

#### SAŽETAK

Kodigestija svježe svinjske gnojovke i krmne biljke *Galega orientalis* Lam. provedena je s ciljem utvrđivanja energetskog potencijala *Galega orientalis* za proizvodnju bioplina te usporedbe s nekim važnijim sirovinama koje se primjenjuju u tehnologiji bioplina. *Galega orientalis* je višegodišnja krmna leguminoza zanimljiva zbog svoje dugovječnosti (7-15 godina), izdržljivosti i otpornosti te jednostavne i ekonomične proizvodnje. Istraživanje je provedeno pri mezofilnim uvjetima u diskontinuiranim reaktorima u trajanju od 61 dana. Prije početka i nakon fermentacije utvrđena su kemijska svojstva supstrata – pH, suha tvar (ST), organska tvar (OT), organski ugljik i organski dušik, te P, K, Ca i Mg u postfermentiranom ostatku s ciljem utvrđivanja mogućnosti daljnjeg korištenja kao organskog gnojiva. Utvrđen je prinos i kemijski sastav proizvedenog bioplina. Prosječni prinos bioplina kontrolne skupine iznosio je 0,219 m<sup>3</sup>/kg OT a eksperimentalne skupine (uz dodatak leguminoze) 0,610 m<sup>3</sup>/kg OT. Prema prosječnom sastavu ispitivani uzorci nisu se značajno razlikovali. Prosječni udio metana iznosio je 62,6% u kontrolnoj skupini a u eksperimentalnoj 61,9%.

Ključne riječi: *Galega orientalis* Lam., metan, prinos bioplina, svinjska gnojovka.

#### UVOD

U proizvodnji bioplina osim gnojovke sve značajniju ulogu imaju i različiti usjevi. Glavni „energetski usjevi“ jesu kukuruz i zeleno krmno bilje kao što su različite krmne trave i korjenasti usjevi (Klocke i sur., 2007.). Pri izboru najadekvatnijeg usjeva za proizvodnju bioplina najznačajniji parametar je ukupni prinos energije po hektaru. Ukupni prinos energije definira se prinosom energije (prinos suhe tvari biomase × specifični prinos metana) minus inputi kod uzgoja. Ostali također važni parametri za izbor usjeva za proizvodnju bioplina su i visoki prinos biomase, visok stupanj razgradnje, input hranjiva i pesticida, slaba proizvodnja, troškovi žetve i skladištenja, jednostavnost uzgoja. Kemijski sastav utječe na biorazgradivost i specifični prinos metana. Na kemijski sastav biljke utječu mnogi faktori kao što

su vrijeme žetve, faza rasta, vrsta biljke, odnos list/stabljika, uvjeti uzgoja i fertilizacija.

Kako bi se postigao visok specifični prinos metana, sadržaj lignina u biljci treba biti nizak a udio lako razgradivih komponenata visok (Amon i sur., 2007.; Chynoweth i sur., 1993.; Schittenhelm, 2008.). Krmna galega (*Galega orientalis* Lam.) je višegodišnja leguminoza koja se još naziva i kozja rutvica a uspijeva u sjevernim predjelima Europe. Koristi se kao hrana za stoku u obliku zelene krme, konzervirana kao silaža, sijeno ili dehidrirana (Peiretti i sur., 2006.). Nakon polaganog početnog rasta započinje ubrzani rast, biljka je bogata esencijalnim aminokiselinama, osobito prolinom i argininom. Uzgoj krmne galege poboljšava plodnost i strukturu tla akumuliranjem dušika i organske tvari te smanjujući permeabilnost i eroziju tla (Egamberdieva i sur., 2010.).

*Galega orientalis* zanimljiva je za proizvodnju bioplina zbog svoje dugovječnosti i jer može biti dobra alternativa skupim usjevima i onima koji se koriste u ljudskoj prehrani. Osim toga do sada nije dovoljno istražena u proizvodnji bioplina te je stoga i cilj ovog istraživanja bio utvrditi energetski potencijal *Galega orientalis* i usporediti ga s ostalim usjevima koji se najčešće koriste u proizvodnji bioplina.

## MATERIJAL I METODE

Istraživanje je postavljeno u diskontinuiranim reaktorima zapremine 1 L pri mezofilnim uvjetima i vremenu hidrauličke retencije od 61 dana. Ispitivane su dvije grupe uzoraka, svježa svinjska gnojovka (kontrolna grupa K) i smjesa svježe svinjske gnojovke i krmne biljke *Galega orientalis* (eksperimentalna grupa E). Obje grupe postavljene su u tri ponavljanja.

Prije postavljanja pokusa i nakon provedene anaerobne fermentacije provedene su kemijske i fizikalne analize supstrata: pH, suha tvar (ST), organska tvar (OT), ukupni ugljik i ukupni dušik. pH uzoraka određen je koristeći prijenosni pH metar Methrom i kombiniranu staklenu elektrodu Methrom, kalibriranu u otopini KCl (pH 4 i 7). Suha tvar određena je nakon sušenja u laboratorijskom sušioniku Kambič SP 440 na 105 °C do konstantne

mase. Organska tvar određena je žarenjem u žarnoj peći ISKRATERM Slovenija na 550 °C u trajanju od 4 sata. Ukupni dušik određen je koristeći blok za razaranje Kjeldahl (Büchi Digest System K-437) i destilacijsku jedinicu (Büchi Destillation Unit B-324) (Thompson, 2001.). Ukupni ugljik određen je prema ISO standardnoj metodi (ISO 14235, 1998.).

Fermentacija je svakodnevno praćena a proizvedeni je bioplin sakupljan u graduirane staklene posude (720 mL) spojene sa reaktorima preko gume cijevi i potopljene u zasićenu otopinu NaCl. Sastav bioplina (udio CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>) analiziran je na plinskom kromatografu Varian 3900 (Varian, UK) prema modificiranoj metodi (HRN ISO 6974-4:2000).

Nakon fermentacije iz postfermentiranog ostatka određena je koncentracija elemenata fosfora, kalija, kalcija i magnezija. Koncentracija ukupnog fosfora određena je spektrofotometrijskom fosfor-molibdenskom metodom, a kalija, kalcija i magnezija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (Thompson, 2001.)

Statistička obrada podataka izvršena je pomoću PC aplikacije Microsoft Excel koristeći ANOVA analizu varijance s jednim promjenjivim faktorom.

**Tablica 1. Fizikalna i kemijska svojstva kontrolne i eksperimentalne grupe uzoraka\***

**Table 1. Physical and chemical characteristics of control and experimental group of samples\***

Pokazatelj - Parameter	Kontrolna grupa – control group (K)		Eksperimentalna grupa – experimental group (E)	
	PF	NF	PF	NF
pH	7,3 ± 0,02	7,7 ± 0,04	7,5 ± 0,03	7,7 ± 0,05
Suha tvar – dry matter (%)	9,1 ± 0,02	7,3 ± 0,24	9,6 ± 0,07	7,5 ± 0,10
Organska tvar – organic matter (%)	76,2 ± 0,46	71,1 ± 0,54	79,5 ± 0,28	72,3 ± 0,38
Ukupni C – total C (%)	33,2 ± 2,64	28,9 ± 1,80	34,3 ± 2,17	31,8 ± 2,34
Ukupni N – total N (%)	4,0 ± 0,45	4,0 ± 0,05	4,2 ± 0,25	4,0 ± 0,19

\* Rezultati su srednja vrijednost triju ponavljanja a vrijednosti ± pokazuju standardnu devijaciju - Results are mean value of triplicate tests and values in ± show the standard deviation (PF-prije fermentacije, NF-nakon fermentacije, PF-before fermentation, NF-after fermentation)

## REZULTATI I RASPRAVA

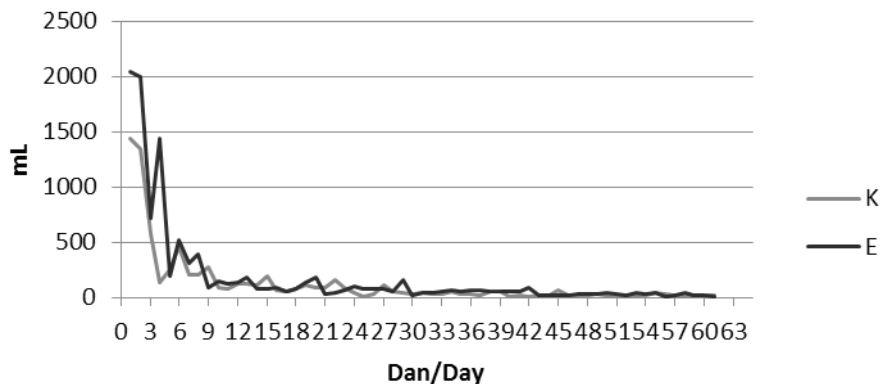
Tablica 1 prikazuje fizikalne i kemijske karakteristike svježih supstrata i nakon anaerobne fermentacije. Optimalna pH vrijednost kod anaerobne fermentacije u mezofilnim uvjetima kreće se u rasponu od 6,5 do 8 (Al-Seadi i sur., 2008.), dok neki autori navode i nešto veći raspon, od 6,5 do 8,5 (Qdais i sur., 2010.). Prema Ward i sur. (2008.) kada pH vrijednost padne ispod 6,6, brzina rasta metanogena naglo opada, dok lužnatiji pH dovodi do raspada mikrobnih granula i naknadno do pada procesa. Prosječna pH vrijednost kontrolnog uzorka bila je 7,32 a eksperimentalnog 7,51. Nakon fermentacije također je utvrđena pH vrijednost obje skupine uzoraka. Prosječna pH vrijednost bila je nešto viša u odnosu na početnu ali unutar optimalnog raspona (7,6 – 7,7).

Tijekom procesa dolazi do razgradnje organske tvari do octene kiseline, vodika i ugljikovog dioksida (Fantozzi i sur., 2009.) što za posljedicu ima smanjenje udjela organske tvari kao i ukupnog ugljika u supstratu nakon fermentacije. Udio dušika nije se značajno mijenjao u fermentiranom ostatku.

Udio suhe tvari u kontrolnoj grupi prije fermentacije bio je  $9,1 \pm 0,02\%$  a tijekom procesa se smanjivao zbog razgradnje te je nakon fermentacije udio u fermentiranom ostatku bio  $7,3 \pm 0,24\%$ . Slično je i kod kontrolne skupine uzoraka gdje je udio suhe tvari sa  $9,6 \pm 0,07\%$  tijekom fermentacije smanjen na  $7,5 \pm 0,10\%$ .

Slika 1 prikazuje dinamiku proizvodnje bioplina tijekom fermentacije u kontrolnoj i eksperimentalnoj skupini uzoraka u trajanju od 60 dana. Značajna proizvodnja plina zabilježena tijekom prva tri dana procesa posljedica je većeg udjela zraka koji je tijekom pripreme uzoraka dospio u reaktore, što je i potvrđeno analizom na plinskom kromatografu. Udio dušika u tim uzorcima bio je značajan, i do 54%. Faza metanogeneze u eksperimentalnoj skupini započinje 4. dan, u kontrolnoj grupi 5. dan a povećana proizvodnja bioplina odvija se do 7. – 8. dana i u tom periodu dnevna proizvodnja u eksperimentalnoj skupini daje veću količinu bioplina, u prosjeku 355 mL, a u kontrolnoj u prosjeku 285 mL. Nakon ove dinamične faze proces usporava te se dnevna proizvodnja smanjuje na prosječnih 100 mL bioplina u eksperimentalnoj skupini i 87 mL u kontrolnoj skupini. U narednim danima proizvodnja i dalje opada te je utvrđena prosječna proizvodnja u obje skupine podjednaka, 30 – 40 mL bioplina dnevno.

Tablica 2 prikazuje prosječni učinak mezofilnih reaktora pri vremenu hidrauličke retencije od 61 dana (ukupno proizvedeni bioplin, udio metana i prinos bioplina po kg organske tvari). Prosječni prinos bioplina u eksperimentalnoj grupi bio je  $0,610 \text{ m}^3/\text{kg OT}$  s prosječnim udjelom metana od 62,6% i ukupno proizvedenim bioplinom 10,94 L. U odnosu na kontrolnu grupu u kojoj je utvrđen prosječni prinos bioplina od  $0,219 \text{ m}^3/\text{kg OT}$  i ukupno proizvedeni bioplin od 7,54 L, eksperimentalna grupa dala je 45% više bioplina. Udio metana u kontrolnoj grupi nije



Slika 1. Dinamika proizvodnje bioplina (mL/dan)

Figure 1. Dynamics of biogas production (mL of biogas/day)

**Tablica 2. Prosječni učinak mezofilnih reaktora pri VHR od 60 dana****Table 2. Average performances of the mesophilic reactors with the HRT of 60 days**

Uzorak - Sample	Ukupno proizvedeni bioplin – Total produced biogas, (L)	Udio metana – ratio of methane, (%)	Prinos bioplina - biogas yield, (m <sup>3</sup> /kg OT)
Kontrolna grupa – control group, (K)	7,54 a	61,9 a	0,219 a
Eksperimentalna grupa – experimental group, (E)	10,94 b	62,6 a	0,610 b

\*Razlike između vrijednosti označenih istim slovom u istoj koloni nisu statistički značajne

Values marked with the same letter in same colone do not show statistically significant differences

se značajno razlikovao od udjela metana u eksperimentalnoj grupi.

Kako bi se utvrdila kvaliteta postfermentiranog ostatka kao organskog gnojiva utvrđena je koncentracija najvažnijih elemenata (P, K, Ca i Mg) u ostatku kontrolne i eksperimentalne skupine uzoraka (tablica 3). Rezultati analize pokazali su da je koncentracija P, K i Ca u eksperimentalnoj grupi uzoraka nešto veća u odnosu na kontrolnu grupu, dok je koncentracija Mg gotovo podjednaka u obje skupine uzoraka. Iz dobivenih rezultata utvrđen je i omjer N:P:K. U obje skupine uzoraka omjer je bio jednak, iznosio je 2:2:1.

Istraživanjem je utvrđeno da je iz 1 tone biljke *Galega orientalis* moguće proizvesti 83,05 m<sup>3</sup> bioplina, što znači 3173,66 m<sup>3</sup>/ha bioplina. Dobivena količina bioplina je gotovo 6 puta viša od one količine bioplina koju je moguće proizvesti iz čiste svinjske

gnojovke, međutim u usporedbi sa sirovinama koje se najčešće koriste u proizvodnji bioplina, galega ima znatno manji energetske potencijal. U našim prijašnjim istraživanjima utvrđen je energetske potencijal silaža pšenice, lucerne i kukuruza koji su redom iznosili 153,99 m<sup>3</sup>/t (Mihić i sur., 2012.), 128,28 m<sup>3</sup>/t i 156,68 m<sup>3</sup>/t (Mihić i sur., 2012.). Fischer (2007.) navodi i veći energetske potencijal za kukuruznu silažu, 197 m<sup>3</sup>/t, dok Al Seadi i sur. (2008.) navode 185 m<sup>3</sup>/t (sa udjelom suhe tvari od 33% i 96% organske tvari).

#### ZAKLJUČAK

Provedenim istraživanjem utvrđeno je da dodatak krmne leguminoze *Galega orientalis* Lam. pozitivno utječe na proizvodnju bioplina. Ukupna količina proizvedenog bioplina u kontrolnoj grupi bila je 7,54 L a u eksperimentalnoj grupi 10,94 L. Prosječni prinos bioplina u kontrolnoj grupi bio je 0,219 m<sup>3</sup>/kg

**Tablica 3. Koncentracija P, K, Ca i Mg u postfermentiranom ostatku u kontrolnoj i eksperimentalnoj grupi uzoraka\*****Table 3. P, K, Ca and Mg concentrations in postfermented residuum in control and experimental group\***

Element	Kontrolna grupa – Control group	Eksperimentalna grupa – Experimental group
P (%)	3,93 ± 0,91	4,01 ± 0,02
K (%)	1,74 ± 0,02	1,94 ± 0,01
Ca (%)	1,18 ± 0,36	1,54 ± 0,20
Mg (%)	2,22 ± 0,08	2,19 ± 0,06

\* Rezultati su srednja vrijednost triju ponavljanja a vrijednosti ± pokazuju standardnu devijaciju

– Results are mean value of triplicate tests and values in ± shows the standard deviation

OT, odnosno gotovo tri puta veći u eksperimentalnoj grupi 0,610 m<sup>3</sup>/kg OT. Prosječni udio metana u proizvedenom bioplinu u obje skupine uzoraka nije se značajno razlikovao. U kontrolnoj grupi udio metana činio je 61,9% a u eksperimentalnoj 62,6%. Očigledno je da je proces anaerobne fermentacije bio znatno uspješniji u eksperimentalnoj skupini uzoraka, za 45%.

Iz postfermentiranog ostatka utvrđen je omjer N:P:K u obje skupine uzoraka. U oba slučaja omjer hranjiva bio je jednak, 2:2:1, što znači da je ostatak nakon anaerobne fermentacije pogodan supstrat za gnojidbu.

Iz dobivenih rezultata izračunato je da je iz 1 tone krmne galege moguće proizvesti 83,05 m<sup>3</sup> bioplina, odnosno 3173,66 m<sup>3</sup>/ha bioplina. U odnosu na druge usjeve galega može dati znatno manju količinu bioplina. Primjerice energetska potencijal silaža pšenice, lucerne i kukuruza iznosi redom 153,99 m<sup>3</sup>/t, 128,28 m<sup>3</sup>/t i 156,68 m<sup>3</sup>/t. Međutim prednost galege je u njenoj dugovječnosti, izdržljivosti i otpornosti a proizvodnja je jednostavna i ekono- mična.

## REFERENCE

- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volks, S., Janssen, R., Kulišić, B., Kojaković, A. (2008.) Priručnik za bioplin. BiG>East Biogas for Eastern Europe, Intelligent Energy for Europe.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, V., Mayer, K., Gruber, L. (2007.): Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield. *Agri. Ecosys. Environ.* 118: 173-182.
- Chynoweth, D.P., Turick, C.E., Owens, J.M., Jerger, D.E., Peck, M.W. (1993.): Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* 5: 95-111.
- Egamberdieva, D., Berg, G., Lindström, K., Räsänen (2010.): Co-inoculation of *Pseudomonas* spp. With *Rhizobium* improves growth and symbiotic performance of fodder galega (*Galega orientalis* Lam.). *European Journal of Soil Biology* 46: 269-272.
- Fantozzi, F., Buratti, C. (2009.): Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester. *Bioresource Technology*, 100: 5783-5789.
- Fischer, T.: Expérience allemande: politique et apprentissage technologique. Presentation on CRAAQ, Conference in Montreal, 2007.
- ISO 14235: Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation, 1998.
- Klocke, M., Mähner, P., Mundt, K., Souidi, K., Linke, B. (2007.): Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. *Systematic and Applied Microbiology* 30: 139-151.
- Mihić, Đ., Jovičić, D., Kralik, D., Majkovčan, I., Zorko, A. (2011.): Proizvodnja bioplina kodigestijom pšenične silaže i govede gnojovke. *Krmiva*, 53(5): 187-192.
- Mihić, Đ., Kralik, D., Majkovčan, I., Jovičić, D., Rupčić, S. (2012.): Co-digestion of cattle manure with corn and alfalfa silages to increase biogas production. *Zbornik radova Obnovljivi i raspoloživi izvori energije 2012*, 9-11 oktobar, Andrevlje, Sek. III, 196-199.
- Peiretti, P.G., Gai, F. (2006.): Chemical composition, nutritive value, fatty acid and amino acid contents of *Galega officinalis* L. during its growth stage and in regrowth. *Animal Feed Science and Technology* 130: 257-267.
- Qdais, H. A., Hani, K. B., Shatnawi, N. (2010.): Modeling and optimization of biogas production from a waste digester using artificial neural network and genetic algorithm. *Resources, Conservation and Recycling*, 54: 359-363.
- Schittenhelm, S. (2008.): Chemical composition and methane yield of maize hybrids with contrasting maturity. *Eur. J. Agron.* 29: 72-79.
- 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.
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L. (2008.): Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99: 7928-7940.

## SUMMARY

Co-digestion of fresh pig slurry and fodder *Galega orientalis* Lam. was conducted to determine the energetic potential of *Galega orientalis* for biogas production and to compare it with some crucial feedstock which are used in the production of biogas. *Galega orientalis* is a perennial forage legumes, interesting because of its longevity (7-15 years), durability, resistance and simple and economical production. The experiment was conducted in mesophilic conditions in discontinuous reactors with retention time of 61 days. Before and after fermentation the chemical parameters of substrates were determined – pH, total solids (TS), volatile solids (VS), organic carbon and organic nitrogen, elements P, K, Ca and Mg in post fermented residuum with the aim of determining the possibility of further use as organic fertilizer. The biogas yield and its chemical composition were determined. The average biogas yield of the control group was determined to be 0.219 m<sup>3</sup>/kg VS while of the experimental group (with legumes addition) it was 0.610 m<sup>3</sup>/kg VS. According to the average composition tested samples did not differ significantly. The average methane content was 62.6% in control group and in the experimental group it was 61.9%.

Key words: *Galega orientalis* Lam., methane, biogas yield, pig slurry.