

Potencijal bilsko-infracrvene spektroskopije za praćenje procesa kompostiranja pokožice grožđa

Tea Sokač Cvetnić¹, Korina Krog¹, Tamara Jurina¹, Maja Benković¹, Davor Valinger¹, Jasenka Gajdoš Kljusurić¹, Ivana Radojčić Redovniković¹, Ana Jurinjak Tušek¹

¹Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak: *S obzirom na velike količine organskog otpada koje nastaju na globalnoj razini, javlja se potreba za razvojem procesa koji će nam omogućiti zbrinjavanje otpada te smanjenje količine otpada odloženog na odlagalištima. Jedan takav proces je kompostiranje. To je aeroban proces razgradnje organskih tvari do vode i ugljikovog dioksida te komposta. Prilikom provedbe procesa važno je praćenje najvažnijih varijabli poput udjela vlage, organske tvari, C/N omjera, pH vrijednosti i drugih. Bliska-infracrvena (engl. Near-Infrared, NIR) spektroskopija je nova, brza metoda koja omogućuje praćenje procesa kompostiranja. U ovom radu, provedena su 2 eksperimenta kompostiranja pokožice grožđa: svježa pokožica grožđa te pokožica iz koje su ekstrahirani polifenolni spojevi. Oba procesa praćena su putem fizikalno-kemijskih varijabli tijekom 30 dana te su snimani NIR spektri uzoraka komposta i ekstrakata komposta. Na temelju snimanih spektara, razvijeni su modeli umjetnih neuronskih mreža za predviđanje fizikalno-kemijskih karakteristika komposta tijekom procesa kompostiranja. Dobiveni rezultati upućuju na značajan potencijal primjene bliske-infracrvene spektroskopije za analizu procesa kompostiranja.*

Ključne riječi: *kompostiranje, bliska-infracrvena spektroskopija, pokožica grožđa*

1. Uvod

Proizvodnja vina je važna agroindustrijska djelatnost u Mediteranskim zemljama [1]. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku [2], u 2022. godini proizvedeno je ukupno 117.608 t grožđa, a kao najzastupljenije sorte navode se Graševina (32 % površina), Malvazija istarska (12 % površina) te Plavac mali crni (10 % površina). Također, navodi se da je ukupno proizvedena količina vina u istoj godini iznosila 726.000 hL vina.

Kao glavni nusprodukt prilikom proizvodnje vina nastaje komina grožđa koja se sastoji od sjemenki, pokožice i peteljki. Komina grožđa je ostatak koji zaostaje nakon postupka prešanja, a čini 20-25% ukupne procesirane mase grožđa [3]. Komina grožđa je bogata organskim kiselinama poput vinske i jabučne, polifenolnim spojevima i vlaknima, zbog čega se istražuju različite mogućnosti iskorištavanja ovog otpada [4]. Kao još jedna važna karakteristika komine grožđa može se navesti i pH-vrijednost u kiselom području, te stoga odlaganje komine na odlagališta predstavlja rizik za okoliš [5].

Ekološki prihvatljivom metodom zbrinjavanja komine grožđa smatra se proces kompostiranja. Kompostiranje je mikrobiološka razgradnja organske tvari uz prisutnost kisika, odnosno to je pretvorba složenijih organskih spojeva na jednostavnije i stabilnije [6]. Osim toga, kompostiranje je alternativna metoda recikliranja organskog otpada pri čemu nastaje konačan produkt, kompost, koji se može koristiti u poljoprivredi [7]. Osim navedenog komposta, prilikom kompostiranja nastaje ugljikov dioksid, voda i toplina [6]. Kompost je prirodno gnojivo koje ima pozitivne učinke na fizikalna i kemijska svojstva tla. Dodatak komposta u tlo poboljšava strukturu tla, pospješuje rast biljaka, smanjuje eroziju tla, regulira vlažnost te obogaćuje tlo mikroorganizmima [8].

Za uspješnu provedbu procesa kompostiranja važno je praćenje nekoliko varijabli poput temperature, udjela vlage, udjela organske tvari, C/N omjera te pH-vrijednosti [9]. Postupci određivanja nekih varijabli su kompleksni te zahtjevaju dosta vremena, stoga se važnost pridaje spektrofotometrijskim metodama koje omogućuju brz i jednostavan uvid u fizikalno-kemijske karakteristike komposta. Bliska-infracrvena (engl. *Near Infrared*, NIR) spektroskopija je metoda analiziranja uzorka koja se temelji na apsorpciji zračenja u rasponu valnih duljina od 800 do 2500 nm [10].

Cilj ovog rada je provedba procesa kompostiranja sirove pokožice grožđa i predtretirane pokožice grožđa, odnosno pokožice iz koje su ekstrahirani polifenolni spojevi. Procesi kompostiranja provedeni su u laboratorijskim reaktorima, a tijekom procesa provedene su fizikalno-kemijske analize te su snimani NIR spektri prijenosnim NIR instrumentom.

2. Materijali i metode

2.1 Pokožica grožđa

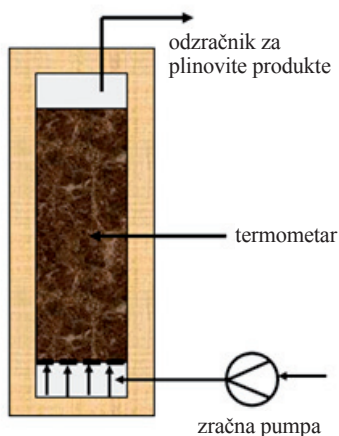
U ovom istraživanju korištena je pokožica komine bijele sorte grožđa *Vitis vinifera* cv. Graševina, ubranoga 2021. godine (Kutjevo, Hrvatska). Komina grožđa je čuvana u zamrzivaču na temperaturi $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prije provedbe eksperimenata sjemenke su odvojene od pokožice sijanjem te je pokožica ostavljena preko noći na sobnoj temperaturi. Fizikalno-kemijske karakteristike pokožice grožđa prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1: Fizikalno-kemijske karakteristike pokožice grožđa

Fizikalno-kemijske karakteristike pokožice grožđa	Vrijednost
Udio vlage (%)	65,07
Udio suhe tvari (%)	34,93
pH (-)	4,60
C/N (-)	32,16
Udio polifenola (g/gST)	4,21

2.2 Sustav za kompostiranje

Procesi kompostiranja provedeni su u laboratorijskom šaržnom reaktoru volumena 5 L (promjer $d = 16$ cm i visina $L = 25$ cm). Reaktori su bili izolirani izolacijskim slojem debljine 5 cm. Kako bi se osigurali aerobni uvjeti tijekom procesa, provodila se kontinuirana aeracija pri konstantnom protoku zraka od 2 L/min kgST. Temperatura je praćena pomoću termometra (WT-1, Chemland, Poljska) postavljenog u sredinu reaktora. Početna masa pokožice grožđa namijenjena za kompostiranje iznosila je $m = 1,9$ kg. Oba procesa kompostiranja su provedena u trajanju od 30 dana. Reaktorski sustav za kompostiranje shematski je prikazan na Slici 1.

**Slika 1:** Shematski prikaz reaktorskog sustava za kompostiranje pokožice grožđa

2.3 Fizikalno-kemijska i mikrobiološka analiza kompostnog materijala

Tijekom 30 dana provedbe procesa kompostiranja, uzimani su uzorci iz reaktora svakih 72 sata te su se provodile fizikalno-kemijske te mikrobiološka analiza. Za određivanje sadržaja vlage i organske tvari u uzorcima korištena je gravimetrijska metoda. Udio vlage određen je sušenjem uzorka u sušioniku (ST60T, InkoLab, Hrvatska) na 105 °C tijekom 24 sata [11], a udio organske (hlapive) tvari spaljivanjem uzorka u mufolnoj peći (B410, Nabertherm, Njemačka) na 550 °C tijekom 5 sati [12]. Udjeli ukupnog organskog ugljika i dušika u uzorcima komposta određeni su elementarnim analizatorom (CNS 2000, Leco Instruments, SAD) [13]. Za određivanje pH-vrijednosti, ukupnih otopljenih tvari (TDS) i vodljivosti pripremljeni su vodeni ekstrakti. Svježi uzorak komposta pomiješa se s destiliranom vodom u omjeru 1:10 (*w/v*) te se provodi postupak ekstrakcije na magnetskoj miješalici pri 150 1/min kroz 1 sat. Nakon toga se smjesa filtrira da bi se odvojio tekući dio od krutog [14]. U filtratu se određuje pH-vrijednost primjenom pH metra (914, Metrohm, Švicarska), a TDS i vodljivost su određeni konduktometrom (Seven Compact, Mettler Toledo, Švicarska). Svakih 72 sata u uzorcima komposta prikupljenim tijekom procesa kompostiranja određen je ukupni broj živih stanica bakterija i gljiva. 5 g uzorka komposta suspendira se u 100 mL sterilne 0,9 %-tne fiziološke otopine. Suspenzija se homogenizira na rotacijskoj tresilici (685/2, Lab Medical, Loos, Francuska) 60 minuta i 100 rpm. Nakon homogenizacije, suspenzija se profiltrira te se filtrat koristi za pripremu odgovarajućih decimalnih razrjeđenja. Ukupan broj živih stanica bakterija i gljiva (engl. *Colony Forming Units*, CFU) određuje se naciepljivanjem po 1 mL homogeniziranog originalnog uzorka ili određenog decimalnog razrjeđenja na odgovarajuću hranjivu podlogu. Petrijeve zdjelice inkubiraju se na 37 °C, 24 - 48 h za bakterije, odnosno pri 28 °C, 3 - 5 dana za gljive, a broj mikroorganizama određuje se brojanjem izraslih kolonija te se rezultat izražava kao CFU/g suhe tvari [15]. Na kraju procesa kompostiranja, proveden je test klijavosti s ciljem utvrđivanja zrelosti i fitotoksičnosti dobivenih komposta. Test klijavosti proveden je s 20 sjemenki salate koje su dodane na filter papir položen u Petrijevu zdjelicu. Zatim se dodaje 5 mL vodenog ekstrakta uzorka komposta, te se Petrijeve zdjelice zatvore i ostave na sobnoj temperaturi. Isti postupak se ponovi s destiliranom vodom kao slijepom probom. Nakon 5 dana, određuje se udio proklijalih sjemenki i duljina klice te se računa indeks klijavosti [16]. Vrijednosti indeksa klijavosti određivane su svakih 6 dana tijekom provedbe procesa.

2.4 NIR spektroskopija

Za sve uzorke komposta i pripadajuće uzorke ekstrakata komposta snimani su kontinuirani spektri u NIR valnom području primjenom prijenosnih NIR instrumenata:

1. Prijenosni NIR spektrometar (NIR-S-G1, InnoSpectra, Tajvan) snima promjene apsorpcije pri valnim duljinama od $\lambda = 900 - 1700$ nm za uzorke komposta.

Spektri se analiziraju primjenom programskog paketa ISC-NIRScan (InnoSpectra, Tajvan).

2. Prijenosni NIR spektrometar (NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan) snima promjene apsorbancije pri valnim duljinama od $\lambda = 900 - 1700$ nm za uzorke ekstrakta komposta. Spektri se analiziraju primjenom programskog paketa ISC-NIRScan (InnoSpectra, Tajvan).

Svi spektri su snimani s 5 ponavljanja.

2.5 Analiza glavnih komponenta NIR spektara

Prikupljeni NIR spektri svih uzoraka komposta tijekom procesa kompostiranja te pripadajućih vodenih ekstrakata uzoraka kompostiranja analizirani su metodom glavnih komponenta (engl. *Principle Component Analysis*, PCA) u programskom paketu Statistica 14.0.

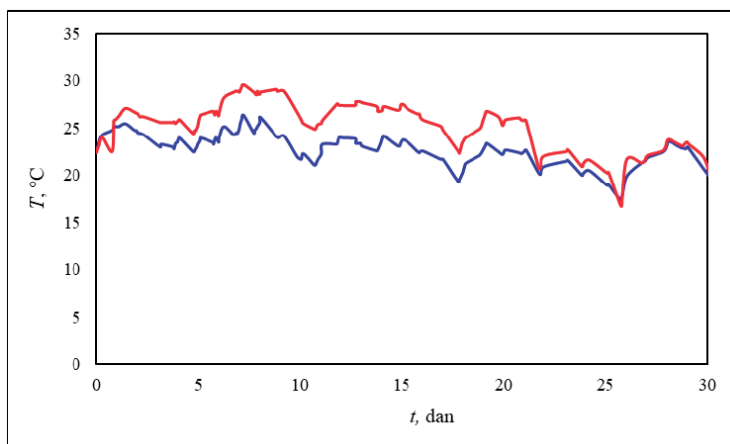
2.6 Modeli neuronskih mreža za predviđanje fizikalno-kemijskih svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja na temelju NIR spektara

U ovom radu kao ulazne veličine za razvoj neuronskih mreža odabrane su koordinate prvih 5 faktora iz PCA analize NIR spektra uzoraka komposta i uzoraka ekstrakata komposta snimanih NIR spektroskopima, dok su izlazne veličine bile fizikalno-kemijska svojstva komposta (udio vlage, udio organske tvari, C/N omjer, pH, ukupne otopljene tvari (TDS) i vodljivost). Kod modeliranja podataka na temelju NIR spektra komposta dimenzija matrice podataka je bila 160×8 ; pri čemu redci opisuju broj uzoraka, a stupci broj varijabli (5 ulaznih varijabli i 3 izlazne varijabli). Nadalje, kod modeliranja podataka na temelju NIR spektra ekstrakata komposta dimenzija matrice podataka je bila je također 160×8 . Eksperimentalni podaci su podijeljeni u omjeru 70:15:15 za učenje, testiranje i validaciju predloženog modela. Kao algoritam učenja upotrijebljen je algoritam povratne propagacije (engl. *Back - Propagation Algorithm*) implementiran u korištenom programskom paketu Statistica 14.0. Odabir optimalne neuronske mreže proveden je na temelju srednjeg kvadratnog odstupanja (engl. *Root Mean Squared Error*, RMSE) i linearnog korelacijskog koeficijenta (R^2) određenih između eksperimentom izmjerenih vrijednosti te modelom predviđenih vrijednosti.

3. Rezultati

3.1 Fizikalno-kemijske karakteristike komposta

U ovom radu, provedena su dva procesa kompostiranja: proces kompostiranja sa svježom pokožicom grožđa, te proces kompostiranja sa pokožicom grožđa iz koje su ekstrahirani polifenoli. Promjena temperature tijekom oba procesa kompostiranja prikazana je na Slici 2.



Slika 2: Promjena temperature tijekom 30 dana provedbe procesa kompostiranja (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

Temperatura se smatra važnom procesnom varijablom putem koje se može pratiti uspješnost procesa kompostiranja. Tijekom procesa izmjenjuje se nekoliko temperaturnih faza: mezofilna, termofilna, druga mezofilna ili faza hlađenja te faza zrenja. U mezofilnoj fazi mikroorganizmi razgrađuju jednostavnije spojeve poput šećera i proteina, pri čemu se oslobađa toplina što se očituje porastom temperature iznad 45 °C, odnosno nastupa termofilna faza koja je od iznimne važnosti zbog uništavanja patogenih mikroorganizama [8]. S obzirom da su tijekom termofilne faze organske tvari uglavnom razgrađene, mikrobiološka aktivnost i temperatura se smanjuju, te mezofilni mikroorganizmi ponovno postaju dominantni [8,17].

Na temelju temperaturnih krivulja prikazanih na Slici 2, može se uočiti da su oba procesa kompostiranja pokožice grožđa tijekom 30 dana provedbe procesa u mezofilnoj fazi, odnosno temperature nisu prelazile 30 °C. Slične rezultate su dobili i Paradelo i sur. [18], te su objasnili da postizanje termofilne faze nije neophodan in-

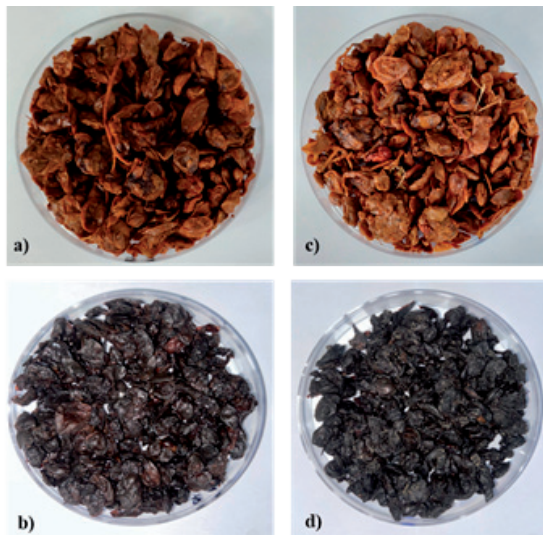
dikator uspješnog procesa kompostiranja, već se uspješnost može potvrditi i drugim procesnim varijablama poput udjela organske tvari, pH-vrijednosti, C/N omjera, ali i vizualnim promjenama između početnog i konačnog uzorka (Slika 3). U Tablici 2 prikazane su promjene udjela vlage, organske tvari i C/N omjera tijekom kompostiranja.

Tablica 2: Rezultati analize udjela vlage, organske tvari te C/N omjera tijekom kompostiranja

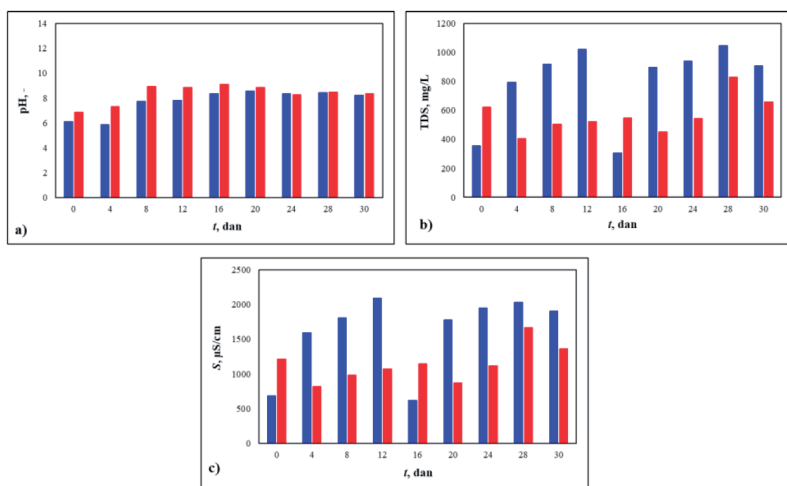
Dan kompostiranja	Udio vlage, %		Udio organske tvari, %		C/N omjer	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
0.	67,36	63,18	72,27	83,64	26,69	26,42
4.	63,70	63,60	78,29	86,45	26,24	25,58
8.	68,32	71,07	76,14	68,65	16,91	19,34
12.	71,03	70,50	70,97	77,99	23,22	19,49
16.	70,76	72,49	69,81	70,55	21,59	17,82
20.	70,42	70,71	68,14	74,53	20,22	18,83
24.	70,42	68,80	69,63	75,86	19,74	19,18
28.	66,90	67,76	65,48	75,38	19,48	20,79
30.	69,86	66,24	66,08	70,39	18,93	19,38

Sadržaj vlage važan je za mikrobiološku aktivnost. Mikroorganizmi koriste vodu za prijenos nutritivnih tvari putem stanične membrane [17]. Prema literaturi [9,17], optimalne vrijednosti vlage za uspješan proces kompostiranja su od 50-65 %. S obzirom na rezultate prikazane u Tablici 2, udio vlage se nije značajno mijenjao tijekom 30 dana procesa kompostiranja, odnosno može se uočiti blagi porast koji je povezan s mikrobiološkom aktivnošću i razgradnjom organske tvari prilikom čega kao nusproizvod nastaje voda [17]. Na kraju procesa, udio vlage je iznosio 69,86 % za neekstrahiranu pokožicu grožđa te 66,24 % za ekstrahiranu pokožicu.

Nadalje, pokožica grožđa sadrži i veliki udio organske tvari, od 70-80 % [19]. Početni udio organske tvari u provedenim eksperimentima u skladu je s literaturnim podacima te iznosi 72,27 % za prvi eksperiment i 83,64 % za drugi eksperiment. Tijekom procesa kompostiranja odvijaju se reakcije razgradnje pri čemu se organske tvari razlažu na jednostavnije, što za posljedicu ima smanjenje udjela organske tvari [20].



Slika 3: Izgled pokožice grožđa prije (a i c) i nakon 30 dana (b i d) procesa kompostiranja



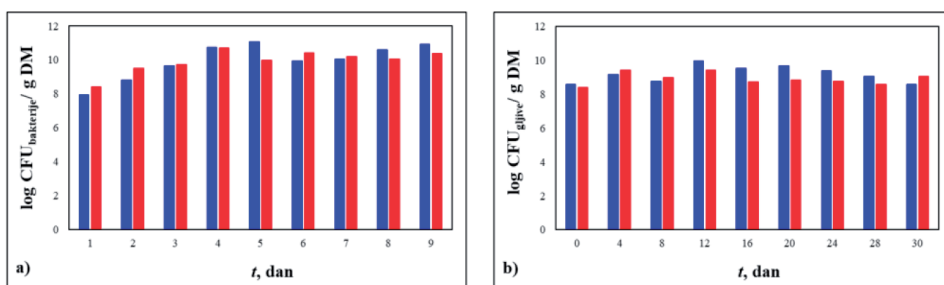
Slika 4: Promjena pH-vrijednosti, TDSa i vodljivosti tijekom 30 dana provedbe procesa kompostiranja (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

Za mikrobiološku aktivnost veliku važnost ima pH-vrijednost, a optimalne vrijednosti za proces su od 5,5-8 [9]. U početnoj fazi procesa kompostiranja pH pada zbog nastajanja organskih kiselina prilikom razgradnje organskih tvari, nakon toga pH je u porastu zbog mineralizacije nastalih kiselina, dok su na kraju procesa pH-vrijednosti od 8-8,5 [21]. Na kraju oba procesa kompostiranja pH-vrijednost je bila oko 8 (Slika

4a), što je u skladu s literaturnim navodima za konačan kompost. Ukupne otopljene tvari (TDS) i vodljivost su dvije povezane varijable, odnosno porastom TDS raste i vodljivost [22]. Prema istim autorima, vrijednosti vodljivosti komposta su u području od 1000-10.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom istraživanju. Tijekom provedenih procesa kompostiranja, vrijednosti TDS i vodljivosti se mijenjaju (Slika 4b i 4c), ovisno o količini soli koja je prisutna zbog razgradnje organske tvari. Na kraju procesa, supstrat se stabilizira i nastaju humusne tvari, a TDS i vodljivost su u blagom padu [23].

3.2 Mikrobiološka analiza

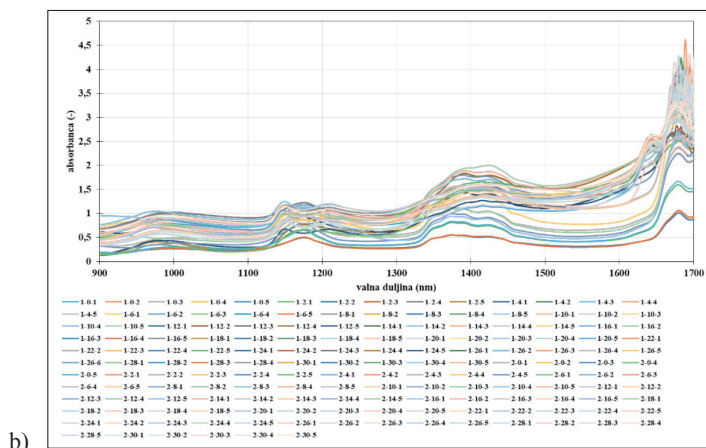
Kao što je već navedeno, glavnu ulogu u procesu kompostiranja imaju mikroorganizmi, odnosno gljive i bakterije koje dominiraju kroz odgovarajuće temperaturne faze procesa. Također, utjecaj na rast mikroorganizama ima i pH-vrijednost: bakterijama odgovara neutralni pH, a gljivama kiselo područje [21]. Na Slici 5 su prikazani rezultati mikrobiološke analize za oba procesa kompostiranja. U prvim danima provedbe procesa kompostiranja, kada je pH u kiselom području, nešto je veći broj gljiva, a nakon 8. dana procesa, kada je pH-vrijednost u neutralnom prema lužnatom području, veći je broj bakterija što je u skladu s literaturnim navodima.



Slika 5: Rezultati mikrobiološke analize tijekom 30 dana procesa kompostiranja: a) bakterije i b) gljive (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

3.3 Indeks klijavosti

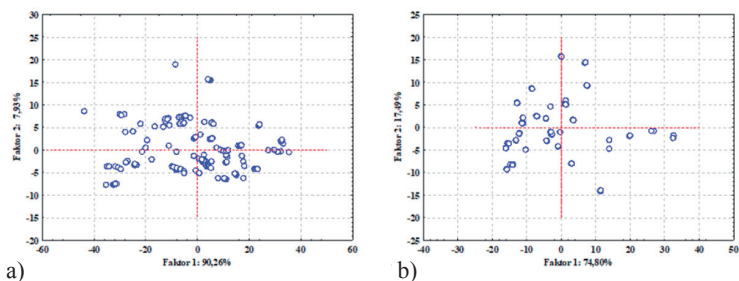
Indeks klijavosti (engl. *Germination Index*) je mjera zrelosti komposta, odnosno njime se definira sigurnost i netoksičnost dobivenog produkta. Prema literaturi, ukoliko su vrijednosti indeksa veće od 80%, kompost je zreo i netoksičan za biljke te se može upotrebljavati kao prirodno gnojivo [16]. Rezultati indeksa klijavosti dobiveni u ovim eksperimentima prikazani su na Slici 6.



Slika 7: NIR spektri: a) uzoraka komposta; b) uzoraka ekstrakata komposta tijekom procesa kompostiranja

Najveće razlike između spektara komposta vidljive su u području valnih duljina od 1400 do 1500 nm koji odgovara overtone H_2O , R-OH , R-NH_2 , C-H , CH_2 i CH_3 veza koje je specifično za superpoziciju O-H veza. Nadalje, razlike u spektralnom području 1330 do 1500 nm mogu se korelirati s udjelom vode u uzorcima [25]. NIR spektri uzoraka ekstrakata komposta pokazuju najveće razlike u području valnih duljina od 1100 do 1250 nm, od 1350 do 1500 nm te u području od 1600 do 1700 nm. Važno je napomenuti da je na spektrima komposta i spektrima ekstrakata komposta vidljiv pomak u apsorpcijskim maksimumima tijekom procesa kompostiranja, što upućuje na kemijske promjene koje se odvijaju tijekom procesa kompostiranja i također pokazuje promjenjivost NIR spektroskopije u analizi procesa kompostiranja.

NIR apsorpcijski spektri često su složeni i obično se preklapaju u velikom rasponu valnih duljina. Štoviše, kemijska, fizikalna i strukturna svojstva svih molekula prisutnih u uzorku utječu i na izmjerene spektre. Također, male razlike između uzoraka u seriji uzoraka mogu uzrokovati vrlo male spektralne razlike. To znači da dobiveni podaci u NIR apsorpciji (izmjereni spektri) ovise o više od jedne varijable istovremeno. U svrhu analize spektralnih podataka primjenjuju se kemometrijske metode. Kemometrija koristi matematičke i statističke postupke za multivarijatnu analizu podataka za filtriranje informacija koje se odnose na određeno svojstvo iz vrlo velike količine podataka [26]. U ovom radu provedena je PCA analiza neprocesiranih NIR spektara uzoraka komposta i uzoraka ekstrakata komposta. Rezultati PCA analize prikazani su na Slici 8.



Slika 8: PCA NIR spektara: a) uzoraka komposta i b) uzorka ekstrakata komposta tijekom procesa kompostiranja

U slučaju NIR spektara uzoraka komposta (Slika 8a), može se uočiti da prva dva faktora analize osnovnih komponenata objašnjavaju više od 98 % varijabilnosti podataka [27], dok za uzorke ekstrakata komposta (Slika 8b) prva dva faktora analize osnovnih komponenata objašnjavaju 92,29 % varijabilnosti podataka. Vidljivo je također da je kod uzoraka ekstrakata komposta manji doprinos prvog faktora u analizi osnovnih komponenata, a veći doprinos drugog faktora. To se svakako može objasniti razlikom u načinu mjerenju spektara krutih i tekućih uzoraka. Može se također uočiti da se uzorci komposta iz različitih eksperimenata na temelju NIR spektara nisu odvojili već postoji značajno preklapanje što upućuje na sličnosti među uzorcima. Nadalje, dobiveni rezultati upućuju na potrebu dodatnog predprocesiranja spektara.

3.5 ANN modeli za predviđanje svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja na temelju NIR spektara

U ovom radu razvijeni su ANN modeli za predikciju fizikalno-kemijskih svojstava komposta na temelju neprocesiranih NIR spektara uzoraka komposta i uzoraka ekstrakata komposta (Tablica 3). Ulazne varijable svih ANN modela bile su koordinate osnovnih komponenata na temelju analize osnovnih komponenata (PCA analize). Izabrano je prvih 5 osnovnih komponenata koje doprinose više od 99 % varijabilnosti podataka.

Tablica 3: Struktura ANN modela odabranih za predikciju fizikalno-kemijskih svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja na temelju NIR spektara uzoraka komposta i uzorka ekstrakata komposta

Izlazna varijabla	Oznaka mreže	R^2 učenje/ RMSE _{učenje}	R^2 treniranje/ RMSE _{treniranje}	R^2 validacija/ RMSE _{validacija}	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
udio	MLP	0,8192	0,7816	0,7434	Eksponecijalna funkcija	Logistička funkcija
vlage	5-11-1	0,0009	0,0042	0,0064		

Izlazna varijabla	Oznaka mreže	R^2 učenje/ RMSE _{učenje}	R^2 treniranje/ RMSE _{treniranje}	R^2 validacija/ RMSE _{validacija}	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
udio organske tvari	MLP 5-11-1	0,7884 0,0069	0,7672 0,0089	0,7419 0,0292	Logistička funkcija	Tanges hiperbolni
C/N omjer	MLP 5-8-1	0,9503 0,0014	0,9059 0,0031	0,8038 0,0074	Tanges hiperbolni	Eksponencijelna funkcija
pH	MLP 5-9-1	0,9940 0,0006	0,9934 0,0006	0,9914 0,0008	Logistička funkcija	Eksponencijelna funkcija
TDS	MLP 5-7-1	0,9948 0,0004	0,9925 0,0005	0,9729 0,0014	Tanges hiperbolni	Eksponencijelna funkcija
Vodljivost	MLP 10-4-1	0,9897 0,0008	0,9802 0,0011	0,9794 0,0012	Logistička funkcija	Tanges hiperbolni

Na temelju rezultata prikazanih u Tablici 3 može se uočiti da ANN model razvijen na temelju NIR spektara uzoraka komposta najbolje opisuje podatke za C/N omjer tijekom procesa kompostiranja. Za opis C/N omjera tijekom procesa kompostiranja razvijena je neuronska mreža MLP 5-8-1 koju karakterizira 5 neurona u ulaznom sloju, 8 neurona u skrivenom sloju i jedan u izlaznom sloju. Kao skrivenu aktivacijsku funkciju i izlaznu aktivacijsku funkciju model koristi tangens hiperbolni i eksponencijalnu funkciju. Za opisani model dobivene su sljedeće vrijednosti R^2 za učenje, test i validaciju 0,9503, 0,9059 i 0,8038 i pripadajuće vrijednosti RMSE 0,0014, 0,0031 i 0,0074. S druge strane ANN model (MLP 5-11-1), razvijen za opis udjela organske tvari, opisuje eksperimentalne podatke s najmanjom preciznošću (R^2 vrijednosti za učenje, test i validaciju su 0,7884, 0,7672 i 0,7419 i pripadajuće vrijednosti RMSE su 0,0069, 0,0089 i 0,0292). Nadalje ANN model razvijen na temelju NIR spektara uzoraka ekstrakata komposta najbolje opisuje podatke za pH tijekom procesa kompostiranja. Za opis pH tijekom procesa kompostiranja razvijena je neuronska mreža MLP 5-9-1 koju karakterizira 5 neurona u ulaznom sloju, 9 neurona u skrivenom sloju i jedan u izlaznom sloju. Kao skrivenu aktivacijsku funkciju i izlaznu aktivacijsku funkciju model koristi logističku funkciju i eksponencijalnu funkciju. Za opisani model dobivene su sljedeće vrijednosti R^2 za učenje, test i validaciju 0,99940, 0,9934 i 0,9914 i pripadajuće vrijednosti RMSE 0,0006, 0,0006 i 0,0008. Uspješnu primjenu NIR spektroskopije u kontroli procesa kompostiranja prethodno su opisali Kavdir i sur. [28] u analizi procesa kompostiranja otpada od proizvodnje maslinovog ulja. Rueda i sur. [29] također su primijenili FT-NIR i Fourierovu transformaciju srednjeg infracrvenog spektra (FT-MIR) za analizu kemijskih promjena koje se događaju tijekom torefikacije komposta komine masline i procijenili utjecaj tretmana na kompost u različitim fazama sazrijevanja. Dok Huang i sur. [30] navode da ručni NIR instrument može točno detektirati sadržaj vlage, ukupni dušik, ukupni ugljik,

omjer ugljik/dušik, organsku tvar i električnu vodljivost tijekom procesa kompostiranja, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom radu. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da modeli umjetnih neuronskih mreža za predviđanje fizikalno-kemijskih svojstva komposta na temelju ne procesiranih NIR spektra s visokom preciznošću (R^2 validacija $> 0,75$) opisuju C/N omjer, pH, TDS i vodljivost komposta što upućuje za značajan potencijal primjene NIR spektroskopije u analizi procesa kompostiranja.

4. Zaključak

Proces kompostiranja smatra se ekološki prihvatljivim načinom zbrinjavanja komine grožđa. U ovom istraživanju provedena su dva procesa kompostiranja: proces u kojem je kao supstrat korištena svježa pokožica grožđa te proces u kojem se koristila ekstrahirana pokožica grožđa. Iako tijekom oba procesa nije postignuta termofilna faza, rezultati fizikalno-kemijskih analiza tijekom 30 dana provedbe procesa potvrđuju uspješnost oba procesa kompostiranja. Na kraju oba procesa primjećen je značajan pad C/N omjera. Također, indeks klijavosti potvrđuje zrelost i netoksičnost komposta te njegovu moguću primjenu na poljoprivrednim tlima.

Osim fizikalno-kemijskih analiza, snimani su NIR spektri uzoraka komposta i ekstrakata komposta na temelju kojih su razvijeni modeli umjetnih neuronskih mreža za predviđanje svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja. Dobiveni modeli s visokom preciznošću ($R^2 > 0,75$) opisuju svojstva komposta poput C/N omjera, pH, TDS i vodljivosti, na temelju čega se može zaključiti da NIR spektroskopija ima značajan potencijal u primjeni kontrole procesa kompostiranja.

Rad je izrađen u okviru projekta "Održivo gospodarenje otpadom od proizvodnje vina (0-Vin0tpad)" financiranog iz Europskog fonda za regionalni razvoj u Operativnom programu Konkurentnost i kohezija 2014.-2020., Jačanje kapaciteta za istraživanje, razvoj i inovacije KK.01.1.1.07.0007.

5. Literatura

- [1] Chowdhary, P., Gupta, A., Gnansounou, E., Pandey, A., Chaturvedi, P.: Current trends and possibilities for exploitation of Grape pomace as a potential source for value addition, *Environmental Pollution*, **278** (2021) 116796, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116796
- [2] Državni zavod za statistiku: Proizvodnja povrća, voća i grožđa u 2022. – privremeni podaci, Zagreb, 2023. ISSN 1334-0557
- [3] Spinei, M., Oroian, M.: The potential of Grape pomace varieties as a dietary source of pectic substances, *Foods*, **10** (2021) 10040867, doi: 10.3390/foods10040867

- [4] Ilyas, T., Chowdhary, P., Chaurasia, D., Gnansounou, E., Pandey, A., Chaturvedi, P.: Sustainable green processing of grape pomace for the production of value-added products: An overview, *Environmental Technology & Innovation*, **23** (2021) 101592, doi: 10.1016/j.eti.2021.101592
- [5] Antičić, B., Jančikova, S., Dordević, D., Tremlova, B.: Grape pomace valorization: A systematic review and meta-analysis, *Foods*, **9** (2020) 1627, doi: 10.3390/foods9111627
- [6] Waqas, M., Hashim, S., Humphries, U.W., Ahmad, S., Noor, R., Shoaib, M., Naseem, A., Hlaing, P.T., Lin, H.A.: Composting processes for agricultural waste management: A comprehensive review, *Processes*, **11** (2023) pr11030731, doi: 10.3390/pr11030731
- [7] Jakubus, M., Spsychalski, W.: Evaluation of agricultural value of composts prepared from municipal biowastes in different conditions of composting process, *Agronomy*, **12** (2022) 12061438, doi: 10.3390/agronomy12061438
- [8] Sayara, T., Basheer-Salimia, R., Hawamde, F., Sanchez, A.: Recycling of organic waste through composting: Process performance and compost application in agriculture, *Agronomy*, **10** (2020) 1011138, doi: 10.3390/agronomy10111838
- [9] Onwosi, C.O., Igbokve, V.C., Odimba, J.N., Eke, I.E., Nwankwoala, M.O., Iroh, I.N., Ezeogu L.I.: Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects, *Journal of Environmental Management*, **190** (2017) 140-157, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.051
- [10] Sokač Cvetnić, T., Krog, K., Benković, M., Jurina, T., Valinger, D., Radojčić Redovniković, I., Gajdoš Kljusurić, J., Jurinjak Tušek, A.: Application of near-infrared spectroscopy for monitoring and/or control of composting processes, *Applied Sciences*, **13** (2023) 6419, doi: 10.3390/app13116419
- [11] Chan, M.T., Selvam, A., Wong, J.W.C.: Reducing nitrogen loss and salinity during “struvite” food waste composting by zeolite amendment, *Bioresource Technology*, **200** (2016) 838-844, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.093
- [12] Diaz, M.J., Madejon, E., Lopez, R., Cabrera, F.: Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process, *Process Biochemistry*, **37** (2002) 1143-1153, doi: 10.1016/S0032-9592(01)00327-2
- [13] Lovreškov, L., Radojčić Redovniković, I., Limić, I., Potočić, N., Seletković, I., Marušić, M., Butorac, L., Jurinjak Tušek, A., Jakovljević T.: Are foliar nutrition status and indicators of oxidative stress associated with tree defoliation of four mediterranean, *Plants*, **11** (2022) 3484, doi: 10.3390/plants11243484
- [14] Nasreen, Z., Qazi, J.I.: Lab scale composting of fruits and vegetables waste at elevated temperatures and forced aeration, *Pakistan Journal of Zoology*, **44** (2012) 1285-1290
- [15] Sokač, T., Šalić, A., Kučić Grgić, D., Šabić Runjavec, M., Vidaković, M., Jurinjak Tušek, A., Horvat, Đ., Juras Krnjak, J., Vuković Domanovac, M., Zelić, B.: An enhanced composting process with bioaugmentation: Mathematical modelling and process optimization, *Waste Management and Research*, **40** (2021) 745-753, doi: 10.1177/0734242X2110337

- [16] Hashemi, S., Boudaghpour, S., Han, M.: Evaluation of different natural additives effects on the composting process of source separated feces in resource-oriented sanitation systems, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **185** (2019) 109667, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109667>
- [17] Azim, K., Soudi, B., Boukhari, S., Perissol, C., Roussos, S., Thami Alami, I.: Composting parameters and compost quality: a literature review, *Organic Agriculture*, **8** (2018) 141-158, doi: [10.1007/s13165-017-0180-z](https://doi.org/10.1007/s13165-017-0180-z)
- [18] Paradelo, R., Moldes, A.B., Barral, M.T.: Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes, *Journal of Environmental Management*, **116** (2013) 18-26, doi: [10.1016/j.jenvman.2012.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.001)
- [19] Rodrigues, R.P., Gando-Ferreira, L.M., Quina, M.J.: Increasing value of winery residues through integrated biorefinery process: A review, *Molecules*, **27** (2022) 4709, doi: [10.3390/molecules27154709](https://doi.org/10.3390/molecules27154709)
- [20] Waqas, M., Nizami, A.S., Aburiazaiza, A.S., Barakat, M.A., Ismail, I.M.I., Rashid, M.I.: Optimization of food waste compost with the use of biochar, *Journal of Environmental Management*, **216** (2018) 70-81, doi: [10.1016/j.jenvman.2017.06.015](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.015)
- [21] Diaz, L.F., Savage, G.M.: Chapter 4. Factors that affect the process, U Diaz, L.F., de Bertoldi, M., Bidlingmaier, W., *Compost Science and Technology*, Elsevier, ISBN 9780080439600, Amsterdam, (2007), str. 54-57
- [22] Hemidat, S., Jaar, M., Nassour, A., Nelles, M.: Monitoring of composting process parameters: A case study in Jordan, *Waste and Biomass Valorization*, **9** (2018) 2257-2274, doi: [10.1007/s12649-018-0197-x](https://doi.org/10.1007/s12649-018-0197-x)
- [23] Fan, T., Zhang, X., Wan, Y., Deng, R., Zhu, H., Wang, X., Wang, S., Wang, X.: Effect of different livestock manure ratios on the decomposition process of aerobic composting of wheat straw, *Agronomy*, **13** (2023) 2916, doi: [10.3390/agronomy13122916](https://doi.org/10.3390/agronomy13122916)
- [24] Kong, Y., Wang, G., Chen, W., Yang, Y., Ma, R., Li, D., Shen, Y., Li, G., Yuan, J.: Phytotoxicity of farm livestock manures in facultative heap composting using the seed germination index as indicator, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **247** (2022) 114251, doi: [10.1016/j.ecoenv.2022.114251](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114251)
- [25] Valinger, D., Kušen, M., Jurinjak Tušek, A., Panić, M., Jurina, T., Benković, M., Radojčić Redovniković, I., Gajdoš Kljusurić, J.: Development of near-infrared spectroscopy models for quantitative prediction of the content of bioactive compounds in olive leaves, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **32** (2018) 535-543, doi: [10.15255/CABEQ.2018.1396](https://doi.org/10.15255/CABEQ.2018.1396)
- [26] Gardana, C., Scialpi, A., Fachechi, C., Simonetti, P.: Near-infrared spectroscopy and chemometrics for the routine detection of bilberry extract adulteration and quantitative determination of the anthocyanins, *Journal of Spectroscopy*, **2018** (2018) 4751247, doi: [10.1155/2018/4751247](https://doi.org/10.1155/2018/4751247)
- [27] Adi, D.S., Hwang, S.W., Pramasari, D.A., Amin, Y., Cipta, H., Damayanti, R., Dwianto, W., Sugiyama, J.: Anatomical properties and near infrared spectra characteristics of four shorea species from Indonesia, *Hayati Journal of Biosciences*, **27** (2020) 247-257, doi: [10.4308/hjb.27.3.247](https://doi.org/10.4308/hjb.27.3.247)

- [28] Kavdir, Y., Ilay, R., Camci Cetin, S., Buuyukcan, M.B., Kavdir, I.: Monitoring composting process of olive oil solid waste using FT-NIR spectroscopy, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **51** (2020) 816-826, doi: 10.1080/00103624.2020.1729375
- [29] Rueda, M., Comino, F., Aranda, V., Jose Ayora-Canada, M., Dominguez-Vidal, A.: Understanding the compositional changes of organic matter in torrefied olive mill pomace compost using infrared spectroscopy and chemometrics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **293** (2023) 12245, doi: 10.1016/j.saa.2023.122450
- [30] Huang, Y., Sun, X., Liao, K., Han, L., Yang, Z.: Real-time and field monitoring of the key parameters in industrial trough composting process using a handheld near-infrared spectrometer, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **28** (2020) 334-343, doi: 10.1177/09670335209393

