolnoj skupini i eksperimentalnim skupinama prije i poslije fermentacije

Dobivena pH vrijednost na početku anaerobne fermentacije za kontrolnu skupinu iznosi 6,85, a u eksperimentalnim skupinama kreće se od 6,5 do 6,88. Nakon fermentacije pH vrijednost povećala se kod svih skupina i pH vrijednost bila je u rasponu od 6,17 do 7,8.

4.4. Količina proizvedenog bioplina

Ukupna količina proizvedenog bioplina tijekom retencijskog vremena od 28 dana iz 500ml supstrata prikazana je u Grafikonu 6. Dobiveni rezultati pokazuju da su sve eksperimentalne skupine nadmašile proizvodnju bioplina kontrolne skupine čija je prosječna vrijednost iznosila 4906,67 ml/500ml. Ukupna prosječna količina bioplina u eksperimentalnim skupinama kreće se od 10.933,33 do 14.273,33 ml/500 ml, što je prikazano u Grafikonu 6.

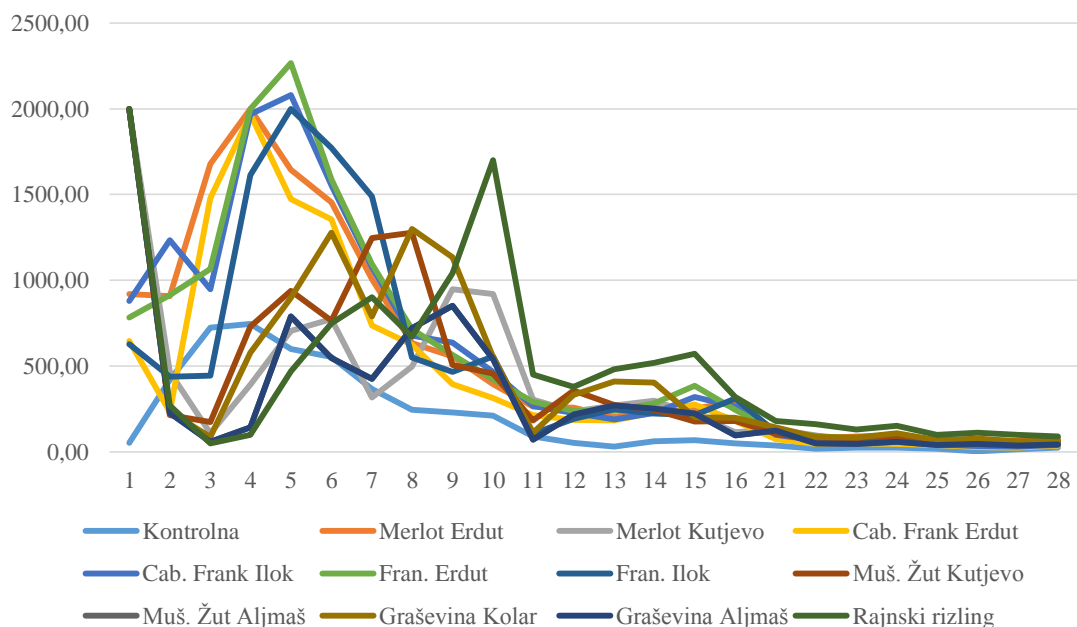


Grafikon 6. Prosječne vrijednosti ukupne količine proizvedenog bioplina u kontrolnim uzorcima i eksperimentalnim uzorcima komine od grožđa

4.5. Dinamika proizvodnje bioplina

Dinamika proizvodnje bioplina praćena je tijekom razdoblja od 28 dana. Prema Grafikonu 7. može se uočiti kako kod svih skupina, najintenzivnija proizvodnja odvija se u prvih 12 dana, a svoj vrhunac dostiže između drugog i osmog dana anaerobne fermentacije. Komina Rajnskog rizlinga ostvaruje najintenzivniju proizvodnju između četvrtog i jedanaestog dana anaerobne fermentacije.

Dinamika proizvodnje bioplina (ml)

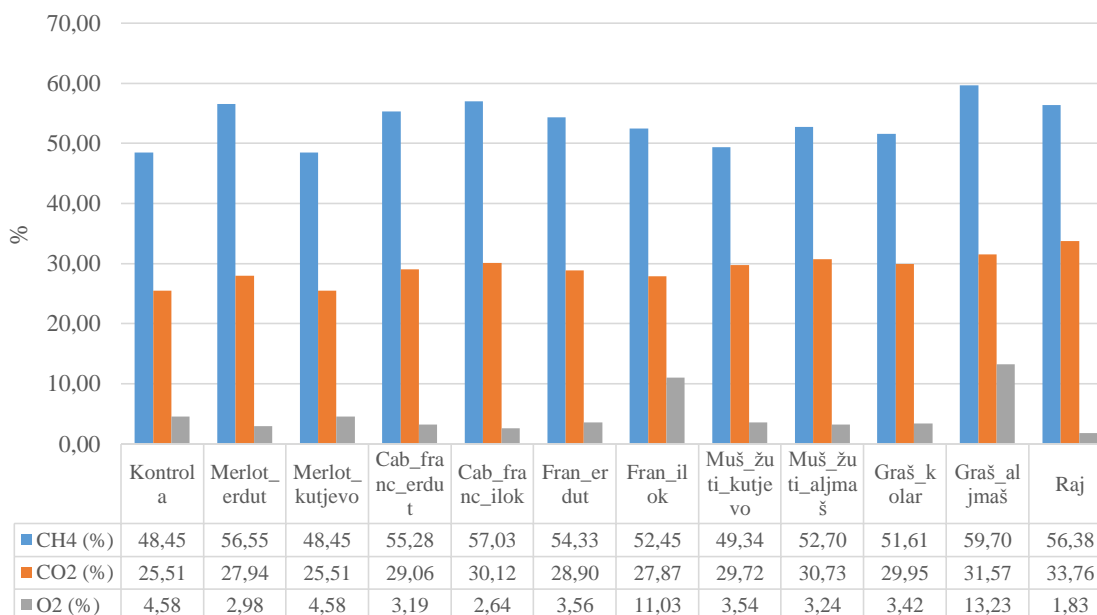


Grafikon 7. Dinamika proizvodnje bioplina u kontrolnim skupinama i eksperimentalnim skupinama komine od grožđa

4.6. Sastav bioplina

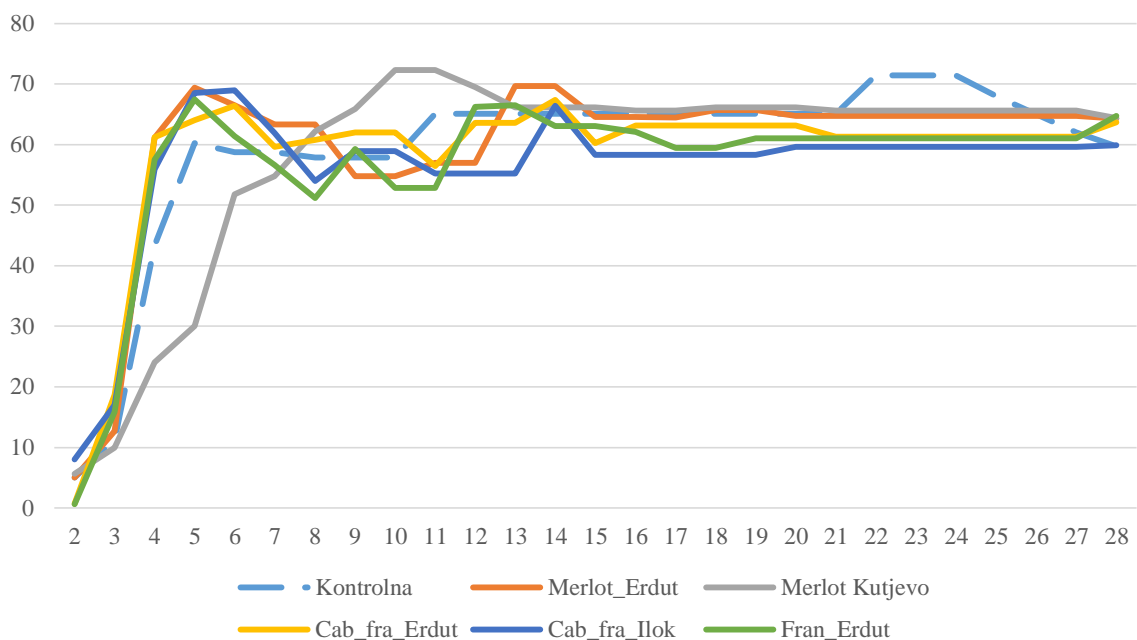
Tijekom istraživanja provedeno je od 9 do 15 analiza proizvedenog plina za svaku skupinu. U Grafikonu 8. prikazane su prosječne vrijednosti koncentracija.

Koncentracije CH₄, CO₂ i O₂

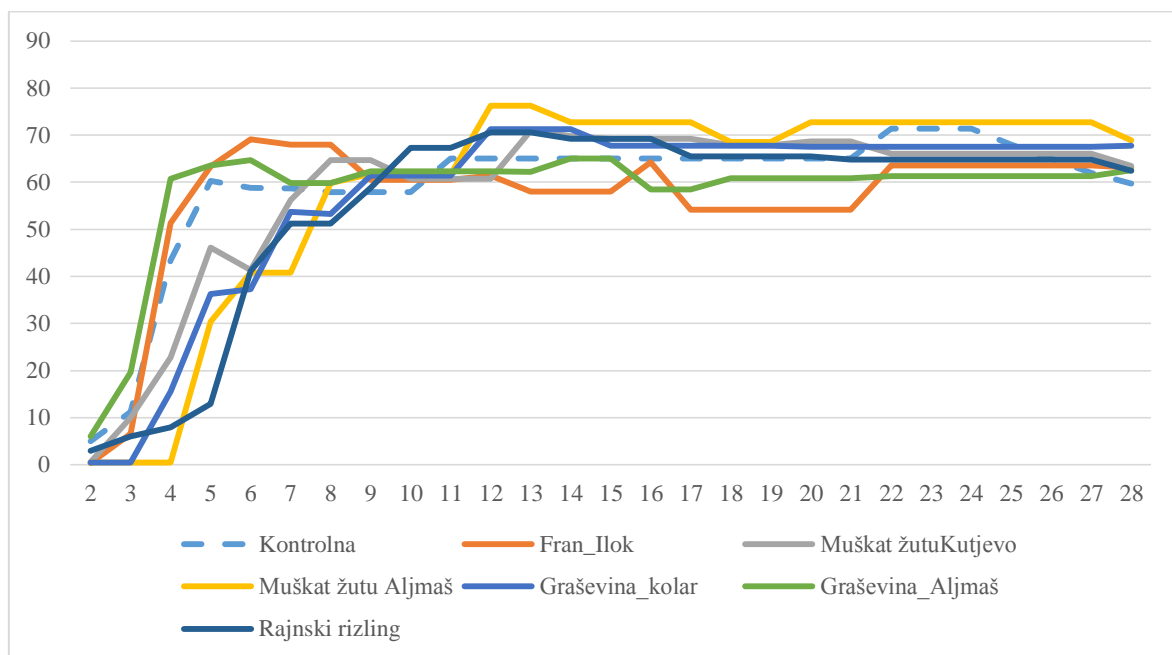


Grafikon 8. Prosječna koncentracija metana, ugljikovog dioksida i kisika

Rast koncentracije metana intenzivan je u prvih 6 dana u kojima dostiže vrijednosti preko 50%. Maksimalna koncentracija metana zabilježena je 12. dana anaerobne fermentacije i to kod komine Muškat žuti Aljmaš, kada je iznosila 76,4%. (Grafikon 10.).

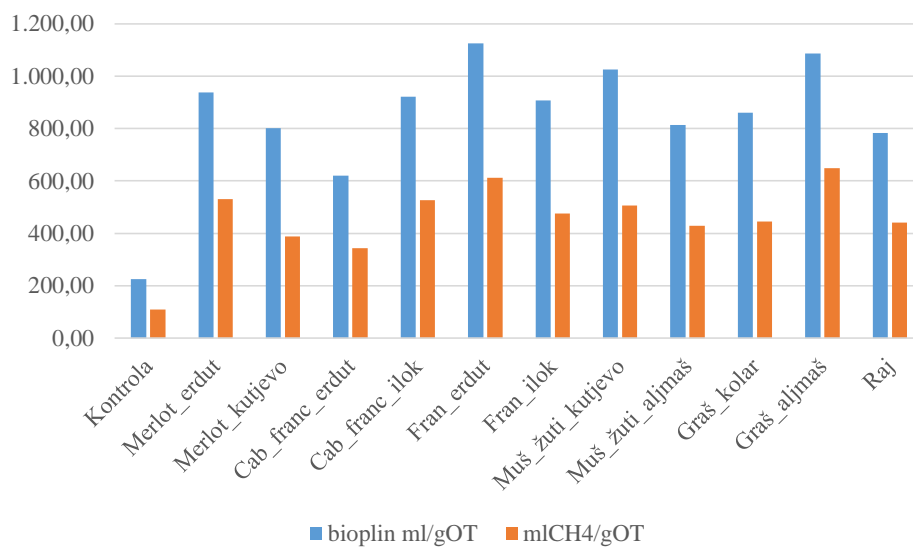


Grafikon 9. Vrijednosti koncentracije metana tijekom anaerobne fermentacije



Grafikon 10. Vrijednosti koncentracije metana tijekom anaerobne fermentacije

Najveća proizvodnja bioplina po gramu suhe organske tvari (ml/gOT) ostvarena je iz komine Frankovke Erdut i iznosi 1.125,44 ml, međutim najveća proizvodnja metana po gramu suhe organske tvari (mlCH₄/gOT) ostvarena je iz komine Graševine Aljmaš i iznosi 648,92 ml što je vidljivo u Grafikonu 11.



Grafikon 11. Proizvodnja bioplina i metana po gramu suhe organske tvari

5. RASPRAVA

U svjetskoj proizvodnji, glavne sirovine za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom su životinjski gnoj (36%), poljoprivredni otpad (30%) i kruti komunalni otpad (34%) (Valijanian i sur., 2018.). U biotehnologiji supstrat se smatra sastojkom sirovine koji se troši tijekom mikrobnog procesa. U tehnologiji bioplina pojam supstrat se koristi umjesto pojma sirovina (Krička i sur., 2009.). Sirovina utječe na konfiguraciju bioreaktora, na njegov dizajn i način rada, a isto tako i na bakterijsku fiziologiju. Otpadu koji sadrži veliki udio suhe tvari i polimerne spojeve potreban je potpuno drugačiji dizajn bioreaktora nego za otpadnu vodu koja sadrži lako biorazgradive spojeve. Hemiceluloza, masti i proteini razgrađuju se u roku od nekoliko dana. Šećeri koji imaju malu relativnu molekulsku masu, hlapljive masne kiseline i alkohole razgrađuju se vrlo brzo, već nakon nekoliko sati (Steffen i sur., 1998.). U ovom istraživanju koristili smo poljoprivredno-prehrambeni otpad, točnije ostatke od proizvodnje vina kao sirovinu za proizvodnju bioplina. Potrebe za toplinskom energijom rastu, u poljoprivredi je osobito značajna potreba za energijom. Za zagrijavanje objekata, sušenje poljoprivrednih proizvoda, a upravo energetske iskorištavanje poljoprivrednih ostataka jedan je od značajnijih načina proizvodnje energije u pojedinim dijelovima Hrvatske.

Tablica 7. Karakteristike i radni parametri najvažnijih poljoprivrednih sirovina

Sirovina	Suha tvar(%)	Hlapiva suha tvar (%)	Omjer C:N	Prinos bioplina (m ³ /kg VS)	t (dani)	Udio CH ₄ (%)
Svinjska gnojovka	3-8 ⁴	70-80	3-10	0,25-0,50	20-40	70-80
Goveđa gnojovka	5-12 ⁴	75-85	6-20 ¹	0,20-0,30	20-30	55-75
Kokošja gnojovka	10-30 ⁴	70-80	3-10	0,35-0,60	>30	60-80
Sirutka	1-5	80-95	n.d.	0,80-0,95	3-10	60-80
Džibra	1-5	80-95	4-10	0,35-0,55	3-10	55-75
Lišće	80	90	30-80	0,10-0,30 ²	8-20	n.d.
Drvne strugotine	80	95	511	n.d.	n.d.	n.d.
Slama	70	90	90	0,35-0,45 ⁵	10-50 ⁵	n.d.
Drvni otpad	60-70	99,6	723	n.d.	beskonačno	n.d.
Vrtni otpad	60-70	90	100-150	0,20-0,50	8-30	n.d.
Trava	20-25	90	12-25	0,55	10	n.d.
Travna silaža	15-25	90	10-25	0,56	10	n.d.
Voćni otpad	15-20	75	35	0,25-0,50	8-20	n.d.
Otpatci hrane	10	80	n.d.	0,50-0,60	10-20	70-80

VS-hlapive tvari sadržane u čvrstoj fazi podloge, n.d.-nije dostupno, ¹ ovisno o dodatku slame, ² ovisno o brzini sušenja, ³ ovisno o vremenu zadržavanja, ⁴ ovisno o razrjeđivanju, ⁵ ovisno o veličini čestica

Izvor: Steffen i sur. (1998.)

Kako je već navedeno prilikom proizvodnje vina nastaje nusproizvod. Od 100 kg grožđa u prosjeku se proizvede 75 L vina. Komina koja nastaje u proizvodnji vina, nastaje u udjelu od 22% u odnosu na količinu sirovog grožđa. Jednostavnije rečeno od 100 kg grožđa dobiva se 22 kg organskog otpada u obliku groždane komine. Pri proizvodnji 100 L vina proizvede se 29,3 kg komine.

Prema udjelu nastalih ostataka iskazanih po količini proizvedenog proizvoda vinska komina je u prednosti u usporedbi sa pivskim tropom.

Tablica 8. Udio nastalih ostataka u finalnom proizvodu kod vinske komine i pivskog tropa

Tip ostataka	X (kg ostataka/ m³ proizvoda)
Vinska komina	293
Pivski trop	200

Izvor: Škorić (2018.)

Gospodarska isplativost vrlo je bitna kod svakog projekta proizvodnje bioplina. Ona se mora dokazati u odnosu na druge koncepte iskorištavanja istih sirovina. Primjerice, upotreba poljoprivrednih sirovina u izravnoj je konkurenciji sa proizvodnjom hrane i namirnica. Na takav način, korištenjem namirnica za proizvodnju bioplina, kojih postaje sve manje dovodi do rasta cijene na tržištu. Riješenje toga problema je pronaći alternativnu sirovinu koja ne ulazi u konkurenciju vezanu za proizvodnju hrane. U ovome radu kao sirovina istraženo je 11 različitih eksperimentalnih komina grožđa zajedno sa kontrolnom skupinom (goveđom gnojovkom).

Goveđa gnojovka ima nisku koncentraciju suhe tvari, u našem istraživanju iznosi 5,35 % suhe tvari. Komina ima znatno veći postotak suhe tvari od goveđe gnojovke. Od istraživanih komina grožđa najveći udio suhe tvari ima komina erduskog Cabarnet franca te iznosi 45,65 %. Komina muškata žutog iz Kutjeva pokazala je najmanji postotak suhe tvari i on iznosi 25,78%. Srednja vrijednost suhe tvari eksperimentalnih komina iznosi

38,23 %. Veći sadržaj suhe tvari predstavlja povoljnije hranivo za bakterije, tada one brže djeluju i stvara se veća količina metana (Šalamon i sur., 1983.).

Koncentracija suhe tvari se mijenja te je na početku više vrijednosti nego na kraju istraživanja zbog miješanja 25g supstrata komine grožđa sa 475g svježe govede gnojovke. Također, koncentracija suhe tvari se smanjuje nakon anaerobne fermentacije i to u svim eksperimentalnim kominama te kod kontrolne skupine. Od eksperimentalnih komina prije fermentacije najvišu koncentraciju suhe tvari je imao Merlot Kutjevo, a najnižu Muškat žuti Kutjevo. Nakon anaerobne fermentacije Rajnski rizling je imao najveću koncentraciju suhe tvari, a Muškat žuti Kutjevo i dalje najnižu od eksperimentalnih komina. Isti je trend i kod pšenične silaže gdje također dolazi do smanjenja postotka suhe tvari nakon anaerobne fermentacije. Količina hlapljive i organske tvari, optimalan omjer s pepelom kreće se od 80-60 % (Benčević, 1993.). U ovom istraživanju udio hlapljive i organske tvari je u visokim granicama, što je povoljno za proizvodnju bioplina. Najveći količinu organske tvari prije fermentacije imao je mix komine Frankovke Ilok 85,65g/kg, a najmanju količinu od 54,46 g/kg imao je mix Merlot Erdut. Nakon fermentacije od eksperimentalnih sorti 61,65 g/kg organske tvari ima Rajnski rizling, dok je sa kraja Muškat žuti Kutjevo sa 34,60 g/kg organske tvari. Kod količine organske tvari nakon fermentacije dolazi do smanjenja u rasponu od 12 do 57 % s obzirom na početnu vrijednost prije fermentacije.

Stupanj kiselosti, pH vrijednost vrlo je bitan parametar. pH vrijednost utječe i na razvoj metanogenih bakterija. Proces metanogeneze točno možemo prepoznati jer se događa pri vrijednosti pH od 6,6 do 7,6. Stupanj kiselosti je funkcija bikarbonatskog alkaliteta, parcijalnog pritiska CO₂ i koncentracije hlapljive masne kiseline. Za vrijeme procesa anaerobne fermentacije pH nije stalan, on se mijenja u granicama od 5,5 do 8,2. Najviši pH imao prije fermentacije imao je Rajnski rizling pH 6,88, a nakon fermentacije najviši pH od eksperimentalnih komina imali su Merlot Erdut i Cabernet franc u iznosu pH 7,77. Prije fermentacije Merlot Erdut imao je najniži, pH 6,5 dok je nakon fermentacije najniži pH imao Rajnski rizling 7,56. Metan može nastajati u području pH između 5,5 i 8,5 iako je optimalni raspon od pH 7 do pH 8. Ukupni pH unutar bioreaktora ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida i udjelu kiselih i bazičnih spojeva.

Iz 500 ml supstrata tijekom retencijskog vremena od 28 dana dobili smo ukupnu količinu proizvedenog bioplina. Kontrolna skupina proizvela je prosječnu vrijednost od 4906,67/500 ml bioplina. Kontrolnu skupinu su nadmašile eksperimentalne skupine gdje se

prosječna vrijednost kreće od 10933,33 do 14273,33 ml/500 ml bioplina. Najveću vrijednost od 14273,33 ml/500ml pokazala je komina Frankovke Erdut, a najmanju od 10933,33 ml/500ml Muškat žuti Kutjevo.

Kod svih skupina dinamika proizvodnje je praćena tijekom razdoblja od 28 dana, ali se najintenzivnija proizvodnja kod svih skupina odvijala u prvih 12 dana. Vrhunac je dostignut između 2. i 8. dana anaerobne fermentacije. Za razliku od pšenične silaže gdje od samoga početka retencijskog razdoblja intenzitet stvaranja bioplina gotovo da stagnira. Blagi porast se primjećuje tek od 10. do 21. dana (Zorko, 2011.).

Metan nastao anaerobnom fermentacijom organske tvari, podržava gorenje te može biti adekvatna zamjena za fosilna goriva zbog svoje energetske vrijednosti (Višković, 2008.). Ugljikov dioksid nastaje izgaranjem biomase, on se oslobađa u atmosferu i ne može se pretvoriti u druge neškodljive spojeve. Opterećenje atmosfere ugljikovim dioksidom pri korištenju biomase je zanemarivo jer ta količina emitiranog ugljikovog dioksida jednaka je količini apsorbiranog ugljikovog dioksida tijekom rasta biljaka (Potočnik i sur., 2002.).

Tijekom istraživanja za svaku skupinu provedeno je 9 do 15 analiza proizvedenog plina. U prvih 6 dana rast koncentracije metana je intenzivna i tada dostiže vrijednost preko 50 %. Maksimalna koncentracija metana zabilježena je 12. dana anaerobne fermentacije kod Muškata žutog Aljmaš te je iznosila 76,4 %.

Komina Frankovke Erdut postigla je najveću proizvodnju bioplina po gramu suhe organske tvari (ml/gOT) u iznosu od 1.125,44 ml.

Najveća proizvodnja metana po gramu suhe organske tvari (mlCH₄/gOT) u iznosu od 648,92 ml ostvarila je komina Graševine Aljmaš. Što je veći sadržaj suhe organske tvari i veći udio masti u supstratu veći je i postotak metana. Supstrat gdje prevladavaju ugljikohidrati daje manju količinu razvijenog bioplina i manji sadržaj metana jer razgradnjom ugljikohidrata nastaje više ugljikova dioksida. Bioplin sa visokim postotkom metana ima višu energetske vrijednost i važan je za energetske proizvodnju.

6. ZAKLJUČAK

Prilikom prerade grožđa u vino nastaje čvrsti organski otpad i otpadne vode koje štetno djeluju na okoliš. Kod odlaganja nusproizvoda potrebno je držati se pravila primjerenih očuvanju okoliša te posebnih propisa kojima se uređuje postupanje sa otpadom i zaštita okoliša. Vinarima je odlaganje vinskog otpada neekonomično, a vinska komina zbog male nutritivne vrijednosti nije prikladna kao hrana za preživače. Korištenje ostataka od proizvodnje vina pogodno je za proizvodnju bioplina. S ekonomske strane odgovara vinarima, te nekada zvani „otpad“ koriste za dobivanje energije te dolazi do energetske neovisnosti i odgovara načelima kružne ekonomije. Korištenje bioplina smanjuje ovisnost o uvozu energije, smanjuje emisiju štetnih plinova u atmosferu te pridonosi zaštiti gospodarske stabilnosti države. Na temelju laboratorijskog istraživanja u određenim uvjetima proizveden je bioplin iz svih sorti komine grožđa. Najveću proizvodnju bioplina po gramu suhe organske tvari ostvarila je komina Frankovke Erdut te iznosi 1.125,44 ml. Komina Graševine Aljmaš ostvarila je najveću proizvodnju metana po gramu suhe organske tvari te iznosi 648,92 ml. Ostaci od proizvodnje vina idealno su rješenje za proizvodnju bioplina u ekonomskom smislu, na korist proizvođača, potrošača, a isto tako u smislu zaštite okoliša od štetnih utjecaja.

7. POPIS LITERATURE

Al Seadi, Teodorita; Rutz, Dominik; Prassl, Heinz; Köttner, Michael; Finsterwalder, Tobias; Volk, Silke; Janssen, Rainer (2009.): Priručnik za bioplin, Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb, str. 11, 34, 66-72

Alessandro Volta- discoverer of methane, World of Chemical (<https://www.worldofchemicals.com/171/chemistry-articles/alessandro-volta-discoverer-of-methane.html>)

Antunović, Zvonko; Klir, Željka; Novoselec, Josip (2018.): Nusproizvodi prehrambeno-prerađivačkih industrija biljnog podrijetla u hranidbi ovaca // Zbornik radova 20. savjetovanja uzgajivača ovaca i koza u RH / Sinković, Tatjana (ur.). Križevci: Hrvatska Poljoprivredna Agencija, str. 68-80

Bačić, Tomislav i Sabo, Mirjana (2006.): Filogenetska sistematika stablašica (Embriophyta – Cormophyta), Prehrambeno-tehnološki fakultet. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Benčević, K. (1993.): Biokont- osnove biološkog poljodjelstva, Zagreb

Blesić, Milenko; Mijatović, Dragutin; Radić, Gordana; Blesić, Sanja (2013.): Praktično vinogradarstvo i vinarstvo, Izdanje autora, Sarajevo, str. 1-8

Chattopadhyay, S.; Mukerji, A.; Sen, R. (2009.): Biofuels. U: Biotechnology for agroindustrial residues utilisation, Nigam P.S., Pandey A., ur., Springer Netherlands, str. 61-76

Cindrić, Petar; Korać, Nada; Ivanišević, Dragoslav (2019.): Ampelografija i selekcija vinove loze, Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet Novi sad, str.6-20

Ćosić, Krešimir i Fabac, Robert (2001.): Gospodarski rast, tehnološki razvitak i suvremeno obrazovanje EKONOMSKI PREGLED, 52 (5-6) 516-554, str. 516-517

Deublein, Dieter; Steinhauser, Angelika (2008.): Biogas from Waste and Renewable Resources.Dn introduction, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KgaA, Weinheim, str. 57-77

Domac, Radovan (2002.): Flora Hrvatske, Školska knjiga, Zagreb

Gašpar, Mladen i Karačić, Ana (2011.): Podizanje vinograda sa zaštitom vinove loze, Federalni agromediteranski zavod Mostar, Mostar, str. 9-11

Hawke, David Freeman (1974.): Paine, New York, str. 386

Ivandija, Tomislav, Glasnik zaštite bilja 6/2008, Autohtone vinske sorte, str. 117-124

Ivić, Ivona; Durđević, Dinko; Perović, Matko (2018.): Obnovljivi izvori energije. Bioplin, Energetski institut Hrvoje Potar, Virovitica

Korbag, I.; Omer, S.M.S., Boghazala, H.; Aboubakr Abusasiyah, M.A. (2020.): Support for biogas in the EU electricity sector- A comparative analysis

- Kougiyas, G. Panagiotis i Angelidaki, Irini (2018.): Bioplin i njegove mogućnosti, *Granice znanosti o okolišu i inženjerstvu* 12., Broj članaka: 14
- Krička, Tatjana; Voća, Neven; Jurišić, Vanja (2009.): *Pojmovnik bioplina: priručnik*, Gradski ured za poljoprivredu i šumarstvo, Zagreb, str. 3, 30-31; 39-41, 47-48
- Leksikografski zavod Miroslav Krleža (2021.): *Vinogradarstvo*, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje
- Lincul, Ranko i Premužić, Dubravka (1993.): *Praktično vinogradarstvo i podrumarstvo*, Naknadni zavod Znanje, Zagreb
- Majkovčan, Ivana (2012.): *Proizvodnja energije anaerobnom fermentacijom različitih konzerviranih biomasa*, Specijalistički rad, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera i Institut Ruđer Bošković u Zagrebu
- Maletić, Edi; Kontić Karoglan, Jasminka; Pejić, Ivan i sur. (2018.): *Zelena knjiga: Hrvatske izvorne sorte vinove loze*, Zagreb, e-knjiga, str. 4-20
- Miles, D. Miles (1956.): *The Mysterious Gas of the New Jersey Lakes*, *Proceedings of the New Jersey Historical Society*, Vol. 74, no.4, str. 255
- Ministarstvo poljoprivrede RH (2018.): *Zaštićene oznake izvornosti vina na razini EU*
- Mirošević, Nikola (1996.): *Vinogradarstvo*, Globus, Zagreb
- Mirošević, Nikola i Karlogan Kontić, Jasminka (2008.): *Vinogradarstvo*, Naknadni zavod Globus, Zagreb
- Omerdić, Nihada (2020.): *Anaerobnom digestijom do visokovrijednog organskog gnojiva*. *Hrvatske vode*, Vol. 28 No. 111, str. 43-50
- Paunović, Radoslav; Daničić, Mihailo (1967.): *Vinarstvo i tehnologija jakih alkoholnih pića*, *Zadružna knjiga*, Beograd, str. 94-102
- Potočnik, V.; Lay, V. (2002.): *Obnovljivi izvori energije i zaštita okoliša u Hrvatskoj*, *Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja Republike Hrvatske*, Zagreb
- Pravilnik o vinogradastvu, N.N. 81/2022.
- Prša, Ivan; Lipar, Martina; Cenbauer, Darko; Batušić, Mirko; Vidić, Valentino; Savić, Zvonimir (2016.): *Vinogradarske površine, proizvodnja grožđa i promet vina u Hrvatskoj- sorte Graševina, Malvazija istarska i Plavac mali*
- Puhelek, Nataša (2010.): *Ružičasta (rose) vina*, *Glasnik zaštite bilja* 4/2010., Pregledni rad, str. 114-115
- Rohlik, Petar (2016.): *Koncept iskorištavanja biootpada za proizvodnju biometana*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
- Scarlat, Nicolae; Dallemand, Jean-Francois; Fahl, Fernando (2018.): *Biogas: Developments and perspectives in Europe*, *Renewable Energy* 129, str. 457-472
- Steffen, R.; Szolar, O.; Braun, R. (1998.): *Feedstocks for Anaerobic Digestion*, *Institute for Agrobiotechnology Tulin University of Agricultural Sciences Vienna*, str. 2,3, 7-25

- Šalamon, J.; Zdenko, F.; Glanser-Šoljan, M.; Ban, S.; Balvani, S.; Risti, G. (1983.): Ispitivanje osnove proizvodnje bioplina iz tekućeg svinjskog gnoja farme Nova Topola, Institut za mehanizaciju, tehnologiju i graditeljstvo u poljoprivredi, Zagreb, Izvještaj o istraživanju
- Šimunović, Višnja i sur. (2004.): Podizanje novih nasada vinograda (Tehnološko-ekonomske smjernice), Hrvatski zavod za poljoprivrednu savjetodavnu službu, Zagreb, str. 9-11
- Škorić, Domagoj (2018.): Piroлиза ostataka nakon proizvodnje piva s ciljem dobivanja energije i proizvoda dodane vrijednosti
- Špicnagel, Ana Marija (2014.): Potencijal bioplinskih postrojenja u hrvatskom poljoprivrednom sektoru. Sisak
- Thompson, W. H. (2001.): Test Methods for the Examination of Composting and Compost. The United States Composting Council Research and Education Foundation. The United States Department of Agriculture
- Tomas, Draga; Kolovrat, Dominik (2011.): Priručnik za proizvodnju vina-. Za male proizvođače i hobiste, Federalni agromediterranski zavod Mostar, str. 9-16, 30-35, 36-40
- Uranjek, Nataša; Kralik, Davor; Kanižai, Gabriella; Vukšić, Marko (2007.): Proizvodnja bioplina iz goveđe gnojovke, Krmiva 49(4), str. 215-219
- Valijanian, E.; Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M.; Sulaiman, A.; Chisti, Y. (2018.): Biogas Production Systems. U: Biogas Fundamentals, Process, and Operation. Tabatabaei M., Ghanavati H., ur., Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018, str. 95-116.
- Višković, A. (2008.): Svijetlo ili mrak, o energetici bez emocija, Akademija tehnikih znanosti Hrvatske, Lider press d.d., Zagreb
- Vögeli, Y.; Lohri, C.R.; Gallardo, A.; Diener, S. & Zurbrugg, C. (2014.): Anaerobic digestion of biowaste in developing countries. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology
- Zoričić, Milorad (1996.): Podrumarstvo, Naknadni zavod Globus, Zagreb, str. 52-53
- Zorko, A. (2011.): Proizvodnja bioplina od pšenične silaže, diplomski rad, Osijek
<https://vinopedia.hr/wiki/index.php?title=bobica>, Pristupljeno 02.09.2022.
<https://ovinu.info/list-vinove-loze/>, Pristupljeno 01.09.2022.
<https://vijesti.ba/clanak/293995/suho-grozde-riznica-vitamina-i-zdravlja> (pristupljeno: 02.09.2022.)
<https://www.agroklub.com/agrogalerija/proizvodnja-bioplina-313/> (pristupljeno: 02.09.2022.)
<https://www.agroTV.net/bojadiseri/> (pristupljeno: 02.09.2022.)

<https://www.alatioprema.rs/kupi/muljaca-za-grozde-motorna-sa-odvajanjem-peteljki-dms-springer-4830> (pristupljeno: 02.09.2022.)

<https://www.consultare.hr/hr/projekti/bpp-hrastin> (pristupljeno: 03.09.2022.)

<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=64739> , Pristupljeno 01.09.2022.

<https://www.google.com/search?q=vitice+vinove+loze&tbm=isch&hl=hr&sa=X&ved=2ahUKEwiU3o-QtOL5AhXvwQIHHUYNBRoQrNwCKAB6BQgBEOwB&biw=1328&bih=678#imgrc=wOfdpEBLAURdTM>, Pristupljeno 01.09.2022.

<https://ovinu.info/wp-content/uploads/2018/01/VINOGRAD-godina-dana.pdf>
(pristupljeno: 02.09.2022.)

<https://www.poslovni.hr/hrvatska/u-zadarskom-zaleu-krece-gradnja-vjetroelektrana-u-investiciji-teskoj-80-milijuna-eura-317517> (pristupljeno: 03.09.2022.)

8. SAŽETAK

Bioplin je produkt koji nastaje anaerobnom probavom gdje različiti mikroorganizmi različitim metaboličkim putevima razgrađuju organsku tvar. Bioplin ima veliki potencijalni izvor energije, a tehnologija proizvodnje bioplina povoljna je zbog zaštite okoliša i smanjenja stakleničkih plinova. Republika Hrvatska ima povoljne agroekološke uvjete za uzgoj vinove loze, a sa time i proizvodnju vina. Pri proizvodnji vina nastaje nusproizvod točnije fermentirani masulj, komina ili talog. Vinarima je odlaganje vinskog otpada neekonomično, a mala nutritivna vrijednost čini kominu neprikadnu kao hranu za preživače. Goveđa gnojovka kao kontrolni supstrat ima nisku koncentraciju suhe tvari, odnosno 5,35 % suhe tvari. Komine imaju veći postotak suhe tvari, a prosječna vrijednost 38,23 %. Udio hlapljive i organske tvari je u visokim granicama, što je važno za proizvodnju bioplina. Kod svih skupina dinamika proizvodnje praćena je tijekom razdoblja od 28 dana. Kontrolna skupina proizvela je prosječnu vrijednost od 4906,67/500 ml bioplina. Kontrolnu skupinu su nadmašile eksperimentalne skupine gdje se prosječna vrijednost kreće od 10933,33 do 14273,33 ml/500 ml bioplina. Najveća proizvodnja metana po gramu suhe organske tvari (mlCH_4/gOT) u iznosu od 648,92 ml ostvarila je komina Graševine Aljmaš.

9. SUMMARY

Biogas is a product produced by anaerobic digestion, where different microorganisms break down organic matter through different metabolic pathways. Biogas has a large potential source of energy, and biogas production technology is favorable due to environmental protection and reduction of greenhouse gases. The Republic of Croatia has favorable agroecological conditions for the cultivation of vines, and with it the production of wine. During the production of wine, a by-product is created, more precisely fermented mash, pomace or lees. It is uneconomical for winegrowers to dispose of wine waste, and the low nutritional value makes pomace unsuitable as food for ruminants. Bovine slurry as a control substrate has a low concentration of dry matter, i.e. 5.35% dry matter. Pomace has a higher percentage of dry matter, and the average value is 38.23%. The proportion of volatile and organic matter is within high limits, which is important for biogas production. In all groups, the dynamics of production was monitored over a period of 28 days. The control group produced an average value of 4906.67/500 ml of biogas. The control group was surpassed by the experimental groups, where the average value ranges from 10933.33 to 14273.33 ml/500 ml of biogas. The largest production of methane per gram of dry organic matter (mlCH₄ /gOT) in the amount of 648.92 ml was achieved by the Graševine Aljmaš pomace.

10. PRILOZI

Popis korištenih kratica

Puni naziv	Kratica
Merlot Erdut	Merlot_erdut
Merlot Kutjevo	Merlot_kutjevo
Cabernet franc Erdut	Cab_franc_erdut
Cabernet franc Ilok	Cab_franc_ilok
Frankovka Erdut	Fran_erdut
Frankovka Ilok	Fran_ilok
Muškat žuti Kutjevo	Muš_žuti_kutjevo
Muškat žuti Aljmaš	Muš_žuti_aljmaš
Graševina Vinarija Kolar	Graš_kolar
Graševina Aljmaš	Graš_aljmaš
Rajnski rizling	Raj
Centimetar	cm
Milimetar	mm
Gram po hektolitr	g/hl
Minuta	min
Gram	g
Organska tvar	OT
Gram po kilogramu	g/kg
Mililitar	ml
Kilogram	kg

11. POPIS TABLICA

Tablica 1. Botanička klasifikacija vinove loze	2
Tablica 2. Podjela vinove loze na vegetativne i generativne organe	3
Tablica 3. Sastav bioplina	14
Tablica 4. Termalna faza i uobičajno trajanje procesa	16
Tablica 5. Osnovni sustavi digestije	20
Tablica 6. Porijeklo i vrsta komine	21
Tablica 7. Karakteristike i radni parametri najvažnijih poljoprivrednih sirovina	32
Tablica 8.	
Udio nastalih ostataka u finalnom proizvodu kod vinske komine i pivskog tropa	33

12. POPIS SLIKA

1. Vinova loza (<i>Vitis vinifera</i>)	2
2. Adventivni korijenov sustav	4
3. Polimorfizam lista vinove loze	5
4. Vitica obavijena oko žice	6
5. Različiti oblici bobica	7
6. Sušeno grožđe ili grožđice	9
7. Muljača za grožđe koja odvaja peteljku	11
8. Sorta bojadiseri	12
9. Energija vjetra- vjetroelektrana	13
10. Shematski prikaz 4 glavne faze anaerobne digestije	16
11. Bioplinsko postrojenje „Hrastin“	18
12. Detektor plina	23
13. Sušionik	23
14. Žarna peć	24
15. pH metar	24

13. POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1. Udio suhe tvari u goveđoj gnojovci (kontrola) i komini grožđa	25
Grafikon 2. Usporedba prosječnih vrijednosti suhe tvari prije i nakon fermentacije između kontrolne skupine (K) i eksperimentalnih skupina	25
Grafikon 3. Udio organske tvari u u goveđoj gnojovci (kontrola) i komini grožđa	26
Grafikon 4. Prosječne koncentracija OT prije i nakon fermentacije	26
Grafikon 5. Prosječne vrijednosti pH u kontrolnoj skupini i eksperimentalnim skupinama prije i poslije fermentacije	27
Grafikon 6. Prosječne vrijednosti ukupne količine proizvedenog bioplina u kontrolnim uzorcima i eksperimentalnim uzorcima komine od grožđa	28
Grafikon 7. Dinamika proizvodnje bioplina u kontrolnim skupinama i eksperimentalnim skupinama komine od grožđa	29
Grafikon 8. Prosječna koncentracija metana, ugljikovog dioksida i kisika	29
Grafikon 9. Vrijednosti koncentracije metana tijekom anaerobne fermentacije	30
Grafikon 10. Vrijednosti koncentracije metana tijekom anaerobne fermentacije	30
Grafikon 11. Proizvodnja bioplina i metana po gramu suhe organske tvari	31

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Diplomski rad Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek
Sveučilišni diplomski studij, smjer Zaštita bilja

KORIŠTENJE OSTATAKA GROŽĐA NAKON PROIZVODNJE VINA ZA PROIZVODNJU
BIOPLINA

Marija Zakaljuk

Sažetak: Bioplin je produkt koji nastaje anaerobnom probavom gdje različiti mikroorganizmi različitim metaboličkim putevima razgrađuju organsku tvar. Bioplin ima veliki potencijalni izvor energije, a tehnologija proizvodnje bioplina povoljna je zbog zaštite okoliša i smanjenja stakleničkih plinova. Republika Hrvatska ima povoljne agroekološke uvjete za uzgoj vinove loze, a sa time i proizvodnju vina. Pri proizvodnji vina nastaje nusproizvod točnije fermentirani masulj, komina ili talog. Vinarima je odlaganje vinskog otpada neekonomično, a mala nutritivna vrijednost čini kominu neprikladnu kao hranu za preživače. Goveđa gnojovka kao kontrolni supstrat ima nisku koncentraciju suhe tvari, odnosno 5,35 % suhe tvari. Komine imaju veći postotak suhe tvari, a prosječna vrijednost 38,23 %. Udio hlapljive i organske tvari je u visokim granicama, što je važno za proizvodnju bioplina. Kod svih skupina dinamika proizvodnje praćena je tijekom razdoblja od 28 dana. Kontrolna skupina proizvela je prosječnu vrijednost od 4906,67/500 ml bioplina. Kontrolnu skupinu su nadmašile eksperimentalne skupine gdje se prosječna vrijednost kreće od 10933,33 do 14273,33 ml/500 ml bioplina. Najveća proizvodnja metana po gramu suhe organske tvari (mlCH₄/gOT) u iznosu od 648,92 ml ostvarila je komina Graševine Aljmaš.

Ključne riječi: bioplin, vinova loza, komina, goveđa gnojovka, anaerobna fermentacija

Rad je izrađen pri: Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Mentor: prof. dr. sc. Davor Kralik

Broj stranica: 48

Broj grafikona i slika: 26

Broj tablica: 8

Broj literaturnih navoda: 58

Broj priloga: 0

Jezik izvornika: hrvatski

Datum obrane:

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Jukić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Davor Kralik, mentor
3. prof. dr. sc. Bojan Stipešević, član

Rad je pohranjen u: Knjižnica Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište J.J. Strossmayer u Osijeku i u digitalnom repozitoriju završnih i diplomskih radova Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek Vladimira Preloga 1, 31000 Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek****Graduate thesis Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek****University Graduate Studies, Plant production, course Plant Protection****USE OF GRAPE REMAINS AFTER WINE PRODUCTION FOR BIOGAS PRODUCTION**

Marija Zakaljuk

Abstract: Biogas is a product produced by anaerobic digestion, where different microorganisms break down organic matter through different metabolic pathways. Biogas has a large potential source of energy, and biogas production technology is favorable due to environmental protection and reduction of greenhouse gases. The Republic of Croatia has favorable agroecological conditions for the cultivation of vines, and with it the production of wine. During the production of wine, a by-product is created, more precisely fermented mash, pomace or lees. It is uneconomical for winegrowers to dispose of wine waste, and the low nutritional value makes pomace unsuitable as food for ruminants. Bovine slurry as a control substrate has a low concentration of dry matter, i.e. 5.35% dry matter. Pomace has a higher percentage of dry matter, and the average value is 38.23%. The proportion of volatile and organic matter is within high limits, which is important for biogas production. In all groups, the dynamics of production was monitored over a period of 28 days. The control group produced an average value of 4906.67/500 ml of biogas. The control group was surpassed by the experimental groups, where the average value ranges from 10933.33 to 14273.33 ml/500 ml of biogas. The largest production of methane per gram of dry organic matter (mlCH₄/gOT) in the amount of 648.92 ml was achieved by the Graševine Aljmaš pomace.

Keywords: biogas, vine, pomace, beef slurry, anaerobic fermentation

Thesis performed at: Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek

Mentor: prof. dr. sc. Davor Kralik

Number of pages: 48

Number of figures: 26

Number of tables: 8

Number of references: 58

Number of appendices: 0

Original in: Croatian

Thesis defended on date:

Reviewers:

1. PhD. Vladimir Jukić, Assistant professor, president of the Commission
2. PhD. Davor Kralik, full professor, mentor
3. PhD. Bojan Stipešević, full professor, member of the Commission

Thesis deposited at: Library of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, University J.J. Strossmayer in Osijek and in the digital repository of final and graduate theses of the Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Vladimira Preloga 1, 31000 Osijek