Anaerobna digestija ostataka iz proizvodnje maslina i maslinovog ulja procesom bioaugmentacije

Klanac, Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:916823

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

ANAEROBNA DIGESTIJA OSTATAKA IZ PROIZVODNJE MASLINA I MASLINOVOG ULJA PROCESOM BIOAUGMENTACIJE

DIPLOMSKI RAD

Petar Klanac

Zagreb, veljača, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

ANAEROBNA DIGESTIJA OSTATAKA IZ PROIZVODNJE MASLINA I MASLINOVOG ULJA PROCESOM BIOAUGMENTACIJE

DIPLOMSKI RAD

Petar Klanac

Mentorica:
Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić

Komentor:
Izv. prof. dr. sc. Tomislav Ivanković, Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Zagreb, veljača, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA

O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Petar Klanac**, JMBAG 0178107298, rođen 03.10.1996. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

ANAEROBNA DIGESTIJA OSTATAKA IZ PROIZVODNJE MASLINA I MASLINOVOG ULJA PROCESOM BIOAUGMENTACIJE

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____ _____

Potpis studenta / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Petra Klanca**, JMBAG 0178107298, naslova

ANAEROBNA DIGESTIJA OSTATAKA IZ PROIZVODNJE MASLINA I MASLINOVOG ULJA PROCESOM BIOAUGMENTACIJE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:			potpisi:
1.	Izv. prof. dr. sc Vanja Jurišić	mentorica	_____
2.	Izv. prof. dr. sc. Tomislav Ivanković, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet	komentor	_____
3.	Izv. prof. dr. sc. Ana Matin	član	_____
4.	Prof. dr. sc. Đani Benčić	član	_____

Zahvala

Ovim putem se zahvaljujem svojoj mentorici Izv. prof. dr. sc Vanja Jurišić na pruženoj pomoći, trudu pri izradi ovog diplomskog rada. Također se zahvaljujem svim profesorima i prijateljima koje sam imao prilike upoznati kroz svoje školovanje na Agronomskom fakultetu.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i djevojci na podršci tijekom studija i pisanja diplomskog rada.

Sadržaj

1. Uvod ... 1
1.1. Cilj istraživanja ... 2
2. Pregled literature ... 3
2.1. Maslina ... 3
2.2. Proizvodnja maslina i maslinovog ulja u Hrvatskoj ... 3
2.3. Ostaci nakon proizvodnje maslina i maslinovog ulja ... 4
2.3.1. Ostaci rezidbe maslina ... 5
2.3.2. Ostaci nakon proizvodnje ulja ... 6
2.3.3. Utjecaj ostataka na okoliš ... 8
2.3.4. Nusproizvodi proizvodnje maslina i maslinovog ulja kao sirovine u biorafinerijskom procesu ... 9
2.4. Anaerobna digestija ... 10
2.4.1. Bioplin ... 11
2.5. Bioaugmentacija ... 11
3. Materijali i metode istraživanja ... 13
3.1. Materijali ... 13
3.2. Metode ... 14
3.2.1. Sadržaj vode ... 14
3.2.2. Sadržaj pepela ... 15
3.2.3. Sadržaj koksa ... 16
3.2.4. Ukupni ugljik, vodik, dušik, sumpor i kisik ... 16
3.2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija ... 17
3.2.6. Ogrjevna vrijednost ... 18
3.2.7. Utvrđivanje količine bioplina ... 19
4. Rezultati i rasprava ... 21
4.1. Sadržaj vode ... 21
4.2. Sadržaj pepela ... 22
4.3. Sadržaj koksa ... 23
4.4. Ukupni ugljik, vodik dušik i sumpor ... 24
4.5. Makro- i mikroelementi ... 25
4.6. Ogrjevna vrijednost ... 25
4.7. Prinos bioplina ... 27
5. Zaključak ... 30
6. Literatura ... 31

Legenda pojmova

MJ/kg – mjerna jedinica ogrjevne vrijednosti, megadžul po kilogramu

mLg^{-1}s.tv. – mjerna jedinica prinosa bioplina, mililitara po gramu suhe tvari

dm – dry mater (*eng*. suha tvar)

I – bioreaktor inokulum

SIK – bioreaktor kombinacija suspenzija bakterija, inokulum i komina masline

BIK – bioreaktor biočestice, inokulum i komina masline

PIK - bioreaktor perlit, inokulum i komina masline

IK - bioreaktor inokulum i komina masline

SIOB - bioreaktor suspenzija bakterija, inokulum orezana biomasa

BIOB - bioreaktor biočestice, inokulum i orezana biomasa

IOB - bioreaktor inokulum i orezana biomasa

PIOB - bioreaktor perlit, inokulum i orezana biomasa

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Petra Klanca**, naslova

ANAEROBNA DIGESTIJA OSTATAKA IZ PROIZVODNJE MASLINA I MASLINOVOG ULJA PROCESOM BIOAUGMENTACIJE

Rezidbeni ostaci nastali održavanjem nasada, kao i komina masline nastala proizvodnjom maslinovog ulja predstavljaju ostatak koji se može koristiti za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora. Navedeni ostaci mogu se zbrinuti procesom anaerobne digestije, tijekom koje se proizvodi bioplin, pri čemu se smanjuje količina otpada i utjecaj na okoliš.

Cilj ovog rada bio je utvrditi mogućnost anaerobne digestije rezidbenih ostataka te komine maslina bioaugmentacijom reaktora za proizvodnju bioplina. Bioaugmentacija je postupak dodavanja selektiranih mikroorganizama u biotehnološki proces kako bi se ubrzala razgradnja i radi poboljšanja učinkovitost procesa.

Analizom komine, utvrđene su prosječne vrijednosti sadržaja vode 4,84 %, pepela 2,24 %, koksa 15,17 %, gornje ogrjevne vrijednosti 19,33 MJ/kg. Postavljena su 4 različita bioaugmentirana reaktora za anaerobnu digestiju koji su kao supstrat imali kominu masline. Najveći prinos bioplina pokazali su bioreaktori s dodatkom suspenzije bakterija (106,65 mL g^{-1}s.tv.) i dodatkom biočestica (99,86 mL g^{-1}s.tv.), u slučaju bioreaktora s dodatkom perlita prinos je bio isti kao u bioreaktoru bez dodatka (74,88 mL g^{-1}s.tv.).

Analizama orezane biomase, utvrđene su prosječne vrijednosti sadržaja vode 10,56 %, pepela 2,91 %, koksa 8,85 %, gornje ogrjevnu vrijednost 19,41 MJ/kg. Postavljena su 4 različita bioaugmentirana reaktora za anaerobnu digestiju koji su kao supstrat imali orezanu biomasu masline. Najveći prinos bioplina u reaktorima s orezanom biomasom pokazali su biorektori sa dodatkom suspenzije bakterija (43,88 mL g^{-1}s.tv.) i bioreaktor sa dodatkom biočestica (42,35 mL g^{-1}s.tv.), bioreaktora sa samom orezanom biomasom postigao je malo veće prinose bioplina (33,20 mL g^{-1}s.tv.) u odnosu na onaj s perlitom (27,37 mL g^{-1}s.tv.).

Na temelju provedenog istraživanja, može se zaključiti da je proces bioaugmentacije pozitivno utjecao na stabilnost procesa i prinos bioplina iz komine i orezane biomase. Utvrđeno je da proces bioaugmentacije ima pozitivan utjecaj na biodostupnost hranjiva iz lignocelulozne biomase koja koriste anaerobni organizmi za proizvodnju bioplina.

Ključne riječi: maslina, orezani ostaci, komina masline, anaerobna digestija, bioaugmentacija

Summary

Of the master's thesis - student **Petar Klanac**, entitled

ANAEROBIC DIGESTION OF OLIVE PRODUCTION RESIDUE AND OLIVE OIL PRODUCTION RESIDUE BY PROCESS OF BIOAUGMENTATION

Olive tree residues formed by pruning, as well as olive pomace formed during the process of olive oil production represent the biomass that can be used for renewable energy production. By using the residues for production of biogas by process of anerobic digestion biogas is made, production residues are disposed and reduced environmental impact.

The aim of this research wat to determine the possibility of influence on anaerobic digestion of olive tree prunings and olive pomace by bioaugmentation of the bioreactors. Bioaugmentation is a process in which by adding additional microorganisms in the biotechnological process to speed up the process and improve efficiency.

Olive pomace analysis show medium values for: moisture content 4.84 %, ash 2.24 %, coke 15.17 %, high heat value 19.33 MJ/kg. Four different bioaugmented bioreactors were setup for anaerobic digestion which used olive pomace. Highest biogas yield was present in bioreactor with added bacteria suspension (106.65 mL g^{-1}dm) and with added bioparticles (99.86 mL g^{-1} dm), in the case of perlit the yield was the same as the bioreactor with no additions (74.88 mL g^{-1} dm).

Olive tree prunings analysis show medium values for: moisture 10.56 %, ash 2.91 %, coke 8.85 %, higher heating value 19.41 MJ/kg. Four different bioaugmented bioreactors were setup for anaerobic digestion which used olive tree prunings. Highest biogas yield was present in bioreactor with added bacteria suspension (44.88 mL g^{-1} dm) and bioreactor with added bioparticles (42.35 mL g^{-1}dm), bioreactor with no additions had slightly bigger biogas yields (33.20 mL g^{-1} dm) than the bioreactor with perlit (27.37 mL g^{-1} dm).

The bioaugmentation process had a positive effect on the stability of the process and the yield of biogas from olive pomace and pruned olive biomass. It was concluded that the process of bioaugmentation has a positive effect on bioavailability of nutrients in lignocellulose biomass used by aerobic microorganisms for production of biogas.

Key words: olive, tree prunings, olive pomace, anaerobic digestion, bioaugmentation

1. Uvod

Povećanjem svjetske populacije i razvojem tehnologija olakšava se svakodnevni život ljudi, ali i povećava potrošnja energije i utjecaj na okoliš. Taj problem dovodi do potrebe za istraživanjima novih mogućnosti proizvodnje i primjene energije iz obnovljivih izvora. Anaerobna digestija postala je široko rasprostranjeni način proizvodnje energije u obliku proizvodnje bioplina, kao i zbrinjavanja organskih ostataka različitih proizvodnih procesa. U zemljama svijeta u kojima je tehnologija proizvodnje bioplina prisutnija, kao sirovina za istu se koriste različite vrste organskog otpada. Na taj način se istovremeno proizvodi energija i zbrinjava organski otpad (Ulukardesler i sur., 2010.). Bioplin je čisti izvor energije i ima visoku toplinsku vrijednost. Nusproizvod proizvodnje bioplina je fermentirani ostatak (digestat) koji se može koristiti kao visokovrijedno gnojivo (Song i sur., 2021.).

U poljoprivrednoj proizvodnji, proizvode se velike količine biomase, poput ostataka pri rezidbi voćarskih kultura, slama, kukuruzovina i sl., koja ostaje neiskorištena. To su relativno lako iskoristive sirovine. Ostaci i otpad iz poljoprivrede su vrlo heterogena biomasa različitih svojstava te ju je stoga poželjno preraditi (Beretin, 2015.).

Odlaganje kao oblik zbrinjavanja ostataka nakon proizvodnje maslinovog ulja (komina masline) te biomase nastale formiranjem i održavanjem nasada maslina (rezidbeni ostaci) može uzrokovati veliki okolišni problem. Dostupna istraživanja ukazuju na važnost masline kao poljoprivredne kulture, a s obzirom na današnje europske trendove i tendenciju osiguranja kružnog gospodarstva, odnosno održive poljoprivredne proizvodnje, u kojoj je težnja iskoristiti ostatke proizvodnje s ciljem dobivanja energije i/ili proizvoda dodatne vrijednosti. Danas se u praksi ostaci rezidbe i komina maslina, unatoč velikom energetskom potencijalu, ne iskorištavaju za tu svrhu. Zbog velike količine organske tvari, ove sirovine imaju dobar potencijal za proizvodnju bioplina. Međutim, zbog prisustva lignina u sirovini, anaerobna digestija može biti otežana. Navedeni problem mogao bi se umanjiti procesom bioaugmentacije, odnosno dodatkom ciljanih mikroorganizama radi poboljšanja učinkovitosti procesa anaerobne digestije.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog rada bio je utvrditi mogućnost anaerobne digestije rezidbenih ostataka te komine masline, pri čemu se provela bioaugmentacija reaktora za proizvodnju bioplina, odnosno dodali su se ciljani mikroorganizmi radi poboljšanja učinkovitosti procesa. Potom se pratio utjecaj bioaugmentacije na anaerobnu digestiju rezidbenih ostataka i komine maslina u odnosu na reaktore koji nisu bili bioaugmentirani.

2. Pregled literature

2.1. Maslina

Maslina (*Olea europaea L.*) je vazdazelena (zimzelena) biljna vrsta, tipičan predstavnik mediteranskog uzgojnog areala. Pretpostavlja se da je kultura masline u našim krajevima, kao i drugdje na Sredozemlju stara zapravo koliko i civilizacija. Najmnogobrojnija je i najperspektivnija poljoprivredna kultura u našem priobalju (Gugić i sur., 2017.). Popularizacijom maslinovo ulje zauzima posebno statusno mjesto među ostalim uljima i namirnicama (Gugić i Ordulj 2006.).

Preko 11 milijuna ha posvećeni su uzgoju maslina diljem svijeta što je rezultiralo s više od 20 milijuna tona maslina godišnje. 3 milijuna tona maslinovog ulja se proizvede svake godine u svijetu od čega je 2 milijuna tona ulja proizvedeno u EU (European Commission 2021., ec.europa.eu).

U Republici Hrvatskoj, područje rasprostranjenosti masline obuhvaća Istru, priobalni pojas Kvarnera i otoke te priobalni pojas Dalmacije s otocima. Posljednjih nekoliko godina, radi uvođenja niza mjera državnih potpora i situacije na tržištu, povećava se potražnja za maslinovim uljem i postizanjem veće cijene, stoga kontinuirano raste interes za proizvodnjom maslinovog ulja što je pozitivno utjecalo na razvoj maslinarstva u Republici Hrvatskoj (Ministarstvo poljoprivrede 2021.).

Plodovi masline koriste se za preradu u ulje ili konzerviranje. Ulje se od davnina koristi kao prehrambeni proizvod i odlikuje iznimnim dijetoterapeutskim učinkom na zdravlje čovjeka (Benčić 2000.).

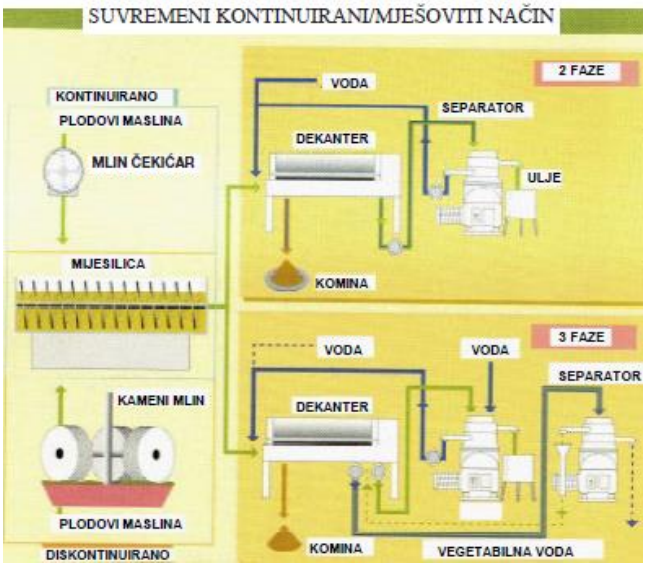
2.2. Proizvodnja maslina i maslinovog ulja u Hrvatskoj

Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u 2020 g., u Republici Hrvatskoj proizvedeno je 40.278 hektolitara maslinovog ulja. Prema podacima ARKOD-a, površina pod maslinicima u 2020. godini iznosila je 17.721,17 ha. Republika Hrvatska trenutno ima oko 160 uljara prosječnog preradbenog kapaciteta oko 1.300 kg/h (Ministarstvo poljoprivrede, 2021.)

Proces ekstrakcije maslinovog ulja (Slika 2.2.1.) tijekom godina se modernizirao. Maslinovo ulje se nekada dobivalo metodom prešanja. Razvojem novih tehnologija u industriji, došlo je do modernizacije procesa uvođenjem novijih metoda kojim se iz frakcija krute i tekuće faze centrifugiranjem izdvaja ulje. Odvajanje se odvija u horizontalnim centrifugama ili dekanterima, s dva ili tri izlaza (García i sur., 2020.).

Slika 2.2.1. Ekstrakcija maslinovog ulja u uljari Nadin (vlastita arhiva)

Maslinovo ulje se dobiva iz ploda masline koji se čišćenjem i pranjem priprema za mehaničku dezintegraciju ploda. Dezintegracijom se dobiva maslinovo tijesto koje se dalje odvodi na separaciju ulja od biljne vode i krutih čestica. Izdvajanje ulja iz tijesta najčešće se provodi hidrauličkom prešom (diskontinuirani postupak) ili centrifugiranjem takozvanim dekanterima ili horizontalnim separatorima (kontinuirani postupak) prikazano na Slici 2.2.2. (Drljepan 2014.).



Slika 2.2.1. Procesi izdvajanja ulja centrifugiranjem (kontinuirani postupak)

Izvor: Gugić i Ordulj 2006.

2.3. Ostaci nakon proizvodnje maslina i maslinovog ulja

Budući da je uzgoj maslina u svrhu proizvodnje maslinovog ulja raširen diljem svijeta, ovaj sektor je veliki proizvođač nusproizvoda koji nastaju tijekom uzgoja (ostaci rezidbe) i prerade ploda (komina masline). Zbrinjavanje ovih nusproizvoda na terenu može dovesti do ekoloških problema, a s druge strane, ovi nusproizvodi imaju ogroman potencijal za daljnje iskorištenje kao izvor energije (García i sur., 2020.).

2.3.1. Ostaci rezidbe maslina

U Hrvatskoj, kultura masline pokazala je najveći energetski potencijal rezidbenih ostataka voćarskih kultura po stablu (Slika 3.2.1.1.). S razmakom sadnje stabala od 6 x 6 (m) prosječan broj stabala po hektaru iznosi 278. Prosječni prinos orezane biomase po stablu masline od 9,08 kg znači da najveća potencijalna količina orezane biomase po hektaru nasada masline u Hrvatskoj iznosi 2.524,2 kg (Bilandžija i sur. 2012.).

Slika 3.2.1.1. Stablo masline (vlastita arhiva)

Rezidba je važna radnja koju se provodi u masliniku, njome se pomlađuju stara stabla, formiraju uzgojni oblici kod mladih stabala i održava se ravnoteža rasta i rodnosti kod stabala u punoj rodnosti. Ostaci obrezivanja maslina sastoje se od tanjih grana koje su obično promjera manjeg od 5 cm. Prosječno 3 t otpada od rezidbe maslina proizvede se iz 1 ha nasada maslina (García i sur., 2020.). U slučaju prikupljanja rezidbenih ostataka maslina u mediteranskim područjima, razlikuju se (i) godišnja rezidbu, u kojoj se u prosjeku može prikupiti 1,3 tone po hektaru biomase i (ii) dvogodišnja rezidba, u kojoj se prikupi u prosjeku 3 tone biomase po hektaru. Starost maslina je najveći faktor kod količine biomase koja se može prikupiti rezidbom. Najveće prinose su pokazala stabla starija od 40 godina zatim ona između 10 i 40 godina starosti, a najmanje prinose imaju stabla mlađa od 10 godina. Faktori koji utječu pozitivno na prinos biomase po stablu su: prostor za rast, navodnjavanje i dovoljan vremenski period za rast. Proizvodnja biomase se izjednačava ako stabla imaju dovoljan vremenski period za rast (2 godine). Stablo masline je drugačije od ostalih vrsta voćaka, kod

kojih je veći broj biljaka po hektaru dovodi do veće količine preostale biomase. Pravilnim formiranjem uzgojnog oblika i pravovremenim pomlađivanjem masline, istovremeno je moguće pozitivno utjecati na prinos ploda i biomase (Velázquez i sur., 2011.). Ostaci rezidbe trebaju se što prije ukloniti s polja, jer u suprotnom mogu predstavljati rizik razvoja biljnih bolesti (Romero-García i sur., 2014.).

2.3.1.1. Iskorištenje ostataka rezidbe maslina

Općenita praksa u Republici Hrvatskoj je da se ostaci rezidbe maslina usitne i zaoravaju u tlo, ili ostavljaju na zemljištu pa spaljuju, što ne uzrokuje samo onečišćenje zraka nego i povećava rizik od širenja štetočina i požara. U slučaju korištenja rezidbenih ostataka masline za proizvodnju energije, istovremeno se rješava problem onečišćenja okoliša i zbrinjavanja nusproizvoda, ali se i omogućuje gospodarstvima opskrba čistom energijom iz obnovljivog izvora. Najčešći način iskorištavanja ostataka rezidbe je neposredno izgaranje. Deblje grane se mogu odvajati i koristiti kao drva za kućni ogrjev i u manjim pogonima. Međutim, neposredno izgaranje je neučinkovit proces za pretvorbe energije koji potencijalno uzrokuje povećane emisije CO_2 (García i sur., 2020.).

Međutim, rezidbeni ostaci pokazuju prikladna svojstva za proizvodnju bioplina procesom anaerobne digestije. Imaju visok sadržaj kisika i niski C/N omjer što ih čini dobrom sirovinom za anaerobnu digestiju uz predtretmane usitnjavanja (Costa i sur., 2018.).

2.3.2. Ostaci nakon proizvodnje ulja

Procjena količine komine koja nastaje u proizvodnji maslinova ulja u EU iznosi oko 6,8 milijuna tona godišnje. U Hrvatskoj se proizvodi oko 30.000 tona maslina godišnje, pri čemu nastaje oko 12.000 tona komine (Brlek i sur., 2009.). U Hrvatskoj se komina slabo iskorištava, jer nije prepoznat njezin potencijal te najčešće završava kao otpad uzrokujući onečišćenje tla, a posljedično i voda. Stoga je potrebno pronaći rješenja za njezino zbrinjavanje poticanjem novih energetski i ekološki učinkovitih tehnologija i znanstveno-istraživačkih radova (Hrvatska gospodarska komora, 2017.).

2.3.2.1. Iskorištenje ostataka nakon proizvodnje ulja

Komina masline vrijedna je sirovina, ima mnogo potencijala za iskorištenje: proizvodnja energije, kompostiranje, proizvodnja kozmetičkih proizvoda, punila za polimere, kompost itd. Komina se u svrhu proizvodnje energije može iskoristiti na nekoliko načina:

- anaerobna digestija odnosno proizvodnja bioplina,
- neposredno izgaranje u pećima za izgaranje biomase te
- proizvodnja biogoriva poput biodizela od ulja komine masline.

Nadalje, problem neadekvatnog odlaganja može se riješiti uporabom komine kao komposta za poljoprivredne površine, s obzirom na visok udio organskih i biljnih hranjivih tvari, čime se dobiva visoko kvalitetna kompostna masa. Komina masline sadrži visok udio polifenola koji imaju antioksidativno svojstvo zbog čega je moguća primjena komine u kozmetičkoj industriji. Primjenjivanje komine kao punila za polimerne materijale može se uštediti na sirovinama za proizvodnju istih, a to doprinosi smanjenju odlaganja otpada (Kučić Grgić i sur., 2019).

Kompostiranje komine masline pokazalo se kao održiva metoda proizvodnje komposta bez patogena, koje osigurava maksimalne koristi za biljnu proizvodnju (Chowdhury i sur., 2013.). Primjena komine masline kao obnovljivog izvora energije pretvorbom procesom izgaranja (ili anaerobne digestije ima mogućnost rješavanja ozbiljnog ekološkog problema s prihvatljivim ekološkim učinkom (Sánchez i sur., 2020.). Na vrstu komine i njena fizikalno-kemijska svojstva najviše utječe proces prerade ploda masline. Razlikujemo preradu horizontalnom centrifugom ili dekanterom. Kod dekantera postoje 3 izlaza (ulje, komina i voda), a kod horizontalne centrifuge je broj izlaza smanjen na dva (ulje i komina zajedno sa korištenom vodom) s ciljem smanjenja otpadnih voda korištenih u procesu prerade (García i sur., 2020.).

Nakon prerade, komina se može koristiti kao energent, pri čemu se energija sadržana u komini pretvara u iskoristivi oblik energije. Komina zbog toga dobiva drugo značenje. Ona nije više beskorisni otpad ili u boljem slučaju organsko gnojivo, nego je energent koji ima svoju vrijednost (Jukić i sur., 2006.). Istraživanja korištenja kombinacije komine masline i ostataka nakon proizvodnje drvnih peleta pokazala je dobre rezultate. Profitabilnost proizvodnje peleta povećala se za 11 % (zbog smanjenja troškova nabave, piljenja i transporta) i proizvedeni peleti su smanjili emisiju CO_2 za 5 %. Ekonomski i ekološki najprihvatljiviji pelet sadržavao je kominu i ostatke *Pinus radiata* u omjeru 90/10 (Hernández i sur., 2019.)

Komina masline iz uljare može se podvrgnuti procesima odvajanja i sušenja, ovisno o tipu komine. Može se sušiti do stalne relativne vlažnosti (8-12 %) i služiti kao sirovina za proizvodnju peleta ili podvrgnuti ekstrakciji otapalom, čime se dobiva ulje komine. Ulje iz komine može se koristiti za proizvodnju biodizela postupkom transesterifikacije. Međutim, glavni problem proizvodnje biodizela iz ulja komine je nizak ukupni prihod zbog niskog udjela ulja u komini (García i sur., 2020.).

Nusproizvodi prerade jestivog ulja predstavljaju veliki potencijal kao supstrat za proizvodnju bioplina. Iskorištavanje takvih nusproizvoda potrebno je dodatno optimirati zbog fizikalnih i kemijskih parametara nusproizvoda poput (sadržaj lipida, sadržaj lignina itd.) te sezonske dostupnosti (Rashama i sur., 2019.). Anaerobna digestija se odvija kroz četiri faze: hidrolizu, acidogenezu, acetogenezu i metanogenezu (Thenabadu i sur., 2014.). Lignin je sirovina slabije

biorazgradljivosti, zbog svoje složene strukture koja onemogućuje pristup hranjivim tvarima mikroorganizmima (niska bioraspoloživost), stoga je neprobavljiv za većinu mikroorganizama (Steinbüchel 2005.; Aggett 2010.). Izbor sirovina koja sadrže lignin u procesu anaerobne digestije mora uključiti mogućnosti predtretmana sirovine kako bi se optimirao proces (Ijoma 2016.).

Korištenjem komine masline kao jedinog supstrata za proces anaerobne digestije pokazalo se neučinkovito zbog nepovoljnog C/N omjera. Optimalni omjer postigao bi se dodatkom supstrata s visokim udjelom dušika, poput gnojovke. Također, primjena predtretmana komine dovodi do povećane dostupnosti ugljikohidrata mikroorganizmima i povećani prinos metana u odnosu na netretiranu kominu. Stoga je poželjno obaviti predtretman (mehanički i kemijski) kako bi se poboljšao proces anaerobne digestije komine maslina (Ayadi i sur., 2020.).

Tekin i sur. (2000.) su uočili da proizvodnja metana anaerobnom digestijom komine prati sve karakteristične krivulje. Nakon prvih 10 dana, proizvodnja metana se eksponencijalno povećala, a nakon 25 dana je došlo do stacionarne faze. Došlo je do povećanja pH vrijednosti sa 6,0 u početnoj fazi, na 7,0-7,5 pri fazi maksimalne proizvodnje metana. Metan proizveden u stacionarnoj fazi anaerobne digestije činio je 80 % smjese plinova. Visoki prinos metana može biti pripisan CO_2 koji ima povoljan utjecaj na produktivnost metanogenih bakterija. Nadalje, autori su došli do zaključka da stabilizirani digestat koji je ostao nakon anaerobne digestije predstavlja proizvod dodatne vrijednosti zbog toga što je ekonomski profitabilan i rješava ekološki problem zbrinjavanja komine.

2.3.3. Utjecaj ostataka na okoliš

Prilikom prerade maslina bilo kojim tehnološkim postupkom, na kraju procesa nastaju značajne količine nusproizvoda u obliku vegetativne vode i komine masline, koje je potrebno adekvatno zbrinuti. Budući da komina masline i vegetativna voda nastaju u velikim količinama i u relativno kratkom vremenskom razdoblju, mogu predstavljati značajno opterećenje i imati negativan utjecaj na okoliš. Komina masline i vegetativna voda na poljoprivrednim površinama mogu se koristiti isključivo u skladu s načelima dobre poljoprivredne prakse i uz preporuku kompostiranja i pri tome služiti za poboljšanje fizikalnih i kemijskih svojstava tla kao i ishranu biljaka. Ukoliko se prethodno obrađena komina masline koristi na poljoprivrednom zemljištu, sukladno propisima iz nadležnosti Ministarstva poljoprivrede, kao organsko gnojivo ili poboljšivač tla, tada se ista ne smatra otpadom i ne podliježe odredbama Zakona o održivom gospodarenju otpadom, odnosno ne smatra se otpadom niti podliježe obvezama upisa u Očevidnik nusproizvoda (Ministarstvo poljoprivrede, 2021.).

Komina masline kao nusproizvod prehrambene industrije ne ubraja se u opasni otpad ili otpad općenito. Ona je potencijalni problem zbog određenih komponenata koje mogu negativno

utjecati na ekosustav. Uslijed neadekvatnog odlaganja, spojevi komine bivaju isprani i procjeđivanjem dospijevaju u tla i podzemne vode gdje mogu uzrokovati onečišćenja. Stoga iskorištavanje komine ima dodatan interes u mnogim istraživanjima koja istražuju razne potencijale komine (Kučić Grgić i sur., 2019). S obzirom na prisutnost visokog sadržaj fenola, lipida i ostalih organskih spojeva, otpadna voda i komina nastala procesom obrade maslina pokazale su fitotoksično djelovanje, odnosno negativni učinak na tlo (De Ursinos i sur., 1992.).

Nadalje, ostaci rezidbe maslina najčešće se ostavljaju na površini te spaljuju ili usitnjavaju pa se unose u tlo. Praksa spaljivanja ostataka nakon rezidbe maslina nije ekološki prihvatljiv način zbrinjavanja. Uvijek postoji rizik pojave bolesti na orezanim ostacima koji su ostavljeni na poljoprivrednoj površini. Malčiranje je sve popularnija metoda zbrinjavanja rezidbenih ostataka. Povoljno utječe na mikrobiološku aktivnost i količinu organske tvari u tlu. Međutim, na taj način uništava se energetski vrijedna sirovina (Pienkowski i Beaufoy, 2002.; García i sur., 2020.).

2.3.4. Nusproizvodi proizvodnje maslina i maslinovog ulja kao sirovine u biorafinerijskom procesu

Posljednja dva desetljeća, lignocelulozni biljni materijal kao sirovina za proizvodnju biogoriva privukla je pažnju znanstvenika i njihovih istraživanja s ciljem izrade alternativnih izvora energije iz obnovljivih izvora. Osim biogoriva sve je popularniji pristup prerade takvih sirovina u biorafinerijama. Koncept biorafinerija sastavljen je od primjene širokog spektra tehnologija kojima se izdvajaju jednostavne komponente biomase (ugljikohidrati, proteini, lipidi, itd.) koji se kasnije mogu primijeniti u proizvodnji materijala s dodatnom vrijednosti, kemikalija i biogoriva (Cherubini 2010.).

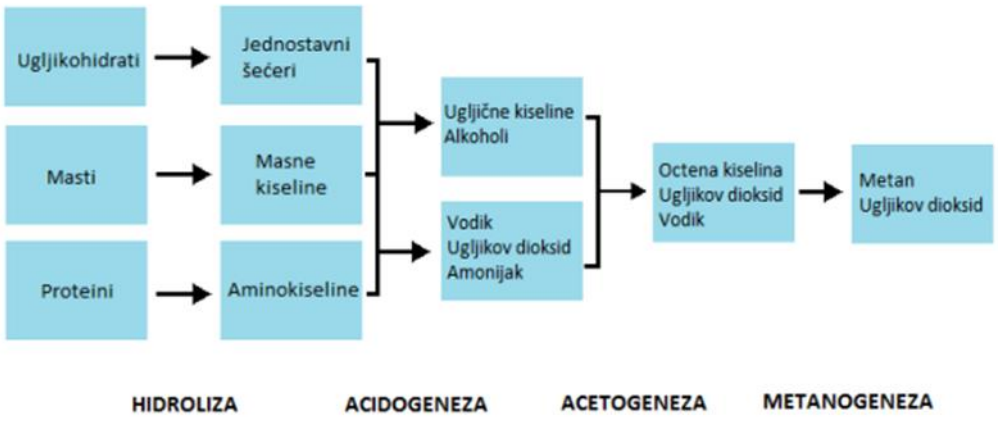
Maslina ne mora biti samo sirovina za proizvodnju maslinovog ulja nego i mnogih drugih proizvoda koji mogu biti izlazni proizvod biorafinerija. Rezidbeni ostaci, koštice masline, ulje od komine, komina, otpadne vode itd. su se pokazali kao potencijane sirovine u biorafinerijskom procesu. Od njih se može proizvoditi široki spektar proizvoda dodatne vrijednosti: biogoriva, biokemikalija, biomaterijala, polifenola i sl. (Romero-García i sur., 2014.).

U istraživanju koje su proveli Najafi i sur. (2021.), istražen je potencijal otpada nakon proizvodnje maslina i maslinovog ulja za razvoj biorafinerije s više proizvoda. Uzeti su u obzir različiti nusproizvodi uključujući kominu, košticu, lišće i drvo. Prije pretvorbe, materijali su tretirani (vruća voda, organska otapala, organska otapala katalizirana kiselinom) kroz tri različita scenarija. Prvi scenarij, odnosno anaerobna digestija supstrata za proizvodnju bioplina, dala je 219,3 m^3 bioplina po hektaru maslina, što je ekvivalent 247,4 L benzina. Drugi scenarij, odnosno fermentacija za proizvodnju bioetanola, rezultirala je s 295,9 L bioetanola po hektaru maslina, što odgovara 196,1 L benzina. Treći scenarij je uključio je korištenje

nusproizvoda za proizvodnju bioetanola, anaerobnu digestiju ostataka fermentacije i odvajanje lignina, što je rezultiralo s 295,9 L bioetanola, 137,2 m3 biometana i 347,1 kg lignina, što je ekvivalentno s 521,6 L benzina. Nadalje, preostali sadržaj ulja u uzorcima komine iznosio je oko 20 %, koji se dodatno mogao koristiti za proizvodnju biodizela.

2.4. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija biokemijski je proces razgradnje organske tvari bez prisustva kisika . Ukoliko se odvija u svrhu proizvodnje energije, proces anaerobne digestije provodi se u posebno konstruiranim digestorima u kojima se kontroliraju uvjeti procesa. Za proizvodnju se koristi supstrat organskog podrijetla (najčešće mješavina supstrata iz različitih izvora) čijom se pretvorbom dobivaju dva nusproizvoda: bioplin i digestat. Ovisno o vrsti i kombinaciji ulaznih sirovina, vrijeme retencije varira od nekoliko sati do nekoliko tjedana. Najčešće korištene sirovine za proces anaerobne digestije uključuju: gnojovku, stajski gnoj, ostaci iz poljoprivredne proizvodnje, nusproizvodi prehrambeno-prerađivačke industrije, otpadni mulj iz pročistača voda itd. Anaerobna digestija odvija se u 4 faze: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza (Rohlik 2016.).



Slika 2.4.1. Faze anaerobne digestije (Izvor: Terzić 2018.)

U hidrolizi se organska tvar razlaže na tekuće monomere i polimere (proteine ugljikohidrate i masti) koji se transformiraju u aminokiseline, monosaharide i masne kiseline.

Acidogeneza je faza u kojoj acidogene bakterije vrše transformaciju molekula iz faze hidrolize i pretvaraju ih u kratke lance hlapljivih kiselina, ketona, alkohola, vodika i ugljikovog dioksida. Acidogenezom nastaju propionska i maslačna kiselina, metanol i etanol.

Acetogeneza je faza u kojoj se dio produkata nastalih u fazi acidogeneze pomoću acedogenih bakterija transformiraju u vodik, ugljični dioksid i octenu kiselinu.

Metanogeneza je zadnja faza anaerobne digestije. U ovoj fazi metanogene bakterije proizvode metan i ugljikov dioksid.

2.4.1. Bioplin

Bioplin je uz digestat jedan od dva produkata nastao procesom anaerobne digestije organske tvari. Uglavnom je sastavljen od metana i ugljikovog dioksida. Može se koristiti za proizvodnju električne energije, toplinske energije i kao biogorivo (Rohlik 2016.).

Svojstva i sastav bioplina najviše ovise od tipu supstrata, načinu proizvodnje, temperaturi procesa, trajanju retencije, volumenu digestora i drugim čimbenicima koji utječu na sam proces anaerobne digestije. Energetska vrijednost bioplina određena je udjelom metana. Volumni udio metana u bioplinu najčešće je od 50 do 75%. Ostatak bioplina čine ugljikov dioksid (25 do 45%), vodena para (2 do 7%) i ostali plinovi prisutni u manjim udjelima (kisik, dušik, aminijak. vodik, sumporovodik) (Al Seadi i sur. 2008.).

Najčešći način korištenja bioplina je istovremena proizvodnja toplinske i električne energije izgaranjem u kogeneracijskim postrojenjima. Doradom ili pročišćavanjem bioplina postoji mogućnosti korištenja kao pogonskog goriva u vozilima. Potrebno je uklananje ugljikovog dioksida i sumpora kako bi proizveli biometan iz bioplina, koji je pogodan za korištenje u druge svrhe (Al Seadi i sur. 2008.).

2.5. Bioaugmentacija

Bioaugmentacija je proces kojim se ciljani uzgojeni mikroorganizmi dodaju u proces kako bi izvršili specifični zadatak i posljedično pospješili proces. Takvi mikroorganizmi se obično selektiraju i uzgajaju u posebnim uvjetima kako bi se kasnije dodali u proces (Lebiocka i sur. 2018.). Bioaugmentacija se smatra tipom bioremedijacije. Dodatak mikroorganizama u svrhu bioremedijacije onečišćenja nekog područja smanjuje vrijeme i troškove čišćenja zagađivača. Uvođenjem selektiranih autohtonih bakterija na zagađeno mjesto, dolazi do povećanja degradacije zagađivača. Time je smanjena količina otrovnih čestica na području, poboljšana je učinkovitost i brzina razgradnje tvari. Proces bioaugmentacije najčešće se koristi za potrebe bioreaktora za obradu komunalnih otpadnih voda, a kulture koje se dodaju najčešće sadrže su iz rodova *Bacillus*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Flavobacterium, Arthrobacter, Pseudomonas, Streptomyces, Saccharomyces* itd.

Proces bioaugmentacije se posljednjih godina intenzivno istražuje za poboljšanje učinkovitosti procesa anaerobne digestije supstrata koji imaju niži stupanj biorazgradivosti. Tako su Lebiocka i sur. (2018.) bioaugmentacijom procesa anaerobne digestije utjecali na smanjenje retencijskog perioda procesa anaerobne digestije otpadnog mulja, pri čemu dodatak bakterija u proces nije imao utjecaj na prinos bioplina i sadržaj metana u bioplinu. Bioaugmentacijom procesa anaerobne digestije Venkiteshwaran i sur. (2016.) istražili su utjecaj dodatka metanogenih bakterija (*Methanosaeta* i *Methanospirillum*) i njihov utjecaj na proizvodnju

metana. U slučaju digestora s neutralnom pH vrijednosti i onom većom od pH 7,0, došlo je do značajnog povećanja prinosa biometana, dok u slučaju bioaugmentiranih digestora s kiselom reakcijom (pH ispod 7,0) nije došlo do promjene u prinosu biometana. Autori su došli do zaključka da implementacijom kultura bakterija u proces anaerobne digestije u svrhu povećanja prinosa bioplina, treba voditi pažnju o pH vrijednosti supstrata koja ima značajan utjecaj na uspješnost procesa bioaugmentacije.

3. Materijali i metode istraživanja

3.1. Materijali

U istraživanju se koristila komina masline (*Olea europaea L.*) prikupljena u uljari Nadin (Slika 3.1.1.) nakon berbe maslina na poljoprivrednom gospodarstvu Dolina Maslina d.o.o. u studenom 2020. godine, a rezidbeni ostaci (Slika 3.1.2.) prikupljeni su na istom gospodarstvu u lipnju 2021. godine.

Slika 3.1.1. Komina masline (vlastita arhiva)

Slika 3.1.2. Rezidbeni ostaci masline (vlastita arhiva)

Ostaci rezidbe i komina masline su osušeni i usitnjeni na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu, u Laboratoriju za istraživanja biomase u poljoprivredi, a postupci izolacije bakterija i priprema biočestica i suspenzije su provedeni na Biološkom odsjeku Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Korišten je aktivni mulj iz centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Zagrebu (CUPOVZ), označen je kao inokulum u bioreaktorima. Iz aktivnog mulja su izolirane bakterije koje koriste biomasu za metaboličke procese kojima je jedan od produkata bioplin. Izolacijom bakterija pomoću hranjive podloge (agar), odabrane su čiste kulture uzgojene u laboratorijski kontroliranim uvjetima koje su zatim odvojene od drugih mikroorganizama. Izolirane bakterije koristile su se za pripravu suspenzije i biočestica, imobilizacijom na perlit. Prije svega pripremile su se različite koncentracije biočestica postupkom aeracije koja se odvijala na 37°C kako bi se mikroorganizmi imali dovoljno kisika za rast i razvoj. Suspenzija bakterija, biočestice, inokulum i perlit su korišteni za postavljanje bioreaktora zasebno za kominu i orezanu biomasu. Orezana biomasa i komina služili su kao jedini izvori ugljika za metaboličke procese metanogenih mikroorganizama, u anaerobnim uvjetima bakterije pokreću fermentaciju biomase te nastaju plinovi.

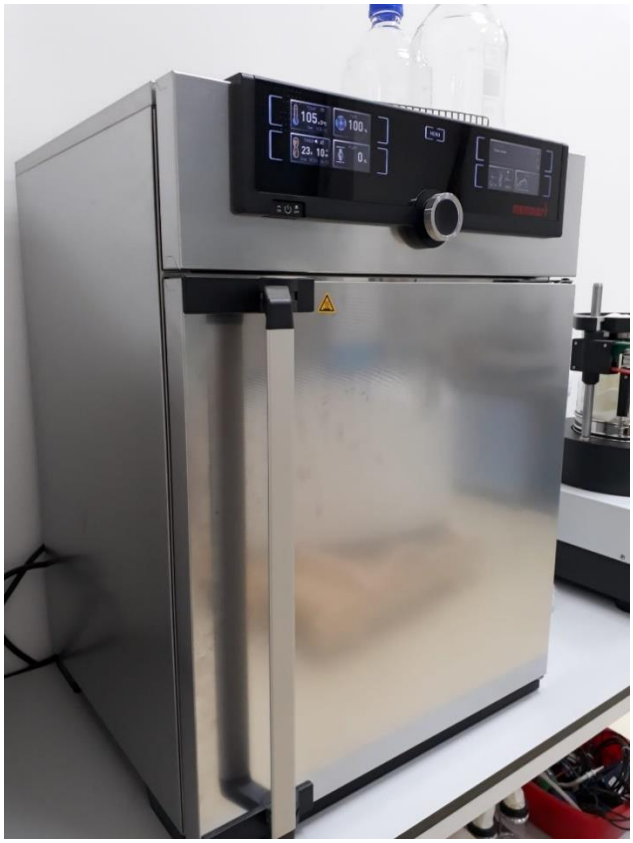
3.2. Metode

Istraživanje je provedeno u rujnu 2021. godine. Sve su analize provedene u Laboratoriju za istraživanja biomase u poljoprivredi, Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta. Analize su provedene u tri ponavljanja.

Izolacija bakterija za potrebe bioaugmentacije bioreaktora je provedena na Sveučilištu u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkom fakultetu.

3.2.1. Sadržaj vode

Sadržaj vode određuje se sušenjem uzorka u laboratorijskoj sušnici (Memmert, Njemačka) sukladno HRN EN 18134-2:2015 metodi, pri temperaturi od 105 °C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, a sastoji se od utvrđivanja razlike u masi uzorka prije i nakon sušenja.



Slika 3.2.1.1. Laboratorijska sušnica (vlastita arhiva)

3.2.2. Sadržaj pepela

Sadržaj pepela u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije izgaranja u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka) (Slika 3.2.2.1.) na temperaturi od 550±10 °C tijekom 4 sata, odnosno do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015.

Slika 3.2.2.1. Mufolna peć (vlastita arhiva)

3.2.3. Sadržaj koksa

Analiza koksa predstavlja proces u kojem na vrlo visokoj temperaturi dolazi do izgaranja hlapivih tvari te zaostaje koks. Pri temperaturi od oko 450 °C dolazi do nestanka plamena nakon čega se zaostali koks zagrijava sve do 900 °C. Sadržaj koksa određuje se izgaranjem uzorka u mufolnoj peći (Slika 3.2.2.1.), pri temperaturi od 900 °C u trajanju od 5 minuta, sukladno metodi za određivanje koksa HRN EN ISO 15148:2015. Utvrđivanjem razlike u masi uzorka prije i nakon izgaranja dobiven je udio koksa u uzorcima.

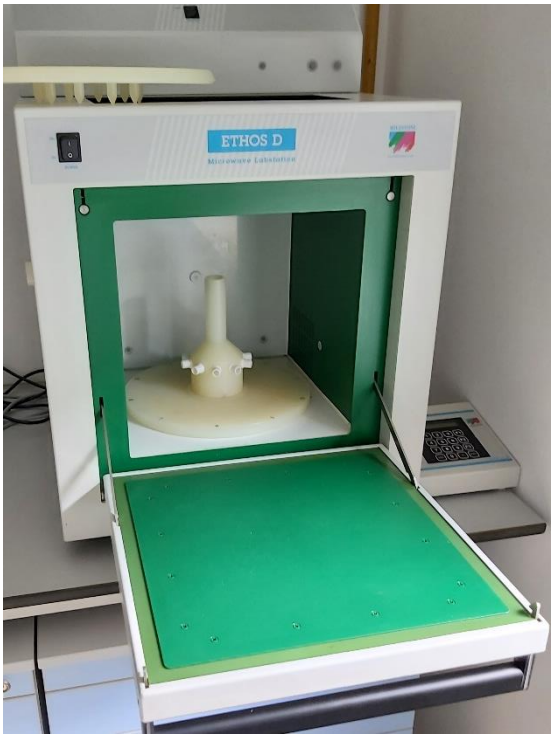
3.2.4. Ukupni ugljik, vodik, dušik, sumpor i kisik

Za svaki uzorak, analiza je provedena u tri ponavljanja. Određivanje ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora (CHNS), provedeno je metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (Elementar Analysen systeme GmbH, Njemačka) prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN ISO 16948:2015) te sumpor (HRN EN ISO 15289:2011). Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na 1150°C uz prisutnost volfram (VI) oksida u ulozi katalizatora. Prilikom spaljivanja, oslobađaju se plinovi NO_x, CO_2, SO_2 i H_2O. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz djelovanje bakra kao redukcijskog sredstva, NO_x plinovi se reduciraju do N_2, a SO_3 plinovi do SO_2. Nastale N_2 plinove, helij (plin nosilac) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi, CO_2, H_2O, SO_2 prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO_2, H_2O i SO_2.
Sadržaj kisika izračunava se računski:

$$\text{Kisik (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)}.$$

3.2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija

Analiza mikro i makro elemenata provodi se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (Perkin Elmer, PinAAcle 500) (Slika 3.2.5.2.), uz prethodnu pripremu uzoraka zatvorenom digestijom u mikrovalnoj peći (Slika 3.2.5.1.) za pripremu uzorka (Milestone ETHOS D, Velika Britanija) prema standardnim metodama (HRN EN ISO 16967:2015, HRN EN ISO 16968:2015). Atomska apsorpcijska spektrometrija predstavlja kvantitativnu analizu niza makro- i mikroelemenata u nekom uzorku. Zasniva na mjerenju smanjenja monokromatskog zračenja pri njegovom prolasku kroz atomsku paru uzorka. Odnosno, prolaskom određene, za svaki element karakteristične valne duljine svijetlosti kroz neki uzorak, doći će do apsorpcije određene količine svijetlosti od strane slobodnih atoma elementa čija se količina istražuje. Izvor svijetlosti predstavlja lampa koja u sebi sadrži šuplju katodu koja emitira intenzivno monokromatsko zračenje. Osim primarnog izvora zračenja ostale osnovne komponentne AAS-a su atomizer, monokromator, plamenik, detektor te indikatorski uređaj atomski apsorpcijski spektrometar. Uzorak se spaljuje pomoću smjese plina acetilena i sintetskog zraka. Makroelementi koji su se istražili jesu natrij (Na), kalij (K), kalcij (Ca) i magnezij (Mg), a mikroelemenati jesu željezo (Fe), cink (Zn), bakar (Cu) i mangan (Mn).



Slika 3.2.5.1. Mikrovalna peć (vlastita arhiva)

Slika 3.2.5.2. Atomski apsorpcijski spektrometar (vlastita arhiva)

3.2.6. Ogrjevna vrijednost

Kalorimetrija je eksperimentalni postupak za određivanje gornje ogrjevne vrijednosti (eng. higher heating value, HHV). Gornja je ogrjevna vrijednost (Hg) utvrđena korištenjem standardne ISO metode (HRN EN 14918:2010) u adijabatskom kalorimetru IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka (Slika 3.2.6.1.). U kvarcnu posudicu odvagano je oko 0,5 grama uzorka koji je potom u kontroliranim uvjetima spaljen u kalorimetru. Gornja ogrjevna vrijednost svih uzoraka dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa kalorimetra. Analize su provedene u tri ponavljanja za svaki uzorak.

Slika 3.2.6.1. Adijabatski kalorimetar (vlastita arhiva)

3.2.7. Utvrđivanje količine bioplina

Anaerobna digestija provedena je u bioreaktoru (Slika 3.2.7.1.) (CROTEH, Hrvatska), pri temperaturi od 35 °C, uz retencijsko vrijeme od 25 dana. Pokus je proveden u 3 ponavljanja za svaki uzorak te je praćena produkcija bioplina (mL g^{-1} s.tv.) i biometana (mL g^{-1} s.tv). U konačnici su uspoređeni prinosi uzoraka.

Slika 3.2.7.1. Bioreaktor za anaerobnu digestiju (vlastita arhiva)

Tablica 3.2.7.1. prikazuje kombinacije uzoraka koje su prisutne u bioreaktorima s kominom masline. Zbog jednostavnijeg prikaza odabrani su akronimi kombinacija kojim su se označili bioreaktori. Bioreakori su sljedeći: I (inokulum), IK (inokulum i komina masline), BIK (kombinacija biočestica , inokuluma i komine masline), SIK (kombinacija suspenzije bakterija, inokuluma i komine masline) i PIK (kombinacija perlita, inokuluma i komine masline).

Tablica 3.2.7.1. Kombinacije uzoraka prisutne u bioreaktorima s kominom masline

Akronim	**Kombinacija prisutna u bioreaktoru**
I	Inokulum
IK	Inokulum + komina
BIK	Biočestice + inokulum + komina
SIK	Suspenzija + inokulum + komina
PIK	Perlit + inokulum + komina

Tablica 3.2.7.2. prikazuje kombinacije uzoraka koje su prisutne u bioreaktorima sa orezanom biomasom maslinovog drva. Zbog jednostavnijeg prikaza odabrani su akronimi kombinacija kojim su se označili bioreaktori. Bioreakori su sljedeći: I (inokulum), IOB (inokulum i orezana biomasa masline), BIOB (kombinacija biočestica , inokuluma i orezane biomase masline), SIOB (kombinacija suspenzije bakterija, inokuluma i orezane biomase masline) i PIOB (kombinacija perlita, inokuluma i orezane biomase).

Tablica 3.2.7.2. Kombinacije uzoraka prisutne u bioreaktorima s orezanom biomasom masline

Akronim	**Kombinacija prisutna u bioreaktoru**
I	Inokulum
IOB	Inokulum + orezana biomasa
BIOB	Biočestice + inokulum + orezana biomasa
SIOB	Suspenzija + inokulum + orezana biomasa
PIOB	Perlit + inokulum + orezana biomasa

4. Rezultati i rasprava

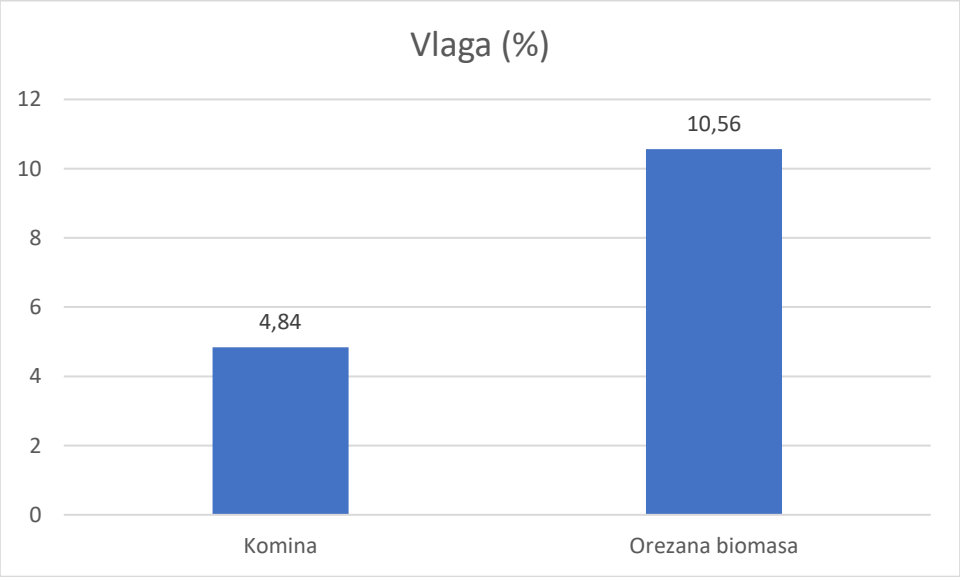
4.1. Sadržaj vode

Biomasa s visokim sadržajem vode je prikladna za biokemijsku pretvorbu, dok je biomasa s nižim sadržajem vode (< 50 %) prikladnija za suhe, termokemijske procese. Visok sadržaj vode smanjuje ogrjevnu vrijednost biomase i povisuje troškove skladištenja i transporta sirovine (Ayoub i sur. 2017.).

Sadržaj vode svježe komine ovisi o postupku ekstrakcije ulja i iznosi od približno 26 do 28 % u tradicionalnim uljarama, 48-52 % u uljarama s tri izlaza, odnosno 55-59 % u uljarama s dva izlaza. Komina se može sakupljati na hrpama umjesto da se odmah zbrine gdje prezimi i pod utjecajem padalina nakuplja više vlage, u tom slučaju postoji mogućnost sušenja komine pod utjecajem sunca u toplijim mjesecima tako što se hrpa raširi (Khdair 2007. i Tawarah i Rababah, 2013.).

Sirova, orezana biomasa ima sadržaj vode koji otežava zapaljenje i čini izgaranje nepotpunim i nestabilnim. Sadržaj vode svježe orezane biomase masline kreće se oko 31,1 % što predstavlja dodatni trošak sušenja biomase ako se namjerava koristiti u termokemijskim procesima poput pirolize i uplinjavanja (Zhao i sur., 2014.; González-Arias i sur., 2020.).

U Grafikonu 4.1.1. prikazane su srednje vrijednosti sadržaja vode osušenih uzoraka.



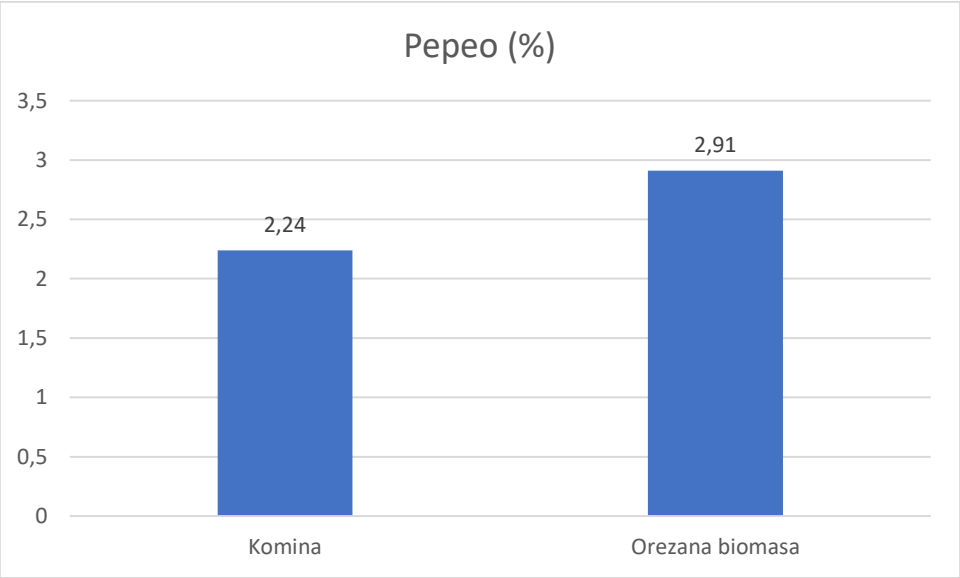
Grafikon 4.1.1. Srednje vrijednosti sadržaja vode u uzorcima

Srednja vrijednost sadržaja vode osušenih analiziranih uzoraka iznosila je 4,84 % za kominu masline i 10,56% za rezidbene ostatke masline, što je prikazano na Grafikonu 4.1.1. Missaoui i sur. (2017.) analizama vlage komine dobili rezultat od 7,4 % za sušenu kominu, komina koju je koristio Gržan (2018.) sadržavala je 6,78 % vlage, analizirana orezana biomasa masline Martin-Lara i sur. (2017.) sadržavala je 7,8 % vode Miranda i sur. (2008.) 5,8 %, dok su orezani ostaci vinove loze Garcia i sur. (2012.) imali sadržaj vlage od 10,4 %, a orezani ostaci vinove loze koje je koristio Gržan (2018.) za proizvodnju peleta s kominom masline 10,93 %.

4.2. Sadržaj pepela

Sadržaj pepela ovisi o vrsti biomase i može se kretati u rasponu od 0,1 % pa čak do 46 %, što ga je manje gorivo je kvalitetnije (Vassilev i sur, 2010). Međutim, u slučaju korištenja biomase u procesu anaerobne digestije, već sadržaj pepela nije nužno negativno.

Na grafikonu 4.2.1. prikazane su srednje vrijednosti sadržaja pepela u uzorcima komine i rezidbenih ostataka masline.



Grafikon 4.2.1. Srednje vrijednosti sadržaja pepela u uzorcima

Vidljivo je da je srednja vrijednost sadržaja pepela u komini masline iznosila 2,24 %, a za orezanu biomasu masline srednja vrijednost sadržaja pepela iznosila je 2,91 %.

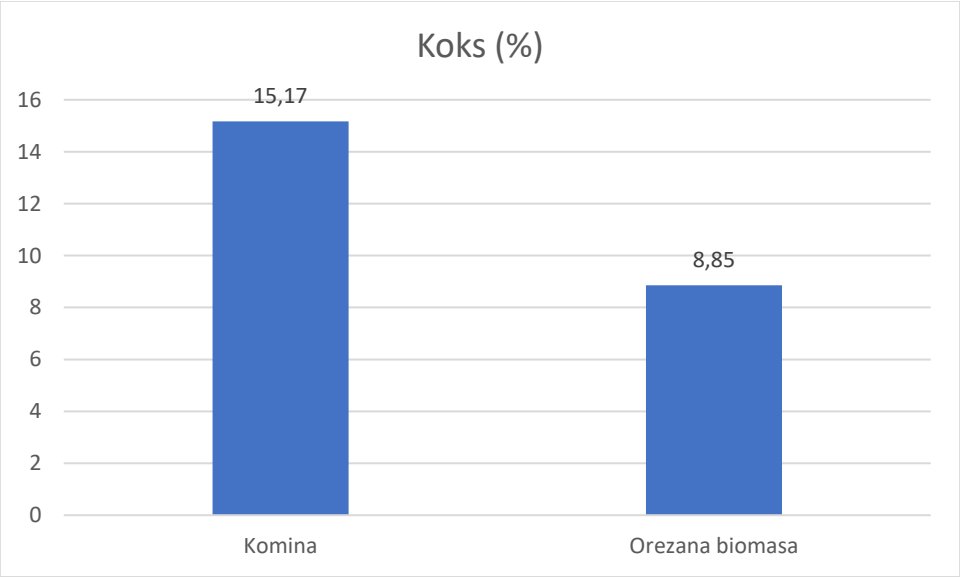
Usporedno, komina u istraživanju koje su proveli Missaoui i sur. (2017.) sadržavala je 2,3 % pepela, komina koji je analizirao Gržan (2018.) sadržavala je 0,61 % pepela. Rezultati sadržaja pepela orezane biomase masline u proučavanim istraživanjima iznosili su 1,89 % u istraživanju González-Arias i sur. (2020.), 2,5 % u analizama koje su proveli Martin-Lara i sur (2017.), 4,31

% u istraživanju Miranda i sur (2008.) i 4,44 % u istraživanju Bilandžije i sur.(2012.). U svrhu usporedbe ostaci vinove loze Garcia i sur. (2012.) sadržavali su 7,6 %, a vinova loza od koju je Gržan koristio za izradu peleta s kominom sadržavala je 2,73 % pepela. Vidljivo je da su vrijednost pepela u komini, odnosno orezanoj biomasi masline približno jednake podacima iz literature.

4.3. Sadržaj koksa

S ciljem utvrđivanja osnovnih energetskih svojstava analiziranih sirovina, utvrdio se sadržaj koksa. Viši sadržaj koksa je poželjni parametar u gorivu kod neposrednog izgaranja. Koks nastaje pri visokim temperaturama (oko 450°C) kada dolazi do prestanka izgaranja hlapivih tvari, čime dolazi do nestanka plamena te počinje izgaranje koksa, koji povećava temperaturu sve do 900 ˚C (Boboulos, 2010.).

Na grafikonu 4.3.1. prikazane su srednje vrijednosti koksa u analiziranim uzorcima.



Grafikon 4.3.1. Srednje vrijednosti sadržaja koksa u uzorcima

Za kominu masline, srednja vrijednost sadržaja koksa u uzorku iznosila je 15,17 %, a za orezanu biomasu 8,85 %. Dobiveni rezultati komine slični su sadržaju koksa u analiziranim košticama voćarskih kultura koje je proveo Lendler (2018.) iznosili su 12,97 % za marelicu, 13,09 % za šljivu i 17,58 % za breskvu, što znači da se sadržaj koksa može usporediti s sadržajem koksa energetskih kultura poput miskantusa koji je imao prosječni sadržaj koksa 13,48 % u radu Škulj (2021.). Orezani ostaci masline u radu koje su proveli Bilandžija i sur. (2012.) imali su udio koksa od 16,72 % što je dvostruko veći udio od orezane biomase analizirane u ovom radu. U istraživanju Stojanovski (2019.) sadržaj koksa rezidbenih ostataka

trešnje iznosio je 17,97 %, a ostaci višnje 13,98 % što je znatno više od udjela koksa orezane biomase masline koja se koristila u analizama ovog rada. S obzirom na sadržaj koksa, analizirana komina postiže poželjne rezultate koji ukazuju da je komina sirovina koja se može koristiti kao sirovina za proizvodnju energije. Orezana biomasa je analizama sadržaja koksa ukazuje da postiže manje rezultate u odnosu na slične sirovine stoga ima manji potencijal za proizvodnju energije.

4.4. Ukupni ugljik, vodik dušik i sumpor

Kako bi proces anaerobne digestije bio uspješan i optimalan vrlo je važan omjer ugljika i dušika supstrata u digestoru. Stoga je gnojovka najčešći supstratu koji obiluje mikroorganizmima i ima visok sadržaj dušika dodaju supstrati s visokim sadržajem ugljika koji je neophodan za rast anaerobnih mikroorganizama. Ti supstrati mogu biti ostaci iz poljoprivrede, šumarstva i prehrambeno-prerađivačke industrije (Angelidaki i Ellegaard, 2003., Al Seadi i sur. 2008.). Tablica 4.4.1. prikazuje srednje vrijednosti udjela pojedinih elemenata prisutnih u uzorcima izraženih u postocima.

Tablica 4.4.1. Srednje vrijednosti elemenata ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika u uzorcima izražene u postocima

	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)
Komina	58,99	7,09	1,17	0,38	32,37
Orezana biomasa	53,31	6,12	0,77	0,27	39,53

Missaoui i sur. (2017.) analizom komine dobili su sljedeće vrijednosti elemenata: za ugljik 53,5 %, vodik 6,8 %, dušik 1,1 %, kisik 38,6 % i sumpor < 0,1 %. Između istraživanja nema velikih odstupanja osim u vrijednostima ugljika i kisika. González-Arias i sur. (2020.) su mjerenjima elemenata orezane biomase masline utvrdili da sadržaj ugljika iznosi 48,15 %, vodika 5,74 %, dušika 0,39 %, sumpora 0,05 % i kisika 45,67 %. Najveće razlike sadržaja elemenata prisutnih u orezanoj biomasi masline u istraživanjima pojavljuju je kod udjela ugljika i kisika. U istraživanju koji su napravili Bilandžija i sur. (2012.) udio ugljika za orezanu biomasu masline iznosio je 46,54 %, vodik 6,45 %, dušik 0,77 %, sumpor 0,2 % i kisik 46,04 %, uspoređujući rezultate analiza ponovno je slučaj da su najveće razlike u udjelima ugljika i kisika. Kako bi se postigao veći prinos bioplina anaerobnom digestijom najvažniji parametar je C/N odnos supstrata. Komina masline i orezana biomasa sadrže visok udio ugljika, a nizak udio dušika koji je potrebno regulirati dodavanjem supstrata sa višim udjelom dušika kako bi došlo do optimalnog C/N odnosa kako bi se procesom anaerobne digestije dobio što veći prinos bioplina.

4.5. Makro- i mikroelementi

Sadržaje pojedinih makro- i mikroelemenata potrebno je proučavati pojedinačno, ali i njihov međusobni odnos. Oni mogu imati utjecaj na kvalitetu biomase (Reumerman i Van den Berg, 2002.). U tablici 4.5.1. prikazana je količina makroelemenata (natrija, magnezija, kalija i kalcija) izražena u mg kg^{-1} uzorka (komina i orezana biomasa masline).

Tablica 4.5.1. Količina natrija (Na), magnezija (Mg), kalija (K) i kalcija (Ca) izražena u mg/kg analiziranih uzorka

	Na (mg kg^{-1})	Mg (mg kg^{-1})	K (mg kg^{-1})	Ca (mg kg^{-1})
Komina	58,18	743,4	6715	1323
Orezana biomasa	82,05	1389,5	2211,5	6602,5

U tablici 4.5.2. prikazana je količina odabranih mikroelemenata i to željeza (Fe), mangana (Mn), cinka (Zn) i bakra (Cu) izražena u mg kg^{-1} uzorka (komina i orezana biomasa masline).

Tablica 4.5.2. Količina željeza (Fe), mangana(Mn), cinka (Zn) i bakra (Cu) izražena u mg/kg analiziranih uzorka

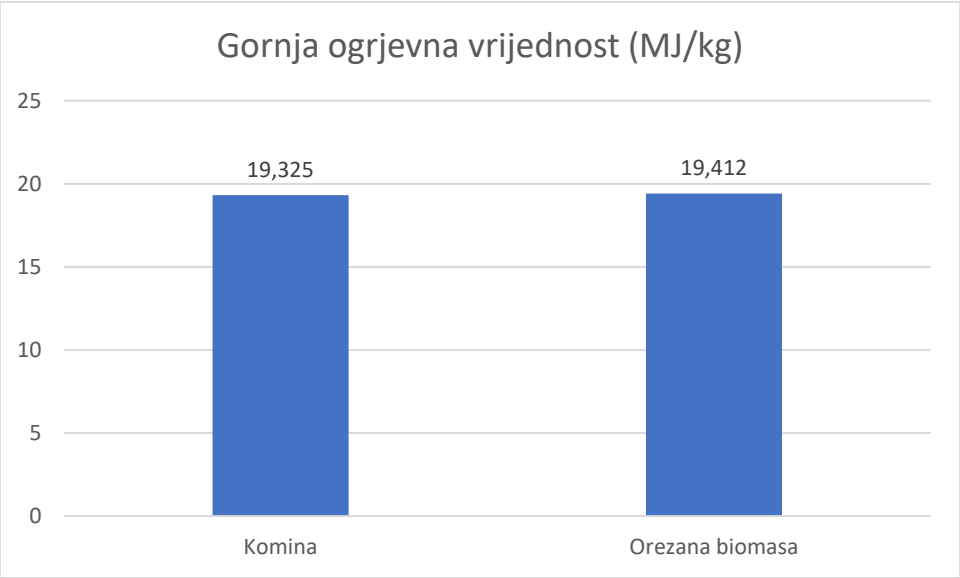
	Fe(mg kg^{-1})	Mn(mg kg^{-1})	Zn(mg kg^{-1})	Cu(mg kg^{-1})
Komina	417,15	Ispod granice detekcije	9,70	11,34
Orezana biomasa	644	Ispod granice detekcije	9,72	6,10

Količina kalija u biomasi komine znatno je veća od količine kalija prisutne u orezanoj biomasi, što je svojstveno za ovu vrstu sirovine. Orezani ostaci masline imaju znatno veću prisutnost kalcija od komine masline zbog toga što kalcij sudjeluje u mnogim metaboličkim procesima masline i strukturnim komponentama stabla i lista. Prisutnost magnezija također je veća u uzorku orezane biomase, magnezij sudjeluje u građi klorofila.

4.6. Ogrjevna vrijednost

Za potrebe utvrđivanja osnovnih energetskih svojstava analiziranih sirovina, kao najvažniji parametar za proračun količine energije koju je moguće dobiti iz biomase, utvrđena je ogrjevna vrijednost istraživanih uzoraka. Ogrjevna vrijednost može se odnositi na toplinu koja je oslobođena izgaranjem sa toplinom od vodene pare, u tom slučaju se radi o gornjoj ogrjevnoj vrijednosti, ili toplina koja je dobivena iz nekog energenta kad se ne uzima u obzir toplina dobivena od vodene pare (Sheng i sur. 2005.).

U ovom istraživanju utvrđena je gornja ogrjevna vrijednost uzoraka komine i orezane biomase masline. Na grafikonu 4.6.1. prikazane su srednje vrijednosti gornje ogrjevne vrijednosti uzoraka izražene u MJ kg^{-1}.



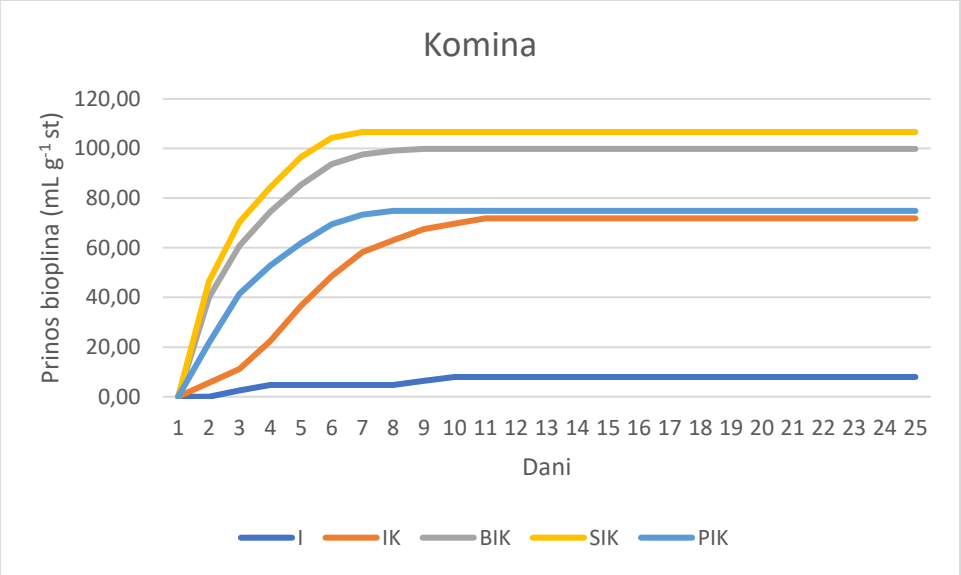
Grafikon 4.6.1. Srednje vrijednosti gornje ogrjevne vrijednosti uzoraka izražene u MJ kg^{-1}

Srednja vrijednost gornje ogrjevne vrijednosti za uzorak komine masline iznosi 19,325 MJ kg^{-1}, a za orezanu biomasu masline iznosi 19,412 MJ kg^{-1}. Dobivene vrijednosti ukazuju da ove sirovine imaju dobar energetski potencijal, što je već utvrđeno u drugim istraživanjima koja su navedena u nastavku teksta, gdje se proučavao energetski potencijal komine i orezanih ostataka masline. Malo višu gornju ogrjevnu vrijednost je postigla komina u istraživanju Missaoui i sur. (2017.) od 22,5 MJ/kg, u istraživanju Ribeiro i sur. (2020.) gornja ogrjevna vrijednost komine iznosila je između 19 MJ kg^{-1}i 22 MJ kg^{-1}ovisno o načinu sušenja komine. Sličnu gornju ogrjevnu vrijednost komine u radu je analizirao (Gržan 2018.) od 21,8 MJ kg^{-1} dok je orezana vinova loza postigla gornju ogrjevnu vrijednost od 19,09 MJ kg^{-1}. Gornja ogrjevna vrijednost u istraživanju Tsiligiannis i sur. (2007.) iznosila je 17,94 MJ kg^{-1}, dok je gornja ogrjevna vrijednost rezidbenih ostataka u istraživanjima koja su proveli García i sur. (2020.) iznosila između 16,7 MJ kg^{-1} i 19,8 MJ kg^{-1}.

4.7. Prinos bioplina

Proizvodnja bioplina započela je od prvog dana za sve kombinacije tretiranih uzoraka komine i orezane biomase, a čisti inokulum prikazan je na grafovima kao nula (*blank)*. Prinos bioplina je izražen u mL g^{-1} s.tv.

U Grafikonu 4.7.1. prikazan je prinos bioplina u pojedinim reaktorima s prisutnim pripremljenim uzorcima komine masline. Reaktori su označeni akronimima radi jednostavnijeg prikaza (I[1], IK[2], BIK[3], SIK[4], PIK[5]).



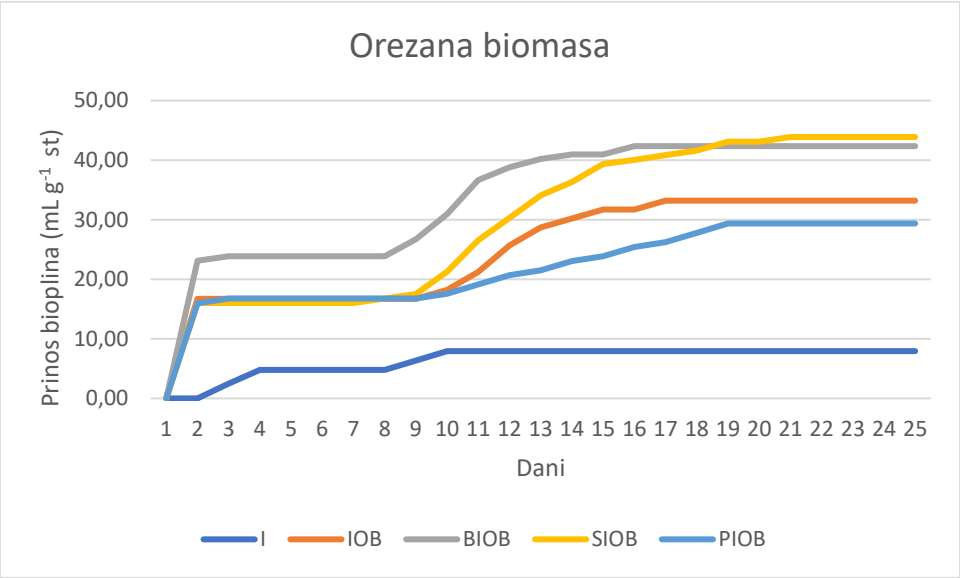
Grafikon 4.7.1. Prinos bioplina u bioreaktorima s uzorcima komine masline, I – inokulum, IK – inokulum i komina, BIK – biočestice, inokulum i komina, SIK – suspenzija, inokulum i komina, PIK – perlit, inokulum i komina

U slučaju anaerobne digestije komine masline (Grafikon 4.7.1.) u svim bioreaktorima je anaerobna digestija počela je prvog retencijskog dana. Bioreaktori s kombinacijom suspenzije bakterija i inokuluma s kominom (SIK), i kombinacijom biočestica, inokuluma i komine (BIK) imale su najveći prinos u prvih sedam dana retencije nakon čega je došlo do stabilne proizvodnje koja se zadržavala dnevno na približno 106,65 mL g^{-1} s.tv. za SIK i 99,86 mL g^{-1} s.tv. za BIK do kraja retencijskog perioda. U slučaju bioreaktora koji su sadržavali kombinaciju perlita, inokuluma i komine (PIK), i inokuluma i komine (IK) nije opažena značajna razlika u prinosu, koji je iznosio 74,88 mL g^{-1}s.tv. kroz retencijski period, ali je bilo razlike u stabilizaciji

[1] Inokulum
[2] Inokulum + komina
[3] Biočestice + inokulum + komina
[4] Suspenzija + inokulum + komina
[5] Perlit + inokulum + komina

prinosa što ukazuje da dodatak perlita u proces ne utječe značajno na prinos bioplina, ali utječe na stabilnost procesa.

U Grafikonu 4.7.2 prikazan je prinos bioplina u pojedinim reaktorima s prisutnim pripremljenim uzorcima orezanih ostataka masline. Reaktori su označeni akronimima radi jednostavnijeg prikaza (I[6], IOB[7], BIOB[8], SIOB[9], PIOB[10])



Grafikon 4.7.2. Prinos bioplina u bioreaktorima suzorcima orezane biomase masline I – inokulum, IOB – inokulum i orezana biomasa, BIOB – biočestice, inokulum i orezana biomasa, SIOB – suspenzija, inokulum i orezana biomasa, PIOB – perlit, inokulum i orezana biomasa

Iz Grafikona 4.7.2. vidljivo je da je u svim bioreaktorima, anaerobna digestija počela je od prvog dana digestije. Rast prinosa za razliku od bioreaktora s kominom, došao je do stagnacije u retencijskom periodu od drugog do osmog dana u svim bioreaktorima koji su sadržavali orezanu biomasu. Nakon osmog dana prinos bioplina opet se povećavao sve do dvadesetog dana retencije nakon čega se stabilizirao proces u bioreaktorima s orezanom biomasom masline. Najveće prinose bioplina postigli su reaktori sa suspenzijom bakterija, inokulumom i orezanom biomasom (SIOB) 43,88 mL g^{-1}s.tv., i bioreaktor s biočesticama, inokulumom i orezanom biomasom (BIOB) s prinosom od 42,35 mL g^{-1}s.tv. U oba slučaja, prinos je bio stabilan do kraja retencijskog perioda. Bioreaktor s inokulumom i orezanom biomasom masline (BIOB) postigao je malo veće prinose bioplina od 33,20 mL g^{-1}s.tv. do kraja retencijskog perioda u odnosu na bioreaktor s perlitom, inokulumom u orezanom biomasom (BIOP) u vrijednosti od 27,37 mL g^{-1}s.tv. do kraja retencijskog perioda.

[6] Inokulum
[7] Inokulum + orezana biomasa
[8] Biočestice + inokulum + orezana biomasa
[9] Suspenzija + inokulum + orezana biomasa
[10] Perlit + inokulum + orezana biomasa

Nitsos i sur. (2015.) istraživali su poljoprivredne ostatke mediteranskih kultura kao potencijalne sirovine za anaerobnu digestiju budući da se orezane ostatke masline i vinove loze spominje u drugačijem kontekstu iskorištavanja za energiju poput uplinjavanja, pirolize i proizvodnje peleta. Prinos bioplina netretirane komine masline iznosio je 56,8 mL g^{-1}s.tv., dok je prinos za kominu tretiranu eksplozijom pare iznosio 315,4 mL g^{-1}s.tv., kiselinskim predtretmanom 93,1 mL g^{-1}s.tv., a hidrotermalnim predtretmanom 84,8 mL g^{-1}s.tv. Biomasa netretirane orezane vinove loze postigla je prinose od 53,8 mL g^{-1}s.tv., tretirane eksplozijom pare postigla je 104,1 mL g^{-1}s.tv., biomasa tretirana hidrotermalnim predtretmanom postigla je prinos od 74,7 mL g^{-1}s.tv., dok je kiselinski predtretman imao negativan učinak u odnosu na netretiranu biomasu i umanjio prinos bioplina na 30,2 mL g^{-1}s.tv.

Lebiocka i sur. (2018.) su bioaugmentacijom mikroorganizama istraživali utjecaj na anaerobnu digestiju i prinos bioplina iz monodigestije kanalizacijskog mulja. Prinosi su se procesom bioaugmentacije povećali za više od 46 % unatoč tome što je smanjen retencijski period u odnosu na kontrolu. Ozbayram i sur.(2018.) su istraživali utjecaj bioaugmentacije mikroba iz buraga preživača na proces anaerobne digestije. Navode da su bioaugmentirani reaktori pokazali povećani prinos bioplina u odnosu na kontrolu, također navode da na kraju retencijskog perioda mikrobi buraga nisu imali utjecaj na mikrobiološku populaciju bioreaktora. Zhao i sur. (2019.) su u istraživanju proučavali utjecaj biološkog predtretmana pomoću mikrobnih konzorcija. Predtretman nije imao negativan utjecaj na mikrobiološku raznolikost sirovine koja se koristila za proizvodnju bioplina, a produkcija biometana povećala se za 62,85 % u odnosu na netretiranu sirovinu. U istraživanju koje su proveli Hu i sur. (2016.) navode da se kombiniranjem termičkih predtretmana i procesa bioaugmentacije lignocelulozne sirovine postiže najbolji rezultat prinosa biometana. Navode kako je osim bioaugmentacije potreban predtretman kako bi došlo do hidrolize veza u molekulama celuloze, hemiceluloze i lignina.

5. Zaključak

Biomasa nastala proizvodnjom maslina i maslinovog ulja ima dobar potencijal za proizvodnju energije. Međutim, do danas je ovakva vrsta biomase u Hrvatskoj zanemarena s aspekta proizvodnje energije. Uzevši u obzir moguću nadolazeću energetsku krizu, Hrvatska bi trebala imati u vidu sve opcije koje joj omogućuju maksimalnu razinu energetske neovisnosti.

U ovom radu istražen je jedan od oblika korištenja biomase orezanih ostataka i komine u svrhu proizvodnje obnovljivog izvora energije u obliku bioplina. U istraživanju su se kao sirovine koristile (i) komina nastala proizvodnjom maslinovog ulja i (ii) orezani ostaci nastali održavanjem nasada maslina. Komina masline i orezani ostaci masline su analizirani kako bi se utvrdila njihova osnovna energetska svojstva. Potom su uzorci podvrgnuti anaerobnoj digestiji kako bi se utvrdio potencijal proizvodnje bioplina. Osim toga, istražena je i mogućnost dodatka specifičnih mikroorganizama sirovinama procesom bioaugmentacije, kako bi se utvrdio utjecaj na prinos bioplina u odnosu na reaktore bez dodataka istih.

Nakon provedenih analiza te procesa anaerobne digestije može se zaključiti da su ostaci proizvodnje maslina i maslinovog ulja kvalitetne sirovine, koje imaju potencijal korištenja u proizvodnji energije iz obnovljivog izvora na više načina. Navedenim se istovremeno zadovoljavaju pravila dobre poljoprivredne prakse, zbrinjavaju nusproizvodi primarne proizvodnju, smanjuje količina otpada, kao i umanjuje utjecaj na okoliš. U ovom radu se procesom bioaugmentacije anaerobne digestije bioreaktora pokazalo da se može pozitivno utjecati na stabilnost procesa i prinos bioplina u procesu anaerobne digestije istraživanih sirovina. Daljnja istraživanja trebala bi obuhvatiti mogućnost uvođenja predtretmana sirovine i bioaugmentacije bioreaktora, kao i kombinacije istih, kako bi se optimirao proces anaerobne digestije, uz dobivanje većeg prinosa bioplina.

6. Literatura

1. Aggett P.J. (2010). Population reference intakes and micronutrient bioavailability: a European perspective. The American journal of clinical nutrition, 91(5), 1433S-1437S.
2. Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S. and Jansse R. (2008). Priručnik za bioplin (Biogass for Eastern Europe).
3. Ali I., Basit M.A. (1993). Significance of hydrogen content in fuel combustion. International journal of hydrogen energy, 18(12), pp.1009-1011
4. Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M. and Negro M.J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. Bioresource technology, 101(13), 4851-4861.
5. Amirante R., Demastro G., Distaso E., Hassaan M.A., Mormando A., Pantaleo A.M., Tamburrano P., Tedone L. and Clodoveo M.L. (2018). Effects of ultrasound and green synthesis ZnO nanoparticles on biogas production from Olive Pomace. Energy Procedia, 148, 940-947.
6. Angelidaki I. and Ellegaard L. (2003). Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. Applied biochemistry and biotechnology, 109(1), pp.95-105.
7. Ayadi M., Ahou S., Awad S., Abderrabba M. and Andres Y. (2020). Production of biogas from olive pomace. Evergreen, 7(2), 228-233.
8. Beretin D. (2015). Iskorištavanje drvne biomase iz vinogradarske proizvodnje za proizvodnju energije Doktorski rad, Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku. Agrobiotehnički fakultet
9. Benčić, Đani (2000). Čimbenici kvalitete maslinova ulja. Agronomski glasnik 5-6: 259-279.
10. Bilandzija N. (2012). Energy potential of fruit tree pruned biomass in Croatia. Spanish Journal of Agricultural Research, (2), 292-298.
11. Brlek T., Voća N., Krička T. and Jurišić V. (2009). Komina masline kao izvor energije. Glasnik zaštite bilja, 32(3), 13-18.
12. Cherubini F. (2010). The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. Energy conversion and management, 51(7), 1412-1421.
13. Chowdhury A.K.M.M.B., Akratos C.S., Vayenas D.V. and Pavlou S. (2013). Olive mill waste composting: a review. International Biodeterioration & Biodegradation, 85, pp.108-119.
14. Costa P., Dell'Omo P.P. and La Froscia S. (2018). Multistage milling and classification for improving both pellet quality and biogas production from hazelnut and olive pruning. In Annales de Chimie. Science des Materiaux (Vol. 42, No. 4, p. 471). International Information and Engineering Technology Association (IIETA).
15. De Ursinos J.F.R. and Padilla R.B. (1992). Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. Grasas y aceites, 43(2), 101-106.
16. Drljepan A. (2014). Postupci prerade maslina u ulje. Doktorski rad, Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku. Prehrambeno-tehnološki fakultet.

17. García Martín J.F., Cuevas M., Feng C.H., Álvarez Mateos P., Torres Garcia M. and Sánchez S. (2020). Energetic valorisation of olive biomass: Olive-tree pruning, olive stones and pomaces. Processes, 8(5), 511.
18. García R., Pizarro C., Lavín A.G. and Bueno J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource technology, 103(1), pp.249-258.
19. González-Arias J., Sánchez M.E., Martínez, E.J., Covalski C., Alonso-Simón A., González R. and Cara-Jiménez J. (2020). Hydrothermal carbonization of olive tree pruning as a sustainable way for improving biomass energy potential: effect of reaction parameters on fuel properties. Processes, 8(10), 1201.
20. Gržan T. (2018). 'Doprinos istraživanju peleta od maslinove komine i vinove loze', Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, citirano: 15.12.2021., https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:428407
21. Gugić M., Šarolić M. (2017). Maslina i proizvodi
22. Gugić A., Ordulj I. (2006). Prerada plodova maslina i kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja. Glasnik zaštite bilja, 29(6), 15-25.
23. Hernández D., Fernández-Puratich H., Rebolledo-Leiva R., Tenreiro C. and Gabriel D., (2019). Evaluation of sustainable manufacturing of pellets combining wastes from olive oil and forestry industries. Industrial Crops and Products, 134, 338-346.
24. Hu Y., Hao X., Wang J. and Cao Y. (2016). Enhancing anaerobic digestion of lignocellulosic materials in excess sludge by bioaugmentation and pre-treatment. Waste management, 49, pp.55-63.
25. Ijoma G.N. (2016). Enzyme production and activities of lignocellulolytic fungi cultivated on agricultural residues (Doctoral dissertation).
26. Jukić Ž., Krička T., Ćurić D., Voća N., Matin A. and Janušić V. (2006). Mogućnosti korištenja komine masline u proizvodnji energije. Krmiva: Časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme, 48(2), 77-80.
27. Khdair A.I. (2007). Cleaner production in olive oil industry in Jordan. Integrated waste management for the olive oil pressing industries in Lebanon, Syria, and Jordan. UNDP-MoEnv. In The 2nd Arab cleaner production workshop. Amman, Jordan.
28. Kučić Grgić D., Gavran M., Miškić K., Škunca A. and Ocelić Bulatović V. (2020). Utjecaj komine masline na okoliš. Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 69(3-4), 153-162.
29. Lebiocka M., Montusiewicz A. and Cydzik-Kwiatkowska A. (2018). Effect of bioaugmentation on biogas yields and kinetics in anaerobic digestion of sewage sludge. International journal of environmental research and public health, 15(8), 1717.
30. Lendler M. (2018). 'Mogućnosti korištenja industrijskih ostataka važnijeg koštuničavog voća procesom pirolize u svrhu dobivanja energije', Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
31. Martin-Lara M.A., Ronda A., Zamora M.C., Calero M. (2017). Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. Fuel, 202, 109-117.

32. Miranda T., Esteban A., Rojas S., Montero I., Ruiz A. (2008). Combustion analysis of different olive residues. International journal of molecular sciences, 9(4), 512-525.
33. Missaoui A., Bostyn S., Belandria V., Cagnon B., Sarh B. and Gökalp I. (2017). Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 128, 281-290.
34. Najafi E., Castro E. and Karimi K. (2021). Biorefining for olive wastes management and efficient bioenergy production. Energy Conversion and Management, 244, p.114467.
35. Nitsos C., Matsakas L., Triantafyllidis K., Rova U. and Christakopoulos P. (2015). Evaluation of Mediterranean agricultural residues as a potential feedstock for the production of biogas via anaerobic fermentation. BioMed research international, 2015.
36. Ohdoi K., Miyahara S., Iwashita K., Umeda M., Shimizu H., Nakashima H. and Miyasaka J. (2013). Optimization of fertilizer application schedule: Utilization of digestate after anaerobic digestion as liquid fertilizer. IFAC Proceedings Volumes, 46(4), pp.317-322.
37. Ozbayram, E.G., Kleinsteuber, S., Nikolausz, M., Ince, B. and Ince, O., 2018. Bioaugmentation of anaerobic digesters treating lignocellulosic feedstock by enriched microbial consortia 18(7), 440-446).
38. Pienkowski M. and Beaufoy G. (2002). The environmental impact of olive oil production in the European Union: practical options for improving the environmental impact. In European Forum on Nature Conservation and Pastoralism.
39. Rashama C., Ijoma G. and Matambo T. (2019). Biogas generation from by-products of edible oil processing: a review of opportunities, challenges and strategies. Biomass Conversion and Biorefinery, 1-24.
40. Reumerman P. J., Van den Berg D. (2002). Reduction of Fouling, Slagging and corrosion characteristics of miscanthus (the BIOMIS project) report. EC contract FAIR-98-3571.
41. Ribeiro T.B., Oliveira A.L., Costa C., Nunes J., Vicente A.A. and Pintado M. (2020). Total and sustainable valorisation of olive pomace using a fractionation approach. Applied Sciences, 10(19), 6785.
42. Rohlik P. (2016). 'Koncept iskorištavanja biootpada za proizvodnju biometana', Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:127529
43. Romero-García J.M., Niño L., Martínez-Patiño C., Álvarez C., Castro E. and Negro M.J., (2014). Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. Bioresource Technology, 159, pp.421-432.
44. Sánchez-Sánchez C., González-González A., Cuadros-Salcedo F. and Cuadros-Blázquez F. (2020). Two-phase Olive mill waste: A circular economy solution to an imminent problem in Southern Europe. Journal of Cleaner Production, 274, p.122789.
45. Sheng C., Azevedo J. L. T., (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. Biomass and bioenergy, 28(5), 499-507.
46. Song S., Lim J.W., Lee J.T., Cheong J.C., Hoy S.H., Hu Q., Tan J.K., Chiam Z., Arora S., Lum T.Q. and Lim E.Y. (2021). Food-waste anaerobic digestate as a fertilizer: The agronomic

properties of untreated digestate and biochar-filtered digestate residue. Waste Management, 136, 143-152.
47. Steinbüchel A. (2005). Non-biodegradable biopolymers from renewable resources: perspectives and impacts. Current opinion in biotechnology, 16(6), pp.607-613.
48. Stojanovski M. (2019). 'Piroliza razidbenih ostataka trešnje i višnje', Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
49. Šilić Đ., Stojković V., Mikulić D. (2012). Goriva i maziva. Veleučilište Velika Gorica
50. Škulj, G. (2021). 'Energetska svojstva novih genotipova miskantusa u drugoj vegetacijskoj godini', Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
51. Tawarah K.M. and Rababah R.A. (2013). Characterization of some Jordanian crude and exhausted olive pomace samples. Green and sustainable chemistry, 2013.
52. Tekin A.R. and Dalgıç A.C. (2000). Biogas production from olive pomace. Resources, Conservation and recycling, 30(4), 301-313.
53. Terzić M. (2018). 'Nadomjesne sheme bioplinskih elektrana korištene u proračunima elektroenergetskih mreža', Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek
54. Thenabadu M., Abeyweera R., Jayasuriya J. and Senanayake N.S. (2014). Anaerobic Digestion of Food and Market Waste; Waste characterisation and Bio-methane Potential: A Case study in Sri Lanka. Sri Lanka energy managers association, 23, p.29.
55. Tsiligiannis X., Georgiopoulou M., Foteinopoulou E., Tsekoura Z. (2007). Olive tree pruning biomass exploitation, Eleourgiki A.E.
56. Ulukardesler A., Ulusoy Y. and Tumsavas Z. biogas production from olive waste and olive pomace in Marmara region. Uluslararası Yakıtlar Yanma Ve Yangın Dergisi, (3), pp.21-24.
57. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. Fuel. 89:913–933
58. Velázquez-Martí B., Fernández-González E., López-Cortés I. and Salazar-Hernández D.M. (2011). Quantification of the residual biomass obtained from pruning of trees in Mediterranean olive groves. Biomass and Bioenergy, 35(7), 3208-3217.
59. Venkiteshwaran K., Milferstedt K., Hamelin J., & Zitomer D. H. (2016). Anaerobic digester bioaugmentation influences quasi steady state performance and microbial community. Water Research, 104, 128-136.
60. Zhao Y., Xu C., Ai S., Wang H., Gao Y., Yan L., Mei Z. and Wang W. (2019). Biological pretreatment enhances the activity of functional microorganisms and the ability of methanogenesis during anaerobic digestion. Bioresource technology, 290, p.121660.
61. Zhao P., Shen Y., Ge S., Chen Z. and Yoshikawa K. (2014). Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. Applied energy, 131, 345-367.

Poveznice:
https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/plants-and-plant-products/plant-products/olive-oil_en (pristupljeno 26.11.2021.)

https://poljoprivreda.gov.hr/maslinarstvo/194 (pristupljeno 26.11.2021.)
https://poljoprivreda.gov.hr/istaknute-teme/poljoprivreda-173/poljoprivreda-175/maslinarstvo/uputa-proizvodjacima-u-sektoru-maslinovog-ulja-i-stolnih-maslina/4299 (pristupljeno 3.12.2021.)
https://hgk.hr/vecer-masline-buducnosti-predstavljanje-projekta-koristenja-komine-masline-u-energetske-svrhe (pristupljeno 3.12.2021.)
https://arkod.apprrr.hr/ (pristupljeno 13.12.2021.)
Boboulos M. (2010). Biomass Properties and Fire Prediction Tools (pristupljeno 15.12.2021.)

Al Seadi i sur. (2008). Biogas handbook
https://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf (pristupljeno 3.1.2022.)