

PRZYDATNOŚĆ KISZONYCH WYTŁOKÓW Z JABŁEK DO PRODUKCJI BIOGAZU

Marta Kupryś-Caruk^{1,2}, Rafał Kołodziejki²

¹ Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waclawa Dąbrowskiego
Zakład Technologii Fermentacji
ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa
kuprys@ibprs.pl

² Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Wydział Rolnictwa i Biologii, Katedra Fizjologii Roślin
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

Streszczenie

Celem pracy była ocena przydatności kiszonych wytłoków z jabłek do produkcji biogazu. Oceny dokonano na podstawie porównania wydajności produkcji biogazu z kiszonych wytłoków z jabłek, kiszonki z kukurydzy oraz kiszonki z wytłoków i kukurydzy zmieszanych w proporcjach 1:1.

W wyniku mezofilowej fermentacji metanowej wyżej wymienionych substratów otrzymano w przeliczeniu na tonę suchej masy organicznej odpowiednio 559,6; 771,7 i 656,9 m³ biogazu o zawartości metanu 54,5–59,3%. Tym samym wykazano, że kiszone wytłoki z jabłek stanowią substrat o wysokim potencjale biogazowym oraz są przydatne w procesie współfermentacji metanowej z kiszonką z kukurydzy.

Słowa kluczowe: wytłoki z jabłek, biogaz, kiszonki

EVALUATION OF ESILAGED APPLE POMACE USEFULNESS FOR BIOGAS PRODUCTION

Summary

The aim of study was to evaluate the usefulness of ensilaged apple pomace for biogas production. Evaluation was performed by comparison of the amount of biogas produced from silages prepared from apple pomace, maize and mixture of maize and apple pomace with the ratio of 1:1.

After mesophilic methane fermentation of aforementioned substrates 559,6; 771,7 and 656,9 m³ of biogas per tone of volatile solids were obtained respectively with the content of

methane 54,5-59,3%. Thus demonstrated that ensilaged apple pomace characterized by high biogas potential and constitute an useful co-substrate for biogas production in the fermentation process with maize silage.

Key words: apple pomace, biogas, silages

WSTĘP

Wytłoki z jabłek ze względu na zawartość różnych substancji są cennym odpadem wykorzystywanym jako dodatek paszowy. Niezagospodarowane i łatwo psujące się stanowią jednak duży problem dla przedsiębiorstwa ze względu na konieczność ich szybkiej utylizacji.

Szacuje się, że w sektorze owocowo-warzywnym produkuje się ponad 377 tys. ton odpadów rocznie [Szymańska i Łabętowicz 2009]. W Polsce zbiera się ok. 2 mln ton jabłek rocznie, a 50% z nich przeznaczają do produkcji soków, koncentratów i win [Oszmiański 2007]. Wytłoki powstające podczas tłoczenia soku stanowią 20–25% przetwarzanego surowca, co powoduje, że ilość biomasy odpadowej z jabłek jest znacząca i powinna być odpowiednio zagospodarowana, aby nie stanowić zagrożenia środowiskowego.

Wytłoki z jabłek są źródłem wielu cennych składników, takich jak: sacharydy, białka, związki mineralne, pektyny, błonnik, lipidy, kwasy organiczne, witaminy, aldehydy, alkohole oraz substancje barwne i aromatyczne [Fronc i Nawirska 1994]. Charakteryzują się względnie wysoką aktywnością przeciwutleniającą i zawartością związków polifenolowych oraz dwukrotnie wyższą zawartością pektyn w porównaniu z wytłokami z innych owoców, na przykład z aronii [Tarko i in. 2012]. Najpowszechniejszą metodą wykorzystania wytłoków z jabłek jest ich użycie na cele paszowe. Dodatek wytłoków owocowych podnosi walory dietetyczne mieszanek paszowych poprzez wzrost ilości monomerów antocyjanowych oraz zdolności sorpcyjnych [Misiura 2008]. Pektyny wyekstrahowane z wytłoków z jabłek stosowane są w przemyśle spożywczym jako środki zagęszczające, emulgujące i żelujące [Nowak i Mitka 2004]. Wytłoki z jabłek ze względu na wysoką zawartość błonnika (ok. 70% sm) mogą być stosowane jako dodatki do żywności poprawiające ich właściwości zdrowotne. Celuloza zawarta w jabłkach usprawnia perystaltykę jelit, a pektyny wiążą jony metali ciężkich [Nawirska i Kwaśniewska 2004].

Wytłoki są jednak materiałem szybko psującym się. Duża zawartość wody (nawet do 73%) oraz obecność węglowodanów łatwo fermentujących powodują szybki rozwój mikroorganizmów i pojawienie się fermentacji alkoholowej [Kumider 1996].

Jednym ze sposobów utylizacji odpadów z przemysłu rolno-spożywczego jest ich przetworzenie na biogaz. Wykorzystanie wytłoków z jabłek do produkcji biogazu jest

rozwiązaniem bardzo korzystnym ekonomicznie, mającym duże znaczenie dla ochrony środowiska, pozwalającym jednocześnie na pozyskiwanie energii. Przeznaczenie wytlóków z jabłek do produkcji biogazu z jednej strony umożliwia utylizację odpadów, a z drugiej podnosi efektywność ekonomiczną biogazowni rolniczej, która może uzupełnić swoje zasoby substratu tanią biomasą odpadową, pozyskaną jedynie za koszty jej transportu. Takie rozwiązanie problemu utylizacji odpadów z przetwórstwa owocowo-warzywnego wpisuje się również w wymogi obowiązującej w Polsce Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. Na mocy tej dyrektywy Polska jest zobowiązana do zwiększenia produkcji „zielonej energii”. W warunkach krajowych najbardziej liczącym się źródłem energii odnawialnej jest biomasa [Komorowicz i in. 2009]. Zatem rozwinięta w niektórych rejonach kraju specjalizacja w produkcji rolniczej, w szczególności produkcja jabłek, oraz dobrze rozwinięty sektor przetwórczy stanowią istotny potencjał dla produkcji energii z odpadowej biomasy roślinnej.

Wydajność produkcji biogazu ze świeżych wytlóków z jabłek wynosi 560–680 m³ z tony suchej masy organicznej [Deublein i Steinhausen 2011]. Jednakże w praktyce nie stosuje się świeżych wytlóków z jabłek ani innych odpadów z przemysłu spożywczego jako monosubstratów w procesie fermentacji metanowej. Wytłoki z jabłek stosowane są zazwyczaj w procesie współfermentacji z innymi substratami. Powodują dociążenie mieszaniny fermentacyjnej suchą masą w przypadku, gdy substratem głównym jest na przykład gnojowica [Kafle i Kim 2013; El-Mashad i Zhang 2010], oraz zwiększają wydajność procesu z równoczesnym obniżeniem kosztów poniesionych przez biogazownię na zakup surowca.

Aby móc stosować wytloki z jabłek do produkcji biogazu przez cały rok, należy poddać je konserwacji. Najpowszechniejszym i najtańszym sposobem konserwacji biomasy roślinnej jest kiszenie [Podkówka i Podkówka 2010]. Konserwacja wytlóków poprzez kiszenie jest jednak trudna z powodu dużej zawartości w nich wody, co może powodować pojawienie się fermentacji alkoholowej. Pomocne w zapoczątkowaniu fermentacji mlekowej zakiszanych wytlóków mogą być inokulanty zawierające kultury starterowe bakterii fermentacji mlekowej. Zastosowanie bakteryjnych dodatków kiszonkarskich powoduje szybsze obniżenie pH materiału roślinnego dzięki efektywnej syntezie kwasu mlekowego przez bakterie fermentacji mlekowej, a tym samym wpływa na zachowanie trwałości i stabilności tlenowej kiszzonek uzyskanych z ich udziałem [Zielińska i in. 2008].

Wykorzystanie odpowiednio zakonserwowanych produktów ubocznych przemysłu owocowo-warzywnego do produkcji biogazu może sprzyjać zmniejszeniu zanieczyszczenia środowiska i zwiększeniu wykorzystania energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych.

CEL PRACY

Celem pracy była ocena przydatności kiszonych wytlóków z jabłek do produkcji biogazu. Oceny dokonano na podstawie porównania wydajności produkcji biogazu z kiszonych wytlóków z jabłek, kiszonki z kukurydzy oraz kiszonki z mieszanki wytlóków i kukurydzy.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań – świeże wytlóki powstałe z przerobu jabłek – na przełomie września i października 2013 roku pozyskano z Zakładu Przetwórstwa Owoców i Warzyw ARED (woj. mazowieckie). Kukurydza (cała roślina) pochodziła z uprawy prowadzonej w Stacji Doświadczalnej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Skierniewicach i zebrana została na początku października 2013 roku.

Wytlóki w ilości ok. 10 kg zakiszono w beczkach. Wykonano również kiszonki z kukurydzy (pociętej na kawałki o długości ok. 2 cm) oraz z kukurydzy i wytlóków zmieszanych w proporcji 1:1. Wykonano po trzy kiszonki doświadczalne każdego rodzaju, dodając do wszystkich preparat bakteryjny 11CH4 firmy Pioneer, zawierający szczep bakterii fermentacji mlekowej *Lactobacillus buchneri* LN40177. Preparat w postaci roztworu wodnego rozpylono na kolejno ubijane warstwy materiału roślinnego, uzyskując koncentrację bakterii w kiszonce – 10^7 jtk·g⁻¹. Kiszenie trwało 12 tygodni, po tym czasie beczki otwarto i pobrano ze środka beczek próby kiszzonek do analiz.

Odczyn pH kiszzonek oznaczono metodą potencjometryczną, suchą masę – metodą wagową (suszenie próbek w temperaturze 105°C do stałej masy), suchą masę – organiczną metodą wagową (spalenie wysuszonych próbek w temperaturze 550°C), zawartość cukrów prostych – metodą Luff-Schoorla, włókno surowe – według normy PN-ISO 5498:1996. W kiszzonekach oznaczono także zawartość kwasów organicznych: mlekowego, octowego, masłowego metodą enzymatyczną za pomocą testów firmy r-Biopharm.

Analizę uzysku biogazu z kiszzonek wykonano przy użyciu zestawu OxiTop® z funkcją mierzenia ciśnienia. Fermentację prowadzono przez 21 dni, w temperaturze 39°C, w szklanych butelkach o pojemności 1300 ml, zaopatrzonych w boczne tubusy umożliwiające podłączenie analizatora COMBIMASS®GA-m służącego do badania składu biogazu. Butelki wypełnione materiałem roślinnym i osadem zaszczepowym, który pochodził z fermentora wtórnego z biogazowni rolniczej w Konopnicy (woj. łódzkie), zaopatrzone w mieszadło

magnetyczne oraz zakończone głowicami pomiarowymi OxiTop®, umieszczone były na platformach magnetycznych w szafie termostatycznej. Czujniki manometryczne wbudowane w obudowę głowic pomiarowych rejestrowały wartość wzrastającego ciśnienia gazu wewnątrz butelek, która następnie przeliczona została na ilość moli biogazu z zastosowaniem równania gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

gdzie: p – ciśnienie [Pa]; V – objętość butelki [m^3]; T – temperatura procesu [K]; R – stała gazowa 8,31 [J (mol K) $^{-1}$]; n – mole gazu.

Ilość biogazu przeliczona została następnie na objętość wyrażoną w metrach sześciennych, odnoszących się do ciśnienia 1013,25 hPa i temperatury 0°C. Fermentację danego substratu prowadzono w co najmniej pięciu powtórzeniach.

WYNIKI I DYSKUSJA

W świeżych wytlókach oznaczono parametry istotne w procesie fermentacji mlekowej i metanowej. W kiszoncek oznaczono parametry, na podstawie których oceniono jakość uzyskanych kiszzonek.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne świeżych wytlóków z jabłek i kiszzonek doświadczalnych
Physico-chemical parameters of fresh apple pomace and experimental silages

Material	pH	Sucha masa [%]	Sucha masa organiczna [% sm]	Cukry proste [% sm]	Włókno surowe [% sm]
świeże wytlóki	4,3	33,4±0,8 ^a	98,5±0,2 ^a	7,5±0,3	72,7±0,6 ^a
kiszzone wytlóki	3,4	33,2±0,5 ^a	98,0±0,1 ^a	1,9±0,2	72,0±0,9 ^a
kiszona kukurydza	3,8	28,4±0,5	94,9±0,5	6,7±0,3	23,8±0,4
kiszsonka z wytlóków i kukurydzy	3,6	28,1±0,2	96,0±0,6	5,5±0,1	52,0±1,0

sm – sucha masa

a – grupy jednorodne (w kolumnach) wyznaczone testem Tukeya przy poziomie istotności 0,05

Tabela 2. Zawartość kwasów organicznych w kiszonkach
Content of organic acids in silages

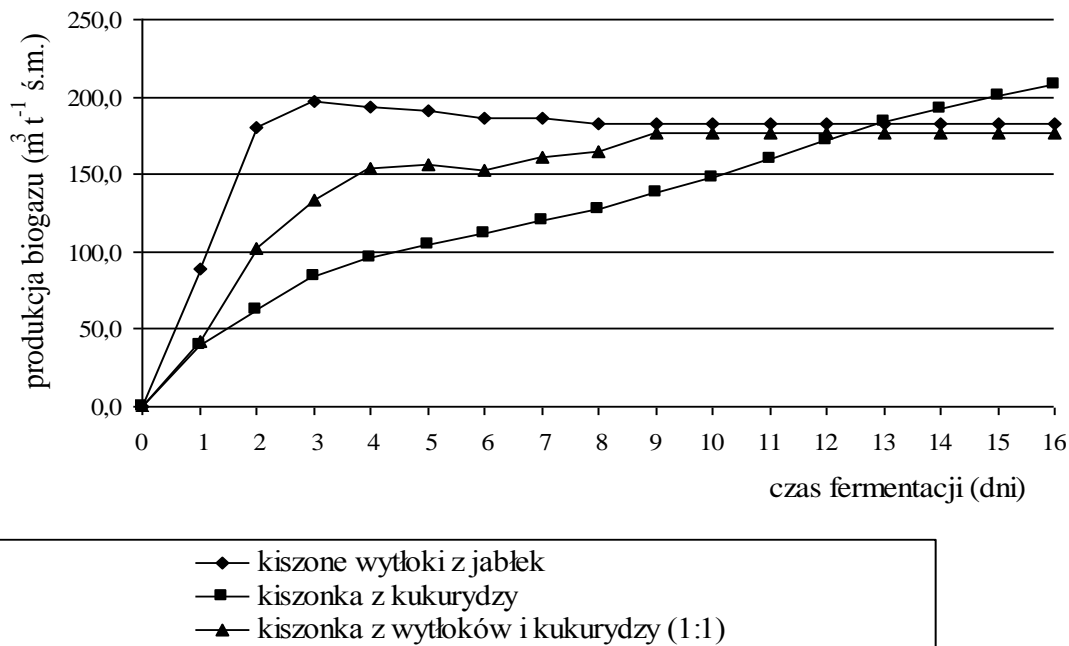
Kiszonka	Kwasy organiczne [% sm]		
	mlekowy	octowy	masłowy
wytłoki z jabłek	16,8	5,8	n.o.
kukurydza	15,0	1,9	n.o.
wytłoki + kukurydza	10,9	4,0	n.o.

n.o. – nie oznaczono (poniżej granicy oznaczalności metody)
 sm – sucha masa

Kiszenie nie wpłynęło istotnie na obniżenie zawartości suchej masy, suchej masy organicznej i włókna surowego w wytłokach. W suchej masie kiszonych wytłoków pozostało jeszcze ok. 2% cukrów prostych. Wszystkie uzyskane kiszonki były dobrej jakości, o czym świadczyły: niskie pH (poniżej 4,2), brak kwasu masłowego, który mógłby wskazywać na procesy psucia się kiszonek, oraz wyższa zawartość kwasu mlekowego w stosunku do kwasu octowego.

Przy produkcji kiszonek przeznaczonych do otrzymywania biogazu (a nie na pasze) podwyższona zawartość kwasu octowego nie byłaby cechą niekorzystną, gdyż to głównie z kwasu octowego bakterie metanowe wytwarzają metan [Jędrzak 2003]. Cechą korzystną w kiszonkach przeznaczonych do produkcji biogazu jest również duża zawartość różnych kwasów organicznych i alkoholi, które są wykorzystywane do syntezy octanów przez różne bakterie w fazie fermentacji metanowej zwanej octanogenezą. Najważniejszą właściwością jest jednak to, aby kiszonki wykazywały stabilność podczas przechowywania, gdyż kiszonki zepsute, spleśniałe obniżają wydajność produkcji biogazu [Podkówka i Podkówka 2010].

Na rysunku 1. przedstawiono krzywe produkcji biogazu z kiszonek doświadczalnych.



Rysunek 1. Produkcja biogazu z kiszzonek
Biogas production from silages

Fermentacja kiszonych wytlóków z jabłek przebiegła bardzo szybko i już po około trzech dniach uzyskano fazę plateau. W przypadku fermentacji kisonki z kukurydzy faza plateau została osiągnięta po ponad dwóch tygodniach fermentacji.

Z kiszonych wytlóków z jabłek uzyskano w przeliczeniu na tonę suchej masy organicznej średnio 559,6 m³ biogazu o zawartości metanu 59,3±0,9%. Z kisonki z wytlóków i kukurydzy uzyskano z tony suchej masy organicznej średnio 656,9 m³ biogazu o zawartości metanu 58,3±0,5%. Z tony suchej masy organicznej kisonki z kukurydzy uzyskano średnio 771,7 m³ biogazu o zawartości metanu 54,5±0,5%.

Z 1 tony kisonki z kukurydzy o zawartości suchej masy 30–40% można wyprodukować 170–220 m³ biogazu o zawartości metanu 50–55% [Szlachta 2009]. Kisonka z kukurydzy uznawana jest za bardzo dobry substrat, gwarantujący stabilny przebieg procesu fermentacji metanowej. Powszechność uprawy, duża dostępność oraz łatwość zakiszania spowodowały, że kukurydza jest obecnie najczęściej stosowanym substratem w większości biogazowni rolniczych zarówno w Polsce, jak i w innych krajach UE [Podkówka 2006]. Znaczny wzrost cen kukurydzy w ostatnich latach spowodował podniesienie kosztów eksploatacji biogazowni bazujących na tym surowcu. Możliwość częściowego zastąpienia kisonki z kukurydzy kiszonymi wytlókami, bez znacznego obniżenia wydajności produkcji metanu jest w tej sytuacji rozwiązaniem bardzo korzystnym pod względem ekonomicznym.

WNIOSKI

Zaprezentowane badania wskazują, że kiszone wytloki z jabłek stanowią przydatny substrat do produkcji biogazu, charakteryzujący się wysokim potencjałem biogazowym. Mogą być wykorzystywane jako substrat w procesie współfermentacji z kiszoną kukurydzą. Dzięki temu mogą stanowić rezerwę na wypadek braku lub niedostępności kiszonki z kukurydzy i tym samym zabezpieczać biogazownię przed chwilowym niedoborem substratu. Jest to ogromnie ważne dla zachowania ciągłości dostaw surowca do komory fermentacyjnej.

PIŚMIENNICTWO

1. Deublein D., Steinhauser A. (2011). *Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction*. Wydawnictwo WILEY-VCH, 56
2. El-Mashad H. M., Zhang R. (2010). Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technol.*, 101, 4021-4028
3. Fronc A., Nawirska A. (1994). Możliwości wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców. *Ochrona Środowiska*, 2 (53), 31-32
4. Jędrzak A. (2003). *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
5. Kafle G. K., Kim S. H. (2013). Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. *Appl. Energy*, 103, 61-72
6. Komorowicz M., Wróblewska H., Pawłowski J. (2009). Skład chemiczny i właściwości energetyczne biomasy z wybranych surowców odnawialnych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 40, 402-410
7. Kumider J. (1996). *Utylizacja odpadów przemysłu rolno-spożywczego*. Poznań: Wyd. AE, 66-70
8. Misiura A. (2008). Produkty uboczne przemysłu owocowo-warzywnego i ich wykorzystanie na cele paszowe. *Hodowca Bydła*, 9
9. Nawirska A., Kwaśniewska M. (2004). Frakcje błonnika w wytlókach z owoców. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 3 (1), 13-20
10. Nowak K., Mitka K. (2004). Pektyny – polisacharydy pochodzenia naturalnego. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 49 (9), 24-26
11. Oszmiański J. Wpływ zabiegów technologicznych na zachowanie przeciwutleniaczy w wybranych sokach owocowych. W: *Materiały z konferencji: Naturalne przeciwutleniacze: od surowca do organizmu*. Poznań, 29-30.01.2007

12. Podkówka W. (2006). Kukurydza jako substrat do produkcji biogazu. *Kukurydza*, 12, 26-29
13. Podkówka Z., Podkówka W. (2010). *Substraty dla biogazowni rolniczych*. Warszawa: Redakcja Agro-Serwis
14. Szlachta J. (2009). Ekspertyza. Możliwość pozyskiwania biogazu rolniczego jako odnawialnego źródła energii. Publikacja dostępna w serwisie: www.agenpol.pl
15. Szymańska M., Łabętowicz J. (2009). Dostępność i zasoby substratów do produkcji biogazu w Polsce. *Czysta Energia*, 5 (91)
16. Tarko T., Duda-Chodak A., Bebak A. (2012). Aktywność biologiczna wybranych wytlóków owocowych i warzywnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (83), 55-65
17. Zielińska K., Potkański A., Zastawny J., Miecznikowski A., Suterska A. (2008). Efekty działania preparatów bakteryjnych i bakteryjno-enzymatycznych w procesie kiszenia pasz. W: *Kultury starterowe bakterii fermentacji mlekowej do kiszenia pasz – od selekcji szczepów do aplikacji*. Warszawa: IBPRS
18. PN-ISO 5498:1996 *Produkty rolno-spozywczce. Oznaczanie włókna surowego. Metoda ogólna*