

## Razlike u lignoceluloznom sastavu energetskih kultura u dva roka žetve

Jona Šurić, Anamarija Peter, Ivan Brandić, Josip Leto, Nikola Bilandžija, Neven Voća

Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Svetošimunska 25, Zagreb, Hrvatska (jsuric@agr.hr)

### Sažetak

Lignocelulozni sastav energetskih kultura od velike je važnosti za određivanje energetskog potencijala biomase, kao i za koju vrstu biogoriva ju je bolje iskoristiti. Iz tog razloga cilj ovog rada bio je istražiti lignocelulozni sastav tri energetske kulture: miskantusa, divljeg prosa i virdžinijskog sljeza u dva roka žetve. Nakon provedenih analiza utvrđeno je da rok žetve značajno utječe na sadržaj vlakana u biomasi. Udio lignina se povećao odgodom žetve do proljeća, dok se ne može sa sigurnošću utvrditi utjecaj roka žetve na udio celuloze i hemiceluloze.

**Ključne riječi:** lignocelulozna biomasa, energetske kulture, rok žetve

### Uvod

Posljednjih desetljeća okoliš je pretrpio negativne posljedice masovnog korištenja fosilne energije (Brusca i sur., 2018.). Kako bi se pokušao zaustaviti takav negativan trend, proizvodnja energije iz obnovljivih izvora predstavlja jedno od mogućih alternativnih rješenja. Potencijal biomase, kao obećavajuće sirovine u proizvodnji celuloznog etanola, godinama se istražuje zbog svojih prednosti ispred bioetanola dobivenog iz kultura namijenjenih za proizvodnju hrane (Cerazy-Waliszewska i sur., 2019.). Biomasa se može definirati kao organski dio proizvoda, otpada ili ostatka proizveden u poljoprivredi (Perea-Moreno i sur., 2019.). Lignocelulozni materijal se sastoji od tri polimera: lignina, celuloze i hemiceluloze, koji su međusobno povezani ovisno o vrsti biljnog materijala i ključan su čimbenik u određivanju optimalne energije biomase (Bajpai, 2016.). Ukoliko biljka sadrži više lignina, pogodnija je za izravno izgaranje odnosno proizvodnju električne i toplinske energije (Krička i sur., 2017.) dok povećan sadržaj celuloze i hemiceluloze pogoduje produkciji tekućih biogoriva (Jönsson i sur., 2013.). Lignin čini najmanji udio u biomasi i glavna je glavna komponenta stanične stijenke. Starenjem primarna stanična stijenka prelazi u sekundarnu što rezultira povećanim udjelom lignina čime biljka dobiva na čvrstoći (Stolarski i sur., 2013.). Celuloza i hemiceluloza sadrže više kisika u odnosu na lignin što rezultira nižom ogrjevnom vrijednosti te je zbog toga biomasa s većim udjelom lignina povoljnija za izravno izgaranje (Lewandowski i sur., 2003.). Odgodom roka žetve do proljeća, dolazi do prirodnog sušenja na polju čime se smanjuje sadržaj vlage biomase, a povećava udio suhe tvari što rezultira povećanjem udjela lignina. Najviše perspektive za proizvodnju energije pokazuju višegodišnji energetske usjevi koji svojim karakteristikama u vidu visokog prinosa, trajnosti i niskih zahtjeva odnosno mogućnost uzgoja na marginalnim tlima, odgovaraju zahtjevima za obnovljivost i rješavaju sukob između proizvodnje hrane i proizvodnje goriva (Bilandžija i sur., 2018.). Miskantus (*Miscanthus x giganteus*) je višegodišnja drvenasta rizomatska trava sa životnim vijekom 18-20 godina (Wang i sur., 2020.). Jako je otporan na visoke i niske temperature, suše i povećanu vlažnost. Virdžinijski sljez (*Sida hermaphrodita* L.) višegodišnja je vrsta iz porodice sljezova (Cumplido-Marin i sur., 2020.). U usporedbi s miskantusom daje nešto manji prinos, ali ima sličnu ogrjevnu vrijednost do 20 MJ kg<sup>-1</sup> (Kurucz i sur., 2018.). Koristi se za proizvodnju biogoriva, a zbog visokog sadržaja celuloze važna je i u industriji papira i drvoprerađivačkoj industriji

(Borkowska i Styk, 2006.). Divlje proso (*Panicum virgatum* L.) višegodišnja je trava visine do 3 metra, s dobro razvijenim korijenom (Elbersen i sur., 2013.). Prilagodljiv je na različite agroekološke uvjete.

Cilj rada je karakterizacija lignoceluloznog sastava energetskih kultura: miskantusa, virdžinijskog sljeza i divljeg prosa u dva roka žetve (jesenski i proljetni).

### Materijal i metode

U ovom istraživanju analiziran je lignocelulozni sastav biomase tri energetske kulture: miskantus (*Miscanthus x giganteus*), virdžinijski sljez (*Sida hermaphrodita* L.) i divlje proso (*Panicum virgatum* L.), uzgajane na pokusnim poljima Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta (Centar za travnjaštvo-Medvednica, Maksimir i Šašinovec). Miskantus je posađen početkom svibnja 2011. godine reznicama rizoma. Divlje proso posijano je u proljeće 2016. godine, dok je virdžinijski sljez posađen u svibnju 2017. godine, sadnjom presadnica. Uzorci požete biomase uzeti su u studenom 2019. godine i ožujku 2020. godine, prilikom jesenske odnosno proljetne žetve. Svi laboratorijski postupci provedeni su u tri ponavljanja, a podaci su iskazani preko srednje vrijednosti suhe tvari. Biomasa je sušena u sušioniku 48 h na 60 °C te potom usitnjena u laboratorijskom mlinu (IKA, Njemačka) nakon čega je standardnim metodama određen udio: celuloze, lignina i hemiceluloze (ISO 5351-1:1981). Na dobivenim rezultatima provedena je analiza varijance ANOVA, dok su razlike između srednjih vrijednosti testirane t-testom (5 %) (SAS Institute, 2018).

### Rezultati i rasprava

Kako bi se utvrdilo utječe li rok žetve na lignocelulozni sastav energetskih kultura za proizvodnju bioetanola potrebno je utvrditi sadržaj vlakana u jesenskoj i proljetnoj biomasi. U proljetnom roku žetve miskantus je imao 13,8 % veći sadržaj lignina u odnosu na jesenski rok žetve ( $p \leq 0.05$ ) (tablica 1).

Tablica 1. Sadržaj lignina energetskih kultura

%	Lignin		
	Miskantus	Virdžinijski sljez	Divlje proso
<b>Jesen</b>	12,89 <sup>b</sup> ± 0,73	14,88 <sup>b</sup> ± 0,74	10,57 <sup>b</sup> ± 0,51
<b>Proljeće</b>	14,67 <sup>a</sup> ± 1,17	17,78 <sup>a</sup> ± 0,97	12,60 <sup>a</sup> ± 0,28

Prikazane su srednje vrijednosti ± standardna devijacija. Različita slova unutar kolone pridružena prosječnim vrijednostima označavaju statistički značajnu razliku između sorti ( $p \leq 0,05$ )

Dobiveni rezultati odgovaraju rezultatima koji su dobili Brosse i sur. (2012.) gdje je miskantus sadržavao oko 12 % lignina jesen, a u proljeće oko 14 %. Virdžinijski sljez je u proljeće sadržavao 19,5 % više lignina, a divlje proso 19,2 % više lignina nego u jesen ( $p \leq 0.05$ ). Rezultati koji su dobili Bilandžija i sur., (2018.) na virdžinijskom sljezu nešto su nižih vrijednosti, odnosno lignin je u jesen iznosio 19,88 %, a u proljeće 25,45 %. Bez obzira na niže vrijednosti i razlike u rezultatima u sadržaju lignina, istraživanja pokazuju da dolazi do značajnog povećanja udjela lignina odgodom roka žetve. Prema Jablanoeski i sur. (2017.) sadržaj lignina povećava se zbog smanjenog sadržaja vode do kojeg dolazi uslijed prirodnog sušenja na polju. Isti rezultat dobiven je i u ovom istraživanju gdje se sadržaj lignina kod sve tri promatrane kulture povećao.

Autori Cerazy-Waliszewska i sur. (2019.) navode kako se u proljetnoj biomasi miskantusa sadržaj lignina, hemiceluloze, a posebno celuloze povećao. Tablica 2 prikazuje rezultate slične literaturnim navodima koji su dobivene u ovom istraživanju, ali samo kod miskantusa i divljeg prosa.

Tablica 2. Sadržaj celuloze i hemiceluloze energetskih kultura

%	Celuloza		
	Miskantus	Virdžinijski sljez	Divlje proso
<b>Jesen</b>	46,65 <sup>b</sup> ± 1,58	56,95 <sup>a</sup> ± 3,42	42,23 <sup>b</sup> ± 1,45
<b>Proljeće</b>	54,00 <sup>a</sup> ± 1,13	55,89 <sup>a</sup> ± 0,96	49,69 <sup>a</sup> ± 0,86
	Hemiceluloza		
<b>Jesen</b>	25,06 <sup>a</sup> ± 1,77	15,03 <sup>b</sup> ± 1,35	33,10 <sup>a</sup> ± 1,01
<b>Proljeće</b>	24,66 <sup>a</sup> ± 1,3	20,34 <sup>a</sup> ± 2,02	31,38 <sup>b</sup> ± 0,8

Prikazane su srednje vrijednosti ± standardna devijacija. Različita slova unutar kolone pridružena prosječnim vrijednostima označavaju statistički značajnu razliku između sorti ( $p \leq 0,05$ )

Naime, udio celuloze kod miskantusa u proljeće je bio 15,8% viši nego u jesen ( $p \leq 0,05$ ). Odgodom roka žetve zabilježen je porast udjela celuloze divljeg prosa u proljeće u odnosu na jesen za 17,7 % ( $p \leq 0,05$ ). Studija koju su radili Bergs i sur., (2020.) također prikazuje povećanje udjela celuloze miskantusa s 42 % u jesen na 54 % u proljeće. Liu i sur. (2013.) dobili su povećanje udjela celuloze divljeg prosa u studenom (oko 41 %) u odnosu na proljeće (oko 47 %). Zanetti i sur. (2019.) utvrdili su da se udio hemiceluloze miskantusa smanjio odgodom roka žetve uslijed povećanja sadržaja celuloze i taloženja lignina. Takav rezultat dobiven je i u ovom istraživanju, gdje se celuloza povećala u proljetnoj biomasi miskantusa. S druge strane, udio celuloze virdžinijskog sljeza nije se značajno mijenjao s rokom žetve, te je iznosio prosječno 56,4 2%, dok se udio hemiceluloze značajno povećao za 35,3 % u proljetnom roku ( $p \leq 0,05$ ). Bilandžija i sur., (2018.) utvrdili su da nije bilo razlike u sadržaju hemiceluloze virdžinijskog sljeza između jesenskog i proljetnog roka žetve. Dobivene razlike u ovom istraživanju vezane uz smanjenje ili povećanje celuloze odnosno hemiceluloze pokazuju da osim roka žetve, klimatski uvjeti i vrsta tla također utječu na lignocelulozni sastav biomase (Haberzettl i sur., 2021.).

Allison i sur. (2012.) i Scordia i sur. (2014.) zaključuju da celuloza ima najveći udio u biomasi bez obzira na rok žetve, a do smanjenja sadržaja hemiceluloze moguće dolazi zbog smanjenog sadržaja pepela odgodom roka žetve do proljeća uslijed prirodnog sušenja biomase.

### Zaključak

Lignocelulozni sastav miskantusa, virdžinijskog sljeza i divljeg prosa značajno se razlikuje obzirom na rok žetve. Odgodom roka žetve do proljeća udio lignina značajno se povećao kod svih kultura. Obzirom na lignocelulozni sastav, virdžinijski sljez i miskantus pokazuju potencijal u proizvodnji tekućih biogoriva, dok za izravno izgaranje veći udio lignina ima virdžinijski sljez. Prilikom odabira energetske kulture za proizvodnju bilo koje vrst biogoriva u obzir svakako treba uzeti i prinose po jedinici površine kod biomase.

### Napomena

Ovo istraživanje financirala je Hrvatska zaklada za znanost u okviru projekta br. IP-2018-01-7472, "Zbrinjavanje mulja kroz proizvodnju energetskih kultura" u okviru projekta „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ uz su-financiranje od strane Europske unije, u okviru OP „Učinkoviti ljudski potencijali 2014-2020“ iz sredstava ESF-a.

This research was funded by the Croatian Science Foundation (HRZZ) under project No. IP-2018-01-7472 „Sludge management via energy crops' production“, and within the project “Young Researchers' Career Development Project – Training of Doctoral Students”, co-financed by the European Union, under the OP “Efficient Human Resources 2014-2020” from the ESF funds.

**Literatura**

- Allison G.G., Morris C., Lister S.J., Barraclough T., Yates N., Shield I., Donnison I.S. (2012). Effect of nitrogen fertiliser application on cell wall composition in switchgrass and reed canary grass. *Biomass and Bioenergy*. 40: 19-26.
- Bajpai P. (2016). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. Chapter 2 Structure of Lignocellulosic Biomass SpringerBriefs in Molecular Science. 7-12.
- Bergs M., Do X.T., Rumpf J., Kusch P., Monakhova Y., Konow C., Volkering G., Pudeef R., Schulze M. (2020). Comparing chemical composition and lignin structure of *Miscanthus × giganteus* and *Miscanthus nagara* harvested in autumn and spring and separated into stems and leaves. *RSC Advances*. 10: 10740.
- Bilandžija N., Krička T., Matin A., Leto J., Grubor M. (2018). Effect of Harvest Season on the Fuel Properties of *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby Biomass as Solid Biofuel. *Energies*. 11: 3398
- Borkowska H., Styk B. (2006). Virginia fanpetals (*Sida hermaphrodita* Rusby) - Cultivation and Use. Monograph, WAR, Lublin, 69.
- Brosse N., Dufour A., Meng X., Ragauskas A. (2012). *Miscanthus*: A fast-growing crop for biofuels and chemicals production, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*. 6(5): 580-598.
- Brusca S., Cosentino S.L., Famoso F., Lanzafame R., Mauro S., Messina M., Scandura P.F. (2018). Second generation bioethanol production from *Arundo donax* biomass: an optimization method. *Energy Procedia*. 148: 728–735.
- Cerazy-Waliszewska J., Jeżowski S., Łysakowski P., Waliszewska B., Zborowska M., Sobańska K., Ślusarkiewicz-Jarzina A., Białas W., Pniewski T. (2019). Potential of bioethanol production from biomass of various *Miscanthus* genotypes cultivated in three-year plantations in west-central Poland. *Industrial Crops and Products*. 141: 111790.
- Cumplido-Marin L., Graves A.R., Burgess P.J., Morhart C., Paris P., Jablonowski N.D., Facciotto G., Bury M., Martens R., Nahm M. (2020). Two Novel Energy Crops: *Sida hermaphrodita* L. Rusby and *Silphium perfoliatum* L.-State of Knowledge. *Agronomy*. 10(7): 928.
- Egner H., Riehm H., and Domingo W. R. (1960). Investigations on the chemical soil analysis as a basis for assessing the soil nutrient status II. Chemical extraction methods for phosphorus and potassium determination. *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler*. 26: 199-215.
- Elbersen W., Poppens R., Bakker R. (2013). Switchgrass (*Panicum virgatum* L.). A perennial biomass grass for efficient production of feedstock for the biobased economy. NL Agency Ministry of Economic Affairs, Agriculture and Innovation. Focus on energy and climate change. 8-28.
- Haberzettl J., Hilgert P., Von Cossel M.A. (2021). Critical Review on Lignocellulosic Biomass Yield Modeling and the Bioenergy Potential from Marginal Land. *Agronomy*. 11: 2397.
- Jablonowski N.D., Kollmann T., Nabel M., Damm T., Klose H., Müller M., Blasing M., Seebold S., Krafft S., Kuperjans I. et al. (2017). Valorization of *Sida* (*Sida hermaphrodita*) biomass for multiple energy purposes. *GCB Bioenergy: Bioproducts for a Sustainable Bioeconomy*. 9: 202–214.
- Jönsson L.J., Alriksson B., Nilvebrant N.O. (2013). Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*. 6: 16.
- Krička T., Matin A., Bilandžija N., Jurišić V., Antonović A., Voća N., Grubor M. (2017). Biomass valorisation of *Arundo donax* L., *Miscanthus x giganteus* and *Sida hermaphrodita* for biofuel production. *International Agrophysics*. 575-581.

- Kurucz E., Fári M.G., Antal G., Gabnai Z., Popp J., Bai A. (2018). Opportunities for the production and economics of Virginia fanpetals (*Sida hermaphrodita*). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 90: 824–834.
- Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Andersson B., Basch G., Christian D.G., Jorgensen U., Jones M.B., Riche A.B., Schwarz K.U., Tayebi K. (2003) Environment and harvest time affect the combustion qualities of *Miscanthus* genotypes. *Agronomy Journal*. 95: 1274–1280.
- Liu X.-J.A., Fike J.H., Galbraith J.M., Fike W.B., Parrish D.J., Evanylo G.K., Strahm B.D. (2013). Effects of harvest frequency and biosolids application on switchgrass yield, feedstock quality, and theoretical ethanol yield. *GCB Bioenergy: Bioproducts for a Sustainable Bioeconomy*. 7(1): 112–121.
- Perea-Moreno M.A., Samerón-Manzano E., Perea-Moreno A.J. (2019). Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends. *Sustainability*. 11: 863.
- SAS Institute 2018. SAS/STAT Software: Changes and enhancements through Rel. 6.12. Sas Inst., Cary, NC, USA.
- Scordia D., Testa G., Cosentino S.L. (2014). Perennial grasses as lignocellulosic feedstock for second-generation bioethanol production in Mediterranean environment. *Italian Journal of Agronomy*. 9(581): 84–92.
- Smuga-Kogut M., Piskier T., Walendzik B., Szymanowska-Powalowska D. (2019). Assessment of wasteland derived biomass for bioethanol production. *Electronic Journal of Biotechnology*. 41: 1-8.
- Stolarski M.J., Szczukowski S., Tworkowski J., Krzyżaniak M., Gulczynski P., Mleczek M. (2013). Comparison of quality and production cost of briquettes made from agricultural and forest origin biomass. *Renewable Energy*. 57.
- Zanetti F., Scordia D., Calcagno S., Acciai M., Grasso A., Cosentino S.L., Monti A. (2019). Trade-off between harvest date and lignocellulosic crop choice for advanced biofuel production in the Mediterranean area. *Industrial Crops and Products*. 138: 111439.
- Wang C., Kong Y., Hu R., Zhou G. (2020). *Miscanthus*: A fast growing crop for environmental remediation and biofuel production. Research review. *GCB Bioenergy: Bioproducts for a Sustainable Bioeconomy*. 1-12.

## Differences in lignocellulosic composition of energy crops in two harvest season

### Abstract

The lignocellulosic composition of energy crops is of great importance in determining the energy potential of biomass as well as which type of biofuel is more suitable. Therefore, the objective of this study was to investigate the lignocellulosic composition of three energy crops: *Miscanthus*, *Switchgrass* and *Virginia mallow* in two harvest periods. The analysis showed that harvest timing significantly affected the fiber content in the biomass. Lignin content increased with the delay of harvest until spring, while the influence of harvest period on cellulose and hemicellulose content cannot be determined with certainty.

**Key words:** lignocellulosic biomass, energy crops, harvest season