

KRMIVA^o

KAKVOĆA DIGESTIRANOG OSTATKA NAKON ANAEROBNE DIGESTIJE PILEĆEG GNOJA

THE QUALITY OF DIGESTED RESIDUE AFTER ANAEROBIC DIGESTION OF CHICKEN MANURE

N. Voća, Tajana Krička, T. Čosić, V. Rupić, Ž. Jukić, Sanja Kalambura

Izvorni znanstveni članak
UDK: 636.5.636.085.66
Primljeno: 14. svibanj 2004.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je utvrditi kakvoću digestiranog ostatka nakon anaerobne digestije pilećeg gnoja. Istraživanja su provedena na postrojenju za proizvodnju bioplina u Republici Austriji anaerobnom digestijom pri 35°C. Istraživanja su obuhvatila kemijske analize (pH, elektroprovodljivost, suha tvar, žareni ostatak i gubitak žarenjem, organska tvar, C, N, P, K, Ca, Mg, Na, Mn, Zn, Cu, Fe, Pb, Cd) i bakteriološke pretrage uzoraka. Utvrđeno je da digestirani ostatak u svim uzorcima, koji su blago alkalni, sadrži niski udio suhe tvari od koje je oko 75% organska tvar. Biogeni elementi su u svim istraživanim uzorcima u umjerenj koncentraciji, vrijednost teških metala nalazi se u dopuštenim granicama. Analizom N:P:K, vrijednosti biogenih elemenata i teških metala može se zaključiti da se digestirani ostatak nakon anaerobne digestije pilećeg gnoja može primijeniti u poljoprivrednoj proizvodnji, posebice u ratarstvu i travnjaštvu. U digestiranom ostatku su pronađeni mezofilni i termofilni mikroorganizmi, dok kriofilnih nije bilo. Ni u jednom uzorku nisu pronađene patogene bakterije. Sve izolirane bakterije potpuno su uništene nakon sterilizacije.

Ključne riječi: anaerobna digestija, pileći gnoj, digestirani ostatak, kemijske analize, bakteriološke pretrage.

UVOD

Ubrzani razvoj, posljedica tehničko-tehnološke revolucije u prošlom i ovom stoljeću, zasniva se na mogućnostima zadovoljavanja sve većih potreba za energijom. Zbog neusuglašenosti potreba i mogućnosti, svijet je doživio tri energetske krize i to sedamdesetih, osamdesetih i devedesetih godina prošlog stoljeća. Posljedica tih kriza je pojačana zainteresiranost za bolje i racionalnije korištenje

postojećih, ali i korištenje novih energetske izvora (*Krička i sur., 2000*).

Tako se s novim interesima u današnje vrijeme došlo do mijenjanja globalne energetske politike

Mr. sc. Neven Voća, prof. dr. sc. Tajana Krička, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu - Zavod za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport; prof. dr. sc. Tomislav Čosić - Zavod za ishranu bilja; prof. dr. sc. Vlatko Rupić - Zavod za opće stočarstvo; mr. sc. Željko Jukić - Zavod za specijalnu proizvodnju bilja, Svetošimunska 25, Zagreb; Sanja Kalambura, dipl. ing. BBS Projekt, Sesvetska 21, Zagreb, Hrvatska - Croatia.

poticanjem proizvodnje energije iz biomase i otpada. Sve zemlje Europske unije preuzele su obvezu promjene odnosa u energetskom sektoru na temelju zajedničkih pravila određenih prema "Bijeloj" i "Zelenoj" knjizi. "Bijela knjiga" Komisije Europske unije definira 2010. godinu kao krajnji rok do kojega se emisija CO₂ mora smanjiti za 50% u transportu i to za razdoblje od 1990. do 2010. godine, što iznosi 84% od ukupnog smanjenja emisija CO₂ u atmosferi.

Rastuća briga ljudi zbog puštanja stakleničnih plinova u atmosferu i njihovog negativnog učinka na ozonski omotač, a samim time i na zdravlje ljudi, dovelo je do sve veće svijesti ljudi o proizvodnji biogoriva. Tako se uz proizvodnju biodizela, bioetanol započelo proizvodnjom bioplina iz životinjskih farmi (Hill i sur., 2001).

Stočarska proizvodnja proizvodi velike količine organskog otpada bogatog hranjivim tvarima koji se može koristiti umjesto mineralnih gnojiva (Salaminen i sur., 2001). Ipak, bez učinkovitog tretmana organskog gnojiva mogu se pojaviti rizici u njegovom korištenju, kao što su zdravstveni rizici, smrad i utjecaj na okoliš. Obrada takvog gnoja dovela bi do poboljšanja fizičkih i kemijskih značajki otpada i samim time smanjila bi se njegova toksičnost (Marchaim i sur., 1991; Vermeulen i sur., 1992).

Više desetaka godina postojale su razne ideje za obradu otpada s farmi od aerobne fermentacije pa do korištenja kišnih glista (Sharma, 1994). Na posljetku je anaerobna digestija organskog otpada iz kojeg se proizvodi bioplina postala gospodarski najisplativija varijanta obrade organskog otpada. Osim te gospodarske koristi, proizvodnja bioplina je prepoznata kao obrada organskog otpada koja pomaže u smanjenju ugljičnog dioksida. U svjetlu Kyoto protokola ekološka dobit ovakvog načina saniranja poljoprivrednog otpada dobila je prednost u odnosu na gospodarsku dobit (Mata-Alvarez i sur., 2000; Callaghan i sur., 2002).

U posljednjih desetak godina u EU instalirano je više stotina bioplinskih jedinica s ciljem proizvodnje bioplina kao goriva u kogeneracijskim postrojenjima za dobivanje struje i vruće vode. Najveći opskrbljivači sirovinama ovih postrojenja su životinjske farme (80%), klaonice, kućanstva, restorani, pivovare i druge grane industrije koje proizvode organski

otpad. Takvom obradom otpada proizvode se bioplina i biognojivo koje se može koristiti u poljoprivredi (Sahlstrom, 2003).

Za razliku od gnojidbe s ne fermentiranim organskim tvarima, istraživanja su pokazala brže djelovanje fermentiranog, odnosno digestiranog gnojiva, jer su hranjive tvari nakon digestije već u mineraliziranom obliku i biljke ih mogu bolje iskoristiti. Svaka vrsta biljaka ima specifičnu potrebu za hranjivim tvarima s njihovim specifičnim količinskim odnosom N:P₂O₅:K₂O. Tako, primjerice, odnos hranjivih tvari potrebnih za uzgoj pšenice iznosi 1,2:1:1,5, za uzgoj krumpira 1:1:1,8, za uzgoj trava 2,4:1:1,1 (Kaltvasser, 1980).

Osim dušika utvrđeno je da digestirani ostatak kao gnojivo može zadovoljiti potrebe biljaka za fosforom, a da kalijem treba dodatno gnojiti. Međutim, upotrebom različitih sirovina za proizvodnju bioplina, odnosno biognojiva kao nusproizvoda, postavlja se pitanje da li je takva konstatacija točna. Na temelju toga, u ovom radu istražiti će se kakvoća digestiranog ostatka kao biognojiva dobivenog iz pilećeg gnoja.

Mogući zdravstveni rizici za ljude pri manipulaciji ovakvim gnojivom su uvjetovani ulaznim materijalom koji se digestira. Zvana je činjenica da organski otpad sadrži patogene bakterije. Nalaze se u tkivima mrtvih životinja te u izmetu, urinu i drugim biološkim materijalima. Organski otpad može sadržavati razne vrste bakterija kao što su *Salmonella*, *Listeria*, *Escherichia Coli* i druge patogene bakterije i kao takve opasne po zdravlje ljudi (Shih, 1987, Sahlstrom, 2003; Fukushi i sur., 2003). Iz tog razloga, jedan od ciljeva ovog rada je pokazati da li je nakon anaerobne digestije moguće sigurno korištenje tog gnojiva. Tako su obavljene bakteriološke pretrage na bakterije *Escherichia*, *Bacillus*, *Enterococcus*, *Salmonella* i *Listeria*.

METODIKA ISTRAŽIVANJA

Istraživanja su provedena na bioplinskom postrojenju u Republici Austriji koje se nadovezuje na farmu pilića za tov. Analizirani uzorci su uzimani neposredno nakon anaerobne digestije i nakon toga kemijski su analizirani, a ujedno im je načinjena i bakteriološka pretraga.

Postrojenje za proizvodnju bioplina koristi klasičnu tehnologiju anaerobne digestije. Osnovni čimbenik podjele anaerobne digestije je temperatura u digestoru i trajanje same anaerobne reakcije. Utvrđen proces anaerobe digestije na postrojenju je mezofilni proces. Mezofilni proces odvija se na temperaturi od 20°C do 40°C (optimalno 35°C s trajanjem procesa digestije od 30 dana. Tlak u istraživanim digestorima kretao se između 2,5 kPa i 4 kPa.

Kemijska analiza digestiranih ostataka obavljena je na temelju više kemijskih metoda. Određivao se pH izravno iz uzoraka na pH-metru s kombiniranom elektrodom. Elektroprovodljivost (E.C.) određivala se pomoću konduktometra MA5964 s kombiniranom elektrodom. Dušik je ispitan po Kjeldahlu (Kjeltec system 1026 Distilling Unit), fosfor je određen metodom molibdat-plavo na UV/VIS spektrofotometru PU 8600, kalij i natrij određeni su plamenofotometrijski, a svi ostali elementi (Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Fe, Pb, Cd) pomoću atomskog apsorbera spektrometrijom (AAS) (APHA, 1995).

Spaljivanje uzoraka obavljeno je u mikrovalnoj peći Milestone MLS-1200 MEGA (1995) prema proceduri Milestone application notes for microwave digestion.

Paralelno su obavljene i bakteriološke pretrage i to opća pretraga, pretraga na patogene bakterije *Salmonella* spp. i *Listeria* spp. kao i broj bakterija u uzorku - Colony Forming Units (CFU). Napravljena je inkubacija digestiranog materijala na temperaturi od 4°C, 35°C i 55°C na hranjivim podlogama (XLD, neutralni krvni agar). Za 4°C i 55°C inkubacija je trajala 72 sata, a na 35°C učinjen je FU (broj izraslih kolonija u 1 ml uzorka) zbog porasta različitih bakterijskih kolonija. Izoliranost patogenih bakterija napravljena je primjenom metode selektivnih bujona. Zbog daljnje primjene digestiranog ostatka u poljoprivredi obavljena je sterilizacija u autoklavima na 121°C u razdoblju od 15 min i nakon toga bakteriološke pretrage su ponovljene.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA S RASPRAVOM

Uobičajni način opskrbe biljaka hranjivim tvarima je korištenje komercijalnih mineralnih gnojiva. Troškovi njihove proizvodnje i potrošnja energije su visoki. Ekološki svjesni proizvođači također idu k smanjenju ovakvih vrsta gnojiva u svrhu zaštite

okoliša. Organski digestirani ostatak je potencijalni izvor gnojiva koji se može uspješno koristiti u ishrani biljaka. Međutim, korištenje digestiranog ostatka kao gnojiva povezano je i s poteškoćama. Hranjive tvari su nazočne u manjim količinama, što povećava volumen gnojiva do polja i troškove njegovog korištenja (Marchaim i sur., 1991; Shih, 1987; 1993). Istraživani nusproizvod proizvodnje bioplina, ukoliko se želi kvalitetno koristiti kao gnojivo mora zadovoljavati potrebe biljaka i ne smije sadržavati teške metale u prevelikoj mjeri.

Na tablici 1 prikazane su vrijednosti kemijskih analiza digestiranog ostatka nakon anaerobne digestije pilećeg gnoja.

Vrijednost pH u digestiranom materijalu je osjetljiv parametar tečnosti digestije (Madamwar i Mithal, 1986). Ukoliko se želi postići optimalna proizvodnja metanskih bakterija te brzu i kvalitetnu razgradnju digestiranog materijala na metan i ugljik dioksid treba težiti neutralnoj vrijednosti digestiranog materijala (7 - 7,4). Također, treba paziti da ne dolazi do brzog smanjenja pH vrijednosti u digestoru, najčešće prouzročenog isparavanjem masnih kiselina i njihovim nakupljanjem u digestiranom materijalu. Tada dolazi do prestanka rada i proizvodnje metanskih bakterija te se proces proizvodnje bioplina zaustavlja prije vremena (Bouallagui i sur., 2003). Kako je u našem slučaju u sva četiri istraživana uzorka utvrđena blago alkalna reakcija digestiranih ostataka (pH = 8,00 - 8,30), koja je najvjerojatnije jednim dijelom uvjetovana povećanom količinom kalcija (Ca), može se zaključiti da je pH vrijednost u granicama tolerancije.

Određivanje elektroprovodljivosti (E. C.) u uzorcima digestiranih ostataka imalo je zadatak utvrditi ukupnu količinu soli u otopini. Za određivanje elektroprovodljivosti primjenjuju se različiti tipovi konduktometra od kojih većina predstavlja modificirani "Wheatstoneov most". Vrijednosti elektroprovodljivosti su se kretale od 42,90 do 48,00 mS/cm. Praćena je količina najvažnijih biogenih elemenata u istraživanim supstratima i to količina kalcija, magnezija i natrija. Tako je utvrđena srednja vrijednost kalcija u istraživanim uzorcima 3,05%, magnezija 1,01% i natrija 0,51%. Nadalje, u istraživanim ostacima pratila se i količina mangana i ona iznosi 181,67 mg/kg. Utvrđene vrijednosti biogenih elemenata u istraživanim digestiranim ostacima su umjerene te se oni mogu koristiti kao gnojivo u poljoprivrednoj proizvodnji.

Tablica 1. Rezultati kemijskih analiza uzoraka digestiranog ostatka
Table 1. Results of chemical analyses of digested residue samples

Oznaka kemijske analize Chemical analysis	Uzorak 1 Sample 1	Uzorak 2 Sample 2	Uzorak 3 Sample 3	Srednja vrijednost Mean value mark	
pH direktno - pH directly	8,00	8,30	8,06	8,12 ±0,158	
E.C. mS/cm	48,00	45,92	42,90	45,61 ± 2,564	
% S. T. (suha tvar 105°C) - % D.M. (dry matter 105°C)	7,90	7,60	7,20	7,57 ±0,351	
% H ₂ O	92,10	92,40	92,80	92,43 ±0,351	
% Ž.O. (žareni ostatak) - B.R. (burning residue) (550°C)	22,36	22,90	22,70	22,65 ± 0,273	
% G.Ž. (gubitak žarenjem) % - B.L. (burning loss)	77,64	77,10	77,30	77,35 ±0,273	
% organske tvari - % of organic matter	75,00	75,00	74,88	74,96 ± 0,069	
% C organski - % C organic	43,40	43,18	43,30	43,29 ±0,1 10	
% N	u prirodnom uzorku - in natural sample	0,41	0,43	0,38	0,41 ± 0,023
	Ukupan na ST - Total at DM	5,20	5,66	5,28	5,38 ±0,458
	NH ₃ -N	1,40	1,80	1,48	1,56 ±0,051
% P ₂ O ₅	1,68	1,66	1,69	1,68 ±0,015	
% K ₂ O	3,65	3,60	3,66	3,64 ± 0,032	
%Ca	3,15	3,00	3,00	3,05 ± 0,087	
%Mg	1,05	0,99	1,00	1,01 ±0,032	
%Na	0,50	0,50	0,52	0,51 ±0,011	
mg/kg Mn	200,00	150,00	195,00	181,67 ±27,537	
mg/kg Zn	70,00	75,00	72,00	72,33 ±2,516	
mg/kg Cu	40,00	39,00	36,00	38,33 ±2,082	
mg/kg Fe	658,00	635,00	650,00	647,67 ±11, 676	
mg/kg Pb	2,29	2,66	2,40	2,45 ±0,19	
mg/kg Cd	0,28	0,29	0,29	0,29 ± 0,06	

Srednje vrijednosti su izražene zajedno sa ± SD. - Mean values are expressed together with ± SD

Kemijskom analizom svih digestiranih ostataka utvrđen je niski udio suhe tvari. U ukupnoj masi uzoraka nalazi se oko 92% vode. Od ukupne suhe tvari oko 75% čini organska tvar. Visoki sadržaj organske tvari rezultira i visokim sadržajem organskog ugljika od čak 43,29%.

Istraživanju žarenog ostatka i gubitka žarenjem prišlo se kako bi se utvrdio sadržaj organske i mineralne tvari u uzorcima. Tako je utvrđeno daje postotni udio žarenog ostatka iznosio 22,65%.

Iskoristivost dušika organskih gnojiva bio je predmetom mnogih istraživanja. Tako su *Dalemo* i

sur., 1998 istraživali iskorištenje digestiranog ostatka kao gnojiva i utvrdili su da biljke iskorištavaju od 4 do 38% ukupne količine dušika unesenog u tlo.

Problemi u anaerobnoj digestiji nalaze se upravo u kombinaciji sadržaja amonijaka (NH₄⁺ + NH₃) u pilećem gnoju i nepovoljnom C/N odnosu. Amonijak je pronađen kao najveća zapreka digestije životinjskog gnoja u metan te se s povećanom količinom amonijaka u gnoju može očekivati slabija proizvodnja metana (*Wang, 1991*). U istraživanim uzorcima pronađena je vrijednost amonijaka od 1,4 do 1,8% i kao takav nije djelovao inhibirajuće u procesu anaerobne digestije.

Pregledom literature pronađeno je da se odnos N:P:K u digestiranim ostacima različitih sirovina kreće u odnosu 3:1:0,3. Iz navedenog omjera je vidljivo da s takvim odnosima digestirani ostatak može pokriti potrebe biljaka za dušikom i fosforom, a kalijem treba dodatno gnojiti. Da bi se utvrdilo jesu li uzorci istraživanih digestiranih ostataka pogodni za korištenje u poljoprivredi, kao gnojivo, izračunati su relativni odnosi osnovnih biogenih elementima dušika, fosfora i kalija i utvrđeni omjer za digestirani ostatak od pilećeg gnoja iznosi N:P:K 3,09:1:2,17. Nadalje, sljedeća ocjena kakvoće gnojiva je C/N odnos. Biognojiva općenito imaju uski odnos C/N od 10:1 do 15:1. U istraživanim uzorcima taj odnos je nešto uži i iznosi 8,05:1.

Istraživani digestirani ostatak može se primjenjivati u poljoprivrednoj proizvodnji, posebice u gnojivbi travnjaka i ratarskih kultura. On je tamne boje, još uvijek neugodnog mirisa, a razrjeđivanjem s vodom ne dolazi do naknadnih kemijskih reakcija, kao ni do oslobađanja plinova. Digestirani ostaci su porozne strukture i imaju visok kapacitet za zrak. Nakon primjene na poljoprivrednim obradivim površinama brzo podliježu daljnjoj biološkoj razgradnji pomoću aerobnih bakterija do biljnih hranjivih tvari, što pored ishrane biljaka vrlo povoljno utječe na mikrobiološku aktivnost u tlu (*Kaltwasser, 1980*).

Određivanje teških metala u digestiranom materijalu važno je iz razloga performansi metanskih i bakterija u anaerobnoj digestiji. Sve metanske bakterije za svoj uspješan razvoj zahtijevaju relativno visoku razinu željeza, nikla i kobalta. (*Ram i sur., 2000*). Tako se u literaturi nalaze podaci o praćenju količine metala u digestiranim materijalima različitih ulaznih supstrata. Optimalne koncentracije željeza, nikla i kobalta u digestiranim materijalima nađene su u ogromnim razlikama (*Basilko i Yavitt, 2001; Gonzales-Gill i sur., 1999; Jarvis i sur., 1997; Kida i sur., 2001; Mochinaga i sur., 1997; Schonheit i sur., 1979; Takashima i Speece, 1997*). Takve razlike mogu se objasniti nazočnošću različitih varijeteta metanskih bakterija u supstratima koje imaju različite i jedinstvene potrebe za željezom i kobaltom. Iz toga razloga, manjak nekog od navedenih metala može dovesti do limitiranja cjelokupnog procesa dobivanja bioplina. Nasuprot tome viša koncentracija metala može prouzročiti toksičnost, odnosno sprečavanja razvoja metanskih bakterija (*Nies, 1999*).

Štetna tvar je svaka tvar koja se u poljoprivrednom tlu nađe u koncentraciji koja privremeno ili trajno dovodi u pitanje njegovu osnovnu ulogu povoljnog staništa za kulturno i prirodno bilje. U štetne tvari spadaju teški metali i potencijalno toksični elementi (Cd, Hg, Mo, As, Co, Ni, Cu, Pb, Cr i Zn) te policiklički aromatski ugljikovodici. Štetne tvari su i tvari koje se nekontrolirano unose u poljoprivredno tlo, ili se nestručno primjenjuju u neprimjerenim količinama, u krivo vrijeme ili na neprikladnim tlima. Dozvoljena je upotreba digestiranih ostataka na ratarskim površinama, livadama i nizinskim pašnjacima čija tla sadrže neki od teških metala i perzistentnih organskih štetnih tvari manje od 50% graničnih vrijednosti određenih prema Pravilniku o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i biljnih proizvoda (*NN 91/2001*) u Republici Hrvatskoj.

Tako je prema gore imenovanom Pravilniku korištenje biološkog otpada moguće ako količina cinka ne prelazi 210 mg/kg suhe tvari, bakra 70 mg/kg, olova 70 mg/kg i kadmija 0,7 mg/kg suhe tvari. Kao što je vidljivo prema tablici I analizom utvrđene količine navedenih teških metala u svim uzorcima digestiranih ostataka nalaze se u koncentracijama nižima od propisanih te zadovoljavaju zahtjeve Republike Hrvatske (pa tako i Europske unije) i mogu se slobodno koristiti u ratarskoj proizvodnji.

Kakvoća digestiranih ostataka glede mogućnosti njihove primjene na poljoprivrednim površinama uspoređena je i interpretirana prema spomenutom Pravilniku u kojem su navedene štetne tvari za zemljište, kao i dozvoljene količine štetnih tvari u tlu. Prema tom Pravilniku, nusproizvod neke proizvodnje, kao što je u ovom slučaju digestirani ostatak može se koristiti na poljoprivrednom tlu samo uz uvjet da je analiziran i pod nadzorom stručnjaka. Pored analize gnojiva neophodno je izvršiti i analizu tla zbog određivanja količine gnojiva koji se žele unesti u tlo.

Pored kemijskih analiza provedene su mikrobiološke (bakteriološke) pretrage digestiranih ostataka iz postupka proizvodnje bioplina iz gnoja. Mikrobiološke pretrage uzoraka učinjene su prije i poslije sterilizacije.

Pretragom istraživanih digestiranih ostataka na temperaturi od 4 °C i 55 °C, nakon 72 sata nije bilo

porasta bakterija, dok je na temperaturi od 5°C izrastao veliki broj različitih bakterijskih kolonija. Zbog toga je načinjen postupak određivanja CFU. Ispitivani uzorci imali su vrijednost CFU oko 120 izraslih mezofilnih kolonija pri razrjeđenju 10⁻⁸. Izolirane bakterije pripadale su rodovima *Escherichia*, *Bacillus* i *Enterococcus*. Primjenom metode selektivnih bujona nisu izolirane bakterije iz rodova *Salmonella* i *Listeria*.

Međutim, optimalan pH za razvoj patogenih bakterija *Salmonella spp.* je 6,2 - 7,2. Iz tog razloga, zbog prevencije razvoja patogenih bakterija i zbog rekontaminacije bi se digestirani materijal trebao sterilizirati (Sahlstrom, 2003). Uzorci digestiranih ostataka (tekućeg gnoja) nakon provedenih pretraga sterilizirani su u autoklavu. Nakon toga ponovno je načinjena bakteriološka pretraga svih uzoraka. Na hranjivim podlogama nisu izrasle kolonije, odnosno uzorci tekućeg gnoja bili su sterilni. Takav postupak (sterilizacija) trebao bi se obvezatno primjenjivati pri uporabi tekućeg gnoja u praksi kako bi se spriječile moguće infekcije ljudi i životinja.

ZAKLJUČAK

Na temelju vlastitih istraživanja kakvoće digestiranog ostatka anaerobne digestije pilećeg gnoja može se utvrditi:

1. Kemijskom analizom uzoraka digestiranog ostatka utvrđeno je blago alkalna reakcija kod svih istraživanih uzoraka, što je najvjerojatnije uvjetovano povećanom količinom kalcija te se može zaključiti da je pH u granicama tolerancije. Utvrđen je niski udio suhe tvari, odnosno udio vode u masi iznosi oko 92%. Od ukupne suhe tvari oko 75% čini organska tvar, što je rezultiralo visokim sadržajem organskog ugljika.

2. Praćenjem važnijih biogenih elemenata (Ca, Mg i Na) može se utvrditi da su koncentracije u svim istraživanim uzorcima umjerene. Isto se može utvrditi i za mangan. Analizom teških metala (Zn, Cu, Fe, Pb, Cd) došlo se do zaključka da su oni sukladno Pravilniku o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda (NN 91/2001) u Republici Hrvatskoj u dozvoljenim vrijednostima za sve istraživane uzorke.

3. Kako se ovakav digestirani ostatak upotrebljava kao gnojivo zbog ekološke poljoprivrede, može se utvrditi da omjer N:P:K zadovoljava potrebe takve proizvodnje. Ukoliko se digestirani ostaci upotrebljavaju u ratarstvu i travnjaštvu ne zahtijevaju se nikakve dorade tih ostataka.

4. Bakteriološkom pretragom digestiranih ostataka nakon tehnološkog postupka dobivanja bioplina utvrđeni su mezofilni i termofilni mikroorganizmi iz rodova *Bacillus*, *Nocardia*, *Escherichia* i *Micrococcus*. Kriofilnih bakterija nije bilo. Ni u jednom pregledanom uzorku nisu nađene patogene bakterije iz rodova *Salmonella* i *Listeria*. Sve izolirane bakterije iz spomenutih rodova lako se uništavaju standardnim termičkim postupkom sterilizacije.

LITERATURA

1. American Public Health Association (APHA) (1995): Standard methods for the examination of water and waste water, 19th edition, APHA-AWWA-WPCF, Washington DC, SAD.
2. Basiliko, N., J. B. Yavitt (2001): Influence of Ni, Co, Fe and Na additions on methane production in *Spagnum* - dominated northern American peatlands, *Biogeochemistry* 52, 133 - 153.
3. Bouallagui, H., R. Ben Cheikh, L. Marouani, M. Hamdi (2003): Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in tubular digester, *Bioresource Technology* 86, 85 - 89.
4. Callaghan, F. J., D. A. J. Wase, K. Thayanithy, C. F. Forester (2002): Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure, *Biomass and Bioenergy*, 27, 71 - 77.
5. Dalemo, M., U. Sonesson, H. Jönsson, A. Björklund (1998): Effects of including nitrogen emissions from soil in environmental systems analysis of waste management strategies, *resources, Conservation and Recycling* 24, 363-381.
6. Fukushi, K., S. Babel, S. Burakrai (2003): Survival of *Salmonella spp.* in a simulated acid-phase anaerobic digester treating sewage sludge, *Bioresource Technology* 86, 53 - 57.
7. Gonzales-Gill, G., R. Kleerebezem, G. Lettinga (1993): Effects of nickel and cobalt on kinetics of methanol conversion by methanogenic sludge as assessed by on line CH₄ monitoring, *Appl Microbiol Biotechnol* 65, 1789-1793.

8. Hill, D. T., S. E. Taylor, T. E. Grift (2001): Simulation of low temperature anaerobic of dairy and swine manure, *Bioresource Technology*, 78, 127 - 131.
9. Jarvis, A., A. Nordberg, T. Jarlsvik, B. Mathisen, B. H. Svensonn (1997): Improvement of a grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt, *Biomass Bioenergy* 12, 453 - 460.
10. Kaltwasser, B. J. (1980): Biogas - Regenerative Energieerzeugung durch anaerobe Fermentation organischer Abfälle in Biogasanlagen, Book, Bauverlag GmbH, Berlin, Germany.
11. Kida, K., T. Shigematsu, J. Kijima, M. Numaguchi, Y. Mochinaga, N. Abe, S. Morimura, (2001): Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on methanogenic activity and the amounts of coenzymes involved in methanogenesis, *J. Biosci Bioeng* 91, 590 - 595.
12. Krička, T., N. Voća, Ž. Jukić (2000): Biodiesel production in Croatia, *Zbornik radova, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Španjolska*, str. 627 - 629.
13. Madamwar, D. B., B. M. Mithai (1986): Effect of pectin on anaerobic digestion of cattledung, *Bio-technology and Bioengineering XXVIII*, 624 - 626.
14. Mata-Alvarez, J., S. Mace, P. Llabres (2000): Anaerobic digestion of organic solid wastes, An overview of research achievements and prospectives, *Bioresource Technology*, 74, 3 - 16.
15. Marchaim, U., D. Levanon, O. Danai, S. Musaphy (1991): A suggested solution for sloughthouse wastes: uses of the residual materials after anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, 37, 127 - 134.
16. Mochinaga, K. K., Y. Abe, S. Morimura (1997): Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on activity of micro-organisms related to methane fermentation, *Proc 8th Int Conf Anaerob Digest, Sendai, Japan*, 27 - 30.
17. Nies, D. H. (1999): Microbial heavy metal resistance, *Appl Microbiol Biotechnol* 51, 730 - 750.
18. Ram, M. S., L. Singh, M. V. S. Suyanarayana, S. I. Alam (2000): Effect of iron, nickel and cobalt on bacterial activity and dynamics during anaerobic oxidation of organic matter, *Water Air Soil Pollut* 117, 1 - 4.
19. Sahlström, L. (2003): A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants, *Bioresource Technology*, 87, 161 - 166.
20. Salaminen, E., J. Rintala, J. Härkönen, M. Kuitunen, H. Högmänder, A. Oikari (2001): Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture, *Bioresource Technology*, 78, 81 - 88.
21. Schönheit, P., J. Moll, R. K. Thauer (1979): Nickel, cobalt and molybdenum requierment for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*; *Arch Microbiol* 123, 105 - 107.
22. Sharma, N. (1994): Recycling of organic wastes through earthworms: an alternative source of organic fertiliser for crop growth in India, *Energy consery Management*, 35, 25 - 50.
23. Shih, J. C. H. (1987): Ecological benefits of anaerobic digestion, *Poultry Science* 66, 946 - 950.
24. Shih, J. C. H. (1993): Recent development in poultry waste digestion and feather utilisation - a review, *Poultry Science*, 72, 1617- 1620.
25. Sosnowski, P., A. Wiczorek, S. Ledakowicz (2003): Anaerobic co-digestion of sewage and organic fraction of municipal solid wastes, *Advances in Enviromental Research*, 7, 609 - 616.
26. Takashima, M., R. E. Speece (1997): Competition for essential trace metals, Fe and Ni, between acetate-utilising methanogens, *Proc 8th Int Conferention Anaerobic Digestion, Sendai, Japan*, p 95 - 98.
27. Vermeulen, J., A. Huysmans, M. Crespo, A. van Lierde, A. de Rycke, W. Verstraete (1992): Processing of biowaste by anaerobic composting to plant growth substrates, *Proceedings of International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, April 14 - 17, 1992, Venice, Italy*, 147 - 157.
28. Wang, W. (1991): Ammonia toxicity to macrophytes (common duckweed and rice) using staling and renewal methods, *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1173 - 1177.
29. ... (2001): Praviinik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda u RH, *Narodne novine* 91/2001, Zagreb.

SUMMARY

The aim of this paper is to determine the quality of the digested residue after the process of anaerobic digestion by using chicken manure as a raw material. The research was conducted in the Republic of Austria in a plant for biogas production by means of anaerobic digestion at 35°C. The research comprised chemical analysis (pH, electrical conductivity, dry

matter, burning residue, burning loss, organic matter, C, N, P, K, Ca, Mg, Na, Mn, Zn, Cu, Fe, Pb, Cd) and bacteriological tests of samples. It was found that the digested residue in all of the samples, all of which were mildly alkaline, contained a low level of dry matter, 75% of which was organic matter. Biogenic elements in all investigated samples were present in moderate concentration; the values of heavy metals were within approved limits. The analysis of the N:P:K ratio, values of the biogenic elements and heavy metals, leads to the conclusion that the digested residues of chicken manure can be used in agricultural production, especially in plant production and grassland cultivation. Mesophilic and thermophilic microorganisms were found in the digested residue samples, but there were no criophilic microorganisms. Not one sample showed proof of pathogenic bacteria. All isolated bacteria were destroyed in the process of sterilization.

Key words: anaerobic digestion, chicken manure, digested residue, chemical analyses, bacteriological tests
