

# Anaerobna kodigestija divljeg kestena i goveđe gnojovke s ciljem povećanja prinosa bioplina

---

Kovačić, Đurđica; Kralik, Davor; Došen, K.; Jovičić, Daria; Spajić, Robert; Hravol, R.

Source / Izvornik: **53. hrvatski i 13. međunarodni simpozij agronoma: zbornik radova, 2018, 61 - 65**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:844400>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



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](#)



## Anaerobna kodigestija divljeg kestena i goveđe gnojovke s ciljem povećanja prinosa bioplina

Đurđica Kovačić<sup>1\*</sup>, Davor Kralik<sup>1</sup>, Karlo Došen<sup>1</sup>, Daria Jovičić<sup>1</sup>, Robert Spajić<sup>1</sup>, Robert Hroval<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Poljoprivredni fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, Vladimira Preloga 1, 31000 Osijek, Hrvatska (djkovacic@pfos.hr)

<sup>2</sup>BHRI, Institute for Research and Development of Life Sciences and Green Innovations, Lili Novy 3, 1000 Ljubljana, Slovenija

### Sažetak

Cilj rada bio je istražiti mogućnost proizvodnje bioplina anaerobnom kodigestijom sjemenki divljeg kestena sa goveđom gnojovkom, te mogućnost povećanja prinosa bioplina i metana dodatkom sjemenki divljeg kestena goveđoj gnojovki. Istraživanje je provedeno pri termofilnim uvjetima i trajanju od  $t = 35$  dana. Nakon završetka procesa utvrđeni su prinosi bioplina i metana eksperimentalnih uzoraka te je anaerobnom digestijom goveđe gnojovke (G) ostvaren 12,9% i 14,2% viši prinos u odnosu na prinose ostvarene anaerobnom kodigestijom goveđe gnojovke uz dodatak sjemenki divljeg kestena (K). Budući da su sjemenke divljeg kestena rekalcitrantne prirode pretpostavka je da bi prije provedbe anaerobne kodigestije sjemenke bilo poželjno podvrgnuti nekoj od metoda predobrade kako bi se sjemenke djelomično razgradile te bi bile podložnije anaerobnoj razgradnji, što je i cilj daljnjeg istraživanja.

**Ključne riječi:** anaerobna kodigestija, bioplin, divlji kesten, goveđa gnojovka, metan.

### Uvod

Divlji kesten (*Aesculus hippocastanum* L.) pripada porodici Hippocastanaceae. Plod divljeg kestena čini velika okruglasta kapsula koja u sebi nosi 1-3 sjemenke koje nalikuju onima pitomog kestena ali su gorkog okusa (Yoshikawa i sur., 1996). Sjemenke divljeg kestena imaju rekalcitrantna svojstva zbog visokog udjela složenih ugljikohidrata (72 - 88%<sub>ST</sub>) od kojih je najzastupljeniji škrob (29 - 40%<sub>ST</sub>) i ukupni šećeri (10 - 23%<sub>ST</sub>). Osim ugljikohidrata, sjemenke divljeg kestena sadrže i znatno niži udio masti (3.8 - 8.1%<sub>ST</sub>) i proteina (5.7 - 6.1%<sub>ST</sub>), dok udio vlage sjemenki može značajno varirati (15 - 50%) i to u ovisnosti o genotipu, lokaciji s koje su sjemenke uzete i njihovoj starosti (Dong i sur., 2014.; Čukanović i sur., 2011.). Sjemenke divljeg kestena posjeduju i ljekovita svojstva zahvaljujući prisutnosti kompleksnog spoja escina koji je izgrađen od smjese različitih triterpenskkih saponina. Zbog posjedovanja antiinflamatornih i antiedemičnih svojstava, koristi se u jačanju stijenki krvnih žila, zacijeljivanju rana, liječenju artritisa, u proizvodnji kozmetičkih proizvoda koji se koriste za anticelulitne tretmane i dr. (Zampieron, 2017.; Yoshikawa i sur., 1996.). Osim saponina escina, sjemenke divljeg kestena sadrže i tanine, flavonoide, sterole, te makro- i mikroelemente Mg, Na, Fe, Mn, Co i dr. (Zampieron, 2017.). Prisustvo viših koncentracija saponina, tanina i flavonoida može negativno utjecati na ukupni proces anaerobne digestije jer djeluju inhibitorno na proces metanogeneze na način da inhibiraju rast i aktivnost metanogena (Patra i Saxena, 2010.).

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost proizvodnje bioplina anaerobnom kodigestijom sjemenki divljeg kestena sa goveđom gnojovkom pri termofilnim uvjetima, te mogućnost povećanja prinosa bioplina i metana uslijed dodatka sjemenki divljeg kestena goveđoj gnojovki. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni znanstveni radovi u kojima je istraživana anaerobna kodigestija stajske gnojovke i sjemenki divljeg kestena.

## Materijal i metode

U ovom je radu istraživana utjecaj dodatka ploda divljeg kestena goveđoj gnojovki na proces anaerobne kodigestije odnosno na prinos bioplina i metana.

Otpali plodovi divljeg kestena prikupljeni su s tla u gradskom parku (Osijek) u plastičnu vrećicu te su donešeni u Laboratorij za biomasu i obnovljive izvore energije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku. Sjemenke su u svježem stanju usitnjene u kuhinjskom multipraktiku, a komadići ljuske koji su ostali krupniji dodatno su usitnjeni škarama.

Svježa goveđa gnojovka korištena u istraživanju bila je porijeklom sa farme muznih krava „Orlovnjak“ u blizini Osijeka. Svježa gnojovka uzeta je iz prihvatne jame u kojoj se sakuplja sva gnojovka s farme prije ulaska u separator. Kako bi se dobio što homogeniji uzorak, gnojovka je izmiješana pomoću mehaničkog mješača i u laboratorij donešena u hermetički zatvorenim plastičnim kantama od 15 dm<sup>3</sup>. Za provedbu anaerobne kodigestije korištena je svježa gnojovka i svježe sjemenke divljeg kestena donešene u laboratorij na dan pripreme eksperimentalnih uzoraka. Nakon pripreme eksperimentalnih uzoraka određena su im fizikalno-kemijska svojstva.

pH vrijednost mjerena je direktno pomoću pH-metra Methrom i kombinirane staklene elektrode Methrom (Mettler Toledo Five Easy, Švicarska) na sobnoj temperaturi. Prije mjerenja elektroda je baždarena pomoću standardnih puferskih otopina (pH = 4,01 i pH = 7,00) (EN13037:1999, 2011).

Udio suhe tvari određen je gravimetrijski sušenjem uzoraka pri 105 °C u laboratorijskom sušioniku (Memmert UFE 600, Njemačka) do konstantne mase (APHA, 1998.).

Udio hlapive organske tvari i pepela određen je žarenjem suhих uzoraka u mufolnoj peći pri 550 °C do konstantne mase (EN13039:1999., 2011.).

Proces anaerobne kodigestije proveden je šaržno pri termofilnim uvjetima ( $T = 55$  °C) tijekom  $t = 35$  dana u aparaturi izrađenoj u Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku. Aparatura se sastoji od 2 vodene kupelji od kojih svaka ima  $n = 24$  mjesta u koja se postavljaju reaktorske boce. Anaerobna kodigestija provedena je u staklenim reaktorskim bocama volumena  $V = 1$  dm<sup>3</sup>. Sviježi supstrati odvagani su u reaktorske boce u omjeru 27:1 (omjer sjemenke divljeg kestena/goveđa gnojovka baziran na udjelu organske tvari) i homogenizirani. Reaktorske boce potom su hermetički zatvorene i postavljene u termostatisane vodene kupelji. Reaktorske boce povezane su sa kalibriranim staklenim bocama (sa oznakom volumena od 0 do 720 cm<sup>3</sup>) pomoću gumenih cijevi. Kalibrirane staklene boce postavljene su, sa otvorom okrenutim prema dolje, u stakleni akvarij napunjen zasićenom otopinom NaCl koja sprječava otapanje bioplina. Kada se bioplin počne stvarati, iz reaktorskih boca prolazi kroz gumene cijevi i nakuplja se u graduiranim staklenim bocama u akvariju. Uslijed dotoka bioplina dolazi do istiskivanja slane zasićene otopine u akvariju čija se razina povećava, a volumen proizvedenog bioplina očitava se sa graduiranih staklenih boca. Kada se boca napuni bioplinom, još dok je potopljena u slanoj otopini zatvori se aluminijskim poklopcem i zamijeni sa praznom bocom.

Volumen i sastav bioplina mjereno je i analizirano svakodnevno. Ukupni volumen proizvedenog bioplina dobiven je zbrajanjem volumena bioplina prikupljenog u graduiranim staklenim bocama tijekom procesa.

Plin za analizu je pomoću spojenih posuda prenesen iz plastične boce u plinsku biretu (prethodno napunjenu prezasićenom otopinom NaCl) korištenjem podtlaka stvorenog istjecanjem prezasićene otopine NaCl. Bireta je spojena s ventilom za uzorkovanje pomoću kojeg se plin uvodi u plinski kromatograf (Varian 3900, SAD). Plinski kromatograf je sadržavao jedan TCD detektor, a plinovi nosioci bili su helij (čistoće 5,0) i sintetski zrak (bez ugljikovodika). Detektor je radio pri temperaturi  $T = 150$  °C i referentnom protoku 1 mL/min. Na instrumentu je bila instalirana jedna kolona (10x1/8" od nehrđajućeg čelika, Restek SN: C14030) koja je radila na referentnom protoku  $p = 1$  bar. Udjeli CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> određeni su prema modificiranoj metodi (HRN ISO 6974-4:2000.).

Ukupni volumen reakcijske smjese bio je 500 cm<sup>3</sup>. Oba eksperimentalna uzorka pripremljena su u 3 ponavljanja.

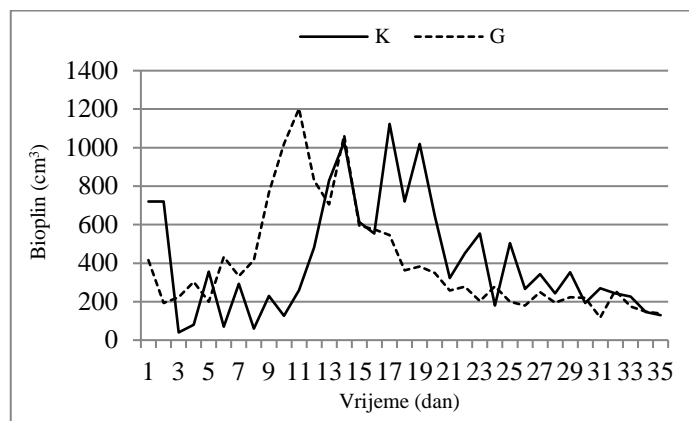
## Rezultati i rasprava

Osnovna fizikalno-kemijska svojstva svježe goveđe gnojovke i svježih sjemenki divljeg kestena prikazana su u Tablici 1.

Tablica 1. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva eksperimentalnih uzoraka prije i nakon provedene anaerobne kodigestije

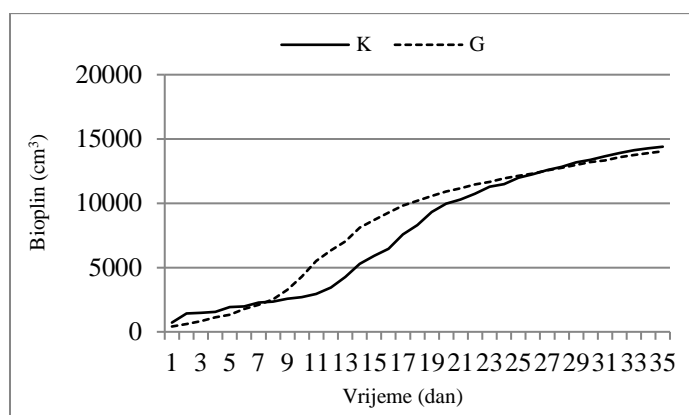
Eksperimentalni uzorak	Prije fermentacije				Nakon fermentacije			
	pH	ST (%)	OT (%)	Pepeo (%)	pH	ST (%)	OT (%)	Pepeo (%)
Goveđa gnojovka (G)	7,11	9,11	83,87	16,13	8,37	6,25	76,60	23,40
Smjesa goveđe gnojovke i sjemenki divljeg kestena (K)	6,81	10,47	85,78	14,22	8,17	6,41	76,31	23,69

Slika 1 prikazuje dnevnu proizvodnju bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije. U eksperimentalnom uzorku G faza metanogeneze započinje 9. dan i traje do 16. dana procesa, dok u eksperimentalnom uzorku K faza metanogeneze započinje 13. dan i traje do 20. dana procesa. U uzorku K, u koji su dodane sjemenke divljeg kestena, faza metanogeneze započinje kasnije čemu je razlog složeniji kemijski sastav divljeg kestena (Dong i sur., 2014.) u odnosu na gnojovku te faza hidrolize traje dulje. Nakon vrlo produktivnog perioda, dinamika metanogeneze se postepeno usporava odnosno proizvodnja bioplina postepeno opada.



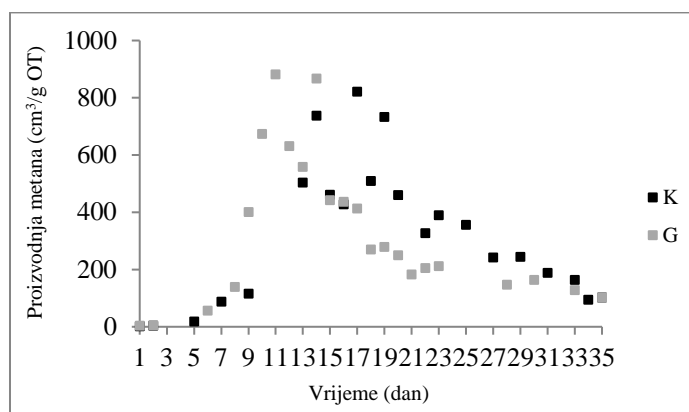
Slika 1. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka

Slika 2 prikazuje kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka. Unatoč manjem prinosu bioplina i metana, u eksperimentalnom uzorku K zabilježen je 2.5 % viši kumulativni prinos bioplina u odnosu na eksperimentalni uzorak G. Slika 3 prikazuje proizvodnju metana tijekom procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka. U uzorku K najviši prinos metana ostvaren je 17. dana procesa i iznosio je 820.45 cm<sup>3</sup>/g OT, dok je u uzorku G najviši prinos metana ostvaren 11. dana procesa i iznosio je 880.84 cm<sup>3</sup>/g OT. Iz slike je također evidentno kako su u uzorku G tijekom prvih 15 dana procesa ostvareni viši prinosi metana, dok su u uzorku K nakon 17. dana pa sve do kraja procesa ostvareni viši prinosi metana.

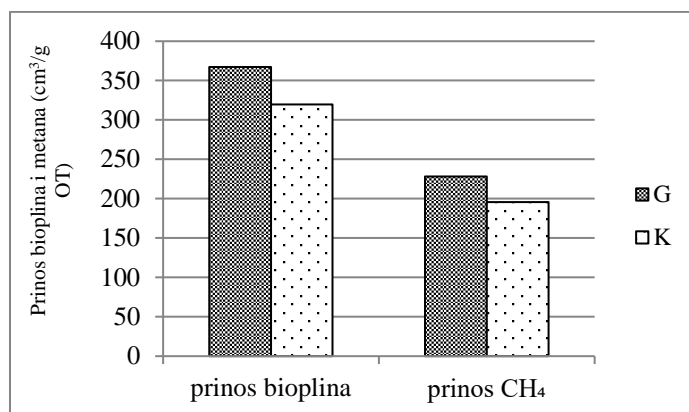


Slika 2. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka

Na slici 4 prikazani su prinosi bioplina i metana eksperimentalnih uzoraka, koji su u uzorku K iznosili 319.81 i 195.72 cm<sup>3</sup>/g OT a u uzorku G 367.29 i 228.2 cm<sup>3</sup>/g OT.



Slika 3. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka



Slika 4. Prinos bioplina i metana eksperimentalnih uzoraka

## Zaključak

Dodatak usitnjenih sjemenki divljeg kestena goveđoj gnojovki nije utjecao na poboljšanje procesa anaerobne kodigestije, odnosno povećanje prinosa bioplina i metana. Anaerobnom digestijom goveđe gnojovke (uzorak G) ostvaren je 12.9 i 14.2 % viši prinos bioplina i metana u odnosu na prinos smjese sjemenki divljeg kestena i goveđe gnojovke (uzorak K). Kada se promatra dinamika dnevne proizvodnje bioplina obiju grupa uzoraka, vidljivo je kako je u uzorku K faza hidrolize traje dulje u odnosu na uzorak G, odnosno faza metanogeneze započinje

kasnije. Razlog tomu je kompleksnija kemijska struktura sjemenki divljeg kestena koje se znatno sporije i u manjoj mjeri razgrađuju u usporedbi sa gnojovkom. Stoga je potrebno sjemenke prethodno podvrgnuti nekoj od metoda predobrade te potom anaerobnoj kodigestiji kako bi se postigao viši stupanj razgradnje u anaerobnim uvjetima a posljedično i viši prinos bioplina.

## Literatura

- APHA (American Public Health Association), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.), Washington DC, USA (1998).
- Čukanović J., Ninić-Todorović J., Ognjanov V., Mladenović E., Ljubojević M., Kurjakov A. (2011). Biochemical composition of the horse chestnut seed (*Aesculus hippocastanum* L.). Archives of Biological Sciences. 63(2): 345-351.
- Dong Y., Holm J., Kärkkäinen J., Nowicki J., Lassi U. (2014). Dissolution and hydrolysis of fibre sludge using hydroxyalkylimidazolium hydrogensulphate ionic liquids. Biomass and Bioenergy. 70: 461-467.
- EN13037: Determination of pH. 1999. (2011).
- EN13039: Determination of organic matter content and ash. 1999. (2011).
- HRN ISO 6974-4:2001 en (Prirodni plin - Određivanje sastava s određenom nesigurnošću plinskom kromatografijom - 4.dio: Određivanje N, CO<sub>2</sub> i C1 do C5 i C6+ ugljikovodika u laboratorijskom sastavu i on line mjernom sustavu uporabom dviju kolona).
- Patra AK., Saxena J. (2010). A new perspective on the use of plant secondary metabolites to inhibit methanogenesis in the rumen. Phytochemistry 71: 1198-1222.
- Yoshikawa M., Murakami T., Matsuda H., Yamahara J., Murakami N., Kitagawa I. (1996). Bioactive saponins and glycosides. III. Horse chestnut. (1): The structures, inhibitory effects on ethanol absorption, and hypoglycemic activity of escins Ia, Ib, IIa, IIb, and IIIa from the seeds of *Aesculus hippocastanum* L. Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 44(8): 1454-1464.
- Zampieron ER. (2017). Horse chestnut (*Aesculus hippocastanum*) for venous insufficiency. International Journal of Complementary & Alternative Medicine. 5(3): 00153.

## Anaerobic co-digestion of horse chestnut seeds and cow manure for enhanced biogas production

### Abstract

The aim of the paper was to investigate the possibility of biogas production by anaerobic co-digestion of horse chestnut seeds with cow manure, and the possibility of biogas and methane yield increase by the addition of horse chestnut seeds to cow manure. The study was conducted under thermophilic regime during  $t = 35$  days. After termination of the process, biogas and methane yields of experimental samples were determined. Sample G reached 12.9 and 14.2 % higher yields compared to sample K. Since horse chestnut seeds are recalcitrant substrate, the assumption is that if they would be subjected to one of the pretreatment methods to partially degrade the seeds, they would be more susceptible to the anaerobic degradation which will also be the subject of further research.

**Key words:** anaerobic co-digestion, biogas, cow manure, horse chestnut, methane.