



Zbrinjavanje mulja kroz proizvodnju energetskih kultura



Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet



HRZZ projekt

Zbrinjavanje mulja kroz proizvodnju energetskih kultura

Autori:

prof. dr. sc. Neven Voća (voditelj projekta)

prof. dr. sc. Milan Poljak

prof. dr. sc. Josip Leto

doc. dr. sc. Tomislav Karažija

izv. prof. dr. sc. Nikola Bilandžija

doc. dr. sc. Hrvoje Kutnjak

Anamarija Peter, mag.ing.

Jona Šurić, mag.ing.

Ivan Brandić, mag.ing.

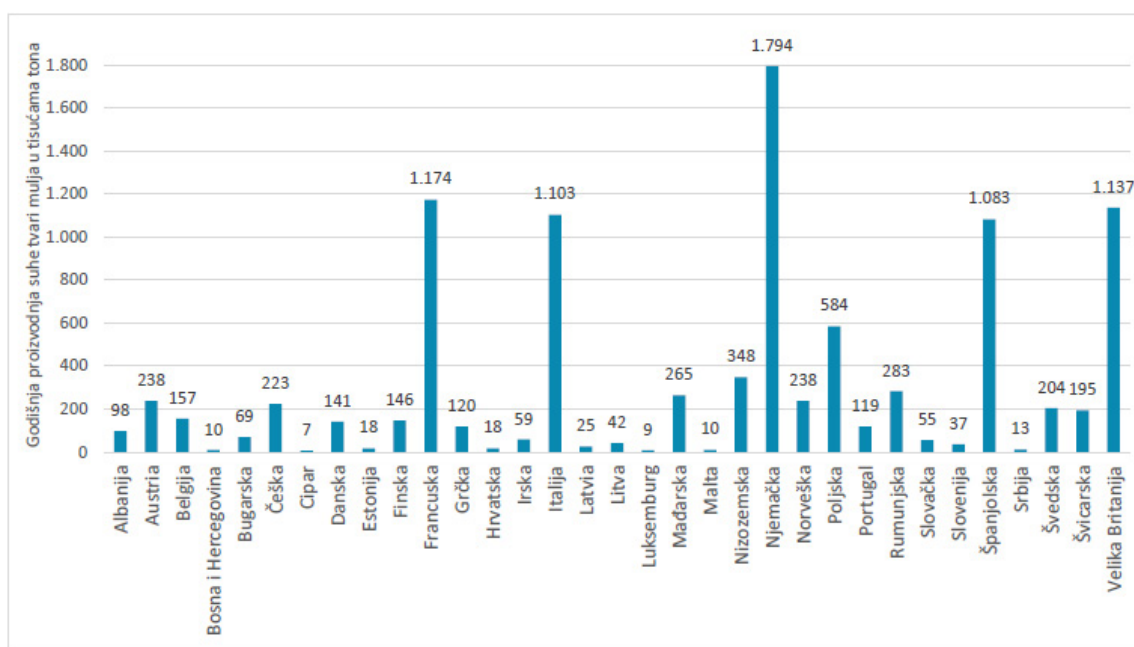
Zagreb, 07.06.2022.

KAZALO

1. UVOD	1
1.1. <i>Gospodarenje muljem u Hrvatskoj</i>	5
1.2. <i>Karakteristike mulja (sastav)</i>	7
2. KORIŠTENJE MULJA U POLJOPRIVREDI	11
3. ZBRINJAVANJE MULJA KROZ PROIZVODNJU ENERGETSKIH KULTURA - PROJEKT HRVATSKE ZAKLADE ZA ZNANOST	16
3.1. <i>Analiza mulja iz Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba tijekom trajanja projekta</i>	21
3.2. <i>Analiza tla na pokusnim poljima miskantusa i virdžinijskog sljeza prije aplikacije mulja</i>	35
3.3. <i>Aplikacija mulja na pokusnim poljima Sljeme za uzgoj miskatnusa</i>	44
3.4. <i>Aplikacija mulja na pokusnim poljima Maksimir za uzgoj virdžinijskog sljeza</i>	55
3.5. <i>Sastav biomase miskantusa i virdžinijskog sljeza uzgojenog na različitim udjelima mulja i rokovima žetve</i>	67
3.6. <i>Utjecaj aplikacije mulja i roka žetve na udio makroelemenata u biomasi miskantusa i virdžinijskog sljeza</i>	80
3.7. <i>Utjecaj aplikacije mulja i roka žetve na udio mikroelemenata u biomasi miskantusa i virdžinijskog sljeza</i>	83
3.8. <i>Analiza tla na pokusnom polju nakon provedene dvije vegetacijske sezone uzgoja miskantusa i virdžinijskog sljeza</i>	87
4. UKRATKO O OSTALIM VAŽNIJIM TEHNOLOGIJAMA ZBRINJAVANJA MULJA	94
4.2. <i>Termička obrada mulja</i>	97
4.3. <i>Obrada mulja dodavanjem pepela iz biomase</i>	100
5. OKVIRNA PROCJENA TROŠKOVA ZBRINJAVANJA MULJA	104
6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	106
7. LITERATURA	108

1. UVOD

Problem gospodarenja muljevima datira već od samih početaka proizvodnje mulja nakon pročišćavanja kanalizacijskih otpadnih voda. Kontinuiranim procesom unapređenja tehnologija pročišćavanja i primjenom sve strožih propisa o primjeni pročišćavanja globalno je rezultiralo porastom broja uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda. Samim time kontinuirano raste i količina proizvedenih muljeva (MINGOR, 2021; Leto i sur., 2021). Jasno je da je proizvodnja mulja neizbježna i premda predstavlja svega oko 1% ukupno pročišćene vode njegovo zbrinjavanje (korištenje) predstavlja čak do 50% ukupnih troškova uređaja. Na svjetskoj razini generiraju se značajne količine otpada u obliku mulja s UPOV-a. Primjerice, samo u 30-ak europskih zemalja prikazanih na slici 1. u 2017. se generiralo godišnje oko 10 milijuna tona suhe tvari mulja, što potencijalno predstavlja značajan pritisak na okoliš (MZOE, 2020).

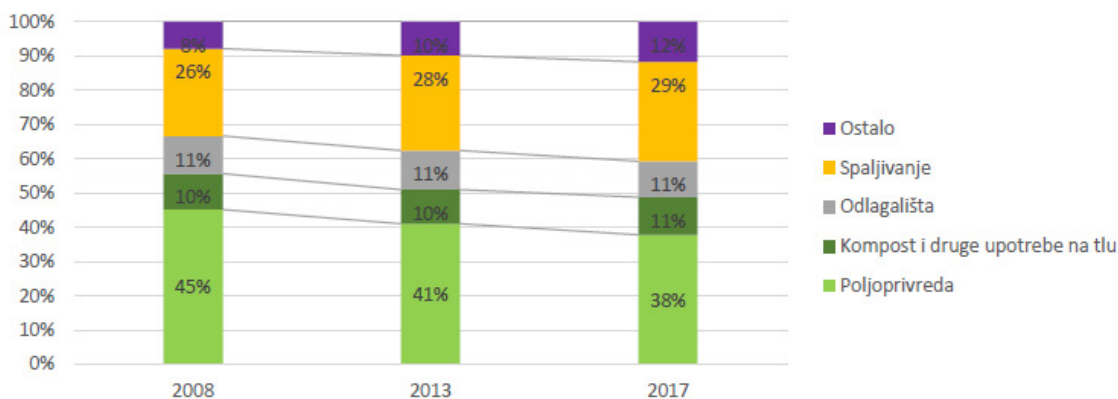


Slika 1. Proizvodnja mulja u europskim državama u 2017. godini (Eurostat, 2019; MZOE, 2020)

U prosjeku, u svrhu pročišćavanja gradskih otpadnih voda proizvodi se između 70 i 90 g mulja po osobi (eq) ili, izračunato, 1 tona suhe tvari/10.000 ljudi (Fytli i Zabaniotou, 2008). Upravljanje muljem nije beznačajan problem i investitori te istraživači su toga itekako svjesni. Studije provedene u Austriji pokazale su da upravljanje muljem (stabilizacija, sušenje, kondicioniranje i transport) može lako premašiti do 50% ukupnih operativnih troškova pročišćavanja otpadnih voda (Kroiss i Klager, 2018).

Načini korištenja mulja su varirali s promjenama tehnologija i standarda kao i mogućnostima pojedinih zemalja. Tako su isprva poljoprivreda i deponiji imali vodeće mjesto, dok je spaljivanje zauzimalo vrlo malo mjesta u konačnoj uporabi (Leto i sur., 2021). Donošenjem Direktiva kojima

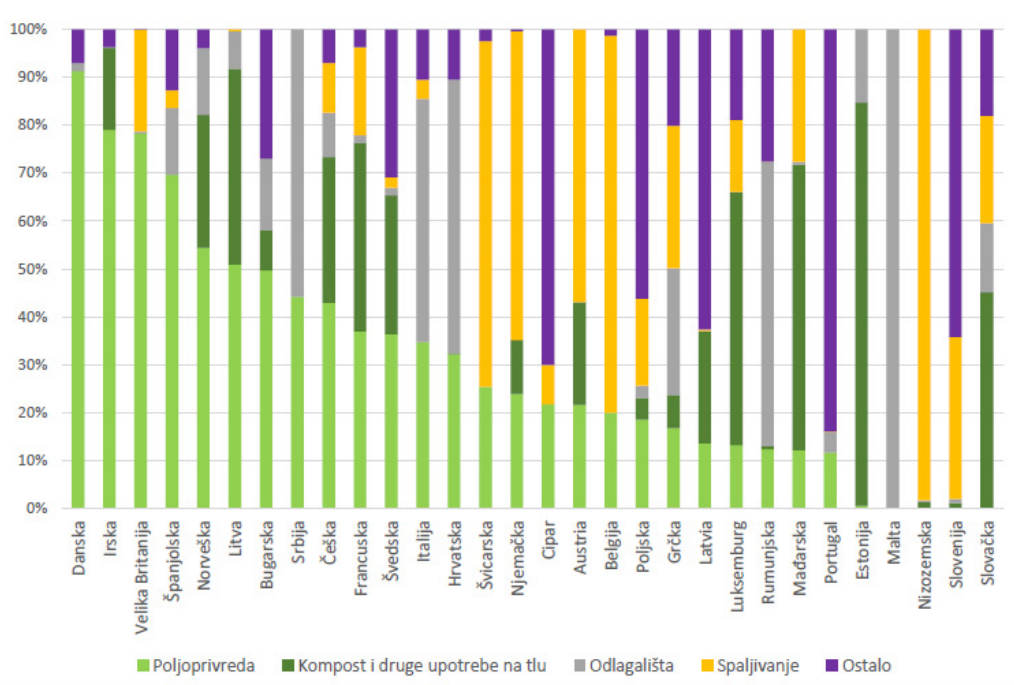
se ograničava, a potom zabranjuje odlaganje na deponije dovelo je do primjene drugih rješenja u načinu korištenja mulja. Naime, odlaganje mulja na odlagališta nije dopušteno, a dodatno se navodi da je na odlagalištima otpada zabranjen prihvata, između ostalog i “komunalnog otpada ukoliko mu masa biorazgradive komponente premašuje 35% od ukupne mase”. Biološki stabilizirani mulj sadrži uvijek više od 35% biorazgradive tvari. Također se navodi da je kao kriterij za odlaganje otpada na odlagališta neopasnog otpada, kao granična vrijednost za ukupni organski ugljik (TOC), određeno najviše 5% od mase suhe tvari, a stabilizirani mulj ima više od 5% TOC-a. Stoga je u većini zemalja poljoprivreda postala vodeći način za konačno zbrinjavanje mulja sa uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda (MZOE, 2020; Leto i sur., 2021). Međutim, danas se i ovaj način korištenja mulja preispituje sa praktičnog i ekonomskog stajališta jer su sve zahtjevniji standardi potrebne kvalitete mulja i okoliša. Uvođenjem Direktive 86/278/EEC potiče se primjena mulja u poljoprivredi, što je vidljivo da neke zemlje kao Francuska, Velika Britanija, Danska, Španjolska, Irska koriste 50 do 70% proizvedenih muljeva u poljoprivredi, ali neke zemlje poput Belgije i Nizozemske uopće takav mulj ne koriste u poljoprivredi. Primjerice, u Njemačkoj se godišnje proizvede otprilike 2 milijuna tona suhe tvari mulja. Od toga se gotovo polovica tog mulja termički obrađuje, a trećina se iskoristi u poljoprivrednoj proizvodnji, uglavnom u proizvodnji energetskih kultura, ostatak se zbrinjava u građevinskoj industriji, a odlaganja na odlagalištima komunalnog otpada nema (MZOE, 2020). Na slici 2., prikazan je način gospodarenja muljem u europskim zemljama u razdoblju od 2008. do 2017. godine. Iz slike je vidljivo kako poljoprivreda u EU i dalje drži najveći udio u načinu zbrinjavanja ove vrste otpada.



Slika 2. Gospodarenje muljem u europskim zemljama u razdoblju 2008-2017 (MZOE, 2020)

Naime, poljoprivreda se oduvijek smatrala prirodnim načinom zbrinjavanja iz razloga što mulj sadrži slične količine organske tvari, dušika i fosfora uz malo kalija i vapna te je u stvari vrlo sličan stajskom gnoju. Upravo s tog aspekta je mulj isprva bio pogodan za poljoprivrednike kao dodatak u gnojidbi oraničnih kultura posebice u ratarskoj proizvodnji. Mogućnost uporabe u poljoprivredi u prvom redu ovisi o podrijetlu otpadne vode, udaljenosti poljoprivrednog zemljišta od Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda te kao ne manje bitnom čimbeniku, spremnosti poljoprivrednika, odnosno vlasnika zemljišta da prihvati mulj kao organsko gnojivo ili poboljšivač tla. Međutim, dobro su poznata i negativna svojstva mulja koja ograničavaju njegovu uporabu poput teških

metala te patogena koji u stvari reflektiraju sadržaj otpadne vode koja se obrađuje na uređaju (kombinirana odvodnja, industrija, bolnice i dr.) (Vouk i sur., 2011). Nadalje, tu su i potencijalni problemi sa mirisima kao i manipulacija muljem uslijed velikog volumena i velikih količina vode u mulju. Međutim, važno je napomenuti kako za razliku od primjerice industrijski razvijenijih država Europske unije, muljevi nastali na Uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj nisu toliko opterećeni štetnim tvarima i teškim metalima čime ih svrstavaju u muljeve pogodnije za korištenje u poljoprivrednoj proizvodnji. Isto tako, velik dio teških metala dopijeva u otpadnu vodu pa onda i u mulj, ispiranjem urbanih površina. Povećane su koncentracije dušika, dok su koncentracije ostalih ključnih pokazatelja kakvoće mulja, manje ili više smanjene (Wechman et.al 2013). Posljedica je to i različitih mjera u proizvodnji proizvoda široke potrošnje, uvođenja bezolovnog benzina, smanjenja emisija motora izgaranjem, načina skupljanja i obrade otpada, kao i narasle svijesti građana kao posljedica edukacije i djelovanja NGO, o štetnosti pojedinih tvari. U Hrvatskoj će tomu svakako doprinijeti odvojeno skupljanje otpada i edukacija stanovništva o važnosti pravilnog gospodarenja otpadom. Značajno će doprinijeti i pametnije korištenje zaštitnih sredstava i gnojidbe u proizvodnji hrane (MZOE, 2020). Na slici 3., prikazani su načini gospodarenja muljem u Europi po državama. Vidljivo je kako velika većina država i dalje favorizira poljoprivredu kao najčešću opciju za zbrinjavanje mulja. Nasuprot tome, neke države poput Nizozemske, Švicarske i Njemačke favoriziraju metode termičke obrade mulja. Nažalost, još uvijek neke države, među kojima je i Hrvatska koriste odlagališta kao mjesto zbrinjavanja mulja što je potrebno napustiti sukladno Direktivama i Regulativama EU.



Slika 3. Gospodarenje muljem u europskim državama u 2017. godini (MZOE, 2020)

Danas su razvijene tehnologije obrade mulja koje mogu reducirati potencijalno neželjene probleme koji doprinose održavanju kvalitete, a samim time i načina korištenja, ali sa sobom nose problem povećanih troškova pa tako i cijenu korištenja u poljoprivredi. Sa dosadašnjim tehnološkim razvojem procesa obrade komunalnih otpadnih voda nije moguće ostvariti sprječavanje transfera značajnog dijela onečišćivača iz voda u muljeve. Stoga i u doglednoj budućnosti uređaji za pročišćavanje otpadnih voda će egzistirati kao proizvođači mulja koji se ne da striktno kontrolirati, a potom niti sigurno dugotrajno zbrinuti (Kroiss i Klager, 2018).

Posljednjih godina rast količine mulja s jedne strane te stroži zahtjevi prema mulju odlaganog u okoliš i ekonomski pritisak s druge strane sužavaju načine korištenja i traže se jeftinija rješenja za korištenje mulja. Ukoliko se ne postigne ravnoteža između standarda okoliša i kvalitete mulja za primjenu u poljoprivrednom sektoru tražit će se nova rješenja zbog veće financijske i operativne sigurnosti. Sumarno, prema zakonskom okviru Europske unije i Hrvatske sljedeće opcije zbrinjavanja mulja su moguće:

- odlaganje obrađenog mulja na odlagališta, bilo na posebna područja ili odlagališta krutog otpada,
- korištenje u svrhu ozelenjivanja postojećih odlagališta otpada,
- korištenje u poljoprivredi i šumarstvu,
- proizvodnja komposta klase III,
- termička obrada,
- obrada u regionalnim centrima za gospodarenje otpadom,
- obrada u postrojenjima za proizvodnju građevinskog materijala.

Odabir optimalnog postupka obrade mulja na Uređajima za pročišćavanje otpadnih voda ovisi o cjelokupnom postupku zbrinjavanja, agroekološkim uvjetima, blizini postrojenja i načina obrade te je isto nužno uzeti u obzir prilikom izgradnje samog postrojenja za obradu otpadnih voda (Vouk i sur. 2015). Temeljem akcijskog plana za korištenje mulja iz Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, opisani institucionalni okviri predviđaju mogućnost relativno velikog broja metoda obrade mulja, ali su procedure u pogledu poduzimanja istih u određenoj mjeri nedorečene, odnosno međusobno nesukladne. Naime, od svih mogućih načina i modela obrade mulja izričito su opisana samo tri i to (1) upotreba neoporabljenog mulja u poljoprivredi, (2) uporaba oporabljenog mulja kao komposta klase III te (3) uporaba oporabljenog mulja kao građevnog proizvoda, dok ostali način obrade nisu opisani niti su dani uvjeti pod kojima se te načine može koristiti (MZOE, 2020).

1.1. Gospodarenje muljem u Hrvatskoj

Aglomeracija je područje na kojem su stanovništvo i/ili gospodarske djelatnosti dovoljno koncentrirane da se komunalne otpadne vode mogu prikupljati i odvoditi do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda ili do krajnje točke ispuštanja. Republika Hrvatska je odabrala koncept koji podrazumijeva da se područje jedne aglomeracije opslužuje s jednim sustavom za prikupljanje i jednim uređajem za pročišćavanje otpadnih voda. Početna analiza takvih područja obavljena je još 2010. godine u Planu provedbe vodno-komunalnih direktiva, kada su identificirane 763 aglomeracije ili sustava odvodnje s jednim sustavom za prikupljanje i jednim uređajem za pročišćavanje, pri čemu su 294 aglomeracije bile veće od 2.000 ES. Planom provedbe vodno-komunalnih direktiva je naglašeno da će se prostorni obuhvat aglomeracija i njihova opterećenja u budućnosti prilagoditi promjenama u prostornim uvjetima, odnosno promjenama u broju korisnika, ekonomskim trendovima, no i financijskim kapacitetima i standardu života, definirajući ga kao kontinuirani proces, integralni dio planiranja i upravljanja, koordiniran s opće prihvaćenim načelima zaštite vode, s ciljem maksimalizacije učinaka na vodu i okoliš u širem smislu i s minimalnim troškovima usklađenima s mogućnostima korisnika (MZOE, 2020). Prema posljednjoj analizi u listopadu 2020. godine, prema stanju u 2018. godini u Hrvatskoj ima 747 aglomeracija. Od ukupno 747 aglomeracija 260 aglomeracija ima opterećenje veće od 2.000 ekvivalentnih stanovnika. Kontinuirano smanjenje broja stanovnika, koje je dodatno izraženo u manjim sredinama, predstavlja veliki izazov iznalaženju okolišno prihvatljivog i financijski održivog sustava odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda (MINGOR, 2021).

Mulj u Hrvatskoj do danas i dalje predstavlja problem te ne postoji rješenje cjelovitog zbrinjavanja tog otpada. Proizvodnja mulja je u Hrvatskoj neizbježna i može biti i povećana uslijed povećanja količina otpadnih voda npr. proširenjem kanalizacijskog sustava na druge korisnike. Projekti izgradnje Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj u kojima nije riješeno konačno zbrinjavanje mulja ne mogu se smatrati potpunim jer ne obuhvaćaju pojedina tehnološka rješenja obrade i zbrinjavanja mulja i njihove troškove. Isto tako proizvodnja mulja ne može se smanjiti, već postoje tehnologije kojima se može reducirati već nastala količina mulja (odvodnjavanje (dehidracija), sušenje razgradnja hlapivih tvari - fermentacija anaerobna/aerobna) koju treba u konačnici trajno zbrinuti na ekološki i ekonomski adekvatan način. Prioritetna politika je da se kvalitetni mulj nakon tretmana stabilizacije koja ima ulogu uništiti patogene, spriječiti širenje mirisa, smanjiti udio vode (termička hidroliza, dodavanje vapna, termičko sušenje i dr.), koristiti na ekonomski najisplativiji način u sektoru te da se izbjegne u budućnosti uporaba spaljivanja, ukoliko je to moguće. Pri izboru postupka obrade mulja treba poštivati načela novog EU Akcijskog plana za kružno gospodarstvo, jedne od glavnih sastavnica europskog Zelenog plana. Akcijski plan za kružno gospodarstvo predstavlja skup međusobno povezanih inicijativa za uspostavu čvrstog i usklađenog okvira politike u kojem će održivi proizvodi, usluge i poslovni modeli postati standard, te će se obrasci potrošnje transformirati tako da se otpad ni ne proizvodi. Akcijski plan za kružno gospodarstvo uvodi i dodatne mjere kojima će se osigurati smanjenje proizvodnje otpada, te dobro funkcioniranje unutarnjeg tržišta EU-a za visokokvalitetne sekundarne sirovine. Ovim

planom ojačavat će se i kapaciteti EU-a za preuzimanje odgovornosti za vlastiti otpad, a osnovni principi kružnog gospodarstva su prevencija nastanka otpada, smanjenje količine nastanka otpada, odgovornost proizvođača za vlastiti otpad, kao i daljnja korisna uporaba otpada (MINGOR, 2021). Još 2011. godine bilo je sasvim jasno kako će projekte Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj trebati dopuniti opsežnim analizama i istraživanjima koja će problem muljeva tretirati integralno na lokalnoj i regionalnoj razini uzimajući u obzir temeljna ishodišta kao što su: kakvoća mulja s gledišta mogućnosti ponovne primjene, energetska vrijednost, jedinična količina proizvedenog mulja, kemikalije u mulju, mogućnost centralizirane obrade, raspoloživost poljoprivrednih i ostalih površina za ponovnu upotrebu, sve uz zadovoljenje zakonskih odredaba (Vouk i sur., 2011).

1.2. Karakteristike mulja (sastav)

Mogućnost korištenja mulja u velikoj mjeri ovisi o njegovom fizikalnom i kemijskom sastavu. Karakterizacija mulja prvi je korak u planiranju korištenja mulja - bilo u poljoprivredi, kompostiranjem ili nekom drugom tehnologijom obrade (Leto i sur., 2021). Do sada su prakticirani različiti pravci primjene mulja kao što su poljoprivredne površine namijenjene za proizvodnju usjeva za hranu, šumska tla i rasadnici, javne površine (parkovi, travnjaci), sanacija rudokopa, pokrov za sanaciju odlagališta. Sastav mulja uvelike određuje važne odluke o tome da li je isti pogodan za ekonomski efikasnu primjenu na tlo, primjene u poljoprivredi, šumarstvu, sanaciji terena ili na javnim površinama. Isto tako o sastavu uvelike ovisi i količina mulja koju se može primijeniti po jedinici površine godišnje ili kumulativno. O sastavu mulja ovise i mjere praćenja kvalitete. Važna svojstva mulja koja treba uzeti u obzir pri ocjeni pogodnosti za korištenje u poljoprivredi uključuju: količinu mulja, ukupni sadržaj suhe tvari, pH, organsku tvar, hranjiva, teške metale i organske onečišćujuće tvari. Kvaliteta mulja u Hrvatskoj uvelike se razlikuje od razvijenih država Europske unije. Naime, u Hrvatskoj se u posljednja tri desetljeća znatno smanjila industrijska proizvodnja, što je značajno pozitivno utjecalo na kvalitetu mulja iz pročištača otpadnih voda. Iz tog razloga je važno napomenuti kako je sastav mulja uvelike odraz sastava otpadne vode koja dolazi na uređaj te procesne tehnologije na uređaju. Općenito, što je opterećenost otpadne vode industrijskim vodama ili oborinskim (slivnim) vodama veća to je vjerojatnost da će i mulj biti više opterećen teškim metalima te samim time postaje i potencijalni problem za njegovu primjenu na tlo prema već prethodno navedenim načinima. U tim slučajevima potrebno je prevenirati onečišćenje otpadne vode unaprijed zacrtanim programom koji zahtjeva mjere kojima će se smanjiti potencijalno opterećenje otpadnih voda (Nowak i sur., 2003). To mogu biti mjere predtretmana industrijskih voda prije ispuštanja u kanalizacijski sustav ili promjene u procesu na samom uređaju. Upravo iz tih razloga vrlo često se dešava znatno variranje u kemijskom sastavu muljeva što zahtjeva učestalije uzorkovanje mulja u cilju dobivanja realnijeg sastava mulja te donošenje odluke o načinu korištenja.

Količine mulja raspoložive za primjenu na tlo uvelike će odrediti način utvrđivanja potrebnih površina, veličinu transportnih sustava i skladišnih kapaciteta. Količine mulja isto tako uvjetuju i donošenje odluke o načinima koje treba koristiti u konačnoj primjeni na tlo kao i na količine mulja u primjeni odnosno učestalost primjene i planiranje rasporeda u primjeni. Količine mulja mogu se mjeriti kao volumen vlažnog mulja što uključuje i vodu te masu suhe tvari mulja (Leonard, 2011).

Ključni faktor koji određuje volumen ili masu proizvedenog mulja su sastav dotoka (otpadne vode), procesna tehnologija uređaja za pročišćavanje otpadne vode te primijenjeni proces obrade (stabilizacije) mulja na uređaju. U principu miješanjem industrijske otpadne vode i slivnih voda s kanalizacijskim vodama iz kućanstava povećava se količina proizvedenog mulja u procesu pročišćavanja. Naime, temeljna uloga uređaja ogleda se u pročišćenosti efluenta, a proizvedeni mulj je nusprodukt. Općenito, viši stupanj pročišćavanja povećava volumen proizvedenog mulja. Nadalje, neki od procesa obrade mulja na uređaju smanjuju volumen mulja, neki reduciraju

masu mulja a neki povećavaju masu mulja ali poboljšavaju druge važne karakteristike mulja poput udjela suhe tvari. U konačnici svaki od tretmana stabilizacije na određeni način utječe i na postupke primjene stabiliziranog mulja na tlo. Napominjemo još jednom da je dopuštena primjena mulja na tlo i u tlo moguća ukoliko su provedene i mjere stabilizacije. Stabilizacija mulja provodi se iz jednog ili više od slijedećih razloga: organoleptička svojstva (npr. izgled ili miris produkta (mulja), redukcije mase, redukcije volumena, bolje dehidracije (smanjivanja sadržaja vode), redukcije patogenih mikroorganizama i daljnje upotrebe odnosno prodaje konačnog produkta. Dakle, učinak UPOV-a ne smije se ocjenjivati jedino kakvoćom pročišćene vode nego i učinkovitošću obrade mulja koji se izdvoji u postupku pročišćavanja (Tušar, 2004).

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) – u potpunosti prenosi odredbe Direktive Vijeća 86/278/EEZ, koja se primjenjuje u svim zemljama Europske unije. Naime, upravo, za gospodarenje muljem najvažnija direktiva je Direktiva Vijeća 86/278/EEC kod zaštite okoliša posebno tla, kod uporabe mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi koji propisuje minimalne standarde kvalitete za tlo i mulj koji se koristi u poljoprivredi i de inira granične vrijednosti za teške metale (tablica 1).

Tablica 1. Najveće dopuštene koncentracije teških metala u komunalnom koncentracijskom mulju

Metali	Razine koncentracije teških metala u suhoj tvari mulja u mg/kg koje ne premašuju za upotrebu komunalnog kanalizacijskog mulja		
	U poljoprivredi ili kultivaciju zemljišta u poljoprivredne svrhe	Za kultivaciju zemljišta u nepoljoprivredne svrhe	Za adaptaciju zemljišta za posebne potrebe planova upravljanja otpadom, upotrebe zemljišta ili odluka o razvoju zemljišta i uvjetima gospodarenja, za kultivaciju biljaka koje nisu namijenjeni potrošnji ili proizvodnji hrane za životinje
Kadmij	20	25	50
Bakar	1000	1200	2000
Nikal	300	400	500
Olovo	750	1000	1500
Cink	2500	3500	5000
Živa	16	20	25
Krom	500	1000	2500

Dopušteni sadržaj teških metala u suhoj tvari mulja koji je propisan hrvatskim pravilnikom značajno je niži od graničnih vrijednosti dopuštenih Direktivom (tablica 2). U slučaju kadmija, hrvatski pravilnik dopušta maksimalnu koncentraciju do 5 mg/kg, a Direktiva 40 mg/kg suhe tvari mulja, što znači da je vrijednost propisana pravilnikom osam puta stroža od one koja je propisana Direktivom. Vrijednost propisana Pravilnikom za bakar je tri puta stroža, za nikal i živu pet puta stroža, za olovo je više od dva puta stroža, a za cink je dva puta stroža. Koncentracije teških

metala koje se mogu godišnje dodati poljoprivrednom tlu (kg/ha/god), ovim Pravilnikom nisu propisane za pojedine teške metale kao što je to učinjeno Direktivom, već je propisano dopuštenje od najviše 1,66 tona suhe tvari mulja godišnje po hektaru poljoprivrednog zemljišta.

Tablica 2. Granične vrijednosti koncentracija teških metala

Pokazatelji	Direktiva 86/278/EEC		Pravilnik NN 38/08	
	U uzorku tla (mg/kg)	U mulju (mg/kg)	U uzorku tla (mg/kg)	U mulju (mg/kg)
Kadmij	1-3	20-40	0,5-1,5	5
Bakar	50-140	1000-1750	40-100	600
Nikal	30-75	300-400	30-70	80
Olovo	50-300	750-1200	50-100	500
Cink	150-300	2500-4000	100-200	2000
Živa	1-1,5	16-25	0,2-1	5
Krom	/	/	50-100	500

Iako su granične vrijednosti koncentracija teških metala za Hrvatsku strože nego što to nalaže Direktiva Vijeća, važno je napomenuti da je slična situacija u velikoj većini zemalja članica EU, a granične vrijednosti su dosta strože u Nizozemskoj i Švedskoj. Većina zemalja odabrala je pratiti oštriju granicu za raspon koncentracija.

Vrlo često se postavlja pitanje, koje su koristi za krajnje korisnike tj. poljoprivredne proizvođače? Upravo stabilizirani muljevi s odgovarajućim stupnjem obrade sadrže značajne količine makro i mikro hranjiva koji su potrebni za rast biljaka i životinja. Mulj sadrži dušik, fosfor i kalij te može osigurati magnezij, cink, nikal, bor, mangan i kobalt. Zbog svojeg sadržaja organske tvari, stabilizirani mulj može unošenjem u tlo teškog mehaničkog sastava poboljšati uvjete obrade kao i poboljšati strukturu pjeskovitih tala.

Ponovna uporaba mulja u poljoprivredi predstavlja odmjeran postupak i u svakom slučaju optimalan način konačnog zbrinjavanja mulja i očuvanja te zatvaranja prirodnog ciklusa biogenih elemenata. Pri korištenju mulja u poljoprivredi važan je njegov sastav koji treba pažljivo kontrolirati da ne bi došlo do onečišćenja tla i vode te degradacije tla. Najveći problem predstavljaju teški metali, organska zagađivala i patogeni mikroorganizmi, kao i pojava neugodnih mirisa koji se javlja daljnjom razgradnjom nedovoljno stabiliziranog mulja. Upravo svakodnevna ljudska aktivnost suvremenog društva ima za posljedicu odlaganje brojnih tvari u otpadne kanalizacijske vode. Neobrađeni mulj može sadržavati:

- bakterije, viruse, parazite i druge mikroorganizme koji su potencijalno mogući uzročnici različitih bolesti,
- teške metale sa izvora, odnosno materijala od kojih je izgrađen vodovodni i odvodni sustav, oborinske vode skupljene s ulica i cesta, industrijski procesi i kozmetički proizvodi,
- različite organske mikro onečišćivače koji potječu uglavnom iz industrijskih procesa, deterdženata te neodgovornog odlaganja otpada u kanalizaciju.

Potencijalni onečišćivači navedeni u prethodnom poglavlju, mogu se eliminirati ili reducirati ukoliko se provede:

- striktna primjena okolišne legislative,
- prevencija i ograničavanje korištenja odnosno unosa onečišćivača u kanalizacijske sustave,
- odnosno odabirom adekvatne tehnologije obrade mulja na uređaju.

Stoga se i u predmetnom slučaju pretpostavlja da se u poljoprivredne svrhe dopušta uporaba mulja koji je prethodno podvrgnut tretmanu (stabilizaciji), kako bi se postigli adekvatni standardi propisani u Pravilniku NN 38/08. Preventivni principi se ogledaju kroz obavezna ograničenja i kontroliranu primjenu muljeva na poljoprivredne površine.

2. KORIŠTENJE MULJA U POLJOPRIVREDI

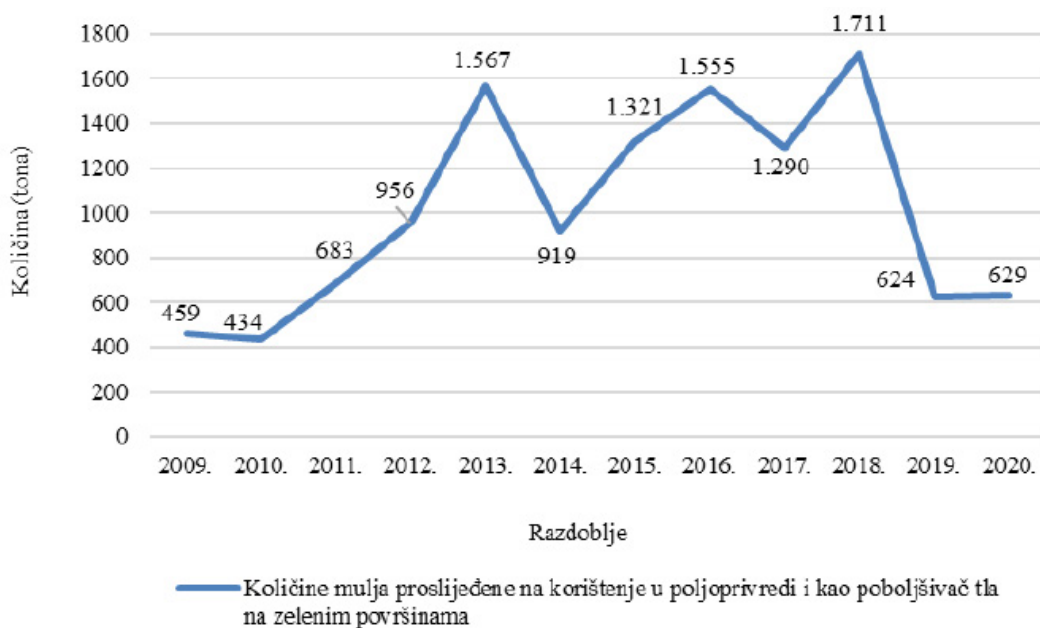
Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) proizvođačima i korisnicima mulja propisana je obveza dostavljanja godišnjeg izvješća o proizvodnji i korištenju mulja odnosno godišnjeg izvješća o korištenju mulja u poljoprivredi za svaku lokaciju i svako korištenje mulja. Podaci se na propisanim obrascima dostavljaju Ministarstvu gospodarstva i održivog razvoja do 31. ožujka tekuće godine za proteklu godinu. Sastavni dio navedenih Godišnjih izvješća su preslika Izvješća o rezultatima analize mulja za proizvođača mulja i preslika Izvješća o rezultatima analize tla za korisnika mulja. Osim za ispunjavanje izvještajnih obveza prema Europskoj komisiji, podatke o količini upotrijebljenog mulja u poljoprivredi Ministarstvo koristi i za ispunjavanje obveze prema Hrvatskim vodama sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/20) (MINGOR, 2021).

U zakonskim okvirima RH gospodarenje muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda definirano je u Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08). Europska regulativa koja se odnosi na Upotreba mulja u poljoprivredi je Direktiva o otpadnom mulju 86/278/EEC. Ista je sadržana u Pravilniku (NN 38/08). Kao što je prethodno navedeno, odlaganje na poljoprivredno zemljište je ograničeno na maksimalno 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog zemljišta. Pravilnikom je otpadni mulj definiran kao: otpadni mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda iz kućanstva i gradova te iz drugih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koje su sadržajem slične otpadnim vodama iz kućanstva i gradova, otpadni mulj iz septičkih jama i drugih sličnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, te otpadni mulj iz ostalih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (MZOE, 2020; Leto i sur., 2021; Karažija i sur.; 2021). Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) zabranjena je upotreba obrađenog mulja na:

- travnjacima i pašnjacima koji se koriste za ispašu stoke, površinama na kojima se uzgaja krmno bilje najmanje dva mjeseca prije žetve,
- tlu na kojem rastu nasadi voća i povrća, uz iznimku voćaka, tlu namijenjenom uzgoju voća i povrća koje može biti u izravnom dodiru sa zemljom i koje se može jesti sirovo,
- u razdoblju od barem 10 mjeseci prije datuma početka berbe ili žetve,
- tlu na kojem postoji opasnost od ispiranja mulja u površinske vode,
- tlu čija je pH vrijednost niža od 5,
- tlu krških polja, plitkom ili skeletnom tlu krša,
- tlu zasićenom vodom, pokrivenim snijegom i na smrznutom poljoprivrednom tlu,
- u priobalnom i vodozaštitnom području.

U poljoprivredi je dopušteno koristiti samo obrađeni mulj koji sadrži teške metale i organske tvari u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti propisanih čl. 5. i čl. 6. Pravilnika te mulj koji je stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja (MZOE, 2020). Mulj se mora koristiti na način da se uzimaju u obzir potrebe biljaka za prihranjivanjem, očuva kakvoća tla (održje ili poboljšaju njegove fizikalne i biološke osobine), te očuva kakvoća površinskih i podzemnih voda, posebice uzimajući u obzir ograničenja iz članka 4. Pravilnika (Leto i sur., 2021; Voća i sur., 2021). Dodatna ograničenja za korištenje otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda iz kućanstava i gradova, te iz drugih uređaja za pročišćavanja otpadnih voda, koji je sadržajem sličan otpadnim vodama iz kućanstava i gradova, iz septičkih jama i drugih sličnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, odnosno iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koji gore nisu spomenuti, uvedena su Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) (Čoga i Slunjski, 2018; Karažija i sur.; 2021). Sukladno navedenome, isti se ne može koristiti u poljoprivredi na površinama za proizvodnju hrane s ciljem da se poljoprivredno zemljište zaštititi od onečišćenja i degradacije i održi u stanju koje ga čini povoljnim staništem za proizvodnju zdravstveno ispravne hrane, radi zaštite zdravlja ljudi, životinjskog i biljnog svijeta, nesmetanog korištenja, zaštite prirode i okoliša (Leto i sur., 2021; MINGOR, 2021).

Prema prijavljenim podacima proizvođača mulja, u razdoblju od 2009. godine do 2011. godine na korištenje u poljoprivredi i kao poboljšivač tla na zelene površine upućivao se samo mulj iz biološke obrade otpadnih voda prehrambene industrije, dok od 2012. godine nadalje mulj na korištenje u poljoprivredi i kao poboljšivač tla na zelene površine upućuju i uređaji za pročišćavanje otpadnih komunalnih voda, uslijed čega zaključno s 2018. godinom dolazi do porasta količina (MZOE, 2020). Tako se u 2018. godini bilježi porast od 80% u odnosu na količinu mulja iz 2012. godine. U 2019. godini je 624 t, a u 2020. godini 629 t suhe tvari mulja upućeno na korištenje u poljoprivredi i kao poboljšivača tla na zelene površine što je u prosjeku za 64 % manje u odnosu na 2018. godinu. Razlog smanjenju količina u 2019. i 2020. godini je stupanje na snagu Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) u lipnju 2019. godine, kojim se više ne dopušta korištenje muljeva na poljoprivrednim površinama za proizvodnju hrane (MINGOR, 2021).



Slika 4. Količine obrađenog mulja u tonama suhe tvari proslijeđene na korištenje u poljoprivredi i kao poboljšivač tla na zelene površine u razdoblju od 2009-2020 godine (MINGOR, 2021)

U 2020. godini proizvođači mulja uputili su korisnicima mulja ukupno 629,37 tona suhe tvari mulja od čega je 612,78 tona iskorišteno na poljoprivrednim površinama, a 16,59 tona neiskorištenog mulja pohranjeno je na privremenom skladištu korisnika. Prije upućivanja korisniku, mulj se prethodno obrađuje odnosno stabilizira kod proizvođača mulja. Riječ je o postupcima aerobne stabilizacije, dugotrajnog skladištenja, mehaničke dekantacije, kemijske obrade vapnom i tretmanu bakterijama. Prema podacima koje su u bazu Registar onečišćavanja okoliša za 2020. godinu prijavili uređaji za pročišćavanje otpadnih komunalnih voda, ukupna količina nastalog otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda iznosila je 69.654 tona. U odnosu na ukupnu procijenjenu količinu nastalog otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda, svega je 2 % (483,99 tona) otpadnog mulja sa uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda iskorišteno u poljoprivredi i kao poboljšivača tla na zelenim površinama (MZOE, 2020). U 2020. godini četiri korisnika mulja koristila su mulj na poljoprivrednim i zelenim površinama. Iskorišteno je ukupno 612,78 tona suhe tvari mulja od čega je 79% (483,99 tona) nastalo pri pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, a 2% (128,79 tona) pri pročišćavanju industrijskih otpadnih voda. Od 483,99 tona mulja koji potječe od pročišćavanja komunalnih otpadnih voda, 59% (284,00 tona) koristilo se je na poljoprivrednim površinama koje su se koristile za uzgoj silažnog kukuruza za potrebe bioplinskog postrojenja, a 41% (199,99 tona) koristilo se je kao prirodni poboljšivač na poljoprivrednim površinama (glinasta zemlja) na kojoj se slijedećih 12 mjeseci ne planira proizvodnja hrane (MZOE, 2020). Kod 128,79 tona mulja koji potječe od pročišćavanja industrijskih otpadnih voda, radi se o mulju koji je isključivo od tvari biljnog podrijetla koji je nastao iz proizvodnje piva i povrća. Kod svih korisnika, mulj koji je korišten, zadovoljavao je uvjete za dopušteni sadržaj teških metala, propisane člankom 5. Pravilnika. Isto tako je tlo na kojem se mulj koristio zadovoljavalo uvjete propisane Pravilnikom (MINGOR, 2021).

Dok su se u razdoblju od 2009. do 2018. godine povećavale količine obrađenog mulja upućenog na korištenje u poljoprivredi i kao poboljšivača tla na zelene površine, u 2019. godini i 2020. godini bilježi se smanjenje u prosjeku za 64 % u odnosu na 2018. godinu kao posljedica stupanja na snagu Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) u lipnju 2019. godine, kojim se, sukladno čl. 6., ne dopušta korištenje muljeva u poljoprivredi na površinama za proizvodnju hrane. U odnosu na ukupnu količinu nastalog otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda u 2020. godini svega je 2% otpadnog mulja sa uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda iskorišteno u poljoprivredi i kao poboljšivač tla na zelenim površinama. Obzirom da je gore spomenutim Pravilnikom zabranjeno korištenje muljeva u poljoprivredi na površinama za proizvodnju hrane, u narednom razdoblju se očekuje daljnje smanjenje (MINGOR, 2021).

Međutim, u okviru procijenjenih površina za aplikaciju mulja potrebno je dodatno izuzeti vodozaštitna područja, područja koja su poplavljena ili plave. U konačnici potrebno je za svaki određeni prostor kojeg se identificira kao potencijalni za aplikaciju muljem utvrditi i status hranjiva i teških metala sukladno čl. 7. Pravilnika. Stoga u konačnici pri izradi programa ocjene pogodnosti određene površine za primjenu mulja treba u obzir uzeti sljedeće parametre:

- tip, količina i kvaliteta mulja proizvedenog na lokalitetu,
- raspoložive površine na lokalitetu,
- kulture u uzgoju na lokalitetu i način gnojidbe,
- dostupnost drugih organskih gnojiva,
- raspoloživa površina za primjenu organskog otpada,
- tip tla, kvaliteta tla, pogodnost za transport, status hranjiva,
- lokalne klimatske prilike,
- lokalna topografija,
- prisustva nitrata u podzemnim vodama,
- ranjivost podzemnih i površinskih voda,
- hidraulički kapacitet tla,
- koncentracija teških metala u tlu,
- pristupačnost cestovnom prometu.

Tlo koje se namjeni za primjenu mulja treba analizirati na sastav hranjiva i koncentraciju teških metala. Ukoliko je koncentracija teških metala iznad Pravilnikom NN 38/08 propisanih vrijednosti tada se ne dopušta primjena mulja. Pored toga potrebno je svaku površinu na kojoj se planira primjena mulja i fizički obići prije nego se donese konačna odluka o uključivanju iste u program korištenja. Premda se općenito poljoprivredu smatra najboljom praksom u korištenju mulja moguće je da na pojedinim lokalitetima postoje znatna ograničenja koja tu mjeru čine nepraktičnom.

Kada se jednom odaberu površine na kojima se odvija primjena mulja potrebno je provoditi „monitoring“ promjena u tlu barem jednom u tri godine glede stanja fosfora i kalija. Jednom u pet godina potrebno je uzeti prosječni uzorak na dubini od 0-30 cm sa površine od 5 ha te u uzorcima provesti analizu teških metala i organskih onečišćivača od strane ovlaštenog laboratorija. Također je potrebno napraviti plan gospodarenja hranjivima kojeg treba svake godine revidirati. Plan gospodarenja hranjivima mora sadržavati recentnu analizu tla, tip usjeva i svaku drugu promjenu. Sve to valja potkrijepiti i kartografski.

3. ZBRINJAVANJE MULJA KROZ PROIZVODNJU ENERGETSKIH KULTURA - PROJEKT HRVATSKE ZAKLADE ZA ZNANOST

Prioritetna politika Europske unije jest da se mulj dobiven nakon pročištača otpadnih voda koristi na ekonomski optimalan način u poljoprivrednom sektoru te da se ukoliko je to moguće izbjegne njegovo spaljivanje. Zbrinjavanje mulja u poljoprivredi je definirano strogim propisima i direktivama koje nisu razdvojile njegovo korištenje u prehrambenoj ili neprehrambenoj proizvodnji. Postoje velike mogućnosti za napredak u isplativosti efikasne primjene mulja na tlo i to u količinama koje su veće od definiranih, bez ikakve opasnosti i mogućeg prodora štetnih tvari u okoliš. Naime, Pravilnikom o primjeni mulja u poljoprivrednoj proizvodnji u Hrvatskoj propisana je količina od najviše 1,66 tona suhe tvari mulja godišnje po hektaru poljoprivrednog zemljišta, bez obzira na vrstu poljoprivredne proizvodnje. Međutim, unatoč tim ograničenjima, kroz korištenje energetske kulture postoji mogućnost obilnijeg korištenja mulja kao poboljšivača tla. Procjene govore da bi se na taj način poljoprivredne površine višestruko reducirale u smislu intenzivnijeg zbrinjavanja mulja u poljoprivredi. Isto tako, idealno bi se korištenje mulja uklopilo upravo u proizvodnju energetske kulture, koje bi bile oslobođene problema sa zdravstvenom reputacijom proizvoda. U poljoprivrednoj proizvodnji kulture koje se koriste za proizvodnju hrane, kada se prilikom uzgoja aplicira mulj dobiven iz pročištača otpadnih voda, najveći je problem prepoznat u segmentu prihvaćenosti takvih poljoprivrednih proizvoda na tržištu. Naime, tržište je nepovjerljivo prema takvom prehrambenom proizvodu sa stajališta zdravstvene i ekološke ispravnosti. Nadalje, ovom metodom mogla bi se iskoristiti tla lošije kvalitete i nepovoljnih agroklimatskih uvjeta koja ne mogu konkurirati u konvencionalnoj proizvodnji hrane. Iz perspektive energetskog planiranja, biomasa predstavlja optimalan oblik među obnovljivim izvorima energije jer je izvor gotovo svih korisnih oblika energije (Leto i sur., 2021; Voća i sur., 2021).

Kulture za proizvodnju energije (brzorastuće energetske kulture) su one koje se uzgajaju isključivo u svrhu proizvodnje biomase. Cilj uzgoja energetske kulture je proizvodnja, što je moguće, veće količine biomase po jedinici površine s ciljem njene pretvorbe u energiju. Energetske kulture mogu biti jednogodišnje ili višegodišnje biljke. Za razliku od jednogodišnjih, višegodišnje energetske kulture nemaju veće zahtjeve tijekom uzgoja i to prvenstveno u smislu agrotehnike i kvalitete poljoprivrednog tla. Mogućnost uzgoja na tlima lošije kvalitete je izuzetno bitna kako bi se izbjegla nepoželjna preklapanja u proizvodnji energije i hrane. Trenutno u Hrvatskoj postoji niz biljnih vrsta pogodnih za energetsko iskorištenje i korištenje mulja iz pročištača otpadnih voda kao poboljšivača tla. Međutim, uvažavajući agroklimatske uvjete koje vladaju u Hrvatskoj te pogodnost korištenja mulja iz pročištača otpadnih voda kao poboljšivača tla te upotreba zemljišta nepogodnih za proizvodnju hrane, kao rješenje se nameće i rizomatska trava miskantus (*Miscanthus x giganteus*) i virdžinijski sljez (*Sida hermaphodita* (L.) Rusby) (Lewandowski i sur.; 2003; Borowska i Wardinska, 2003; Leto i sur., 2021; Voća i sur., 2021; Karažija i sur.; 2021).

Rod *Miscanthus* grupa je visoko tolerantnih biljnih vrsta na različite ekološke uvjete. Nastao je u svjetskim regijama s visokim temperaturnim variranjima između ljeta i zime. Neke vrste miskantusa dobro rastu na staništima s izraženim okolišnim stresom, npr. u Tajvanu, dok su druge su raširene blizu sjevera Sibira. Evolucija ovog roda dovela je do razvoja biljnih karakteristika koje im omogućavaju otpornost na vrućinu, mraz, sušu i poplavu, dok produkcija biomase varira u različitim stanišnim uvjetima, ovisno o vrstama i genotipovima miskantusa. Većini C4 vrsta najbolje odgovara tropska i suptropska klima. Odnosno, većina C4 vrsta ima vrlo nisku stopu rasta u umjerenim klimatima, a često višegodišnje C4 vrste ne mogu preživjeti zimske temperature niže od nule. Postoji, međutim, vrlo mali broj C4 vrsta za koje se zna da se mogu uzgajati i u sjevernoj Europi ili u sličnim klimatskim uvjetima. Među njima su i *Miscanthus* vrste, od kojih je većina prepoznata kao potencijalno visokoprosinostni usjev za proizvodnju biomase. Podrijetlo roda *Miscanthus* tropski su i suptropski predjeli jugoistočne Azije. Ti se predjeli odlikuju toplinom, velikom količinom i ravnomjernim rasporedom oborina, što znači da su prirodna preferencija miskantusa blage temperature i visoka opskrbljenost vodom. Međutim, naturalizacija miskantusa u umjerenijim klimatima upućuje na njegovu relativnu tolerantnost prema temperaturi i dostupnosti vode (Lewandowski i sur., 2003; Leto i sur., 2016; Leto i sur., 2017; Bilandžija i sur., 2018).

Rast miskantusa u sjevernoj Europi limitiran je niskim temperaturama, unatoč činjenici da je prilagođeniji umjerenj klimi od većine drugih C4 usjeva. Temperature utječu na rast i razvoj miskantusa i reguliraju duljinu vegetacijske sezone. Početak vegetacijske sezone određen je datumom zadnjega proljetnog mraza, a kraj datumom prvoga jesenskog mraza. Temperature izrazito utječu na razvoj listova miskantusa, a kao temperaturni prag za rast navode se temperature između 5 i 10°C. Ukupno gledano, razvoj listova i cjelokupnog usjeva, prinos suhe tvari i dužina vegetacijske sezone miskantusa pod znatnim je utjecajem temperature zraka. Prinosi miskantusa u sjevernoj Europi ograničeni su niskim temperaturama i manji od prinosa u južnoj Europi, i to ako voda nije ograničavajući čimbenik (Leto i sur.; 2016; Leto i sur.; 2017; Bilandžija i sur., 2018).

Sposobnost prezimljavanja biljaka miskantusa ovisi o tolerantnosti na hladnoću njihovih rizoma. U umjetnom testiranju na smrzavanje, rizomi uzeti s polja u siječnju pokazali su da letalna temperatura pri kojoj 50% rizoma odumire (LT50) za miskantus iznosi -3,4°C. Neki genotipovi miskantusa uspješno su preživjeli u području Great Lakes u Kanadi, gdje je tijekom zime srednja temperatura bila i niža od -40°C. Prisutnost debelih pupova oko točke rasta, kao i spavajućih pupova na rizomima u tlu, miskantusu daje otpornost i na lagani proljetni mraz. Na temperaturama nižim od -5°C razvijeni izbojci i listovi odumiru (Hodgson i sur.; 2010; Leto i sur.; 2017; Bilandžija i sur., 2018).

Temperature tijekom vegetacijske sezone uvelike utječu na prinos miskantusa. Razlog je njegova pripadnost C4 biljkama koje su učinkovitije na visokim temperaturama i intenzitetima svjetlosti. Iako miskantus preferira toplije klimate, dokazano je da može učinkovito rasti diljem Europe. Još nisu utvrđene optimalne temperature rasta ove kulture kao ni njihov raspon, ali pokusi pokazuju jaku interakciju okoline i genotipa. Poljski pokusi pokazali su da u sjevernim dijelovima Europe hibridi *Miscanthus sinensis* daju prinose do 25 t ST/ha, u srednjoj i južnoj Europi hibridi *Miscanthus x giganteus* do 38 t ST/ha, a specifični visokorodni hibridi *Miscanthus sinensis* čak do 41 t/ha suhe tvari (Lewandowski i sur., 2003; Bilandžija i sur., 2018).

Maksimalna je učinkovitost pretvaranja primljene svjetlosti u biomasu kod C4 biljaka 40% veća od C3 vrsta, koje čine većinu vegetacije i usjeva zapadne Europe. Međutim, C4 biljke osjetljive su na štete od niskih temperatura, a njihov slab porast tijekom hladnog vremena u proljeće i rano ljeto u regijama npr. sjeverne Europe mogu smanjiti proizvodni potencijal biomase. Međutim, miskantus je iznimka među C4 biljkama. Većina C4 biljaka nije sposobna obavljati fotosintetske procese kod temperature niže od 12°C. Čak i kukuruzni hibridi koji se uzgajaju u zapadnoj Europi imaju slabu fotosintetsku aktivnost na 12°C, te smanjen razvoj fotosintetskog aparata u lišću na temperaturama nižim od 17°C. Istraživanja u kontroliranim uvjetima pokazuju da miskantus reagira različito od hibrida kukuruza namijenjenih zapadnoj Europi. Biljkama miskantus raslim neprekidno na dnevnim temperaturama 8°C, 12°C i 25°C (kontrolirani uvjeti) uspoređivan je fotosintetski kapacitet. Neočekivano i u suprotnosti sa svim prethodno istraživanim C4 vrstama listovi miskantusa rasli na 12°C imaju isti fotosintetski kapacitet kao i lišće biljaka uzgajanih na 25°C (Leto i sur.; 2016). Rast na 8°C rezultira 50%-tnim smanjenjem fotosintetskog kapaciteta, što sugerira da se temperaturne granice za oštećenje fotosintetskog aparata kod miskantusa kreću između 8 i 12°C. Pokazalo se da *M. x giganteus* izložen jakoj svjetlosti na 5°C izgubi oko 50% maksimalnog prinosa, te >50% maksimalne fotosintetske učinkovitosti. Iz navedenih parametara može se zaključiti da fotosinteza u listovima miskantusa kontinuirano pada do temperatura <5°C, dok biljke mogu stvarati fotosintetski sposobne listove do 8°C, a fotosintetski kapacitet nedirnut je na temperaturama od 12°C. To sugerira da su temperaturne granice za fotosintezu i razvoj fotosintetskog aparata 3-5°C niže od temperaturnih granica za kukuruz. Dakle, miskantus ima visoku učinkovitost korištenja svjetlosti u umjerenim klimatskim područjima, što se može pripisati izvanrednoj sposobnosti biljke da zadrži fotosintezu na niskim temperaturama. To je u suprotnosti sa svim prethodno istraživanim C4 vrstama, koje pokazuju jasno oštećenje fotosintetskog kapaciteta na sličnim temperaturama (Leto i sur.; 2016).

Postizanjem maksimalne visine biljke miskantus postiže i maksimalan prinos biomase. Kraj razdoblja rasta miskantusa podudara se s nastupom nižih temperatura, a potpuno sazrijevanje i sušenje usjeva počinje nastupom prvoga jesenskog mraza. Potkraj sezone rasta hraniva se iz nadzemnih dijelova biljke translociraju u rizome. U starijim nasadima to se počinje događati već potkraj ljeta i početkom jeseni. Stabljike se postupno suše tijekom zime i ranog proljeća, kad su spremne za žetvu (ako se koriste kao kruto gorivo). Tijekom tog razdoblja dolazi do znatnog smanjenja prinosa (35-45%), i to zbog otpadanja lišća i gornjih dijelova stabljike (metlice), ali i do poboljšanja gorivih karakteristika biomase. Prva pojava mraza u jesen predstavlja kraj sezone rasta za miskantus. Otprilike u to vrijeme zrenje usjeva je ubrzano, hraniva se pohranjuju u rizome i počinje sušenje biljke (Bilandžija i sur., 2018).

Virdžinijski sljez (*Sida hermaphodita* (L) Rusby) je biljna vrsta iz porodice Malvaceae (sljezovi). Virdžinijski sljez je kao i miskantus trajnica (jednom posađena traje više 25 godina), a prirodno je proširena u prerijama Sjeverne Amerike. Raste na pjeskovitim ili kamenitim tlima s malom količinom organske tvari i proizvodi relativno velike količine biomase na laganim tlima niske plodnosti (Borkowska i Wardzinska, 2003). Virdžinijski sljez se trenutno najviše ekstenzivno

koristi kao energetska kultura u Poljskoj, gdje su prinosi biomase na oraničnim tlima usporedivi s prinosima miskantusa (Borkowska i Molas, 2013), a uzgaja se zbog lignoceluloznih vlakana kao krma za stočarstvo ili zamjena za kukuruznu silažu u bioplinskim postrojenjima. Trenutno se najviše istraživanja radi na ovoj kulturi kao izvoru biomase u energetske svrhe (Oleszek i sur., 2013, Borkowska i sur., 2009).), ali se također koristi u proizvodnji celuloze i papira jer je sadržaj celuloze, smole i voska u stabljici usporediv sa šumskom biomasom, kao što je smreka ili bor (COSEWIC, 2010).

Budući se mulj iz pročistača otpadnih voda primarno treba koristiti kao poboljšivač tla kod energetskih kultura, otprije su poznata istraživanja utjecaja aplikacije mulja tijekom uzgoja virdžinijskog sljeza. Tako su Borkowska i Wardzinska (2003) tijekom trogodišnjeg istraživanja utvrdile pozitivan utjecaj aplikacije mulja na tu energetsku kulturu, a biljka je uspješno usvojila kobalt, nikal i željezo. Dugotrajnost nasada, jednostavnost uzgoja i velike sposobnosti prilagodbe na različite klimatske uvjete i uvjete tla ukazuju na velike potencijalne mogućnosti korištenja ove vrste (Borkowska i Styk 2006).

Klijanje i nicanje počinje u ožujku, kada je tlo još uvijek hladno i proljetni korovi još nisu jaki, stoga, ova vrsta, kao i miskantus, suzbija korove nadržavajući ih. Faza intenzivnog vegetativnog rasta završava krajem lipnja, nakon vlažnog proljetnog razdoblja. Biljka doseže maksimalnu visinu 3-4 m polovicom ljeta. Stabljika je obrasla dlačicama u mladom stadiju dok sa zrelosti postepeno izgrađuje glatku površinu. Stabljike narastu od 1 do 4 m i u promjeru do 3 cm (Oleszek i sur., 2013). Unutrašnjost stabljike ispunjena je srčikom. U prvoj godini vjerojatna je pojava jednog izdanka, dok se u četvrtoj i daljnjim godinama očekuje od 20 do 30 izdanaka što rezultira gustim sklopom. List obično sadrži od 3 do 7 nepravilno nazubljenih režnjeva, gdje je srednji najduži. Plojka lista je dužine od 10 do 20 cm sa dugom peteljkom vezana za stabljiku. Listovi ove vrste sličje javorovom listu i rastu naizmjenično uzduž stabljike (Krička i sur., 2017).

Generativni faza započinje tijekom sušnog ljetnog razdoblja. Intenzitet rasta tijekom generativne faze (srpanj - kraj listopada), a posljedično i cvatnja i količina sjemena, ovisi o oborinama tijekom tog razdoblja. Cvat je paštitac smješten na vrhu biljke i sastavljen je od više cvjetova. Cvjetovi imaju po pet latica bijele boje, dugih oko 1 cm. Virdžinijski sljez cvate od kolovoza do listopada ili do prvog jačeg mraza i upravo zbog takvog medonosnog cvijeta omogućava izvor nektara pčelama, pa je jako korisna i za pčelarstvo. Tijekom cvatnje ove vrste pčele mogu proizvesti više od 120 kg/ha meda (Borkowska i Styk, 2006). Tijekom sušnog ljetnog razdoblja - često ekstremno suhog - lišće na primarnim stabljikama počinje žutjeti - počevši od baze biljke, a zatim otpada. Kasnije, kad počnu kiše, aksilarni (pazušni) pupoljci počinju rasti, stabljike dobivaju nove listove, nastavljajući s rastom i cvatu. Plod cvijeta virdžinijskog sljeza u suhom stanju se dijeli na više dijelova koji se pojedinačno zove merikarp. Ima ih od 5 do 12, a u svakom je po jedna sjemenka. Sjeme se rasprostranjuje tijekom zime i klija u rano proljeće. Razvijena biljka virdžinijskog sljeza može proizvesti nekoliko tisuća sjemenki, od kojih je većina vijabilna i ima potencijal za klijanje. Međutim, Thomas (1980) je utvrdio mali postotak klijanja sjemena prirodnih populacija *Sida hermaphrodita* u nekim državama SAD (samo 6,6%). To ga je navelo na zaključaka da je slaba klijavost odgovorna za rijetkost ove biljne vrste u njenom prirodnom okruženju.

Virdžinijski sljez se zbog niskih zahtjeva za kvalitetom tla može koristiti za uzgoj na tlima slabije kvalitete, nepovoljnim za uzgoj hrane (čak i na pjeskovitim tlima). Ovo svojstvo biljke je posebno važno jer se može koristiti za rekultivacije degradiranih i onečišćenih tala, gdje se i pred nepovoljnih uvjeta može proizvesti preko 10 t/ha suhe tvari biomase godišnje (Krička i sur., 2017).

Upravo zbog svega navedenog, cilj ovoga istraživanja analiza je biomase energetskih kultura, uzgojenih nakon aplikacije različitih količina mulja iz pročištača otpadnih voda, jednako u energetskom i ekološkom smislu. Isto tako, veliki izazov u uzgoju energetskih kultura leži u pravilnom odabiru roka žetve, a samim time i smjeru korištenja biomase za potrebe proizvodnje različitih biogoriva. Pronalazak optimalnog roka žetve predstavlja kompromis između prinosa, kvalitete biomase, odnosno smjera njegove prerade u različito biogorivo ili korisnu energiju, koja je vrlo često međusobno isključiva.

3.1. Analiza mulja iz Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba tijekom trajanja projekta

Uspostavom rada Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba (CUPOVZ) otpočeo je proces pročišćavanja otpadnih voda. Kontinuiranim radom CUPOVZ iz otpadnih voda izdvaja se pored ostalih otpadnih tvari i mulj. Mulj nastaje strojnim odvodnjavanjem stabiliziranog mulja na jedinici „Obrada mulja“. Mulj se privremeno odlaže na interno odlagalište unutar lokacije CUPOVZ-a, a vodi se kao otpad pod ključnim brojem 190805. Prije samog odlaganja, mulj je podvrgnut postupku anaerobne fermentacije (digestije). Anaerobna razgradnja (fermetnacija ili digestija) jedan je od mogućih postupaka biološke stabilizacije mulja i preporuka je primjenjivati anaerobnu stabilizaciju kod srednjih (>50.000ES) i većih (>100.000ES) UPOV-a kakav je i CUPOV Zagreb. Glavni proizvod anaerobne fermentacije je bioplina, odnosno smjesa metana, ugljikovog dioksida i ostalih plinova koji ima mogućnost daljnjeg korištenja kao goriva u kogeneracijskim postrojenjima za proizvodnju toplinske i električne energije. Bioplina, koji je proizvod anaerobne stabilizacije, u slučaju da sadrži oko 2/3 metana i 1/3 ugljikova dioksida ima donju ogrjevnu vrijednost od 6,63 kWh/m³ plina. Stoga, anaerobna fermentacija je jedini biološki postupak stabilizacije mulja kojim se može iskoristiti energetska vrijednost mulja dobivenog iz pročistača otpadnih voda (Vouk i sur., 2011; Leonard, 2011). Električna energija može se dovoditi u elektromrežu samog CUPOVZ-a, a može se uvoditi i sustav javne opskrbe električnom energijom. Toplinska energija može se koristiti za zagrijavanje anaerobnih fermentora (digestora) i zgrada unutar CUPOVZ. Prednost primjene anaerobne fermentacije (digestije) i proizvodnje bioplina je postizanje energetske samodostatnosti, tj. pokrivanje potreba za električnom i toplinskom energijom putem vlastite proizvodnje u bioplinskom postrojenju dok se viškovi isporučuju u vlastitu ili javnu elektroopskrbnu mrežu (MZOE, 2020).



Slika 5. Centralni pročistač otpadnih voda Grada Zagreba (www.zov-zagreb.hr)

Ciklus kruženja tvari ugljika i dušika te drugih biogenih elemenata sastavni je dio prirodnih procesa. Lanac počinje u tlu iz kojeg biljke apsorbiraju hranjiva i transformiraju ih u tkiva biljke. Biljna tkiva (organe) konzumiraju ljudi direktno kao plodove voća, povrća i žitarica odnosno indirektno u obliku proizvoda od mesa i mlijeka. U ljudskoj prehrani ne iskoriste se sve hranjive tvari iz konzumirane hrane. Neiskorištena hranjiva odlaze u komunalne otpadne vode i glavina završava u mulju koji je produkt uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda (Leto i sur., 2021). Ciklus kruženja u prirodi završava se nakon što se hranjive tvari vrte natrag u tlo te nadoknađuju dio hranjiva odnesen s hranom tj. biljkama. Povrat hranjiva prenesenih sa hranom iz ruralnih u urbane prostore i potom ponovo na poljoprivredne površine završava se ciklus kruženja tvari u urbano/ruralnom ciklusu. To je upravo i razlog zašto se uporaba mulja u poljoprivrednom sektoru smatra najprihvatljivijom opcijom upravljanja muljem (MINGOR, 2021).

Kada se mulj želi odlagati u šumama najveći problem javlja se uz kontrolu lokalnog stanovništva koje ima naviku odlaziti u šumu, a pravilno bi bilo da se u šumu ne ulazi 12 mjeseci nakon odlaganja mulja. Važno je i ovdje voditi brigu o određenim uvjetima i ograničenjima. Akumuliranje toksičnih tvari u šumskom tlu može prouzročiti njihovo prodiranje u podzemne vode i spremišta pitke vode. Također se može utjecati na promjenu ravnoteže posebnih šumskih staništa, što rezultira problemom bioraznolikosti.



Slika 6. Uzorkovanje mulja iz pročištača otpadnih voda u Zagrebu

Sastav mulja je odraz sastava otpadne vode koja dolazi na uređaj te procesne tehnologije na uređaju. Stoga je karakterizacija mulja prvi korak u planiranju korištenja mulja primjenom na tlo ili u tlo. Važna svojstva mulja koja treba uzeti u obzir pri ocjeni pogodnosti za korištenje u poljoprivredi uključuju: količinu mulja, ukupni sadržaj suhe tvari, pH, organsku tvar, hraniva, teške metale i organske onečišćujuće tvari. Primjena tj. gospodarenje muljem regulirano je Pravilnikom o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008). U poljoprivredi je dozvoljeno koristiti samo obrađeni mulj koji sadrži teške metale i organske tvari u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti propisanih čl.5. i čl.6. Pravilnika te mulj koji je stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja. Sukladno predmetnom Pravilniku mulj se mora koristiti na način da se uzimaju u obzir potrebe biljaka za hranivima, očuva kakvoća tla (održje ili poboljšaju njegove fizikalne i biološke osobine), te očuva kakvoća površinskih i podzemnih voda, posebice uzimajući u obzir ograničenja iz članka 4. Pravilnika (MINGOR, 2021).

U okviru terenskih istraživanja na lokaciji Zagrebačke otpadne vode d.o.o. (Čulinečka cesta 287), dana 18.03.2019., 10.3.2020. i 12.3.2021. za utvrđivanje fizikalno-kemijskih svojstava te opterećenja teškim metalima uzet je jedan kompozitni uzorak otpadnog mulja (slika 6) i to iz prosječno 50 zahvata.

Metode i rezultati analiziranih fizikalno-kemijskih parametara prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Analiza mulja sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda CUPOV ZG

Analizirani parametar		Jedinica	1. uzorkovanje 2019.	2. uzorkovanje 2020.	3. uzorkovanje 2021.
H ₂ O (105 °C)		%	69,72	66,95	70,04
S.T. (105 °C)		%	30,28	33,05	29,96
pH (H ₂ O, 10%)		-	12,05	12,44	11,81
E. C. (10%)		mS/cm	6,87	7,51	3,74
550 °C (S.T.)	žareni ostatak	%	48,85	53,75	51,10
	gubitak žarenjem	%	51,15	46,25	48,90
C - organski (S.T.)		%	28,64	25,91	27,38
organska tvar (S.T.)		%	49,55	44,82	47,37
N - ukupni (izvorni uzorak)		%	1,22	1,23	1,17
N - ukupni (S.T.)		%	4,03	3,72	3,91
N (105 °C)		%	3,66	2,54	3,44
NH ₃ -N		%	0,063	0,0574	0,11
NO ₃ -N		%	0,025	<0,01	0,02
P ₂ O ₅ - ukupni (S.T.)		%	3,89	2,53	3,36
K ₂ O - ukupni (S.T.)		%	0,65	0,46	0,95
Ca - ukupni (S.T.)		%	14,56	13,47	11,60
Mg - ukupni (S.T.)		%	0,61	0,76	0,52

Sadržaj suhe tvari mulja uključuje suspendirane i otopljene krute tvari. Ovaj pokazatelj može utjecati na potencijalni način primjene u tlo na nekoliko načina:

- veličina sustava za transport i skladištenje. Veći udio suhe tvari smanjuje volumen mulja koji se skladišti ili transportira jer sadrži manje vode;
- način transporta-izbor načina transporta do mjesta primjene odredit će se ovisno o sadržaju suhe tvari;
- oprema i način primjene varira ovisno o udjelu suhe tvari u mulju (plošno rasipanje, injektiranje, rasprskivanje).

Reakcija ili pH vrijednost izražava se kao negativni logaritam vrijednosti masene koncentracije H⁺ iona. Prisutnost i količina H⁺ i OH⁻ iona nosilac je kisele, bazične, odnosno neutralne reakcije. Kisele otopine imaju pH od 0 do 7, lužnate od 7 do 14, a neutralne imaju pH 7,0. pH vrijednost utječe na različite pedogenetske procese u tlu, npr. na kemijsko trošenje, novu tvorbu minerala, razgradnju organske tvari, humifikaciju, biološku aktivnost (prvenstveno se misli na aktivnost nitrifikatora i fiksatora dušika), a utječe i na pristupačnost biljnih hraniva. Reakcija primarnog mulja se kreće između pH 5,5-7. Zbog mikrobiološke stabilizacije primarnom mulju se dodaju alkalni materijal kao što su hidratizirano vapno (Ca(OH)₂) i živo vapno (CaO). Pri tome dolazi do značajnog povišenja reakcije koja se kreće oko pH 12. Glavni razlog za podizanje pH mulja je privremeno podizanje temperature u cilju reduciranja patogena i neugodnih mirisa mulja. Niski pH mulja (pH <6,5) omogućava otpuštanje teških metala dok visoki pH mulja (pH >11) uništava bakterije u kontaktu sa tлом neutralne ili alkalne reakcije ograničava topivost i pokretljivost teških metala. Primjenom mulja na tlo utječe se na promjene pH tla kojim se može utjecati na pristupačnost teških metala biljaka u uzgoju kao i na zadržavanje teških metala u tlu (Arvas, 2005; Kermati i sur., 2010).

Iz tablice je vidljivo da je pH reakcija uvijek oko 12 što se uobičajeno postiže ukoliko se provodi dodatni tretman (stabilizacija) mulja najčešće primjenom vapna u količini 0,2 kg Ca (OH)₂/kg suhe tvari mulja. Dodatna korist od primjene na poljoprivredno tlo je i podizanje pH reakcije tla kao i povećana mikrobiološka aktivnost tla tj. re-mineralizacija organske tvari.

Vrijednost mulja kao poboljšivača tla ogleda se u sadržaju ukupnog dušika i ukupnog fosfora te stupnju njihova iskorištenja od strane uzgajanih usjeva. Dosadašnja agronomska istraživanja pokazala su da je iskoristivost makro hranjiva relativno visoka te se upravo stoga mulj i smatra poboljšivačem tla. Dakle primjenom članka 8. Pravilnika NN 38/08 u tlo bi se godišnje primjenom 1,66 t/ha s.t. mulja unijelo približno 48 kg N/ha te 35 kg/ha ukupnog fosfora. Iz navedenog je vidljivo da je s aspekta količine makrohranjiva mulj značajan izvor hranjiva za rast i razvoj uzgajanih kultura (Kirchmann, 2016; Leto i sur., 2021; Voća i sur.; 2021). Na tlima loših fizikalno mehaničkih svojstva i niske prirodne plodnosti (potencijala uroda) moguće je povećati prinos uz smanjen utrošak mineralnih gnojiva u prosjeku za 1/3 slično kao i kod primjene organskih gnojiva primjerice zrelog stajskog gnoja. Organska tvar u mulju ima određeni energetska potencijal, a kad se primjenjuje u poljoprivredi organska tvar u mulju djeluje kao opći regulator plodnosti antropogenog tla. To se posebno odnosi na stvaranje povoljne strukture, vezivanje korisne vode i hraniva (Roberts i sur., 1998).

Visok udio organske tvari u mulju omogućava uporabu mulja kao poboljšivača tla kojim se poboljšavaju fizikalni, kemijski i biološki procesi u tlu. Pored toga razgradnjom organske tvari uslijed bolje regulacije vodo-zračnih odnosa dolazi i do mikrobiološke razgradnje unesene organske tvari koja u postupku mineralizacije otpušta i biogene tvari dušik, fosfor i kalij zajedno sa drugim esencijalnim mikroelementima ustvari ukazuju na mulj kao poboljšivač tla. Udio dušika i fosfora zapravo predstavljaju ključni faktor za određivanje količine primjene mulja u uzgoju poljoprivrednih kultura. Obzirom da su količine hranjivih tvari niže od konvencionalnih mineralnih gnojiva potrebno je voditi računa da se za normalan rast i razvoj uzgajane kulture nadomjestite primjenom mineralnih gnojiva (Hussein, 2009).

Stabilizirani mulj u varijabilnoj količini sadrži sve makro i mikro biogene elemente. Posebno je značajna zatupljenost makroelemenata dušika, fosfora i kalija. Dušik je jedan od najvažnijih elemenata u ishrani većine poljoprivrednih kultura koje ga primaju i iznose iz tla u značajnim količinama. U usporedbi s ukupnim dušikom tla, anorganske forme dušika čine svega 1 do 2%, dok preostali dio otpada na dušik vezan u organskom obliku. Organska forma dušika nije pristupačna biljci izravno, nego tek nakon što se procesima mineralizacije složeni dušični organski spojevi razgrade do amonijaka. U odnosu na ostale biogene elemente, dušik je često deficitaran u tlu, jer se u tlu ne mogu stvoriti njegove rezerve u anorganskom obliku (Sjöquist i Wikander-Johansson, 1985; Kirchmann, 2016). Količina ukupnog dušika u stabiliziranim muljevima se kreće od 3 do 7% ST. U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je približno 4% ukupnog dušika tijekom sva tri uzorkovanja.

Fosfor je uz dušik i kalij, najvažniji biogeni element, odnosno makroelement. Fosfor ima važnu funkciju u procesu rasta biljka. Sastojak je fosfatida, nukleotida, nukleinskih kiselina, enzima, a kao rezerva u biljci fosfor je najčešće vezan u fitinskoj kiselini. Fosfor se u tlu nalazi u mineralnom i organskom obliku. Organski fosfor potječe od unošenja organskih gnojiva. Biljke ne mogu izravno koristiti fosfor iz organske tvari, već se ona, slično kao i kod dušika, mora mineralizirati. Mineralizaciju obavljaju bakterije tla i uz djelovanjem enzima fosfataze, kojeg stvaraju mikroorganizmi tla. Količina ukupnog fosfora u stabiliziranim muljevima se kreće od 2 do 7% suhe tvari (Xu i sur., 2012).

Kalij je vrlo važno biljno hranjivo unatoč tome što nije sastavni dio organske tvari. Biljke ga trebaju u velikim količinama tako da je on često dominantan ion u biljci. Njegova fiziološka uloga u biljci je raznovrsna. Kalij ima važnu ulogu pri gospodarenju biljke s vodom, smanjuje transpiraciju, potreban je za tvorbu ATP-a (izvora energije u biljci) i aktivira čak 60 različitih enzima, pospješuje fotosintezu, izravno utječe na zatvaranje i otvaranje puči, poboljšava otpornost biljaka prema bolestima i stresovima. Biljke ga intenzivno usvajaju tijekom vegetacijskog razvoja (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Magnezij je sastavni dio molekule klorofila, te ima važnu ulogu u procesu fotosinteze. Važan je za sintezu sekundarnih pigmenata (karoteni i ksantofili). Fiziološki aktivni magnezij u tlu nalazi se u ionskom i helatnom obliku kao i izmjenjivi magnezij na adsorpcijskom kompleksu tla. Pjeskovita

(teksturno lakša tla) i glinena tla (teksturno teža tla) imaju manje izmjenjivog magnezija i na njima su biljke često nedovoljno ishranjene magnezijem. Pored razine pristupačnog magnezija u tlu, njegovo usvajanje ovisi o omjeru Ca : Mg, K : Mg i NH₄ : Mg. Ukoliko su ti omjeri jako široki otežano je primanje magnezija, pa će biljke biti nedostatno ishranjene ovim hranivom (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Metali su tvari koje se prirodno nalaze u okolišu te su ključan dio biokemijskog sastava okoliša. Nalaze se u tlu, vodi i zraku, a ono što može biti problematično je njihova koncentracija na pojedinim lokacijama. Naime, određeni metali u povećanim koncentracijama mogu negativno utjecati na živi svijet. Teški su metali oni čija gustoća prelazi 5 g/cm³ i imaju atomski broj veći od 20. Određeni metali su esencijalni za živa bića, to jest mnogobrojne funkcije njihovog organizma. Neki su metali esencijalni za rast biljaka, kao što su željezo (Fe), bakar (Cu), cink (Zn), mangan (Mn) i molibden (Mo) (Lončarić i sur., 2014).

Iako toksičnost prvenstveno ovisi o koncentraciji određene tvari u sustavu, terminom toksičnih teških metala se označuju one tvari koje i u razmjerno malim koncentracijama uzrokuju negativne posljedice na ekosustav ili organizam. Toksični teški metali su olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), nikal (Ni), živa (Hg), arsen (As), te radioaktivni metali poput uranija (U) i cezija (Cs). Iako su potrebni u manjim količinama u odnosu na makroelemente, neophodni su i jednako važni, jer njihov nedostatak dovodi do smanjenja visine i kvalitete prinosa. Međutim, u povećanim koncentracijama mogu djelovati toksično (Lončarić i sur., 2014). U tablici 4. prikazani su važniji esencijalni teški metali analizirani u mulju iz pročištača otpadnih voda u Zagrebu u usporedbi sa dopuštenim sadržajem prema propisanim Pravilnikom.

Tablica 4. Analiza esencijalnih teških metala mulja sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda CUPOVZG

Analizirani parametar	Jedinica	Dopušteni sadržaj	1. uzorkovanje 2019.	2. uzorkovanje 2020.	3. uzorkovanje 2021.
Željezo	mg/kg		18.177	312	3.985
Mangan	mg/kg		285	1.864	351
Cink	mg/kg	2000	22	543	508
Bakar	mg/kg	600	285	258	240

Željezo je jedan od najzastupljenijih elemenata u Zemljinoj kori i prosječno zauzima 4. mjesto. Ukupne rezerve željeza ovise o matičnom supstratu odnosno tipu tla. Prosječne količine variraju od 0,5 do 5% Fe₂O₃. Iako su ukupne količine velike, često dolazi do nedostataka na biljka jer ga nema dovoljno u pristupačnim oblicima, naročito na karbonatnim tlima. S druge strane, u tlima kisele reakcije može se nalaziti u koncentracijama toksičnim za biljku (Vukadinović i Vukadinović, 2011). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je od 312 do 18.177 mg/kg ukupnog željeza. Razlog tako velikom rasponu u udjelu željeza možemo potražiti u heterogenom karakteru kemijskog sastava otpadnih voda.

U litosferi mangan je 10. po zastupljenosti. Dinamika mangana u tlu ovisi o oksido-redukcijskim uvjetima odnosno sadržaju organske tvari, vlažnosti i pH vrijednosti. U reducirajućim uvjetima i kiseloj reakciji dolazi do povećane koncentracije izmjenjivog mangana, koje mogu djelovati toksično. U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je najviše 1.864 mg/kg ukupnog mangana, dok je najmanja vrijednost iznosila 285 mg/kg. Razlika se prvenstveno može očitovati zbog heterogenog karaktera kemijskog sastava otpadnih voda.

Cink je esencijalni mikroelement za rast i razvoj biljka. Ukupni sadržaj cinka u tlu određen je mineraloškim sastavom tla, sastavom matičnog supstrata i sadržajem kvarca. Sadržaj ukupnog cinka kreće se u rasponu od 10-300 tla, a litosfera ga u prosjeku sadrži 80 mg/kg tla. Suvišak cinka u prirodnim uvjetima rijetko javlja, osim na kiselim tlima i rudištima. Do povećanog sadržaja cinka u tlu može doći nakon primjene otpadnih muljeva iz industrije lakih metala, poljoprivrednog otpada te nekontrolirane primjene zaštitnih sredstava (Čoga i Slunjski, 2018). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je 543 mg/kg ukupnog cinka. Kao i kod mangana udio cinka u prvom uzorku bio je svega 22,66 mg/kg, a razlog opet možemo potražiti u heterogenom karakteru kemijskog sastava otpadnih voda.

Prosječna količina bakra u tlu kreće se u rasponu od 5 do 50 mg Cu/kg tla. Općenito, više bakra sadrže tla nastala od bazičnih stijena u odnosu na kisele stijene. U tlu bakar gradi vrlo stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, organskim tvarima i tako vezan je slabo pristupačan biljkama (Vukadinović i Vukadinović, 2011). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je od 240 do 285 mg/kg ukupnog bakra.

Muljevi mogu sadržavati i različite koncentracije teških metala koji u visokoj koncentraciji mogu biti toksični za ljude, životinje i biljke. Stoga su u Pravilniku NN 38/08 propisane maksimalno dozvoljene koncentracije 7 mikro elemenata u mulju kako bi se izbjegli njihovi toksični efekti prilikom korištenja u poljoprivredi. Neki od navedenih metala prisutni su i u samom tlu kao hranjiva (mikro elementi) potrebna za rast i razvoj biljaka i često se u tlu unose prilikom gnojidbe organskim ili mineralnim gnojivima. Za razliku od esencijalnih mikroelemenata, poseban problem predstavljaju teški metali (Cd, Pb, Hg, Cr, Ni) koji nemaju nikakvu biološku funkciju već djeluju isključivo toksično. U tablici 5 prikazana je analiza neesencijalnih toksičnih metala u mulju iz pročistača otpadnih voda u Zagrebu

Tablica 5. Analiza neesencijalnih teških metala mulja sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda CUPOV ZG

Analizirani parametar	Jedinica	Dopušteni sadržaj	1. uzorkovanje 2019.	2. uzorkovanje 2020.	3. uzorkovanje 2021.
Kadmij	mg/kg	5	0,72	0,14	0,02
Olovo	mg/kg	500	66,56	42,7	54,7
Nikal	mg/kg	80	43,13	22,8	14,2
Krom	mg/kg	500	77,22	51,8	165
Živa	mg/kg	5	<0,01	0,82	0,74

Kadmij je relativno rijedak metal (67. po zastupljenosti). Nije biogeni element i predstavlja otrov kumulativnog karaktera koji je već u malim količinama toksičan za ljude, životinje i biljke. U litosferi ima prosječno 0,2 mg/kg, a u tlima 0,01 do 0,7 mg/kg tla. Procjena je da vrijeme poluraspada kadmija u tlima iznosi 15 do 100 godina. Izvori onečišćenja kadmijem su: rudnici, prometnice (kadmij se nalazi u motornom ulju i gumama), primjena industrijskih i gradskih muljeva, te primjena fosfatnih mineralnih gnojiva koja ovisno o sirovini mogu sadržavati veće ili manje količine kadmija. Imisija kadmija iz atmosfere procjenjuje se na 3,6-108 g Cd/ha/ godišnje, a u blizini izvora imisije 360-1000 g/ha/ godišnje. Količine kadmija koje se unose fosforim gnojivima u naša tla se kreću u rasponu 2-5 g/ha/godišnje. Postoje velike razlike između pojedinih vrsta biljaka u primanju i translokaciji kadmija iz korijena u nadzemne dijelove. Osim o genetskim karakteristikama biljaka primanje kadmija ovisi o svojstvima tla: reakciji tla, sadržaju organske tvari, mehaničkom sastavu tla, te o količini cinka kao najznačajnijeg antagonističkog elementa (Bonfiglioli i sur., 2014). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja najviše je utvrđeno 0,72 mg/kg ukupnog kadmija, međutim, ta vrijednost je i dalje značajno niža u odnosu na vrijednost koja je propisana Pravilnikom.

Olovo je metal toksičan za ljude i jedan od najznačajnijih polutanata u okolišu. Koncentracija olovo u biosferi znatno se povećala posljednjih nekoliko stoljeća kao posljedica tehnološkog razvoja. U usporedbi s drugim polutantima puno duže se zadržava u okolišu, nakuplja se u tlu i sedimentima. Olovo je različito zastupljeno u zemljinoj kori ovisno o vrsti. U većim količinama zastupljen je u glinencima (22 mg Pb/kg) i šljunčanim materijalima (20 mg pb/kg). Prema WHO, olovo se u litosferi nalazi u prosječnoj koncentraciji od 15 mg Pb/kg (Lončarić i sur., 2014). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je najviša vrijednost od 66,56 mg/kg, što je i dalje značajno niža u odnosu na vrijednost koja je propisana Pravilnikom.

Nikal je po zastupljenosti 24. element u litosferi s prosječnom udjelom od 75 mg Ni/kg tla, iako količine jako variraju ovisno o tipu tla odnosno matičnom supstratu. Tako npr. tla razvijena na serpentinu mogu sadržavati od 100 do 7000 mg Ni/kg, dok je u ostalim tlima raspon od 5 do 500 mg Ni/kg. Uloga nikla u biljnom, životinjskom i ljudskom organizmu nedovoljno je razjašnjena.

Sigurno je da je nikal toksičan za biljke i životinje izložene koncentracijama višim od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene. najveći antropogeni izvor je izgaranje goriva i otpadnih ulja (koncentracija nikla u ispuštu iz dizel motora dostiže 500 do 1000 mg Ni/L. U usporedbi s ruralnim područjima koja imaju prosječnu aerodepoziciju od 2,0 kg Ni/km²/godišnje. Primjena otpadnog mulja iz kućanstva i/ili industrije može u značajnoj mjeri pridonijeti nakupljanju nikla u tlu (Čoga i Slunjski, 2018). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja u prvoj godini utvrđeno je 43,13 mg/kg ukupnog nikla, što je kao i kod prethodnih elemenata i dalje značajno niža u odnosu na vrijednost koja je propisana Pravilnikom.

Krom je element koji spada u skupinu pet ekonomski najvažnijih metala. U Zemljinoj kori je deseti metal po zastupljenosti, s prosječnom količinom od 100 mg Cr/kg stijene. Budući da teško oksidira, koristi se za proizvodnju slitina otpornih na koroziju. Kako se puno koristi u industriji, postao je uobičajni sastojak različitog otpadno materijala. U okolišu se ponekad javlja kao toksičan i kancerogen polutant. Prosječne količine kroma u tlima se kreću u rasponu 7-221 mg Cr/kg tla. U tlu se nalazi u oksidiranom Cr³⁺ i Cr⁶⁺ obliku. Kod više pH vrijednosti mali dio Cr³⁺ u tlu može oksidirati u kromat (CrO₄²⁻) koji je vrlo toksičan. Organska tvar sadrži reducirajuće agense i kompleksne skupine koje mogu stabilizirati kromatni oblik tj. tlo ima sposobnost detoksikacije kromatnog oblika i imobilizacije kroma. Stoga toksičnost kroma za biljke nije uobičajna, osim na tlima razvijenim na podlozi bogatoj kromom npr. serpentin (Vukadinović i Vukadinović, 2011). U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je 165 mg/kg ukupnog kroma što je niža vrijednost od Pravilnika.

Elementarna živa je pri sobnoj temperaturi jedini tekući i hlapljivi metal, a karakterizira ju i velika napetost površine. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna. U prirodi se pojavljuje samostalno ali tvori i veliki broj spojeva. Kao onečišćivača, nalazimo je u vodi, vodenim organizmima, ali prvenstveno potječe iz zraka i krutog otpada. U analiziranom kompozitnom uzorku otpadnog mulja utvrđeno je 0,82 mg/kg ukupne žive, dok je u prethodnim godinama bilo manje ukupne žive zbog heterogenog karaktera kemijskog sastava. otpadnih voda, ali svejedno i ta vrijednost je niža od one propisane Pravilnikom.

Mulj za kojeg se analizom utvrdi da ima višu koncentraciju nekog od teških metala od MDK propisnog Pravilnikom ne smije se koristiti na poljoprivrednim površinama. S druge strane mulj koji udovoljava ovom temeljnom uvjetu dopušten je za primjenu u poljoprivredi ali se u izračunu količine mulja za primjenu uzima najmanja izračunata količina. Međutim, čl. 8. Pravilnika limitira maksimalnu godišnju količinu mulja na svega 1,66 t suhe tvari (s.t.) mulja te nije moguće reducirati potrebne površine premda za to mogu postojati uvjeti. Temeljem predmetne analize uzorka mulja kao i uvidom u analize provedene na 12 uzoraka mulja u 2008 godini uočava se da mulj iz CUPOVZ nije sadržavao teške metale u količini iznad MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom NN 38/08 te i prema ovim standardima udovoljava uvijete za primjenu u poljoprivredne svrhe kao kondicioner odnosno kao poboljšivač tla.

Muljevi mogu sadržavati i različite organske onečišćujuće tvari sintetskog podrijetla iz industrijskih otpadnih voda, proizvoda za održavanje higijene i pesticide. Većina muljeva sadrži nisku razinu ovih kemikalija te ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje ili nisu prijatna po okoliš. Pravilnikom NN 38/08 propisane su maksimalno dozvoljene vrijednosti za neke od organskih kemikalija. Analiza utvrđenih koncentracija organskih onečišćujućih tvari u mulju prikazan je u tablici 7.

Dopušteni sadržaj organskih tvari u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi prema Pravilniku o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) prikazan je u tablici 6.

Tablica 6. Dopušteni sadržaj organskih tvari u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi prema Pravilniku o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008).

Organske tvari u mulju Poliklorirani bifenili (PCB)	Dopušteni sadržaj organskih tvari u mulju (mg/kg suhe tvari mulja)
2,4,4'-triklorobifenil	0,2
2,2',5,5'-tetraklorobifenil	0,2
2,2',4,5,5'-pentaklorobifenil	0,2
2,2',3,4,5,5'-heksaklorobifenil	0,2
2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorobifenil	0,2

Dopušteni sadržaj organskih tvari u tlu prema Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Maksimalno dopuštene količine organskih onečišćujućih tvari u tlu izraženo u mg/kg suhog tla prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014)

Pojedinačna i ukupna koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika –PAH	mg/kg suhog tla
Naftalen	0,1
Acenaftalen	0,1
Fluoren	0,1
Fenantren	0,2
Antracen	0,1
Fluoranten	0,2
Benzo (a)antracen	0,2
Benzo(a)piren	0,2
Benzo(b)fluoranten	0,2
Benzo(k)fluoranten	0,2
Benzo(g,h,i)perilen	0,2
Krizen	0,2
Dibenzo(a,h)antracen	0,1
Indeno(1,2,3,-c,d)piren	0,2
Piren	
Suma PAH-ova za:	
lakša i skeletna tla	1
za teška tla	2
Ukupna koncentracija polikloriranih bifenila –PCB	
PCB= PCB 28+PCB 52+PCB 101+PCB 118+PCB 138+PCB 153+PCB 180	0,2
Insekticidi na bazi kloriranih ugljikovodika	
DDT7DDD/DDE (ukupna koncentracija=DDT+DDD+DDE)	0,1
Drini (ukupna koncentracija= aldrini+diealdrini+endrini)	0,1
HCH spojevi (ukupna koncentracija =alfa-HCH+beta-HCH+gama-HCH+delta-HCH)	0,1
Herbicidi	
Atrazin	0,01
Simazin	0,01

Predmetnom analizom evidentno je da su količine mulja udovoljavale standardu o MDK vrijednostima propisanih Pravilnikom NN 38/08. Temeljem toga mulj je moguće koristiti u poljoprivredne svrhe bilo kao kondicioner odnosno kao poboljšivač tla (Leto i sur., 2021). U tablici 8 prikazani su organski spojevi i patogene bakterije iz pročistača otpadnih voda u Zagrebu.

Tablica 8. Organski spojevi i patogene bakterije

Analizirani parametar	Jedinica	1. uzorkovanje 2019.	2. uzorkovanje 2020.	3. uzorkovanje 2021.
Triazinski herbicidi	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Atrazin *	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Simazin *	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Ukupni PAH *	mg/kg	0,28	0,2	0,10
Naftalen *	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Acenaften *	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Fluoren *	mg/kg	<0,01	0,01	< 0,01
Fenantren *	mg/kg	0,07	0,05	0,03
Antracen *	mg/kg	<0,01	0,02	< 0,01
Fluoranten *	mg/kg	0,07	< 0,01	0,03
Piren *	mg/kg	0,09	0,04	0,02
Benzo(a)antracen *	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Krizen *	mg/kg	0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(b)fluoranten*	mg/kg	0,02	0,01	0,01
Benzo(k)fluoranten*	mg/kg	0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(a)piren *	mg/kg	0,01	0,05	< 0,01
Dibenz(a,h)antracen *	mg/kg	<0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(g,h,i)perilen *	mg/kg	0,01	< 0,01	0,01
Indeno(1,2,3-c,d)piren *	mg/kg	0,01	< 0,01	< 0,01
HCH *	mg/kg	<0,05	< 0,05	< 0,05
HCB *	mg/kg	<0,05	< 0,05	< 0,05
Lindan	mg/kg	<0,1	< 0,05	< 0,05
Heptaklor	mg/kg	<0,05	< 0,05	< 0,05
Aldrin *	mg/kg	<0,05	< 0,05	< 0,05
Endrin *	mg/kg	<0,05	< 0,05	< 0,05
Dieldrin *	mg/kg	<0,05	< 0,05	< 0,05
DDT i derivati *	mg/kg	<0,5	< 0,1	< 0,1
Ukupni PCB *	mg/kg	<1	< 1	< 1
2,4,4'-triklorobifenil **	mg/kg	<0,2	< 0,2	< 0,2
2,2',5,5'-tetraklorobifenil **	mg/kg	<0,2	< 0,2	< 0,2
2,2',4,5,5'-pentaklorobifenil **	mg/kg	<0,2	< 0,2	< 0,2
2,2',3,4,5,5'- heksaklorobifenil **	mg/kg	<0,2	< 0,2	< 0,2
2,2',3,4,4',5,5'- heptaklorobifenil **	mg/kg	<0,2	< 0,2	< 0,2
2,3,7,8-TCDD	mg/kg	<0,002	<0,002	< 0,002
3,4,3,4-TCAB (tetraklor azobenzen)	mg/kg	<0,01	<0,01	< 0,01
Poliklorirani dibenzodoksini/ dibenzofurani **	ng/TCDD ekvival./kg S.T.	<100	<100	< 100
Izolacija patogenih mikroorganizama	broj/25 g S.T.	nisu izolirane	nisu izolirane	nisu izolirane
* maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014)				
** maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008)				

Prema Pravilniku o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) i Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014), koncentracije organskih tvari (PAH, PCB) nalaze se ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) propisanih navedenim Pravilnicima. Razlike unutar uzorkovanja možemo pripisati prvenstveno heterogenom karakteru kemijskog sastava otpadnih voda.

U cilju utvrđivanja potencijalnog ispiranja biogenih elemenata i teških metala iz apliciranog mulja izvršena je analiza navedenih parametara u 10% eluatu. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Analiza elemenata iz 10% eluata mulja sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda CUPOVZG

Analizirani parametar	Jedinica	1. uzorkovanje 2019.	2. uzorkovanje 2020.	3. uzorkovanje 2021.
N	%	0,088	0,0574	0,13
NH ₃ -N	%	0,063	0,0674	0,072
NO ₃ -N	%	0,025	<0,01	<0,01
P ₂ O ₅	%	0,27	0,01	0,02
K ₂ O	%	0,015	0,02	0,34
Ca	%	0,39	0,70	0,46
Mg	%	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	mg/kg	0,44	0,16	1,01
Mn	mg/kg	<0,01	0,68	0,03
Zn	mg/kg	0,09	8,54	0,37
Cu	mg/kg	4,58	5,49	1,61
Cd	mg/kg	<0,01	<0,1	<0,01
Pb	mg/kg	0,15	<0,1	<0,01
Ni	mg/kg	<0,01	0,22	1,42
Cr	mg/kg	<0,01	0,96	0,16
Hg	mg/kg	<0,01	<0,01	0,74

Utvrđene razlike unutar uzorkovanja pripisujemo razlici u utvrđenom kemijskom sastavu što je vjerojatno posljedica različitog udjela suhe tvari i žarenog ostatka, odnosno mineralne komponente, ali i različitoj topivosti spojeva u kojima se pojedini metali nalaze. Predmetnom analizom evidentno je da su količine mulja udovoljavale standardu o MDK vrijednostima propisanih Pravilnikom NN 38/08. Temeljem toga mulj je moguće koristiti u poljoprivredne svrhe bilo kao kondicioner odnosno kao poboljšivač tla.

U suradnji sa Centrom za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ napravljena je analiza mulja na prisutnost različitih supstanci opijata, odnosno droga i lijekova. Analiza je dogovorena u svrhu utvrđivanja potencijalnih štetnih tvari koje mogu negativno utjecati na kvalitetu mulja, a kasnije tla i biljke. Korištene su standardne metode ekstrakcije bioloških uzoraka koje se koriste u Centru u rutinskom radu. Zbog utjecaja matrice mulja ekstrakcije su se provodile vrlo teško i sporo jer su korištene kolone prilagođene ipak uzorcima krvi i mokraće.

Početno, napravljena je standardna ekstrakcija za GC-MS tehniku s diklormetanom koja analizom na scan metodi za droge i pesticide nije utvrđena prisutnost istih. Zatim je napravljena ekstrakcija zaluženom i zakiseljenom vodom, pri različitim kiselostima – pH=11 i pH=7 u kojoj su utvrđena prisutnost droga i opijata.

U zakiseljenom uzorku koji se provodi ekstrakcijom na čvrstoj fazi (SPE) na CX koloni za GC-MS tehniku utvrđena je prisutnost EDDP, odnosno metabolit metadona. Metadon je sintetička droga koja se koristi za smanjenje bolova, a vrlo često u zamjenskoj terapiji heroinskih ovisnika. Po svom sastavu je hidroklorid i djeluje na receptore u mozgu te 1 mg metadona zamjenjuje i postiže učinak od čak 4 mg morfija. Proizvodi se u obliku tableta ili kao tekućina zelene ili žute boje. Nadalje, metadono se koristi u suzbijanju apstinencijske krize kod odvikavanja narkomana. Trgovački naziv metadona koji se može nabaviti u ljekarnama uz recept zove se heptanon. Problem kod metadona jest taj što izaziva ovisnost, ali su simptomi prestanka djelovanja znatno blaži od heroina.

U zaluženom uzorku koji se provodi ekstrakcijom tekuće-tekuće (LLE) te na metodu za amfetaminski tip droga LC-MS/MS tehnikom utvrđena je prisutnost amfetamina, MDMA i traga MDA (metabolit MDMA).

Naime, baza amfetamina je bezbojno i hlapljivo ulje koje je netopljivo u vodi i stoga je utvrđena njegova prisutnost u mulju. Ilegalni proizvodi uglavnom dolaze u obliku praha. Tablete koje sadrže amfetamin mogu nositi slične logotipove, kao što su na MDMA i drugim ecstasy tabletama. Amfetamin je stimulans središnjeg živčanog sustava koji izaziva povišeni krvni tlak i tahikardiju nakon čega slijede osjećaji povećanog samopouzdanja, društvenosti i energije. Potiskuje apetit i umor te dovodi do nesаницe. Oralnom primjenom, učinak obično počinje u roku od 30 minuta i može potrajati satima. Kasnije se korisnici mogu osjećati razdražljivo, nemirno, uznemireno, depresivno i bezvoljno. Povećava aktivnost noradrenalina i dopamina u sustavu neurotransmitera. Amfetamin je manje snažan od metamfetamina, ali u nekontroliranim situacijama učinci se gotovo ne razlikuju. Akutna intoksikacija uzrokuje ozbiljne kardiovaskularne poremećaje, kao i probleme u ponašanju koji uključuju uznemirenost, zbunjenost, paranoju, impulzivnost i nasilje. Amfetamin se može progutati, ušmrkati ili rjeđe, ubrizgati.

MDMA (3,4 metilendioksi-metamfetamin) je sintetička psihoaktivna droga po kemijskom sastavu slična metamfetaminu i halucinogenom meskalinu, popularno zvan ecstasy ili od nedavno i Molly. MDMA je sintetička psihoaktivna droga koja ima sličnosti sa stimulansom amfetaminom, ali i s halucinogenom meskalinom. Stvara osjećaj viška energije, euforije, emocionalne topline i suosjećanja prema drugima te iskrivljuje percepciju osjetila i vremena. MDMA se konzumira oralno najčešće u obliku kapsula ili tableta. Efekt droga traje najčešće tri do šest sati, iako nije neuobičajeno za konzumente da uzmu i drugu dozu droge nakon što efekti prve doze počinju blijedjeti. Često se konzumira u kombinaciji s drugim drogama. MDMA može imati jednake fizičke efekte kao i ostali stimulansi poput kokaina i amfetamina. Ti efekti uključuju povećani broj otkucaja srca i povišeni krvni pritisak, koji su osobito rizični za ljude s cirkulatornim problemima ili srčanim bolestima.

3.2. Analiza tla na pokusnim poljima miskantusa i virdžinijskog sljeza prije aplikacije mulja

Projektni zadatak preliminarnog uzorkovanja tla izvršen je dana 04.03.2019. na početku prve vegetacijske sezone i 02.03.2020. na početku druge vegetacijske sezone uzgoja miskantusa na pokušalištu Centra za travnjaštvo Agronomskog fakulteta Uzorkovanje tla za uzgoj virdžinijskog sljeza izvršen je dana 02.03.2020 i 26.02.2021. na lokaciji pokušališta Maksimir pored Agronomskog fakulteta.

Za utvrđivanje fizikalno-kemijskih svojstava tla i biljno hranidbenog kapaciteta, te opterećenja teškim metalima uzeta su 2 prosječna uzoraka tla – jedan iz oraničnog sloja (0-30 cm), te jedan iz podoraničnog sloja (30-60 cm). Svaki prosječan uzorak sastoji od 15 pojedinačnih uzoraka. Na slici 7. prikazano je uzorkovanje tla provedeno na pokusnim parcelama.



Slika 7. Uzorkovanje tla na pokusnoj parceli na Sljemenu za daljnji uzgoj miskantusa

Fizikalna svojstva tla, odnosno rezultati mehaničke analize sitnice za oba pokušališta u obje vegetacijske sezone prikazane su u tablicama 10 i 11.

Tablica 10. Rezultati mehaničke analize sitnice pokušališta Sljeme

Vegetacijska sezona	Dubina (cm)	Mehanički sastav tla u Na-pirofosfatu, %-tni sadržaj čestica, promjera mm					Teksturna oznaka
		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
		2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002	
1.	0-30	6,2	9,7	24,4	42,0	17,7	Prl
2.		6,5	9,4	24,1	42,4	17,6	
1.	30-60	7,1	10,3	24,6	40,3	17,7	Prl
2.		7,2	10,5	23,7	41,3	17,3	

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 11. Rezultati mehaničke analize sitnice pokušališta Maksimir

Vegetacijska sezona	Dubina (cm)	Mehanički sastav tla u Na-pirofosfatu, %-tni sadržaj čestica, promjera mm					Teksturna oznaka
		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
		2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002	
1.	0-30	7,3	10,7	37,2	37,2	7,6	Prl
2.		6,8	11,2	35,2	38,7	8,1	
1.	30-60	4,0	9,2	35,2	39,3	12,3	Prl
2.		4,6	8,6	38,2	35,2	13,1	

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Temeljem rezultata mehaničke analize sitnice razvidno je da se radi u oba uzorka o praškastoj ilovači po cijeloj dubini profila te da između dvije vegetacijske sezone nije došlo do promjene u sastavu tla. Horizontalna i vertikalna distribucija osnovnih kemijskih svojstava te ocjena stanja plodnosti oraničnog (0-30 cm) i pod oraničnog sloja (30-60 cm) u prosječnim uzorcima prikazana je u tablicama 12 i 13.

Tablica 12. Osnovna kemijska svojstva tla u prosječnim uzorcima pokušališta Sljeme

Vegetacijska sezona	Dubina (cm)	pH		humus	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	Sol (%)	E.C. (mS/cm)
		H ₂ O	mKCl	(%)	(mg/100 g)	AL- (mg/100 g)	(mg/kg)					
1.	0-30	5,09	3,78	2,09	0,20	0,09	0,92	7,33	20,8	59	0,006	0,022
2.		5,62	4,37	2,22	0,20	0,28	1,20	8,67	22,3	1,38	93,7	0,024
1.	30-60	5,15	3,90	1,37	0,15	0,08	0,84	1,37	13,6	53,6	0,004	0,015
2.		5,76	4,49	1,58	0,16	0,21	1,16	3,47	13,2	0,96	89,1	0,017

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 13. Osnovna kemijska svojstva tla u prosječnim uzorcima pokušališta Maksimir

Vegetacijska sezona	Dubina (cm)	pH		humus	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	Sol (%)	E.C. (mS/cm)
		H ₂ O	mKCl	(%)	(mg/100 g)	AL- (mg/100 g)	(mg/kg)					
1.	0-30	7,79	6,83	1,61	0,13	0,63	0,83	22,5	14,9	69,9	0,011	0,035
2.		7,42	6,97	1,81	0,12	0,61	0,79	21,8	12,6	64,6	0,012	0,037
1.	30-60	8,10	6,91	1,27	0,11	0,62	1,02	12,8	12,3	55,3	0,010	0,034
2.		7,95	7,19	1,32	0,11	0,64	1,07	11,6	11,8	57,4	0,010	0,032

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Reakcija tla je čimbenik o kojem u najvećoj mjeri ovisi topivost i pristupačnost pojedinih hraniva biljci. Isto tako, utječe na različite pedogenetske procese u tlu: kemijsko trošenje tvorbu minerala, razgradnju organske tvari, humifikaciju, biološku aktivnost (prvenstveno na aktivnost nitrifikatora i fiksatora dušika). Izrazito utječe na to da li će biljka primiti više aniona ili kationa. Zbog ionskih interakcija u kiseloj sredini biljka lakše prima anione, a u alkalnoj katione. Za većinu kultura optimalna reakcija tla kreće se u rasponu od slabo kisele do neutralne (pH_{KCl} 5,5-7,2). Za klasifikaciju tla prema reakciji korištena je klasifikacijska po Thunu. U analiziranim prosječnim uzorcima pokušališta Sljeme u obje vegetacijske sezone utvrđena je jako kisela reakcija, dok je za pokušalište Maksimir utvrđena neutralna reakcija tla. S obzirom na utvrđenu reakciju može se očekivati veća topivost i mobilnost teških metala. Naime, topivost i pokretljivost teških metala i potencijalno toksičnih tvari povećava se s porastom kiselosti tla, a pada s porastom alkalčnosti (Karažija i sur.; 2021).

Humus je opći regulator plodnosti antropogenog tla. To se posebno odnosi na stvaranje povoljne strukture, vezivanje korisne vode i hraniva. Humus predstavlja rezervu hraniva vezanih u organskom obliku koja se nakon mineralizacije stavljaju na raspolaganje biljkama. Za biljke je najpovoljniji oblik humusa tzv. blagi ili zreli humus uskog C:N (20 – 25 : 1) odnosa i bogat raznim hranivima. Povećanje i održivost plodnosti tla u uskoj je vezi sa sadržajem i prometom organske tvari u tlu. Najvažnije promjene svojim intervencijama u tlo čini čovjek, posebno u intenzivnoj biljnoj proizvodnji. Rezultat njegovih aktivnosti može biti nepovoljan ili povoljan s agroekološkog aspekta. Unosom stajskog gnojiva njegov se sadržaj u tlu povećava. U analiziranim prosječnim uzorcima utvrđena je slaba opskrbljenost humusom, koja s dubinom opada i ista se nije promijenila nakon druge vegetacijske sezone (Škorić, 1986; Martinović, 1997, Vukadinović i Vukadinović, 2016).

Dušik u tlo dopijeva putem organske i mineralne gnojidbe, te mikrobiološkom fiksacijom (simbiotskom i asimbiotskom) iz atmosfere. Dušik se u tlu nalazi u organskom i anorganskom obliku. Za razliku od ostalih biljnih makrohraniva u tlu, ne mogu se stvoriti veće rezerve mineralnog dušika. Biljkama je dušik pristupačan u NO_3^- (nitratni) i NH_4^+ (amonijski) obliku iz otopine tla, kao i NH_4^+ vezanih na adsorpcijskom kompleksu tla i vezanih na površini višeslojnih glinenih minerala. Razina nitratnog oblika dušika u tlu iznosi samo nekoliko miligrama na 100 g tla. Nitratni oblik dušika vrlo je lako topljiv, te stoga i vrlo mobilan. Ovaj oblik dušika u tlu ne veže se na adsorpcijski kompleks tla niti tvori netopljive soli, te je vrlo podložan ispiranju cijednom vodom, posebice u humidnim područjima. Amonijevi ioni vezani na adsorpcijski kompleks tla lako su pristupačni biljci, a ne ispiru se, zbog čega njihov sadržaj tijekom godine znatno manje oscilira u odnosu na sadržaj nitratnih iona. U usporedbi s ukupnim dušikom tla, anorganske forme dušika čine svega 1-2 %, dok preostali dio otpada na dušik vezan u organskom obliku. Organska forma dušika nije pristupačna biljci izravno, nego tek nakon što se procesima mineralizacije složeni dušični organski spojevi razgrade do amonijaka. U odnosu na ostale biogene elemente, dušik je vrlo često deficitaran u tlu, jer se u tlu ne mogu stvoriti njegove rezerve u anorganskom obliku. Ujedno je jedan od najvažnijih elemenata u ishrani većine poljoprivrednih kultura koje ga primaju i iznose iz tla u značajnim količinama. Kemijskom analizom prosječnih uzoraka utvrđena je dobra opskrbljenost dušikom koja opada sa dubinom, a aplikacija mulja nije imala utjecaja niti na ovu komponentu (Karažija i sur.; 2021).

Fosfor je, uz dušik i kalij, najvažniji biogeni element, odnosno makroelement kojem je izvorište u tlu. Spada u primarna hraniva. Za visoke prinose često ga u tlu nema u dovoljnim količinama, pa se dodaje gnojivima. Osnovni čimbenik koji određuje pristupačnost fosfora je reakcija tla, odnosno zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama (Škorić, 1986, Vukadinović i Vukadinović, 2011, Lončarić i sur., 2014). Što je pH vrijednost niža, to je veza između fosfatnog iona i adsorpcijskog kompleksa čvršća, odnosno pristupačnost fosfora biljci manja. Pored toga, u kiselim tlima fosfor prelazi u vrlo teško pristupačne željezne, manganove i aluminijske fosfate, dok u vapnenim tlima fosfor u prisutnosti kalcijevih iona prelazi u teško topljive dikalcijeve, a vremenom i tercijarne kalcijeve fosfate. Biljke primaju fosfor korijenom najlakše iz otopine tla isključivo u anionskom obliku, i to većinom kao primarni fosfatni ion $H_2PO_4^-$, a znatno manje kao sekundarni fosfatni ion HPO_4^{2-} . Raspoloživost fosfora još ovisi i o stanju vlažnosti tla i brzini obnavljanja fosforne kiseline u vodenoj fazi tla. Primanje fosfora je aktivno, naročito mnogo ga biljke trebaju u ranoj fazi razvoja. Fosfatni ion u biljci vrlo je pokretan, dok je u tlu vrlo slabo pokretan, odnosno najslabije pokretan od svih makroelemenata. Stoga tlo fosforom, a i kalijem, možemo gnojiti i na pričuvu (melioracijski), a u redovnoj se gnojidbi fosforna gnojiva najčešće upotrebljavaju za osnovnu i startnu gnojidbu, a u prihrani samo iznimno, odnosno, fosfor je tada sastojak kompleksnog gnojiva. Opskrbljenost tla biljci pristupačnim fosforom i kalijem ocjenjuje se prema AL-metodi. Kod uzoraka sa Sljemena opskrbljenost fiziološki aktivnim fosforom u oraničnom sloju je slaba, a u podoraničnom jako slaba, te opada sa dubinom. Nasuport tome, u uzorcima sa pokušališta Maksimir opskrbljenost fiziološki aktivnim fosforom u oraničnom sloju je dobra, a u podoraničnom umjerena, te također opada sa dubinom.

Kalij je vrlo važno biljno hranivo unatoč tome što nije sastavni dio organske tvari. Biljke ga trebaju u velikim količinama tako da je on često dominantan ion u biljci. Njegova fiziološka uloga u biljci je raznovrsna. Kalij ima važnu ulogu pri gospodarenju biljke vodom, smanjuje transpiraciju, potreban je za tvorbu ATP-a (izvora energije u biljci) i aktivira čak 40 različitih enzima, pospješuje fotosintezu, izravno utječe na zatvaranje i otvaranje puči, poboljšava kakvoću priroda i otpornost biljaka prema bolestima i stresovima. Biljke ga intenzivno usvajaju tijekom vegetacijskog razvoja. Pristupačnost kalija biljci ovisi o obliku u kojem se on nalazi u tlu. Kalij iz otopine tla, kao i onaj s adsorpcijskog kompleksa biljci su pristupačni, dok je pristupačnost kalija fiksiranog u međulamelarnim prostorima sekundarnih minerala gline ovisna o vlazi tla. Do nedostatka kalija najčešće dolazi na lakim pjeskovitim tlima, zatim u teškim glinovitim tlima s izraženom fiksacijskom sposobnošću ili tlima koja imaju suvišak kalcija ili magnezija jer su oni antagonisti s kalijem. Manjak kalija u tlu česta je pojava jer ga biljke iznose u velikoj količini pa je gnojidba kalijem redovna agrotehnička mjera (Akula i sur. 2016). Na Sljemeni oranični sloj je dobro opskrbljen fiziološki aktivnim kalijem, dok je podoranični osrednje opskrbljen, te opada sa dubinom. Na pokušalištu Maksimir Oranični i podoranični sloje su umjereno opskrbljeni kalijem, pri čemu opskrbljenost opada sa dubinom

Fiziološki aktivni magnezij nalazi se u ionskom i helatnom obliku kao i izmjenjivi magnezij na adsorpcijskom kompleksu tla. Pjeskovita (teksturno lakša tla) i glinena tla (teksturno teža tla) imaju manje izmjenjivog magnezija i na njima su biljke često nedovoljno ishranjene magnezijem. Pored razine pristupačnog magnezija u tlu, njegovo usvajanje ovisi o omjeru Ca : Mg, K : Mg i NH₄ : Mg. Ukoliko su ti omjeri jako široki otežano je primanje magnezija, pa će biljke biti nedostavno ishranjene ovim hranivom. Prosječni uzorak na Sljemenu je bogato su opskrbljena, a na Maksimiru vrlo bogato su opskrbljena fiziološki aktivnim magnezijem.

Kako se radi o poljoprivrednoj površini ocjena o stanju teških metala u tlu trebala bi biti temeljena na Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014). Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg/kg (tablica 14). Koncentracije teških metala tla u oba pokušališta prikazane su u tablicama 15 i 16. S obzirom da se u pokusu primjenjuje komunalni mulj dobiveni rezultati uspoređeni su i sa vrijednostima temeljeni Pravilnikom o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) (tablica 17).

Tablica 14. Prikaz dopuštenih onečišćujućih tvari u tlu sukladno Pravilniku

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Prškasto - ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Tablica 15. Koncentracije teških metala u tlu na pokušalištu Sljeme prije aplikacije muljem u obje vegetacijske sezone

Vegetacijska sezona	Dubina (cm)	mg/kg							
		Zn	Mn	Cu	Fe	Cd	Pb	Ni	Cr
1.	0-30	87,8	1.694	28.833	46.461	<1,0	22,7	64,4	76,00
2.		76,27	1.874	24,68	36.857	0,53	25,76	44,56	64,20
1.	30-60	54,7	1.424	31.633	49.558	<1,0	22,2	59,13	80,73
2.		75,43	1.856	25,37	40.578	0,44	24,37	42,77	65,76

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, p≤0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 16. Koncentracije teških metala u tlu na pokušalištu Maksimir prije aplikacije muljem u obje vegetacijske sezone

Vegetacijska sezona	Dubina (cm)	mg/kg							
		Zn	Mn	Cu	Fe	Cd	Pb	Ni	Cr
1.	0-30	76,23	1213	28,60	51.031	<1,0	25,4	31,0	85,8
2.		72,48	1324	26,67	48.031	<1,0	28,3	28,0	82,1
1.	30-60	77,47	1171	28,07	50.597	<1,0	22,0	33,1	91,0
2.		71,23	1211	26,11	46.597	<1,0	26,1	29,1	87,5

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 17. Dopušteni sadržaj teških metala u tlu

Teški metali	Dopušteni sadržaj teških metala u tlu izraženi u mg/kg suhe tvari reprezentativnog uzorka tla			
	pH tla u 1 M otopini KCl-a	5,0<pH<5,5	5,5<pH<6,5	pH>6,5
Cd		0,5	1	1,5
Cu		40	50	100
Ni		30	50	70
Pb		50	70	100
Zn		100	150	200
Hg		0,2	0,5	1
Cr		50	75	100

Iako su potrebni u manjim količinama u odnosu na makroelemente, neophodni su i jednako važni, jer njihov nedostatak dovodi do smanjenja visine i kvalitete prinosa. Cink je esencijalni mikroelement za rast i razvoj biljka. Ukupni sadržaj cinka u tlu određen je minerološkim sastavom tla, sastavom matičnog supstrata i sadržajem kvarca. Sadržaj ukupnog cinka kreće se u rasponu od 10-300 mg Zn/kg tla, a litosfera ga u prosjeku sadrži 80 mg/kg tla. Problem s cinkom uglavnom se promatra kroz prizmu nedostatka cinka, jer se suvišak cinka u prirodnim uvjetima rijetko javlja, osim na kiselim tlima i rudištima. Do povećanog sadržaja cinka u tlu može doći nakon primjene otpadnih muljeva iz industrije lakih metala, poljoprivrednog otpada te nekontrolirane primjene zaštitnih sredstava. Poljoprivredna tla Hrvatske imaju relativno visok sadržaj ukupnog cinka (25-100 mg Zn/kg tla). Prosječna količina ukupnog cinka u oraničnom i podoraničnom sloju u oba Pokušališta i obje vegetacijske sezone su sukladno Pravilniku unutar dopuštenih granica.

Prosječna količina bakra u tlu kreće se u rasponu od 5 do 50 mg Cu/kg tla. Općenito, više bakra sadrže tla nastala od bazičnih stijena u odnosu na kisele stijene. U tlu bakar gradi vrlo stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, organskim tvarima i tako vezan je slabo pristupačan biljkama. Zbog toga se manjak bakra najčešće javlja na jako humoznim tlima i karbonatnim tlima gnojnim velikim količinama organske tvari (Čoga i Slunjski, 2018). Prosječna količina ukupnog bakra kod oba Pokušališta u oraničnom i podoraničnom sloju u obje vegetacijske sezone su unutar dopuštenih granica propisani Pravilnikom.

Za razliku od esencijalnih mikroelemenata, poseban problem predstavljaju teški metali (Cd, Pb, Hg, Cr, Ni) koji nemaju nikakvu biološku funkciju, već djeluju isključivo toksično. Kadmij je relativno rijedak metal (67. po zastupljenosti). Nije biogeni element i predstavlja otrov kumulativnog karaktera koji je već u malim količinama toksičan za ljude, životinje i biljke. U litosferi ga ima prosječno 0,2 mg/kg, a u tlima 0,01 do 0,7 mg/kg tla. Procjena je da vrijeme poluraspada kadmija u tlima iznosi 15 do 100 godina. Izvori onečišćenja kadmijem su: rudnici, prometnice (kadmij se nalazi u motornom ulju i gumama), primjena industrijskih i gradskih muljeva, te primjena fosfatnih mineralnih gnojiva koja ovisno o sirovini mogu sadržavati veće ili manje količine kadmija. Imisija kadmija iz atmosfere procjenjuje se na 3,6 – 108 g Cd/ha/ godišnje, a u blizini izvora imisije 360 do 1.000 g/ha/ godišnje. Količine kadmija koje se unose fosforom gnojivima u naša tla se kreću u rasponu od 2 do 5 g/ha/godišnje. Postoje velike razlike između pojedinih vrsta biljaka u primanju i translokaciji kadmija iz korijena u nadzemne dijelove. Osim o genetskim karakteristikama biljaka primanje kadmija ovisi o svojstvima tla: reakciji tla, sadržaju organske tvari, mehaničkom sastavu tla, te o količini cinka kao najznačajnijeg antagonističkog elementa (Lončarić i sur., 2014). Prosječna količina ukupnog kadmija u oraničnom sloju i podoraničnom sloju je manja od 1 mg u obje vegetacijske sezone kod oba Pokušališta. Prema Pravilniku utvrđene količine su unutar dopuštenih granica.

Olovo je metal toksičan za ljude i jedan od najznačajnijih polutanata u okolišu. Koncentracija olova u biosferi znatno se povećala posljednjih nekoliko stoljeća, kao posljedica tehnološkog razvoja. U usporedbi s drugim polutantima puno duže se zadržava u okolišu, nakuplja se u tlu i sedimentima. Olovo je različito zastupljeno u zemljinoj kori ovisno o vrsti, a u većim količinama zastupljen je u glinencima (22 mg Pb/kg) i šljunčanim materijalima (20 mg Pb/kg). Prema WHO, olovo se u litosferi nalazi u prosječnoj koncentraciji od 15 mg Pb/kg. Prosječna količina ukupnog olova u oba Pokušališta u oraničnom i podoraničnom sloju je manja od one propisane Pravilnikom.

Nikal je po zastupljenosti 24. element u litosferi s prosječnom udjelom od 75 mg Ni/kg tla, iako količine jako variraju ovisno o tipu tla odnosno matičnom supstratu. Tako npr. tla razvijena na serpentinu mogu sadržavati od 100 do 7.000 mg Ni/kg, dok je u ostalim tlima raspon od 5 do 500 mg Ni/kg. Uloga nikla u biljnom, životinjskom i ljudskom organizmu nedovoljno je razjašnjena. Sigurno je da je nikal toksičan za biljke i životinje izložene koncentracijama višim od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene, a najveći antropogeni izvor je izgaranje goriva i otpadnih

ulja. Koncentracija nikla tijekom izgaranja dizelovih motora dostiže 500 do 1.000 mg Ni/L (Čoga i Slunjski, 2018). Primjena otpadnog mulja iz kućanstva i/ili industrije može u značajnoj mjeri pridonijeti nakupljanju nikla u tlu. Prosječna količina ukupnog nikla u oraničnom i podoraničnom sloju Pokušališta Sljeme su nešto više od onih propisanih Pravilnikom, dok su u Maksimiru ispod propisanih granica.

Krom je element koji spada u skupinu pet ekonomski najvažnijih metala. U Zemljinoj kori je deseti metal po zastupljenosti, s prosječnom količinom od 100 mg Cr/kg stijene. Budući da teško oksidira, koristi se za proizvodnju slitina otpornih na koroziju. Kako se puno koristi u industriji, postao je uobičajni sastojak različitog otpadnog materijala. U okolišu se ponekad javlja kao toksičan i kancerogen polutant. Prosječne količine kroma u tlima se kreću u rasponu od 7 do 221 mg Cr/kg tla. U tlu se nalazi u oksidiranom Cr^{3+} i Cr^{6+} obliku. Kod više pH vrijednosti mali dio Cr^{3+} u tlu može oksidirati u kromat (CrO_4^{2-}) koji je vrlo toksičan. Organska tvar sadrži reducirajuće agense i kompleksne skupine koje mogu stabilizirati kromatni oblik tj. tlo ima sposobnost detoksikacije kromatnog oblika i imobilizacije kroma. Stoga toksičnost kroma za biljke nije uobičajna, osim na tlima razvijenim na podlozi bogatoj kromom npr. serpentin. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) utvrđene količine u podoraničnom sloju su minimalno povišene u odnosu na maksimalno propisane za praškasto-ilovasta tla (80 mg Cr/kg). Međutim, prema Pravilniku o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) utvrđene količine u oba sloja značajno prelaze propisane maksimalno dopuštene količine. Utvrđene povišene prosječne količine ukupnog nikla i kroma vjerojatno je rezultat aerodekompozicije.

3.3. Aplikacija mulja na pokusnim poljima Sljeme za uzgoj miskantusa

Pokusno polje miskantusa (*Miscanthus x giganteus*) postavljeno je na lokaciji Centra za travnjaštvo Agronomskog fakulteta na Medvednici (n.v. 650 m). Miskantus je posađen krajem travnja 2011. g. reznicama rizoma na razmak 1 m (između i unutar redova), poluautomatskom sadilicom. Nakon osam godina rasta miskantusa cijela pokusna parcela bila je potpuno popunjena biljkama miskantusa (slika 8).



Slika 8. Pokusno polje miskantusa u 2018. godini

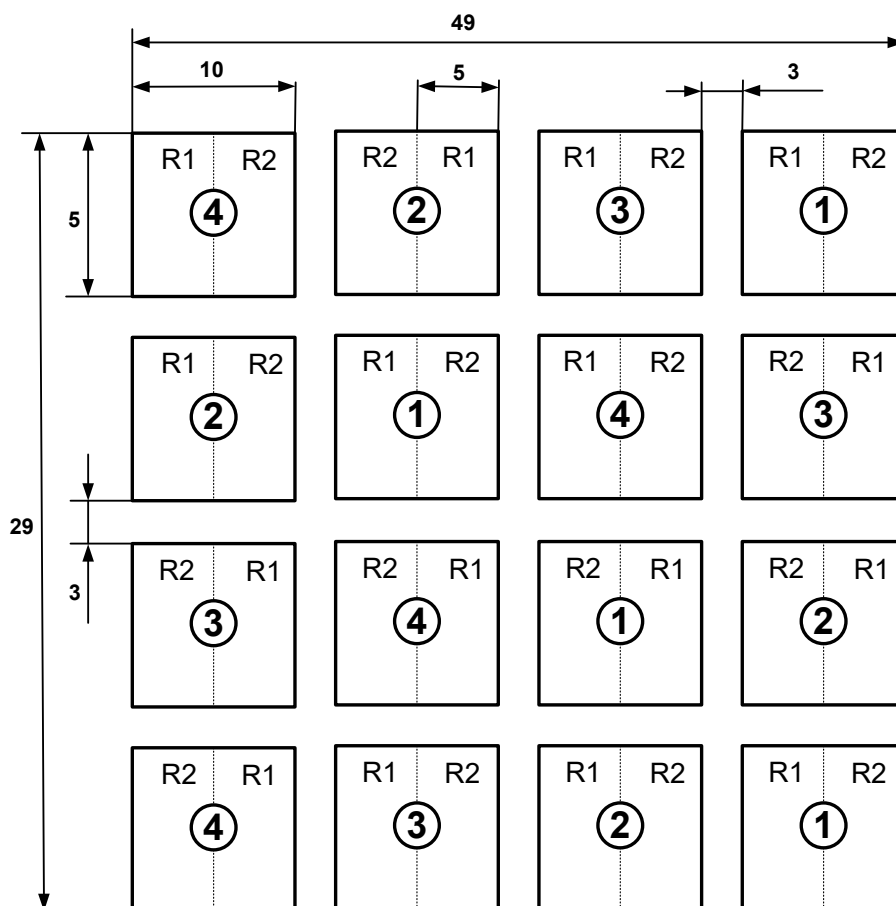
Pokusno polje miskantusa je razmjereno i obilježeno metalnim šipkama i špagom i aplicirano muljem po shemi split plot u četiri ponavljanja s četiri razine aplikacije otpadnim muljem kao glavnim faktorom:

- 1=OM₀ = Kontrola
- 2=OM_{1,66} = 1,66 t/ha ST
- 3=OM_{opt} = 3,32 t/ha ST
- 4=OM_{max} = 6,64 t/ha ST

i rokom košnje kao podfaktorom:

- R1=jesenski rok žetve
- R2=proljetni rok žetve

Osnovna parcelica kod tretmana muljem je površine 50 m² (10x5 m²), a podparcelice s rokovima žetve površine 25 m² (5x5 m²). Mulj je apliciran na osnovne parcelice u proljeće (travanj 2019, 2020) prije pojave novih izboja miskantusa. Po nicanju miskantusa redovito (1x tjedno) se kosio prostor između osnovnih parcelica. Na slici 9 prikazana je shema pokusa, dok su na slici 10 prikazani su radovi tijekom izmjere i određivanja pokusnih parcela, a na slici 11, 12 i 13 mjerjenje i distribucija mulja na pokusnim površinama.



Slika 9. Shematski prikaz pokusnih parcela miskantusa



Slika 10. Izmjere pokusnih parcela (ožujak 2019. godine)



Slika 11. Vaganje i distribucija mulja po parcelicama u obje vegetacijske sezone (travanj 2019. i 2020. godine)



Slika 12. Aplikacija mulja na parcelicama miskantusa u obje vegetacijske sezone (travanj 2019. i 2020. godine)



Slika 13. Pokusno polje miskantusa u proljeće na početku obje vegetacijske sezone (travanj 2019. i 2020. godine) nakon aplikacije mulja

Tijekom razdoblja provođenja projekta u 2019. i 2020. godini miskantus je rastao uobičajenom dinamikom za ovu vrstu. Rast miskantusa ograničen je pojavom zadnjeg mraza u proljeće i pojavom prvog mraza u jesen. Stope rasta miskantusa ovise o agroekološkim uzgojnim uvjetima, od kojih su najvažniji tip tla, oborine, temperature, gnojidba itd. Najbrže raste u proljeće i rano ljeto, a najveću visinu postiže u rujnu ili listopadu. Usjev miskantusa zasnovan sredinom travnja

ima stopu rasta od 3 cm/dan od nicanja do prvog desetodnevlja lipnja, a nakon toga raste 0,5-1 cm na dan do konačnih 2,5-3,5 m (pa i više) u listopadu, i to u uvjetima optimalne vlage (Leto i sur., 2021).

Nakon primjene projektnih tretmana muljem, pristupilo se ograđivanju pokusa kao zaštita od domaćih i divljih životinja. Ograda se sastojala od drvenih stupova (kesten, bagrem) na koju je stavljena mrežna ograda i učvršćena na tri razine vinogradarskom žicom (slika 14). Po vrhu ograde stavljena je žica i spojena na električni pastir.



Slika 14. Ograđeno polje miskantusa zaštićeno od domaćih i divljih životinja

Tijekom prve vegetacijske sezone rasta miskantusa prohodi između osnovnih parcelica, 3 m širine, redovito su košeni i to od pojave nove vegetacije miskantusa u travnju (na visini 10 cm izboja miskantusa) pa sve do kraja vegetacijske sezone. Obzirom na vrlo intenzivan rast miskantusa iz podzemnih stabljika-rizoma košnja međuparceličnog prostora obavljala se na tjednoj bazi (slika 15).



Slika 15. Košnja međuparceličnog prostora (svibanj 2019 i 2020. godine)



Slika 16. Panorama pokusnog polja miskantusa kolovoz (2019. godine)



Slika 17. Pokusno polje miskantusa (početak lipnja 2019. i 2020. godine)



Slika 18. Pokusno polje miskantusa (kolovoz 2019. godine)



Slika 19. Pokusno polje miskantusa (rujan 2019. i 2020. godine)

Jesenska žetva miskantusa obavljena je 7. studenog 2019. godine u prvoj vegetacijskoj sezoni, a 2. studenog 2020. godine u drugoj vegetacijskoj sezoni. Utvrđena su slijedeća svojstva miskantusa koja su prikazana u tablici 18:

- broj izboja,
- visina biljke,
- prinos suhe tvar
- udio suhe tvari u biomasi.

Visina biljke određena je mjerenjem visine 20 slučajno odabranih biljaka od razine tla do visine razvijene plojke zadnjeg lista. Broj izboja po m² utvrđen je na 20 slučajno odabranih mjesta na svakoj osnovnoj parceli mjerenjem svih stabljika miskantusa većih od 10 cm. Prinos suhe tvari utvrđen je ručnim odsjecanjem biljaka na obračunskoj podparceli 1 x 5 m na visinu 5 cm od tla, vaganjem požnjevene mase, uzimanjem poduzoraka približno 1.000 g sasjeckane mase, sušenjem 48 sati na 60°C, ponovnim vaganjem i preračunavanjem u t/ha i postotak suhe tvari.

Tablica 18. Prinos suhe tvari, broj izboja, visina biljke i % suhe tvari miskantusa u jesenskom roku žetve

Tretman muljem	Prinos suhe tvari (t/ha)		Broj izboja/m ²		Visina biljke (m)		Suha tvar (%)	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
OM ₀	38,26	42,00	79,42	74,50	2,80	3,56	40,31	47,50
OM _{1,66}	39,75	44,04	81,58	68,83	2,69	3,52	40,42	47,36
OM _{3,32}	40,28	46,00	80,28	75,00	2,67	3,59	39,98	47,40
OM _{6,64}	38,08	48,73	79,15	71,17	2,76	3,55	41,35	48,23
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
LSD _{0,05}	8,91	12,98	12,88	17,03	0,63	0,25	2,31	1,19

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema LSD testu, p≤0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Nakon analize varijance kod signifikantnih efekata proveden je Fisherov test najmanje značajne razlike (Fisher's least significant difference test). Tretmani muljem nisu se značajno razlikovali ni u jednom svojstvu ($P > 0.05$) biomase miskantusa.



Slika 20. Pokusno polje miskantusa prije jesenske žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (studeni 2019. i 2020. godine)



Slika 21. Žetva miskantusa vaganje prinosa svježe biomase (studeni 2019. i 2020. godine)



Slika 22. Mjerenje visine biljke i uzimanje poduzoraka miskantusa za prinos suhe tvari (studeni 2019. i 2020. godine)



Slika 23. Vaganje poduzoraka miskantusa prije i poslije sušenja te sušenja miskantusa u sušioniku studeni 2019. i 2020. godine)

Proletna žetva miskantusa obavljena je 19. ožujka 2020. godine i 24. ožujka 2021. godine. Utvrđen je prinos suhe tvari i postotak suhe tvari u biomasi po istom principu kao i kod jesenske žetve, dok su broj izboja i visina biljke ostali isti kao i kod jesenskog roka žetve. Iz tog razloga, za podatke proletne žetve prikazani su u tablici 19 rezultati prinosa suhe tvari i suha tvar.

Tablica 19. Prinos suhe tvari (PST) i % suhe tvari miskantusa u proljetnom roku žetve

Tretman muljem	Prinos suhe tvari (t/ha)		Suha tvar (%)	
	1.	2.	1.	2.
OM ₀	20,42	28,37	85,08	85,88
OM _{1,66}	20,49	30,94	85,04	85,78
OM _{3,32}	20,81	27,19	84,97	84,05
OM _{6,64}	20,47	26,41	85,50	82,85
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns
LSD _{0,05}	2,98	8,2	4,89	3,84

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema LSD testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Nakon analize varijance kod signifikantnih efekata proveden je Fisherov test najmanje značajne razlike (Fisher's least significant difference test). Tretmani muljem se niti u proljetnom roku žetve nisu značajno razlikovali ni u jednom svojstvu ($P > 0,05$) biomase miskantusa.



Slika 24. Pokusno polje miskantusa prije proljetne žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (ožujak 2020. i 2021. godine)



Slika 25. Proljetna žetva miskantusa u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (ožujak 2020. i 2021. godine)



Slika 26. Uzimanje i vaganje poduzoraka miskantusa za prinos suhe tvari u proljetnom roku žetve u obje vegetacijske sezone (ožujak 2020. i 2021. godine)



Slika 27. Žetva cijelog polja miskantusa malčiranjem u dvije vegetacijske sezone (ožujak 2020. i 2021. godine)

Nakon analize varijance kod signifikantnih efekata proveden je Fisherov test najmanje značajne razlike (Fisher's least significant difference test) za prinos suhe tvari i sadržaj suhe tvari u biomasi između rokova žetve. Iako nije bilo značajnih razlika u prinosima suhe tvari i sadržaju suhe tvari između tretmana muljem unutar pojedinih rokova žetve ($P > 0.05$), značajne razlike su utvrđene između rokova žetve ($P < 0.01$). U odnosu na jesenski rok žetve u proljetnom roku došlo je do značajnog pada prinosa suhe tvari biomase miskantusa kod svih tretmana muljem ($P < 0.01$) i to za gotovo 50%. Nasuprot tome, očekivano došlo je do rasta sadržaja suhe tvari u svim tretmanima muljem ($P < 0.01$) i to za više od 100% uslijed prirodnog sušenja nasada miskantusa od studenog do ožujka.

Tablica 20. Prinos suhe tvari i suha tvar biomase miskantusa u jesenskom i proljetnom roku žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni

Tretman muljem	Prinos suhe tvari (t/ha)				Suha tvar (%)			
	Jesen	Proljeće	Jesen	Proljeće	Jesen	Proljeće	Jesen	Proljeće
Vegetacijska sezona	1		2		1		2	
OM ₀	38,26	20,42	42,70	28,37	40,31	85,08	47,50	85,88
OM _{1,66}	39,75	20,49	44,04	30,94	40,42	85,04	47,36	85,78
OM _{3,32}	40,28	20,81	46,00	27,19	39,98	84,97	47,40	84,05
OM _{6,64}	38,08	20,47	48,73	26,41	41,35	85,50	48,23	82,85
Signifikantnost	**		**		**		**	
LSD _{0,05}	6.30		10,28		3,62		2,69	

3.4. Aplikacija mulja na pokusnim poljima Maksimir za uzgoj virdžinijskog sljeza

Virdžinijski sljez (*Sida hermaphodita*) je posađen u svibnju 2017. g. presadnicama na razmak 0,75 m unutar i između redova na pokušalištu „Maksimir“ Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (slika 28). Pokusno polje je u razdoblju do postavljanja HRZZ projekta redovito održavano kultiviranjem međuparceličnih prohoda i košeno u dva roka žetve svake godine.



Slika 28. Pokusno polje virdžinijskog sljeza nakon sadnje i tijekom uzgoja u 2017. godini

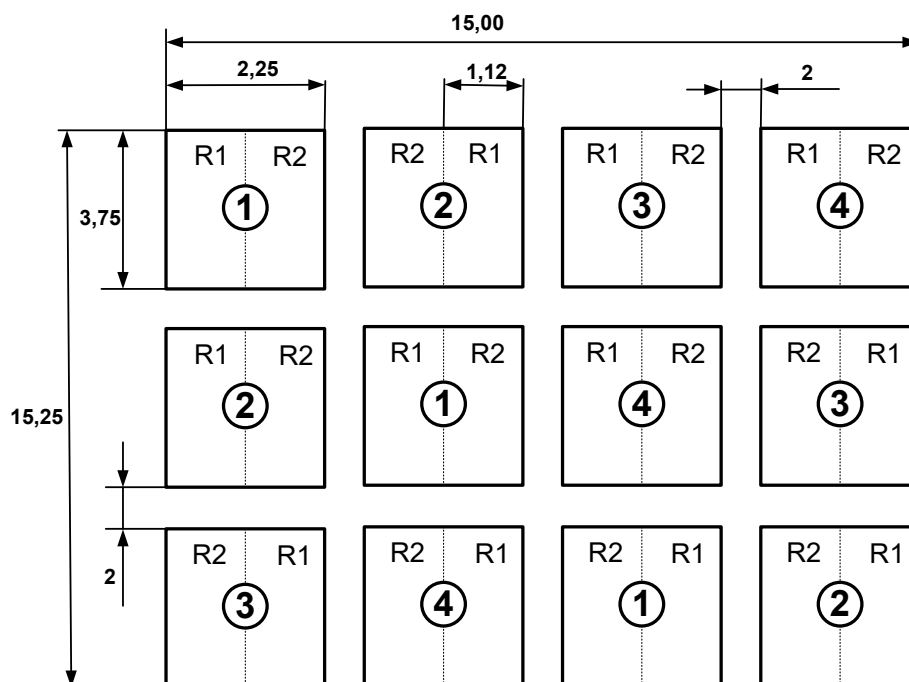
Za potrebe projekta, 2020. godine je na pokusnom polju virdžinijskog sljeza uspostavljen pokus različitih količina mulja koji je postavljen po shemi split plot u tri ponavljanja s glavnim faktorom aplikacijom muljem i to četiri različite količine mulja:

- 1=OM₀ = Kontrola
- 2=OM_{1,66} = 1,66 t/ha ST
- 3=OM_{opt} = 3,32 t/ha ST
- 4=OM_{max} = 6,64 t/ha ST

i rokom košnje kao podfaktorom:

- R1=jesenski rok žetve
- R2=proljetni rok žetve

Osnovna parcelica kod tretmana muljem je površine 8,44 m² (2,25 x 3,75 m²), a podparcelice s rokovima žetve površine su 4,22 m² (2,25 x 1,88 m²). Na pokusnom polju u proljeće 2020. godine motornim kultivatorom kultiviran je međuparcelični prostor i jasno su označene osnovne parcelice. Aplikacija mulja je izvršena po projektom planu 13. ožujka 2020. godine u prvoj vegetacijskoj sezoni i 11. ožujka 2021. u drugoj vegetacijskoj sezoni.



Slika 29. Shematski prikaz pokusnih parcela virdžinijskog sljeza



Slika 30. Aplikacija mulja na parcelice virdžinijskog sljeza (ožujak 2020 i 2021. godina)

Nakon tretmana muljem po projektom planu koje su izvršene 13. ožujka 2020. godine u prvom i 11. ožujka 2021. u drugoj vegetacijskoj sezoni, na pokusnom polju međuparcelični prostor se po potrebi redovito kultivirao zbog uklanjanja korova od početka (ožujak) do kraja vegetacije (listopad/studeni). Kao i prethodnih godina virdžinijski sljez je započeo sa klijanjem krajem ožujka, iako je tlo bilo još uvijek hladno i proljetni korovi još nisu jaki. Iako u kontinentalnom dijelu Hrvatske virdžinijski sljez obično niče polovinom ožujka, u 2021. godini veće nicanje biljaka je uočeno krajem ožujka i početkom travnja iz razloga što je polovicom ožujka pao snijeg i usporio početno nicanje biljaka. Na slici 31 prikazan je porast biljke tijekom travnja do kada su bili izvršeni svi radovi predviđeni na pokusnom polju po ovoj aktivnosti. Iako je 6. travnja 2021. godine pao snijeg, a 7. travnja su se razvile niske temperature one nisu negativno utjecale na rast u početnom razdoblju razvoja biljaka virdžinijskog sljeza. Također, i u godinama provođenja projekta virdžinijski sljez je suzbio vrlo jednostavno korove tako što ih je nadrastao.

Klijanje i nicanje počinje u ožujku, kada je tlo još uvijek hladno i proljetni korovi još nisu jaki, stoga, ova vrsta, kao i miskantus, suzbija korove nadrastajući ih. U američkim uvjetima izboji niču iz tla u razdoblju travanj/svibanj, iz pupova bazalnog dijela stabljika iz prethodne godine i iz brojnih podzemnih rizoma. U kontinentalnom dijelu Hrvatske virdžinijski sljez niče polovicom ožujka, što je potvrđeno ovim istraživanjima (Bilandžija i sur., 2015; Krička i sur.; 2017).



Slika 31. Nicanje virdžinijskog sljeza u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (ožujak 2020 i 2021. godina)



Slika 32. Porast biljaka virdžinijskog sljeza u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (travanj 2020 i 2021. godina)

Faza intenzivnog vegetativnog rasta završava krajem lipnja, nakon vlažnog proljetnog razdoblja. Biljka doseže maksimalnu visinu 2,5-4 m polovicom ljeta. Generativna faza započinje pupanjem, na pokusnom području krajem svibnja. Intenzitet rasta tijekom generativne faze, a posljedično i cvatnja i količina sjemena, ovisi o oborinama tijekom tog razdoblja (Borowska, 2007; Bilandžija i sur., 2015).



Slika 33. Porast biljaka virdžinijskog sljeza u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (lipanj 2020 i 2021. godina)



Slika 34. Porast biljaka virdžinijskog sljeza u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (srpanj, 2020 i 2021. godina)



Slika 35. Početak cvatnje biljaka virdžinijskog sljeza (srpanj, 2020 i 2021. godina)



Slika 36. Porast biljaka virdžinijskog sljeza u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (kolovoz 2020 i 2021. godina)

Tijekom sušnog ljetnog razdoblja - često ekstremno suhog - lišće na primarnim stabljikama počinje žutjeti - počevši od baze biljke, a zatim otpada. Kasnije, kad počnu kiše, aksilarni (pazušni) pupoljci počinju rasti, stabljike dobivaju nove listove, nastavljajući s rastom i cvatu (Bilandžija i sur., 2015; Krička i sur. 2017).



Slika 37. Žućenje donjih etaža lišća biljaka virdžinijskog sljeza (rujan 2020 i 2021. godina)

Cvatnja počinje u drugoj polovici lipnja i traje sve do jačeg mraza. Sjeme se rasprostranjuje tijekom zime i klija u rano proljeće. Razvijena virdžinijskog sljeza može proizvesti nekoliko tisuća sjemenki, od kojih je većina vijabilna i ima potencijal za klijanje (Krička i sur. 2017).



Slika 38. Plod biljaka virdžinijskog sljeza sa sjemenkama (listopad, 2020. godina)

Međutim, utvrđen je mali postotak klijanja sjemena prirodnih populacija virdžinijskog sljeza (samo oko 7%). Klijavost se može povećati raznim predtretmanima kao npr.: skarifikacijom, namakanjem u vrućoj vodi, sulfatnoj kiselini i slično. Korištenjem skarifikacije sjemena dobije se 81 do 99% klijavog sjemena iz prirodnih populacija. Ruska istraživanja govore da je klijavost sjemena virdžinijskog sljeza bez predtretmana jako niska od 10 do 15%, dok čuvanjem u kontroliranim uvjetima 6-8 mjeseci postotak klijavosti sjemena raste na 60%, a 13-godišnjim skladištenjem postotak klijavosti pada ispod 10% (Borowska i Molas, 2008; Krička i sur., 2017; Bilandžija i sur., 2018).

Na kraju vegetacijskog razdoblja u listopadu, još uvijek nerazjašnjena unutarnja molekularna, fiziološke i histološka pretvorba se događa na bazalnom dijelu izboja. Tijekom tog procesa, vegetativni dio biljke iznad ove zone odumire, a dio biljke ispod te zone i dalje ostaje živ i priprema se za prezimljavanje. Veliki broj adventivnih vegetativnih pupoljaka se stvori u ovoj zoni krajem zima i počinje nicati u proljeća. Hraniva iz nadzemnih biljnih dijelova se spuštaju u podzemne stabljike, rizome i korijen i tu se čuvaju za idući porast u proljeće. Nadzemna je masa u vegetativnom stadiju zeljasta i sočna, a odumiranjem postaje smeđa (Krička i sur., 2017).



Slika 39. Biljke virdžinijskog sljeza pred jesensku žetvu u obje vegetacijske sezone (studeni 2020 i 2021. godina)

Jesenska žetva virdžinijskog sljeza obavljena je 15. studenog 2020. godine i 28. listopada 2021. godine na pokušalištu Maksimir Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Utvrđena su slijedeća svojstva prikazana u tablici 21:

- broj izboja,
- visina biljke,
- prinos suhe tvari,
- udio suhe tvari u biomasi.

Visina biljke određena je mjerenjem visine 10 slučajno odabranih biljaka po osnovnoj parcelici od razine tla do vrha biljke. Broj izboja po m² utvrđen je na 10 slučajno odabranih mjesta na svakoj osnovnoj parcelici mjerenjem svih stabljika virdžinijskog sljeza većih od 10 cm. Prinos suhe tvari utvrđen je ručnim odsjecanjem biljaka (motornom pilom) na obračunskoj podparcelici 0,75 x 3,75 m na visinu 5 cm od tla, vaganjem požnjevene mase, uzimanjem poduzoraka približno 1.000 g sasjeckane mase, sušenjem 48 sati na 60°C, ponovnim vaganjem i preračunavanjem u t/ha i postotak suhe tvari. Nakon analize varijance kod signifikantnih efekata proveden je Fisherov test najmanje značajne razlike (Fisher's least significant difference test). Tretmani muljem značajno su se razlikovali jedino u prinosu suhe tvari (P<0.05) virdžinijskog sljeza. Najmanji prinos utvrđen je kod kontrole, dok među ostalim tretmanima nije bilo značajne razlike. Nadalje nije utvrđena značajna razlike u prinosu suhe tvari, kao niti između kontrole i najniže razine aplikacije muljem.

Tablica 21. Prinos suhe tvari, broj izboja, visina biljke i udio suhe tvari virdžinijskog sljeza u jesenskom roku žetve.

Tretman muljem	Prinos suhe tvari (t/ha)		Broj izboja /m ²		Visina biljke (m)		Suha tvar (%)	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
OM ₀	9,52b	9,10	19,64	15,60	3,12	2,45	55,04	50,76
OM _{1,66}	10,70ab	9,67	18,45	17,98	2,99	2,65	54,98	51,62
OM _{3,32}	12,86a	11,29	22,73	20,12	3,01	2,47	57,28	51,86
OM _{6,64}	12,88a	10,87	22,86	18,81	3,28	2,51	55,50	51,16
Signifikantnost	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
LSD _{0,05}	2,51	3,42	7,24	5,37	0,56	0,43	11,80	1,71

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema LSD testu, p≤0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno



Slika 40. Pokusno polje virdžinijskog sljeza prije jesenske žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (studeni 2020 i 2021. godina)



Slika 41. Brojanje izboja biljaka virdžinijskog sljeza po jedinici površine u jesenskom roku žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (studeni 2020 i 2021. godina)



Slika 42. Jesenska žetva virdžinijskog sljeza u obje vegetacijske godine (studeni 2020 i 2021. godine)



Slika 43. Vaganje prinosa svježe biomase virdžinijskog sljeza u obje vegetacijske godine (studeni, 2020 i 2021. godine)



Slika 44. Vaganje poduzoraka miskantusa prije i poslije sušenja te sušenje virdžinijskog sljeza u sušioniku u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (studeni 2020 i 2021. godine)

Proletna žetva virdžinijskog sljeza (*Sida hermaphodita*) obavljena je 12. ožujka 2021. i 14. ožujka 2022. godine na pokušalištu Maksimir Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Utvrđen je prinos suhe tvari i postotak suhe tvari u biomasi po istom principu kao i kod jesenske žetve. Nakon analize varijance kod signifikantnih efekata proveden je Fisherov test najmanje značajne razlike (Fisher's least significant difference test), a rezultati su prikazani u tablici 22. Tretmani muljem se nisu značajno razlikovali ni u jednom svojstvu biomase virdžinijskog sljeza ($P > 0.05$) u obje vegetacijske sezone.

Tablica 22. Prinos suhe tvari i udio suhe tvari virdžinijskog sljeza u proljetnom roku žetve

Gnojidbeni tretman	Prinos suhe tvari (t/ha)		Suha tvar (%)	
	1.	2.	1.	2.
OM ₀	6,53	7,54	76,87	87,24
OM _{1,66}	5,72	6,31	80,54	87,42
OM _{3,32}	8,93	7,85	80,61	87,51
OM _{6,64}	8,85	9,57	80,35	87,66
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns
LSD _{0,05}	3,92	3,21	3,75	0,70

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema LSD testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno



Slika 45. Pokusno polje virdžinijskog sljeza prije proljetne žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (ožujak 2021 i 2022. godine)



Slika 46. Proljetna žetva virdžinijskog sljeza u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni (ožujak 2021 i 2022. godine)



Slika 47. Utvrđivanje prinosa svježe biomase virdžinijskog sljeza u obje vegetacijske godine (ožujak 2021 i 2022. godine)



Slika 48. Uzimanje poduzoraka virdžinijskog sljeza za prinos suhe tvari u obje vegetacijske sezone (ožujak 2021 i 2022. godine)



Slika 49. Vaganje poduzoraka virdžinijskog sljeza prije i poslije sušenja u obje vegetacijske sezone (ožujak 2021 i 2022. godine)

Nadalje, izračunate su razlike u prinosu i udjelu suhe tvari biomase virdžinijskog sljeza u jesenskom i proljetnom roku žetve (tablica 23). U tu svrhu, nakon analize varijance kod signifikantnih efekata proveden je Fisherov test najmanje značajne razlike (Fisher's least significant difference test) za prinos suhe tvari i udio suhe tvari u biomasi između rokova žetve. Značajne razlike u

navedenim svojstvima utvrđene su između rokova žetve ($P < 0.01$). U odnosu na jesenski rok žetve u proljetnom roku došlo je do značajnog pada prinosa suhe tvari biomase virdžinijskog sljeza kod svih tretmana muljem ($P < 0.01$). Navedeni pad prinosa iznosio je od gotovo 50%. Nasuprot tome, očekivano došlo je do rasta sadržaja suhe tvari u svim tretmanima muljem ($P < 0.01$) i to također otprilike 50% uslijed prirodnog sušenja nasada virdžinijskog sljeza tijekom zime.

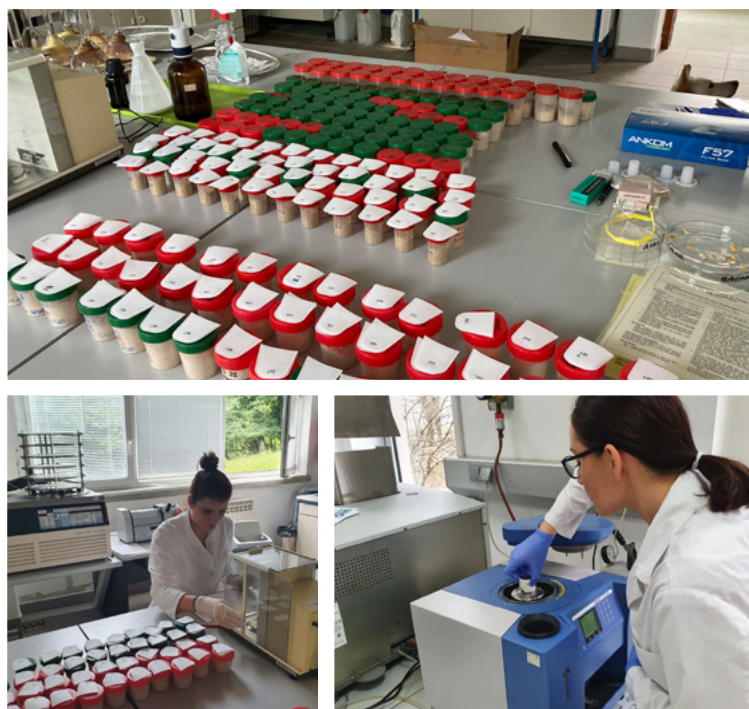
Tablica 23. Prinos suhe tvari i suha tvar biomase virdžinijskog sljeza u jesenskom i proljetnom roku žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni

Tretman muljem	Prinos suhe tvari (t/ha)				Suha tvar (%)			
	Jesen	Proljeće	Jesen	Proljeće	Jesen	Proljeće	Jesen	Proljeće
Vegetacijska sezona	1		2		1		2	
OM ₀	9,52	6,53	9,10	7,54	55,04	76,87	50,76	87,24
OM _{1,66}	10,70	5,72	9,67	6,31	54,98	80,54	51,62	87,42
OM _{3,32}	12,86	8,93	11,29	7,85	57,28	80,61	51,86	87,51
OM _{6,64}	12,88	8,85	10,87	9,57	55,50	80,35	51,16	87,66
Signifikantnost	**		*		**		**	
LSD _{0,05}	2,99		3,05		8,04		1,2	

3.5. Sastav biomase miskantusa i virdžinijskog sljeza uzgojenog na različitim udjelima mulja i rokovima žetve

U posljednjih nekoliko godina, u Hrvatskoj je u stalnom porastu zanimanje za obnovljive izvore energije, odnosno proizvodnju biomase i biogoriva iz poljoprivrednih energetske kultura. Kao vrlo zanimljivu energetske sirovinu ubrajamo miskantus i virdžinijski sljez. Za svoj rast ne zahtijevaju posebne agrotehničke mjere, kao ni agroekološke uvjete. Uspijevaju na marginalnim poljoprivrednim tlima te pokazuje izuzetnu prilagodljivost na različite klimatsko-pedološke uvjete (Voća i sur., 2019). Kulture su koje poboljšavaju plodnost tla, smanjuju eroziju, pozitivno utječu na biološku raznolikost, a otporne su na bolesti i štetočine. Uz navedeno, na ekološki aspekt navedenih kultura dodatno utječe i činjenica da se tretiranje herbicidima, kao i većina ostalih agrotehničkih zahvata provodi samo u prvoj i eventualno drugoj godini od zasnivanja oba usjeva. Zbog svih navedenih karakteristika, miskantus i virdžinijski sljez su energetske, ekološki i ekonomski održive sirovine za proizvodnju energije iz poljoprivrede (Leto i sur., 2017; Bilandžija i sur., 2017). Svako gorivo, pa tako i biomasa, predstavlja smjesu složenih kemijskih spojeva koja procesom izgaranja razvija određenu količine energije. Kemijski sastav, ali i građa stanične stjenke, primarni su pokazatelji energetske vrijednosti biomase. Pri tome, pod energetske karakteristika, ubrajaju se gorive i negorive tvari, ogrjevne vrijednosti te makro i mikro elementi biomase, dok se pod građom stanične stjenke ocjenjuje lignocelulozni sastav (Demirbas i sur.; 2009; Bilandžija i sur., 2014). Općenito, sastav dobivene biomase je važan u ovisnosti u koju će se svrhu biomasa koristiti. Negorive tvari su naročito izražene kod krutih goriva, dok su manje izražene kod tekućih te minimalno kod plinovitih goriva. U negorive tvari ubrajamo: vlagu, dušik (N), pepeo, fiksirani ugljik (Cfix) i koks (Demirbas, 2004).

Vežano uz dio projektne prijave koji se odnosi na mogućnosti energetske iskoristjenja proizvedene biomase, istraživani rezultati idu u prilog izravnog izgaranja, odnosno određeni su temeljni parametri kojima se ocjenjuje kvaliteta biomase (gorive i ne gorive tvari, ogrjevne vrijednosti te udio mikro i makro elemenata), te udio lignina, celuloze i hemiceluloze u odnosu na dva različita roka žetve miskantusa i virdžinijskog sljeza nakon aplikacije četiri razine tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda. Naime, veliki izazov u uzgoju energetske kultura leži u adekvatnom odabiru roka žetve. Naime, prinos suhe tvari, kao i sama kvaliteta biomase upravo u najvišoj mjeri ovisi u roku žetve, a samim time i smjeru korištenja biomase za potrebe proizvodnje različitih biogoriva (Leto i sur., 2021). Odlaganjem žetve nakon tog trenutka poboljšava se kvaliteta biomase, ali samo ukoliko se miskantus koristi kao gorivo za izravno spaljivanje. Kako bi se utvrdio optimalni prinosi i sastav biomase, žetva se provela u dva termina (roka): kod pojave prvog mraza (studeni/prosinac) i pred početak nove vegetacije u proljeće kod svih istraživanih uzoraka miskantusa i virdžinijskog sljeza. U tablicama 24 i 25 prikazane su vrijednosti osnovnih gorivih karakteristika miskantusa i virdžinijskog sljeza nakon aplikacije četiri tretmana muljem i pokošenog u dva roka žetve u obje vegetacijske sezone, a na slici 50 laboratorijske analize energetske svojstava biomase.



Slika 50. Laboratorijske analize uzoraka biomase (lipanj 2021 i 2022. godine)

Tablica 24. Osnovne gorive karakteristike biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem u dva roka žetve u prvj i drugoj vegetacijskoj sezoni

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Pepeo (%)		Koks (%)		Fiksirani ugljik (%)		Hlapive tvari (%)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Vegetacijska sezona								
R1 - OM ₀	2,45b	2,43b	12,29b	13,08c	9,85ab	10,66b	80,50a	80,05a
R1 - OM _{1,66}	2,29b	2,10b	11,82ab	12,19b	9,53ab	10,08b	79,92a	80,77a
R1 - OM _{3,32}	2,23b	2,43b	11,67ab	13,08c	9,44ab	10,66b	80,14a	80,05a
R1 - OM _{6,64}	2,14b	2,07b	10,99a	12,31b	8,85a	10,24b	80,80a	80,95a
R2 - OM ₀	1,57a	1,49a	12,00ab	13,72c	10,43b	12,23b	82,42b	80,91a
R2 - OM _{1,66}	1,39a	1,33a	11,58ab	12,17b	10,19b	10,84b	83,75bc	82,53b
R2 - OM _{3,32}	1,67a	1,62a	11,22ab	11,89b	9,54ab	10,27b	84,08c	82,68b
R2 - OM _{6,64}	1,54a	1,5a	11,93ab	10,85a	10,38	9,34a	83,43bc	83,64b
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	***
R1	2,28b	2,20b	11,69	12,58	9,41a	10,38	80,34a	80,59a
R2	1,54a	1,49a	11,68	12,16	10,14b	10,67	83,42b	82,44b
Signifikantnost	***	***	ns	ns	***	ns	***	***
OM ₀	2,01	1,96	12,14b	13,40b	10,14	11,44c	81,46	80,48a
OM _{1,66}	1,84	1,72	11,70ab	12,18a	9,86	10,46b	81,83	81,65b
OM _{3,32}	1,95	1,91	11,44a	12,32a	9,49	10,41b	82,11	81,63b
OM _{6,64}	1,84	1,79	11,46a	11,58a	9,62	9,79a	82,11	82,29b
Signifikantnost	ns	ns	***	***	ns	***	ns	***
Srednja vrijednost	1,91	1,84	11,69	12,37	9,78	10,53	81,88	81,51

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 25. Osnovne gorive karakteristike biomase virdžinijskog miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem u dva roka žetve u prvoj i drugoj vegetacijskoj sezoni

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Pepeo (%)		Koks (%)		Fiksirani ugljik (%)		Hlapive tvari (%)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Vegetacijska sezona								
R1 - OM ₀	2,93b	4,05b	10,74ab	13,81d	7,81a	9,75d	80,03ab	77,35a
R1 - OM _{1,66}	3,00b	4,23b	11,23bc	13,99d	8,23ab	7,97de	80,07ab	76,57a
R1 - OM _{3,32}	3,04b	4,61b	11,51c	12,85c	8,46ab	8,39c	79,24a	78,49b
R1 - OM _{6,64}	2,41a	4,10b	10,55ab	14,39d	8,14ab	10,84e	80,41b	76,64a
R2 - OM ₀	2,64ab	3,05a	10,33a	10,34b	7,90ab	7,29b	82,06cd	85,10c
R2 - OM _{1,66}	2,98b	3,07a	10,78abc	9,98ab	7,99ab	6,91ab	82,71d	85,45c
R2 - OM _{3,32}	2,96b	3,13a	10,81abc	9,90ab	8,06ab	6,77ab	82,20d	85,15c
R2 - OM _{6,64}	2,93ab	3,07a	11,17bc	9,21a	8,48b	6,14a	80,91bc	85,71c
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	***
R1	2,82	4,25b	10,98	13,76b	8,16	9,74b	79,97a	77,26a
R2	2,85	3,08a	10,78	9,86a	8,14	6,78a	82,08b	85,35b
Signifikantnost	***	***	ns	***	ns	***	***	***
OM ₀	2,78ab	3,55	10,45a	12,08	7,77a	8,52	81,06	81,22
OM _{1,66}	2,97b	3,65	11,03ab	11,98	8,16ab	8,44	81,47	81,01
OM _{3,32}	3,01b	3,87	11,15b	11,38	8,24ab	7,58	80,82	81,82
OM _{6,64}	2,57a	3,58	10,93ab	11,80	8,44b	8,49	80,76	81,17
Signifikantnost	***	ns	**	ns	***	ns	ns	ns
Srednja vrijednost	2,83	3,66	10,77	11,81	8,15	8,26	81,03	81,30

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Odgađanje roka žetve, od jeseni prema proljeću, statistički je pozitivno utjecalo na udio suhe tvari i pepela kao dva najvažnija parametra u ocjeni kvalitete biomase. Naime, odgađanjem roka žetve od jeseni prema proljeću dolazi do prirodnog sušenja nasada, što je i potvrđeno ovim istraživanjem. Prosječni udio vlage u drugom (proljetnom) roku žetve ukazuje na mogućnost skladištenja požete biomase bez prethodnog procesa termičke dorade (sušenja) čime se izravno utječe na energetska, ali i ekonomsku bilancu proizvodnje biomase. Obzirom da su ostali analizirani parametri iz tablica 24 i 25 u skladu ili očekivano odstupaju od literaturnih navoda i/ili CEN/TS 14961 norme za kruta biogoriva, može se zaključiti da su prinos i udio vlage u biomasi miskantusa i virdžinijskog sljeza temeljni parametri za optimizaciju roka žetve. U navedenom slučaju biomasa miskantusa i virdžinijskog sljeza se suši na polju te je treba samo, po potrebi ventilirati i uskladištiti. Međutim, važno je istaknuti da su klimatsko-meteorološki čimbenici mikrolokacije uzgoja glavni kriteriji za određivanje optimalnog roka žetve, što se prvenstveno odnosi na udio vlage u biomasi i trenutnog stanja tla (Bilandžija i sur., 2017.; Leto i sur., 2021).

Pepeo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Pepeo pripada u primjese neorganskog (anorganskog) porijekla koje se nalaze u biomasi, a nazivaju se još i mineralne primjese. Udio pepela može varirati od 1% do 40% (Demirbas, 2004; Bilandžija i sur., 2017.; Leto i sur., 2021). Neizbježan je sastojak svih oblika goriva (primarni pepeo, unutarnji ili vezani pepeo i slobodni pepeo). Pepeo ima katalitički utjecaj na termičku razgradnju, odnosno više koncentracije pepela rezultiraju većim koncentracijama ugljena i plinova. Pepeo biomase ima relativno nisko talište, pojava taljenja pepela tijekom toplinskog procesa uzrokuje nastanak „troske“, koja taloženjem u ložištima ili kotlovima uzrokuje smanjenje prijenosa i ukupno smanjenje učinkovitosti izgaranja. Nadalje, udio pepela u gorivu utječe na tehnologiju zbrinjavanja pepela, kao i na tehnologiju izgaranja. Transport i skladištenje proizvedenog pepela, također, ovisi o količini pepela u gorivu. Goriva s nižim udjelom pepela su bolja za termičko iskorištenje, jer manje količine pepela olakšavaju njegovo uklanjanje, transport i skladištenje, kao i iskorištenje i odlaganje (Garcia i sur., 2012). Nadalje, utvrđena je negativna korelacija između ogrjevnih vrijednosti i pepela. Svakim povećanjem udjela pepela od 1% dolazi do smanjenja ogrjevnih vrijednosti za 0,2 MJ/kg. Viši udio pepela u gorivu obično vodi do većih emisija prašine, ima utjecaj na konstrukciju izmjenjivača topline i na čišćenje izmjenjivača topline, te na tehnologiju prikupljanja pepela. Pepeo se u šumskoj biomasi kreće u rasponu od 0,2% do 2,8%, a u poljoprivrednoj biomasi od 1,4% do 7,1% (Krička i sur., 2017). Biomase najbolje kvalitete ima manje od 1% pepela, dok je kod analiziranih uzoraka miskantusa taj postotak bio nešto veći i iznosio je kroz cijelo istraživanje 1,84% i 1,91%, dok je za virdžinijski sljez bio nešto viši i iznosio je 2,83% u prvoj i 3,66% u drugoj vegetacijskoj sezoni. Kako tvari koje čine pepeo nemaju nikakvu ogrjevnu vrijednost, njegova poželjna vrijednost treba biti što niža iz razloga što biomasa s većim udjelom pepela značajno smanjuje kapacitet rada ložišta. Statističkom analizom je utvrđeno kako je različit termin žetve značajno utjecao na količinu pepela, za razliku od aplikacije muljem koja nema signifikantnog utjecaja na udio pepela, što je u skladu sa recentnim literaturnim izvorima (Bilandžija i sur., 2017). Usporedno sa EN/TS 14961:2005 solid fuels, podaci nam ukazuju kako je istraživana biomasa miskantusa kvalitetnija za procese izgaranja u odnosu na neke druge važnije poljoprivredne biomase iz razloga što se pepeo nalazi u nižim očekivanim vrijednostima. Može se utvrditi kako je odgađanje žetve pozitivno utjecalo na osnovna goriva svojstva te usmjerava primjenu miskantusa, a i virdžinijskog sljeza kroz niži udio vlage i pepela za izravno spaljivanje prikupljene biomase u proljetnom roku žetve. Isto tako, vidljivo je iz tablice 24 i 25 da u svim analiziranim parametrima količina mulja kao tretman nije značajno utjecao na energetska svojstva obje istraživane kulture. Osnovna goriva svojstva nisu promijenjena u negativnom smislu, odnosno pri primjeni mulja, te se u ovom slučaju može utvrditi kako tretman muljem nije imalo gotovo nikakve promjene u energetske kvalitete biomase miskantusa i virdžinijskog sljeza (Bilandžija i sur., 2017.; Voća i sur.; 2021; Bilandžija i sur.; 2022).

Pojam hlapljivih tvari odnosi se na komponente goriva koje se oslobađaju kada se gorivo zagrijava na visokim temperaturama, uključujući vodenu paru. Hlapljiva tvar sadrži zapaljive (CO i H_2) i nezapaljive plinove (CO_2 , SO_2 i NO_x). Biomasa općenito ima vrlo visoki sadržaj hlapljivih tvari, s vrijednostima oko 70%, ali one mogu narasti do 90%, ovisno o sirovini. Zbog visokog sadržaja hlapljivih tvari, kruta biogoriva su lako zapaljiva, čak i pri relativno niskim temperaturama u usporedbi s drugim fosilnim gorivima poput ugljena. Kao rezultat visokog udjela hlapljivih tvari, veći dio biomase ishlapi prije nego počne homogena faza izgaranja, a preostali ugljenizirani ostatak tada ulazi u heterogenu reakciju izgaranja. Stoga udio hlapljivih tvari značajno utječe na termičku razgradnju i ponašanje biomase tijekom izgaranja. Sadržaj hlapljivih tvari u uzorcima biomase miskantusa uzgojenog uz četiri razine tretmana mulja iz pročištača otpadnih voda prikazane su također u tablicama 24 i 25. Raspon udjela hlapljivih tvari u uzorcima je prosječno u obje godine istraživanja se kretao od 81,03% do 81,88% za obje kulture u obje vegetacijske sezone, što predstavlja vrijednost kakva se nalazi u velikoj većini ostalih vrsta poljoprivredne i šumske biomase. Naime, određivanje sadržaja hlapljivih tvari u biomasi od velike je važnosti jer se time određuje i način upotrebe biomase kao goriva. Dakle, zagrijavanjem biomase dolazi do njezinog sušenja i termičkog raspadanja, što se manifestira izdvajanjem hlapljivih (isparljivih) tvari iz biomase. Taj postupak isparavanja (volatizacije) se odvija sve dok u gorivu preostane samo nehlapivi dio. Sastav hlapljivih dijelova biomase može biti vrlo različit. Prije svega zavisi o sastavu biomase, temperaturi termičke razgradnje te brzina odvođenja produkta raspadanja (plinova). Smatra se da se pri nižim temperaturama izdvajaju pretežno spojevi ugljika i kisika, dok pri višim temperaturama dolazi do oslobađanja spojeva od vodika (Van Loo i Koppejan, 2008; Vassilev i sur., 2010; Krička i sur., 2017).

U cijelom istraživanju jedino je sadržaj koksa kod miskantusa se ponašao u suprotnosti sa ostalim istraživanim elementima, odnosno na udio koksa nije imao utjecaj rok žetve, ali jest sadržaj mulja kao poboljšivača tla. Naime, koks predstavlja sekundarni ugljen koji nastaje pri višim temperaturama. Ostatak je suhe destilacije i njegovim povećanjem povećava se kvaliteta goriva. Međutim, dobivene vrijednosti koksa kod biomase su povoljne za izravno spaljivanje i proizvodnju energije (Bilandžija i sur., 2017.; Voća i sur.; 2021; Bilandžija i sur.; 2022).

Fiksirani ugljik (C_{fix}) predstavlja količinu fotosintezom vezanog ugljika u biomasi. Pojam fiksirani ugljik se odnosi na čvrstu frakciju koja ostaje nakon isparavanja hlapljivih komponenti. Uglavnom se sastoji od ugljika, ali i određene količine vodika, kisika, sumpora i dušika, što znači da fiksirani ugljik predstavlja, uz pepeo, kruti ostatak nakon gorenja odnosno ispuštanja hlapljivih tvari. Fiksirani ugljik se u šumskoj biomasi nalazi od 12,4% do 22,5%, a u poljoprivrednoj od 11,33% do 22,14%. U tablicama 24 i 25 prikazan je sadržaj fiksiranog ugljika u uzorcima biomase koji je iznosio u prosjeku od 8,15% do 8,26% za virdžinijski sljez te 9,78% do 12,37% za miskantus. Smanjenjem sadržaja fiksiranog ugljika smanjuje se vrijednost sirovine biomase za dobivanje energije (Bilandžija i sur., 2017.; Voća i sur.; 2021).

Gorivo je smjesa složenih kemijskih spojeva koji spadaju u kategoriju organskih spojeva ugljika, vodika, dušika i sumpora. Gorivo se sastoji od gorivog dijela i balasta (negorivi sastojci). Gorive tvari su ugljik, vodik i djelomično sumpor, praćeni kisikom koji ne gori ali omogućava izgaranje (McKendry, 2002; Bilandžija i sur.; 2022). U tablicama 26 i 27 prikazan je elementarni sastav biomase miskantusa i virdžinijskog sljeza ugojenog na četiri razine tretmana muljem i požnjevene u dva roka žetve.

Tablica 26. Elementarni sastav biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Ugljik (%)		Vodik (%)		Dušik (%)		Sumpor (%)		Kisik (%)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	50,46a	50,68a	6,01a	5,77	0,30b	0,36b	0,06a	0,18b	43,16b	43,02
R1 - OM _{1,66}	50,89a	50,86a	6,09bc	5,77	0,26b	0,34b	0,06a	0,18b	42,70b	42,84
R1 - OM _{3,32}	50,77a	50,68a	6,09abc	5,77	0,29b	0,36b	0,06a	0,18b	42,80b	43,02
R1 - OM _{6,64}	50,64a	50,85a	6,08ab	5,73	0,28b	0,41b	0,06a	0,21bc	42,94b	42,79
R2 - OM ₀	52,58b	51,30b	6,16c	5,38	0,06a	0,12a	0,09b	0,11a	41,11a	43,09
R2 - OM _{1,66}	52,59b	51,73b	6,09bc	5,41	0,06a	0,11a	0,10b	0,11a	41,16a	42,64
R2 - OM _{3,32}	52,72b	51,47b	6,12bc	5,38	0,13a	0,12a	0,10b	0,16a	40,93a	42,87
R2 - OM _{6,64}	52,53	51,89b	6,10bc	5,41	0,05a	0,24a	0,10b	0,29c	41,22a	42,17
Signifikantnost	***	***	***	ns	***	***	***	***	***	ns
R1	50,69a	50,80a	6,07a	5,76b	0,28b	0,36b	0,06a	0,19	42,90b	42,88
R2	52,61b	51,60b	6,12b	5,39a	0,07a	0,15a	0,10b	0,17	41,10a	42,69
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	ns	***	ns
OM ₀	51,52	50,99	6,09	5,57	0,18	0,24	0,08	0,14a	42,14a	43,06c
OM _{1,66}	51,74	51,30	6,09	5,59	0,16	0,23	0,08	0,15a	41,93a	42,74b
OM _{3,32}	51,75	51,14	6,10	5,57	0,21	0,23	0,08	0,18a	41,86a	42,88bc
OM _{6,64}	51,58	51,37	6,09	5,57	0,16	0,33	0,08	0,25b	42,08a	42,48a
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	***	ns	***
Srednja vrijednost	51,65	51,20	6,09	5,58	0,18	0,26	0,08	0,18	42,00	42,79

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 27. Elementarni sastav biomase virdžinijskog sljeza nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Ugljik (%)		Vodik (%)		Dušik (%)		Sumpor (%)		Kisik (%)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	49,60b	50,05d	6,15ab	5,77b	0,60d	0,34b	0,06	0,19c	43,60c	43,65a
R1 - OM _{1,66}	49,37ab	49,38bc	6,13a	5,72b	0,59d	0,43c	0,06	0,23d	43,85cd	44,24b
R1 - OM _{3,32}	49,17a	49,37bc	6,18ab	5,74b	0,60d	0,38bc	0,06	0,19c	43,99d	44,32b
R1 - OM _{6,64}	49,64b	49,79cd	6,11a	5,73b	0,53c	0,38bc	0,06	0,20c	43,66c	43,90ab
R2 - OM ₀	51,70d	48,91a	6,15ab	5,38a	0,18ab	0,19a	0,06	0,07a	41,91a	45,46c
R2 - OM _{1,66}	51,50d	48,94ab	6,24b	5,33a	0,18ab	0,22a	0,05	0,11b	42,03a	45,40c
R2 - OM _{3,32}	51,23c	49,29ab	6,14ab	5,39a	0,16a	0,20a	0,08	0,09ab	42,39b	45,04c
R2 - OM _{6,64}	51,43cd	49,33ab	6,18ab	5,41a	0,20b	0,21a	0,06	0,07a	42,13ab	44,98c
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	ns	***	***	***
R1	49,41a	49,65b	6,14	5,74b	0,58b	0,38b	0,06	0,20b	43,81b	44,03a
R2	51,50b	49,12a	6,18	5,38a	0,18a	0,20a	0,06	0,08a	42,07a	45,22b
Signifikantnost	***	***	ns	***	ns	***	ns	***	***	***
OM ₀	50,64	49,48	6,15	5,57	0,39	0,27	0,06	0,13	42,75	44,55
OM _{1,66}	50,47	49,16	6,18	5,52	0,39	0,32	0,06	0,17	42,90	44,82
OM _{3,32}	50,20	49,33	6,15	5,56	0,38	0,29	0,07	0,14	43,19	44,68
OM _{6,64}	50,51	49,56	6,15	5,57	0,38	0,29	0,06	0,13	42,91	44,44
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Srednja vrijednost	50,46	49,38	6,16	5,56	0,38	0,29	0,06	0,14	42,94	44,62

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Osnovni element biomase je ugljik koji čini od 30 do 60% suhe tvari, ovisno o sadržaju pepela te veći sadržaj ugljika povećava energetska vrijednost biomase. Ugljik se u biomasi ne nalazi slobodan, već u organskim spojevima sa kisikom, vodikom, dušikom i sumporom. Prilikom izgaranja ugljik se veže sa kisikom i pritom daje znatne količine toplinske energije. Kod potpunog izgaranja, ako se izgaranje odvija uz dovoljnu količinu kisika, oslobađa se CO₂. Stoga je ugljik u biomasi prisutan u djelomično oksidiranom obliku, što objašnjava nižu ogrjevnu vrijednost goriva iz biomase, u usporedbi s ugljenom. Šumska biomasa prosječno sadrži 50,1% ugljika, čime predstavlja nešto kvalitetnije gorivo u odnosu na poljoprivrednu biomasu koja prosječno sadrži 47,6% ugljika. Srednja vrijednost udjela ugljika u uzorcima je bio vrlo sličan i iznosio je 51,20% i 51,65% za miskantus te 49,38% i 50,46% za virdžinijski sljez, koji je također u literaturnim okvirima (Bilandžija, 2015).

Vodik uz ugljik, čini osnovni sastav gorive tvari svakog goriva, a povećani udio vodika poboljšava kvalitetu goriva odnosno povećava ogrjevnu vrijednost. Vodik se u gorivu nalazi u obliku raznih spojeva, a najčešće u ugljikovodiku i vodi. Vodik se u spoju s kisikom naziva vezanim, a količina vezanog vodika određena je sadržajem kisika u gorivu. Kod čvrstih goriva sadržaj vodika iznosi od 4 do 7%, ali samo je slobodan vodik važan s aspekta gorivih vrijednosti. Vodik i ugljik oksidiraju tijekom izgaranja egzotermičkim reakcijama, formirajući H₂O i CO₂. Šumska biomasa prosječno sadrži 6,32% vodika, dok je u poljoprivrednoj biomasi vodik prosječno zastupljen s 5,59%, a većim sadržajem vodika povećava se energetska vrijednost (Demirbas, 2004). Budući je sadržaj vodika kod analiziranih uzoraka bio je u prosjeku 5,58% i 6,09% za miskantus te 5,56% i 6,16% za virdžinijski sljez, također se može utvrditi kako je i vodik u skladu s literaturnim navodima (Borowska i Styk, 2006; Demirbas i sur., 2009; Bilandžija, 2015).

Dušik je makronutrijent koji je važan za rast biljke, a sadržaj dušika u biomasi varira od 0,2% do više od 1%, kao ostatak proteinskih tvari biljnog i životinjskog porijekla. Dušik ne sudjeluje u procesu izgaranja i ne razvija toplinu, te stoga smanjuje ogrjevnu vrijednost goriva. U gorivima se nalazi u obliku dušikovih organskih spojeva, te zbog svoje slabe aktivnosti negativno utječe na aktivnost drugih elemenata s kojima se nalazi u spoju. Tijekom izgaranja dušik se oslobađa u elementarnom stanju i ponaša se kao inertni sastojak, što znači da niti izgara niti daje toplinu. Negativno utječe na aktivnost elemenata s kojima je u spoju te smanjuje ogrjevnu vrijednost. Može stvarati nepoželjne dušikove okside NO_x koji onečišćuju okoliš. Postotni udio dušika u šumskoj biomasi kreće se od 0,1% do 1,9%, a u poljoprivrednoj od 0,2% do 2,2%. Osim što negativno utječe na proces izgaranja, izrazito je važan njegov prihvatljivi udio u biomasi obzirom da njegovim izgaranjem dolazi do formiranja dušikovih oksida (NO_x), koji imaju negativan utjecaj na okoliš. Osim samog tipa korištene biomase, na formiranje NO_x, također, utječe utrošak zraka, konstrukcija i tip peći tijekom samog izgaranja (Demirbas, 2004; Demirbas i sur., 2009; Krička i sur., 2017). Dušik u ispitivanim uzorcima miskantusa je u prosjeku kod svih uzoraka iznosio 0,18% i 0,26%, a za virdžinijski sljez sličnih 0,29% i 0,8%, što je vrlo dobar pokazatelj jer velike količine dušika smanjuju ogrjevnu vrijednost biomase.

Sumpor se u gorivu nalazi kao sporedni sastojak u udjelu od 0,2 do 2,5%. Međutim, s ekološkog aspekta, izuzetno je bitan njegov prihvatljivi udio u korištenom energentu. Sumpor se u gorivu dijeli na koristan (gorivi) i nekoristan (negorivi) sumpor. Gorivi sumpor zajedno s ugljikom i kisikom stvara sumporni dioksid i određenu količinu topline. U negorivi sumpor spadaju sulfatni spojevi u kojima je sumpor u vezi s kisikom, tako da je njegovo izgaranje onemogućeno. Negorivi sumpor stabilno je vezan u formi kalcijeva sulfata koji tijekom i nakon izgaranja ostaje uglavnom u pepelu. Sumpor formira plinovite komponente i to sumpor dioksid i sumpor trioksid (SO₂, SO₃), te alkalne sulfate tijekom izgaranja, što rezultira isparavanjem većeg dijela sumpora. SO₂ se može vezati na čestice lebdećeg pepela reakcijama sulfizacije. Budući da biomasa ima mali udio sumpora njezino izgaranje značajno ne doprinosi emisijama sumpora. U većini slučajeva šumska i poljoprivredna biomasa sadrži male i ekološki prihvatljive udjele sumpora (0,02 – 0,23%). U odnosu na fosilna goriva, izgaranjem biomase mogu se smanjiti emisije SO₂ do 75%, iako se većina sumpora (40 – 90%) veže u pepelu. Važnost prihvatljivog udjela sumpora, osim kroz smanjenje emisije štetnih plinova, očituje se i u procesima tijekom stvaranja korozije na

ložištima za biomasu. U analiziranim uzorcima najveća prosječna vrijednost sumpora u biomasi je utvrđena u miskantusu i iznosilo je 0,18%, što je i dalje idealna vrijednost za ovakav tip goriva (McKendry, 2002; Krička i sur. 2017).

Nasuprot tome, prisutnost kisika u gorivu je nepoželjna jer kisik ne gori, već sudjeluje u izgaranju. Najčešće se nalazi se u spojevima s drugim elementima i čini ih negorivima, pa zato smanjuje učinak gorivih elemenata s kojima je u spoju što rezultira smanjenjem ogrjevne vrijednosti goriva. Organski vezan kisik koji se otpušta termalnom razgradnjom biomase, pokriva dio ukupnog kisika potrebnog za izgaranje, a ostatak se u ložištima doprema injektiranjem zraka. Sadržaj kisika u uzorcima u prosjeku je iznosio od 42,00% do 44,62%. Ispitani uzorci biomase imaju nešto viši udio kisika jer je prosječno sadržaj kisika u biomasi između 30 i 40%, međutim, i dalje je u okvirima literaturnih navoda (Bilandžija i sur., 2017.; Voća i sur., 2021; Bilandžija i sur.; 2022).

U prethodnim tablicama istraživana je utjecaj različitih količina mulja kao poboljšivača tla (1,66 t/ha; 3,32 t/ha i 6,64 t/ha) na energetske karakteristike biomase miskantusa i virdžinijskog sljeza, te optimalni rok žetve biomase za proizvodnju krutih goriva. Statističkom analizom prethodnih tablica je utvrđeno kako su svi parametri (osim koksa kod miskantusa) pod signifikantno značajnim utjecajem odgađanja datuma žetve, dok sami tretmani muljem nisu negativno utjecali na promjenu sastava biomase. Stoga je odgađanje žetve od jeseni prema proljeću pozitivno je utjecalo na kvalitetu biomase istraživanih energetskih kultura. Negativan utjecaj proljetne žetve očituje se kroz snižavanja udjela vodika u odnosu na jesenski rok ukoliko se isti koristi u proizvodnji bioplina. Zaključeno je da aplikacija mulja nema negativan utjecaj istraživane gorive parametre energetskih vrijednosti miskantusa, osim udjela koksa gdje je došlo do značajnijih promjena. Međutim, pregledom literature i te vrijednosti su unutar preporučenih vrijednosti koja su od 9,5 do 15,8% (Bilandžija i sur., 2017.; Voća i sur.; 2021; Bilandžija i sur.; 2022).

Jedan od osnovnih pokazatelja upotrebljivosti neke tvari kao goriva je njezina ogrjevna vrijednost. Ogrjevne vrijednosti su osnovni parametri za proračun energije i potencijala biomase, kao i temeljni parametar za klasifikaciju kvalitete samog energenta. Ogrjevne vrijednosti se razlikuju u zavisnosti od vrste i sastava biomase, kao i udjela vode. Povećanim udjelom vode u nekom gorivu opada u većoj ili manjoj mjeri njegova ogrjevna vrijednost. Osnovna definicija ogrjevne vrijednosti pojedinog goriva jest ona količina topline koja se oslobađa prilikom potpunog izgaranja jedinice količine goriva i to kada se dimni plinovi ohlade na temperaturu s kojom su gorivo i zrak dovedeni u ložište. Ogrjevna vrijednost goriva predstavlja količinu topline koja se razvija pri potpunome izgaranju jedinice količine goriva. Gornja ogrjevna vrijednost (H_g) je ona količina topline koja nastaje potpunim izgaranjem jedinične količine, pri čemu se dimni plinovi ohlade na temperaturu 25°C, a vlaga se iz njih izlučuje kao kondenzat. Donja ogrjevna vrijednost (H_d) je ona količina topline koja nastaje potpunim izgaranjem jedinične količine goriva, pri čemu se dimni plinovi ohlade na temperaturu 25°C, a vlaga u njima ostaje u stanju pare te toplina kondenzata ostaje neiskorištena (Telmo i sur., 2010; Krička i sur., 2017; Šurić i sur.; 2021). U tablicama 28 i 29. prikazane su donja i gornja ogrjevna vrijednost biomase miskantusa i virdžinijskog sljeza uzgojenog na četiri razine tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda, požnjevenog u dva roka žetve.

Tablica 28. Gornja i donja ogrjevna vrijednost biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)		Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	
	1	2	1	2
Vegetacijska sezona				
R1 - OM ₀	17,44	18,48	16,13	17,22
R1 - OM _{1,66}	17,73	18,56	16,40	17,40
R1 - OM _{3,32}	17,99	18,48	16,66	17,22
R1 - OM _{6,64}	17,75	18,66	16,42	17,41
R2 - OM ₀	17,84	18,49	16,50	17,32
R2 - OM _{1,66}	18,03	18,66	16,70	17,48
R2 - OM _{3,32}	17,74	18,70	16,40	17,53
R2 - OM _{6,64}	17,68	18,93	16,35	17,75
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns
R1	17,73	18,57	16,40	17,34
R2	17,82	18,70	16,49	17,52
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns
OM ₀	17,64	18,48	16,31	17,27
OM _{1,66}	17,88	18,61	16,55	17,44
OM _{3,32}	17,86	18,64	16,53	17,43
OM _{6,64}	17,72	18,80	16,39	17,58
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns
Srednja vrijednost	17,78	18,63	16,45	17,43

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 29. Gornja i donja ogrjevna vrijednost biomase virdžinijskog sljeza nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)		Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	
	1	2	1	2
Vegetacijska sezona				
R1 - OM ₀	17,40ab	18,15cd	16,06abc	16,74cd
R1 - OM _{1,66}	17,52ab	18,08c	16,18bc	16,68c
R1 - OM _{3,32}	17,75b	18,29d	16,40c	16,90e
R1 - OM _{6,64}	17,41ab	18,25d	16,07abc	16,85de
R2 - OM ₀	17,23ab	17,47a	15,89abc	16,30a
R2 - OM _{1,66}	17,14a	17,53ab	15,78a	16,36ab
R2 - OM _{3,32}	17,36ab	17,63b	16,02abc	16,45b
R2 - OM _{6,64}	17,18a	17,62ab	15,84ab	16,44ab
Signifikantnost	*	***	*	***
R1	17,47b	18,19b	16,13b	16,79b
R2	17,26a	17,56a	15,91a	16,39a
Signifikantnost	***	***	**	***
OM ₀	17,32	17,81	15,98	16,52
OM _{1,66}	17,31	17,81	15,96	16,52
OM _{3,32}	17,51	17,96	16,17	16,68
OM _{6,64}	17,32	17,93	15,98	16,64
Signifikantnost	ns	ns	ns	ns
Srednja vrijednost	17,37	17,88	16,02	16,59

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Prosječna gornja ogrjevna vrijednost biomase istraživanih energetskih kultura iznosilo je od 17,37 MJ/kg do 18,63 MJ/kg, a prosječna donja vrijednost uzoraka je 16,02 MJ/kg do 17,43 MJ/kg, što je također u okvirima za poljoprivrednu biomasu. Međutim, važno je napomenuti kako niti rok žetve, a ni tretmani muljem nisu utjecali na ogrjevne vrijednosti istraživanih energetskih kultura.

Najvažnija svojstva lignocelulozne biomase su vrlo dobra čvrstoća, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost. Lignoceluloza se sastoji od 75% ugljikohidrata i u skoroj će budućnosti postati neophodan izvor ugljikohidrata za fermentaciju. Vlaknasti je materijal koji čini osnovu stanične stijenke biljke (biljnog tkiva), a sastoji se od tri glavne komponente: lignina, celuloze i hemiceluloze. Prosječne vrijednosti lignoceluloznog sastava biomase su: od 40 do 60% celuloze, od 20 do 40% hemiceluloze, od 10 do 25% lignina (Jørgensen i sur., 2007).

Dakle, biomasa sadrži različite količine celuloze, hemiceluloze i lignina, te male količine ostalih komponenti (lipida, proteina, jednostavnih šećera i škroba). Odnos celuloze i lignina je jedan od važnijih čimbenika za određivanje pogodnosti određene biljne vrste za proizvodnju energije. Poželjan je što niži udio celuloze i hemiceluloze u biomasi u procesu izgaranja, odnosno biomasa sa većim sadržajem lignina pogodnija je za procese neposrednog izgaranja. Lignin se sastoji od trodimenzionalnog polimera (feni-propanska jedinica) koji je umetnut i vezan za hemicelulozu, te pruža čvrstoću strukturi (Lange, 2007). Lignin je kompleksna molekula sastavljena od polimeriziranih fenol alkila, a predstavlja najzastupljeniju nepolisaharidnu frakciju u lignocelulozi (Jørgensen i sur., 2007). Lignin je učvršćujući materijal koji se uglavnom nalazi između celuloznih mikrovlakana, obavija celulozu i time pruža zaštitu protiv njene mikrobne i kemijske razgradnje. Biomasa s višim udjelom lignina pogodnija je za proizvodnju električne i/ili toplinske energije procesom izravnog sagorijevanja (Hodgson i sur., 2010; Jurišić i sur., 2014).

Celuloza se sastoji od polimera glukoze visoke molekularne mase, koji se čvrsto drže kao svežnjevi vlakana kako bi osigurali čvrstoću materijala. Celuloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost celuloze manja od lignina. Hemiceluloza se sastoji od kraćih polimera raznih šećera koji sljepljuju svežnjeve celuloze zajedno. Uloga hemiceluloze je pružiti vezivo između celuloze i lignina. Ipak, za razliku od celuloze, ima heterogenu i razgranatu strukturu koja se sastoji od pentoznih šećera. Hemiceluloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost hemiceluloze manja od lignina (Lewandowski i sur., 2003; Thomsen i sur., 2005; Jørgensen i sur., 2007; Bilandžija i sur., 2017.; Voća i sur.; 2021; Bilandžija i sur.; 2022).. U tablicama 30 i 31 prikazane su vrijednosti udjela celuloze, hemiceluloze i lignina u uzorcima biomase miskantusa uzgojenog pri četiri različita tretmana muljem i požnjevena u dva roka žetve

Tablica 30. Udio lignoceluloze, hemiceluloze i lignina biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Udio lignoceluloze (%)		Udio hemiceluloze (%)		Udio lignina (%)	
	1	2	1	2	1	2
Vegetacijska sezona						
R1 - OM ₀	46,65a	52,01a	25,06	25,46c	12,89a	14,26
R1 - OM _{1,66}	47,98a	52,20a	24,93	26,76c	12,75a	13,93
R1 - OM _{3,32}	47,68a	52,01a	23,33	25,46c	13,22ab	14,26
R1 - OM _{6,64}	47,33a	52,14a	23,99	26,14c	13,43abc	14,04
R2 - OM ₀	53,74b	54,85b	24,69	24,85b	14,90d	15,53
R2 - OM _{1,66}	53,59b	54,28b	22,72	22,50a	14,67cd	16,97
R2 - OM _{3,32}	53,19b	53,13b	23,18	25,05c	14,46bcd	16,59
R2 - OM _{6,64}	53,46b	53,24b	23,70	26,85c	14,13abcd	15,24
Signifikantnost	***	***	ns	***	***	ns
R1	47,41a	52,17a	24,33	26,01b	13,07a	14,17a
R2	53,50b	53,87b	23,57	24,81a	14,54b	16,08b
Signifikantnost	***	***	ns	***	***	***
OM ₀	50,20	53,43	24,87b	25,15a	13,89	14,90
OM _{1,66}	50,79	53,24	23,82ab	24,63a	13,71	15,45
OM _{3,32}	50,44	52,74	23,25a	25,36a	13,84	15,52
OM _{6,64}	50,40	52,69	23,84ab	26,50b	13,78	14,64
Signifikantnost	ns	ns	***	***	ns	ns
Srednja vrijednost	50,45	53,02	23,95	25,41	13,80	15,13

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 31. Udio lignoceluloze, hemiceluloze i lignina biomase virdžinijskog sljeza nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Udio lignoceluloze (%)		Udio hemiceluloze (%)		Udio lignina (%)	
	1	2	1	2	1	2
Vegetacijska sezona						
R1 - OM ₀	56,71c	56,95b	14,92b	11,32a	14,90b	15,46b
R1 - OM _{1,66}	54,46ab	55,51a	18,24c	12,13ab	12,89a	15,04ab
R1 - OM _{3,32}	56,75c	56,16ab	14,13ab	12,73ab	16,83de	14,56a
R1 - OM _{6,64}	57,11abc	58,71c	12,49a	12,18ab	16,22cd	15,46b
R2 - OM ₀	56,27abc	57,15b	19,51cde	14,80cd	18,11e	15,75bc
R2 - OM _{1,66}	54,58a	56,85b	21,22e	13,53bc	16,71cd	15,70bc
R2 - OM _{3,32}	56,60b	56,45ab	19,51cd	14,37cd	15,94c	16,42c
R2 - OM _{6,64}	55,35ab	57,26b	20,02de	15,73d	16,92cd	15,69bc
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***
R1	56,50b	56,83	14,97a	12,09a	15,30a	15,13a
R2	55,45a	56,93	20,10b	14,61b	16,79b	15,89b
Signifikantnost	***	ns	***	***	***	***
OM ₀	56,68b	57,05a	17,36a	13,06	16,38b	15,60
OM _{1,66}	54,61a	56,18a	19,70b	12,83	14,85a	15,37
OM _{3,32}	56,57b	56,31a	16,54a	13,55	16,47b	15,49
OM _{6,64}	56,05b	57,99b	16,55a	13,95	16,48b	15,58
Signifikantnost	***	***	***	ns	***	ns
Srednja vrijednost	55,98	56,88	17,54	13,35	16,04	15,51

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Udio celuloze u prosjeku je iznosio od 50,4% do 53,02% za miskantus te 55,98% i 56,88% za virdžinijski sljez, što je u literaturnim vrijednostima za poljoprivrednu i šumsku biomasu. Nasuprot tome, udio lignina je nešto niži u odnosu na neke poljoprivredne kulture, dok je udio hemiceluloze također viši jednako kao i celuloza. Može se utvrditi kako lignocelulozni sastav miskantusa je također vrlo dobar za njegovu konverziju u bioetanol 2. generacije. Nadalje, iz rezultata se može iščitati kako udio celuloze, hemiceluloze i lignina se značajno mijenjao u odnosu na rok žetve, dok je na udio hemiceluloze značajno utjecao tretman muljem koji je pokazao značajne razlike u tretmanu sa najvećom količinom mulja u odnosu na kontrolu (Voća i sur.; 2021).

Na temelju analiza provedenih na biomasi energetske kulture tretiranih muljem iz pročištača otpadnih voda može se zaključiti da je biomasa miskantusa i virdžinijskog sljeza zadovoljavajuća sirovina za proces neposrednog izgaranja. Aplikacija različitih količina mulja iz pročištača otpadnih voda nije negativno djelovala na energetske karakteristike biomase miskantusa, odnosno nisu utvrđene nikakve razlike između uzoraka. Proljetni rok žetve povoljno je utjecao na goriva svojstva u smislu korištenja biomase kao energenta za izravno izgaranje i proizvodnju toplinske energije, ponajviše zbog smanjenog udjela vlage, odnosno povećanog udjela suhe tvari u istraživanim uzorcima, kao i smanjenog udjela pepela. Udio celuloze i hemiceluloze miskantusa i virdžinijskog sljeza je idealan i za proizvodnju tekućih biogoriva druge generacije, ali kako je udio lignina u proljetnom roku žetve ipak značajno veći, biomasa istraživanih energetske kulture je ipak nešto kvalitetnija u jesenskom roku žetve za proizvodnju tekućih biogoriva druge generacije.

3.6. Utjecaj aplikacije mulja i roka žetve na udio makroelemenata u biomasi miskantusa i virdžinijskog sljeza

Mikro i makro elementi (anorganski elementi) koji se najčešće nalaze u sastavu biomase su natrij (Na), kalcij (Ca), kalij (K), magnezij (Mg), krom (Cr), kobalt (Co), olovo (Pb), mangan (Mn), željezo (Fe), kadmij (Cd), nikal (Ni), cink (Zn), silicij (Si), klor (Cl), bakar (Cu) i titan (Ti) (Bilandžija, 2015; Leto i sur., 2021). Navedeni elementi, neposredno nakon procesa izgaranja čine sastav proizašlog pepela. Svi oni, ali i pepeo, se pojavljuju tijekom izgaranja biomase, te neki mogu uzrokovati niz ozbiljnih problema u ložištima uzrokujući šljaku, koroziju i prljavštinu. Stupanj zastupljenosti navedenih problema usko je povezan sa samim tipom korištene biomase odnosno s postotnim udjelom pojedinih elemenata u istoj. Udjeli pojedinih elemenata se trebaju proučavati pojedinačno, ali i u međusobnom odnosu. Primjerice, zbog značajnog utjecaja na pojavu šljake, omjer između K, Ca i Si bi se trebao uzeti u obzir tijekom procjene kvalitete biomase. Slijedom navedenog, biomasa koja ima visoki Si/K i Ca/K omjer doprinosi nižoj mogućnosti pojave šljake. Iz navedenog proizlazi da je biomasa s visokim sadržajem Si i Ca, a niskim K prikladnija za energetska iskorištenje izgaranjem. K i Na, u kombinaciji sa Cl i S sudjeluju u pojavi korozije. Navedeni elementi djelomično hlape tijekom izgaranja, formirajući alkalne kloride, koji se kondenziraju na površinama izmjenjivača topline i reagiraju s dimnim plinovima, formirajući sulfate i otpuštajući Cl. Slijedom navedenog, gorivo je kvalitetnije ako je prisutan manji udio K i Na. Nadalje, poznato je da tijekom izgaranja, hlapivi elementi poput Cl mogu stvarati sub-mikronske čestice koje se kondenziraju kao soli, koje uz prisutnost visokih temperatura mogu utjecati da K i Si stvaraju ljepljive naslage u ložištima. U slučaju visoke točke tališta Si sam po sebi ne bi bio problem, ali uz prisutnost K ili Ca, Si lako reagira pritom tvoreći alkalne silikate koji imaju značajno niže točke tališta. P također može povećati potencijalne naslage šljake, dok drugi alkalni elementi poput Na, Mg ili soli (npr. klorida, karbonata, sulfida) lako tvore mješavinu dviju ili više krutih faza koje, pri tome, snižavaju točku tališta. Ca i Mg obično povećavaju temperaturu taljenja pepela, dok je K i Na smanjuju. Si u kombinaciji sa Na i K može dovesti do formiranja silikata u česticama lebdećeg pepela. Ti procesi pospješuju topljenje pepela na rešetci za izgaranje, te pojavu šljake (Greenhalf i sur.; 2012; Bilandžija, 2015).

Općenito govoreći, poljoprivredna biomasa sadrži značajno niže koncentracije teških metala nego šumska biomasa. Navedeno se može objasniti dugim rotacijskim periodom drveća, što poboljšava fitoakumulaciju teških metala, te nižim pH vrijednostima šumskih tala, koje utječu na povećanje topivosti teških metala. Obzirom da sastav biomase utječe na sastav pepela, kojeg među ostalim čine i teški metali (Cr, Co, Pb, Mn, Fe, Cd, Ni, Zn, Si, Cl, Cu i Ti), poželjan je što niži udio istih i to prvenstveno radi krajnjeg, ekološki prihvatljivog, zbrinjavanja pepela nakon izgaranja. Neki od spomenutih mikro i makro elementa, u različitim tipovima biomase, prikazani su u tablici 32 (na suhu tvar) (Voća i sur.; 2021).

Tablica 32. Očekivane vrijednosti energetske kulture prema CEN/TS 14961:2005 normi za kruta biogoriva

Analiza	Energetske kulture
Aluminij (Al)	40 – 600 (mg/kg)
Kalcij (Ca)	900 – 3000 (mg/kg)
Željezo (Fe)	40 – 400 (mg/kg)
Kalij (K)	1000 – 11000 (mg/kg)
Magnezij (Mg)	300 – 900 (mg/kg)
Natrij (Na)	200 – 500 (mg/kg)
Fosfor (P)	400 – 1200 (mg/kg)
Silicij (Si)	2000 – 10000 (mg/kg)
Arsen (As)	< 0,1 – 0,2 (mg/kg)
Kadmij (Cd)	0,05 – 0,20 (mg/kg)
Krom (Cr)	0,4 – 6,0 (mg/kg)
Nikal (Ni)	0,5 – 5,0 (mg/kg)
Olovo (Pb)	< 0,5 – 5,0 (mg/kg)
Cink (Zn)	10 – 20 (mg/kg)

Od mikro i makro elemenata istraženi su udjeli: natrija (Na), kalcija (Ca), kalija (K), magnezija (Mg), mangana (Mn), željeza (Fe), cinka (Zn), bakra (Cu), kroma (Cr), olova (Pb), nikla (Ni) i kobalta (Co). U tablici 33. i 34 prikazana je deskriptivna statistika za mikro elemente biomase svih analiziranih uzoraka.

Tablica 33. Osnovne gorive karakteristike biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Natrij (mg/kg)		Kalcij (mg/kg)		Kalij (mg/kg)		Magnezij (mg/kg)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Vegetacijska sezona								
R1 - OM ₀	23,38a	31,08b	608,72a	369,80b	894,24b	6.030,08e	532,55b	355,23b
R1 - OM _{1,66}	26,81a	35,74bc	657,95a	439,30b	905,66b	4.694,67cd	438,39a	400,46b
R1 - OM _{3,32}	25,36a	31,08b	702,36a	369,80b	934,87b	6.030,08de	485,71b	355,23b
R1 - OM _{6,64}	28,55a	39,55c	709,65a	382,44b	742,36b	5.135,92de	459,65ab	361,48b
R2 - OM ₀	69,84b	18,56a	758,20b	88,56a	411,94a	3.429,92ab	438,96ab	129,65a
R2 - OM _{1,66}	71,95b	14,18a	805,11b	101,35a	593,77a	3.048,92a	487,16b	172,28a
R2 - OM _{3,32}	73,65b	14,92a	834,11b	130,41a	608,66a	4.211,58bc	511,57b	206,99a
R2 - OM _{6,64}	72,58b	15,83a	850,24b	312,42b	404,21a	3.549,58	407,35a	352,28b
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	***
R1	26,03a	34,51b	669,67a	405,96b	869,28b	5.344,08b	479,08	386,68b
R2	72,01b	15,87a	811,93b	158,18a	504,65a	3.560,00a	461,26	215,30a
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	ns	***
OM ₀	46,61	24,82	683,46a	229,18	653,09b	4.730,00b	485,76	242,44a
OM _{1,66}	49,38	24,96	731,53ab	270,33	749,72c	3.871,79a	462,78	286,37ab
OM _{3,32}	49,51	23,29	768,26ab	281,34	771,77c	4.863,63b	498,64	318,27ab
OM _{6,64}	50,57	27,69	779,95b	347,43	573,29a	4.342,75ab	433,50	356,88b
Signifikantnost	ns	ns	***	ns	***	***	ns	***
Srednja vrijednost	49,02	25,19	740,80	282,07	686,96	4.452,04	470,13	300,99

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 34. Osnovne gorive karakteristike biomase virdžinijskog sljeza nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Natrij (mg/kg)		Kalcij (mg/kg)		Kalij (mg/kg)		Magnezij (mg/kg)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	28,83cd	26,93a	5.850,13a	5.094,15a	2.924,72bc	6.416,00d	1169,89a	1.130,34abc
R1 - OM _{1,66}	22,89a	21,41a	9.779,13b	8.479,33cde	2.808,25c	5.444,11c	1912,93b	978,96ab
R1 - OM _{3,32}	19,41a	19,31a	6.164,56a	7.308,00bcd	3.034,50c	4.146,56b	1213,80a	1.298,83bc
R1 - OM _{6,64}	25,15abc	24,70a	5.330,69a	5.717,67ab	2.638,69bc	4.320,56b	1055,48a	957,33ab
R2 - OM ₀	23,99abc	170,07c	3.118,38a	10.739,78f	1.659,03a	2.031,00a	663,61a	1.407,39c
R2 - OM _{1,66}	30,85d	148,67bc	4.010,50a	9.939,33ef	1.962,72ab	2.028,77a	785,09a	989,14ab
R2 - OM _{3,32}	25,84bcd	145,26bc	3.359,69a	6.561,78abc	1.658,00a	1.747,56a	663,20a	893,00a
R2 - OM _{6,64}	36,14e	122,60b	4.698,69a	8.790,11def	2.251,19abc	1.776,89a	900,48a	1.276,19bc
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	***
R1	23,23a	23,09a	6.986,92b	6.649,79a	2.787,46b	5.081,81b	1378,07b	1.091,37
R2	29,21b	146,65b	3.796,90a	9.007,75b	1.882,38a	1.896,05a	752,95a	1.141,43
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	ns
OM ₀	25,94ab	98,50	4.314,89a	7.916,96ab	2.201,67	4.223,50	880,67a	1.268,87b
OM _{1,66}	26,40ab	85,04	7.536,89b	9.209,33b	2.377,10	3.736,44	1477,01b	984,05a
OM _{3,32}	22,43a	82,28	4.702,53a	6.934,89a	2.316,81	2.947,06	926,72a	1.095,92ab
OM _{6,64}	30,10b	73,65	5.013,33a	7.253,89a	2.444,11	3.048,72	977,64a	1.116,76ab
Signifikantnost	***	ns	***	***	ns	ns	***	***
Srednja vrijednost	26,22	84,87	5.391,91	7.828,77	2.334,92	3.488,93	1.065,51	1.116,40

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Natrij u kombinaciji sa klorom i sumporom sudjeluje u pojavi korozije te djelomično hlapi tijekom izgaranja formirajući sulfate i otpuštajući klor. Dakle, što je prisutan manji udio natrija to je gorivo kvalitetnije. U prvoj godini istraživanja, udio natrija utvrđen u proljetnom roku žetve bio je veći od udjela natrija utvrđenih u jesenskom roku žetve. Kalcij reagira s kalijem i silicijem te utječe na pojavu šljake u ložištima. Međutim, njegov povećani udio doprinosi nižoj mogućnosti pojave šljake, ali ujedno i snižava točku tališta. Kalij u kombinaciji sa klorom i sumporom sudjeluje u pojavi korozije te djelomično hlapi tijekom izgaranja formirajući sulfate i otpuštajući klor. Dakle, što je prisutan manji udio kalija to je gorivo kvalitetnije. Magnezij kao alkalni element lako tvori mješavinu dviju ili više krutih faza koje pri tome snižavaju točku tališta i obično povećavaju temperaturu taljenja pepela. U svim istraživanim parametrima, jedino se natrij značajno povećao sa odgađanjem žetve kod virdžinijskog sljeza u obje vegetacijske sezone. Ostali istraživani makroelementi su u prvom roku žetve imali značajno veću vrijednost kod obje istraživane kulture u obje vegetacijske sezone (Jones i sur., 2014; Bilandžija, 2015).

3.7. Utjecaj aplikacije mulja i roka žetve na udio mikroelemenata u biomasi miskantusa i virdžinijskog sljeza

Od mikro elemenata istraženi su udjeli: željeza (Fe), bakra (Cu), mangana (Mn) i cinka (Zn), a u tablicama 35 i 36 prikazane su vrijednosti mikroelemenata u ovisnosti o aplikaciji mulja i rokovima žetve za miskantus i virdžinijski sljez u obje vegetacijske sezone.

Tablica 35. Udio mikroelemenata biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Željezo (mg/kg)		Bakar (mg/kg)		Mangan (mg/kg)		Cink mg/kg	
	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	242,12ab	20,22e	8,33c	1,95a	894,24b	131,79b	34,12a	18,46cd
R1 - OM _{1,66}	298,37b	16,37cd	8,41c	2,06a	905,66b	129,00b	29,98a	19,14d
R1 - OM _{3,32}	222,48a	20,22cd	9,45c	1,95bc	934,87b	131,79ab	22,10a	18,46bcd
R1 - OM _{6,64}	205,63a	17,36de	7,02a	2,91c	742,36b	106,07ab	31,41a	13,48abc
R2 - OM ₀	159,41a	11,96ab	4,12a	1,71a	411,94a	104,00ab	62,34b	12,67ab
R2 - OM _{1,66}	217,88a	10,72a	5,36ab	1,70a	593,77a	132,51b	58,14b	11,91ab
R2 - OM _{3,32}	189,35a	9,48a	4,28a	2,02a	608,66a	73,79a	64,37b	10,19ab
R2 - OM _{6,64}	167,66a	13,96bc	6,74b	2,13ab	404,21a	94,89ab	60,02b	9,71a
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	***
R1	242,15b	17,62b	8,30b	2,42b	869,28b	116,59	29,40a	16,62b
R2	183,58a	11,53a	5,13a	1,89a	504,65a	101,30	61,22b	11,12a
Signifikantnost	***	***	***	***	***	ns	***	***
OM ₀	200,77	16,09b	6,23a	1,83a	653,09b	117,90bc	48,23a	15,56
OM _{1,66}	258,13	13,54ab	6,89a	1,88a	749,72c	130,75c	44,06a	15,53
OM _{3,32}	205,92a	13,01a	6,87a	2,39b	771,77c	86,64a	43,24a	12,80
OM _{6,64}	186,65a	15,66ab	6,88a	2,52b	573,29a	100,48ab	45,72a	11,59
Signifikantnost	ns	***	ns	***	***	***	ns	ns
Srednja vrijednost	212,86	14,57	6,71	2,15	686,96	108,94	45,31	13,87

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno

Tablica 36. Udio mikroelemenata biomase virdžinijskog sljeza nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Željezo (mg/kg)		Bakar (mg/kg)		Mangan (mg/kg)		Cink mg/kg	
	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	58,50a	17,06bc	2,06a	1,43abc	5,64a	7,54c	9,04c	8,56b
R1 - OM _{1,66}	97,79b	14,39abc	2,02a	1,43abc	7,39a	4,00ab	8,73c	6,39a
R1 - OM _{3,32}	60,91a	15,26abc	1,84a	1,34ab	19,80b	4,18ab	8,38bc	6,72a
R1 - OM _{6,64}	53,31a	12,79a	7,24b	1,17a	3,89a	4,30b	8,11bc	6,29a
R2 - OM ₀	35,80a	17,85c	4,55ab	1,59bc	23,99bc	3,44ab	6,8ab	5,81a
R2 - OM _{1,66}	44,42a	17,52bc	1,79a	1,79cd	30,85cd	3,73ab	8,97c	6,44a
R2 - OM _{3,32}	38,76a	17,85c	1,37a	1,98d	25,84bc	3,97ab	6,13a	5,24a
R2 - OM _{6,64}	54,35a	13,97ab	2,28a	1,57bc	36,14d	2,98a	10,94d	5,97a
Signifikantnost	***	***	***	***	***	***	***	***
R1	69,71b	14,88a	3,73	1,34a	8,91a	5,00b	8,51	6,99b
R2	43,44a	16,80b	2,75	1,73b	29,21b	3,53a	8,22	5,86a
Signifikantnost	***	***	ns	***	***	***	ns	***
OM ₀	45,53a	17,46b	3,78ab	1,51	14,53	5,49b	7,79ab	7,19b
OM _{1,66}	77,63b	15,96b	1,93a	1,61	19,54	3,86a	8,87bc	6,41ab
OM _{3,32}	49,37a	16,56b	1,57a	1,66	21,97	4,07a	7,15a	5,98a
OM _{6,64}	53,77ab	13,38a	5,70b	1,37	20,19	3,64a	9,66c	6,13ab
Signifikantnost	***	***	***	ns	ns	***	***	***
Srednja vrijednost	56,57	15,84	3,24	1,54	19,06	4,27	8,37	6,43

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno; n.d. - nije definirano

Željezobakar, mangan i cink kao teški metali predstavlja nepoželjnu komponentu u sastavu biomase, stoga je poželjna njihova što niža koncentracija. U svim godinama istraživanja značajan utjecaj na udio svih mikroelemenata metala imala je rok žetve i aplikacija mulja. Prolongiranjem žetve došlo je do promjena udjela mikroelemenata, no oni ne pokazuju neku dosljednost kod obje istraživane kulture. Smanjeni udio željeza, bakra, mangana i cinka odgađanjem roka žetve pozitivno utječe na kvalitetu biomase (Voća i sur.; 2021).

U tablici 37 i 38 prikazane su vrijednosti teških metala. Kod udjela nekih elemenata utvrđena je niska koncentracija koju nije moguće bilo detektirati, a koja je posljedica razine osjetljivosti ($< 0,25$ mg/kg) instrumenta korištenog u ovom istraživanju.

Tablica 37. Udio teških metala biomase miskantusa nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročistača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Nikal (mg/ kg)		Olovo (mg/kg)		Kadmij (mg/kg)		Krom (mg/ kg)		Kobalt (mg/ kg)		Živa (mg/kg)		Molibden (mg/kg)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	n.d.	3.78ab	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15.85b	n.d.	1.60ab	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R1 - OM _{1,66}	n.d.	3.89ab	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12.96b	n.d.	0.75a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R1 - OM _{3,32}	n.d.	5.82bc	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.48b	n.d.	1.84abc	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R1 - OM _{6,64}	n.d.	7.16c	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.99b	n.d.	1.06a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R2 - OM ₀	n.d.	3.70ab	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.61a	n.d.	3.06cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R2 - OM _{1,66}	n.d.	4.15ab	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.24a	n.d.	2.75bcd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R2 - OM _{3,32}	n.d.	2.25a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.71a	n.d.	3.47d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R2 - OM _{6,64}	n.d.	3.16a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.21a	n.d.	3.16cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Signifikantnost	-	***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R1	n.d.	5.16b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.32b	n.d.	1.31a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R2	n.d.	3.32a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.44a	n.d.	3.11b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Signifikantnost	-	***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OM ₀	n.d.	3.74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.23	n.d.	2.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OM _{1,66}	n.d.	4.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.10	n.d.	1.75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OM _{3,32}	n.d.	4.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.59	n.d.	2.65	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OM _{6,64}	n.d.	5.16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.60	n.d.	2.11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Signifikantnost	-	ns	-	-	-	-	-	ns	-	ns	-	-	-	-
Srednja vrijednost	-	4,24	-	-	-	-	-	10,38	-	2,21	-	-	-	-

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno; n.d. - nije definirano

Tablica 38. Udio teških metala biomase virdžinijskog sljeza nakon aplikacije različitih tretmana muljem iz pročištača otpadnih voda u dva roka žetve

Rok žetve (R) / tretman muljem (OM)	Nikal (mg/kg)		Olovo (mg/kg)		Kadmij (mg/kg)		Krom (mg/kg)		Kobalt (mg/kg)		Živa (mg/kg)		Molibden (mg/kg)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
R1 - OM ₀	0,15a	2,96d	0,75a	n.d.	0,02a	n.d.	0,69bc	0,98a	n.d.	0,24a	n.d.	n.d.	0,59a	n.d.
R1 - OM _{1,66}	0,15a	2,35cd	0,74a	n.d.	0,02ab	n.d.	0,69c	1,88a	n.d.	0,80abc	n.d.	n.d.	0,59a	n.d.
R1 - OM _{3,32}	0,15ab	2,98d	0,74a	n.d.	0,02a	n.d.	0,70c	1,62a	n.d.	1,95d	n.d.	n.d.	0,6ab	n.d.
R1 - OM _{6,64}	0,15ab	2,81d	0,74a	n.d.	0,02a	n.d.	0,62abc	2,86ab	n.d.	2,19d	n.d.	n.d.	0,6ab	n.d.
R2 - OM ₀	0,16ab	1,15a	0,73a	n.d.	0,02ab	n.d.	0,53ab	0,54a	n.d.	0,60ab	n.d.	n.d.	0,63ab	n.d.
R2 - OM _{1,66}	0,17b	1,29ab	0,87b	n.d.	0,03c	n.d.	0,71c	1,86a	n.d.	1,44bcd	n.d.	n.d.	0,66b	n.d.
R2 - OM _{3,32}	0,15ab	2,17bcd	0,70a	n.d.	0,02a	n.d.	0,51a	5,13b	n.d.	1,59cd	n.d.	n.d.	0,61ab	n.d.
R2 - OM _{6,64}	0,15ab	1,54abc	0,81b	n.d.	0,03bc	n.d.	0,84d	2,35a	n.d.	0,83abc	n.d.	n.d.	0,62ab	n.d.
Signifikantnost	***	***	***	-	***	-	***	***	-	-	-	-	0,61	-
R1	0,15	2,77b	0,74a	n.d.	0,02	n.d.	0,67	1,84	n.d.	1,30	n.d.	n.d.	0,59a	n.d.
R2	0,16	1,54a	0,78b	n.d.	0,03	n.d.	0,65	2,47	n.d.	1,12	n.d.	n.d.	0,63b	n.d.
Signifikantnost	ns	***	**	-	ns	-	ns	ns	-	-	-	-	***	-
OM ₀	0,15	2,06	0,74ab	n.d.	0,02	n.d.	0,6a	0,76a	n.d.	0,42a	n.d.	n.d.	0,61	n.d.
OM _{1,66}	0,16	1,82	0,80c	n.d.	0,03	n.d.	0,69ab	1,87ab	n.d.	1,12ab	n.d.	n.d.	0,62	n.d.
OM _{3,32}	0,15	2,57	0,72a	n.d.	0,02	n.d.	0,59a	3,38b	n.d.	1,77b	n.d.	n.d.	0,60	n.d.
OM _{6,64}	0,15	2,18	0,78bc	n.d.	0,03	n.d.	0,75b	2,61b	n.d.	1,51b	n.d.	n.d.	0,61	n.d.
Signifikantnost	ns	ns	***	-	ns	-	***	***	-	***	-	-	ns	-
Srednja vrijednost	0,15	2,16	0,76	-	0,02	-	0,66	2,15	-	1,21	-	-	0,61	-

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno; n.d. - nije definirano

S obzirom na dobivene rezultate, može se utvrditi kako je produženje roka žetve i aplikacije muljem nije imala nikakav značajan utjecaj na količinu mikroelemenata, a posebno teških metala. Istraživanja provedena tek na uzorcima biomase uzgojenima u dvije vegetacijske sezone potvrđuju kako nema nikakve razlike u kvaliteti biomase između uzoraka koji se nisu tretirali sa muljem pa sve do završnih uzoraka koji su tretirani trostrukim dozama mulja većim nego što je propisano Pravilnikom o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008).

3.8. Analiza tla na pokusnom polju nakon provedene dvije vegetacijske sezone uzgoja miskantusa i virdžinijskog sljeza

U cilju utvrđivanja kemijskih svojstava tla izvedeno je uzimanje kompozitnih prosječnih uzoraka tla. U okviru terenskih istraživanja na lokaciji oba pokušališta „Sljeme“ i „Maksimir“ Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za utvrđivanje kemijskih svojstava tla i biljno hranidbenog kapaciteta, te opterećenja teškim metalima uzeta su 32 prosječna uzoraka tla – 16 iz oraničnog sloja (0-30 cm), te 16 iz podoraničnog sloja (30-60 cm) – 4 tretmana x 4 repeticije. Svaki prosječan uzorak sastoji od 10 pojedinačnih uzoraka. Priprema uzoraka tla za određivanje kemijskih svojstava i biljno hranidbenog kapaciteta tla obavljena je klasičnim načinom koji obuhvaća sušenje, mljevenje tla u električnom mlinu i prosijavanje (Čoga i Slunjski, 2018). Uz početna uzorkovanja, uzorci su uzeti i na kraju vegetacijskih sezona kako bi se utvrdilo postoji li utjecaj aplikacije mulja na kvalitetu zemljišta na kojem se uzgajaju miskantus ili virdžinijski sljez.

U tablici 39 i 40 prikazani su pojedinačni rezultati analize kemijskih značajki tla i biljno hranidbenog kapaciteta tla u tlu po tretmanima za tlo nakon vegetacijskih sezona na pokušalištu Sljeme, a u tablicama 41 i 42 za pokušalište Maksimir.



Slika 51. Uzorkovanje tla na početku vegetacijskih sezona (ožujak 2020 i 2021. godine)

Tablica 39. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja (0-30 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Sljeme

Tretman	Vegetacijska sezona	pH		%		mg/100g		AL-mg/100g		%	mg/kg
		H ₂ O	mKCl	hum.	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	C	Mg
OM0	1	5,81	4,45	2,18	0,19	0,27a	1,26	8,48	24,1	1,26	95,8
OM1,66		5,57	4,10	2,43	0,18	0,42a	1,35	7,45	21,3	1,41	72,8
OM3,32		5,87	4,56	2,40	0,19	0,98b	1,40	7,23	27,9	1,39	103,0
OM6,64		5,76	4,47	2,24	0,19	1,24b	1,40	5,65	30,5	1,30	88,5
OM0	2	5,68	4,54	2,41	0,22	0,14	1,88	8,13	25,13b	0,13	97,75
OM1,66		5,54	4,31	2,42	0,28	0,17	1,75	4,53	23,63ab	0,16	96,75
OM3,32		5,66	4,65	2,34	0,21	0,36	1,57	5,90	28,88ab	0,12	91,50
OM6,64		5,52	4,34	2,36	0,22	0,28	2,13	8,38	42,73a	0,12	89,75

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Tablica 40. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja (0-60 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Sljeme

Tretman	Vegetacijska sezona	pH		%		mg/100g		AL-mg/100g		%	mg/kg
		H ₂ O	mKCl	hum.	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	C	Mg
OM0	1	5,86	4,58	1,51	0,15	0,23a	1,22	3,15	14,8	0,88	91,1
OM1,66		5,71	4,25	1,79	0,14	0,42a	1,34	2,10	14,0	1,04	64,4
OM3,32		5,86	4,53	1,42	0,14	0,8b	1,33	1,15	18,4	0,83	88,8
OM6,64		5,77	4,52	1,42	0,13	1,08c	1,26	2,45	16,9	0,82	80,9
OM0	2	5,83	4,63	1,45	0,17	0,21	1,03	4,60	14,03	0,10	88,5
OM1,66		5,50	4,25	1,74	0,22	0,11	1,04	2,38	16,35	0,13	79,2
OM3,32		5,84	4,63	1,47	0,15	0,24	1,49	3,73	19,30	0,09	85,5
OM6,64		5,47	4,30	1,47	0,18	0,13	1,76	3,18	26,18	0,11	76,7

Ako se analizira tlo na pokušalištu Sljeme nakon provedene dvogodišnje aplikacije muljem za uzgoj miskantusa, a neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja, kao i vegetacijskoj sezoni, reakcija tla (pH_{H_2O}) kretala se prosječno od 5,47 do 5,87, supstitucijska kiselost ($pHKCl$) kretala se od 4,10 do 4,65, količina humusa kretala se od 1,45 do 2,43%, količina ukupnog dušika kretala se od 0,13 do 0,28% dušika. Utvrđena količina nitratnog iona u tlu neovisno o tretmanima, dubini uzorkovanja i vegetacijskoj sezoni kretala se od 0,11 do 1,24 mg NO₃/100 g, a količina amonijačnog iona kretala se od 1,03 do 2,13 mg NH₄/100 g, količina fiziološki aktivnog fosfora kretala se od 1,15 do 8,48 mg P₂O₅/100 g, dok se količina fiziološki aktivnog magnezija kretala se od 76,7 do 103,0 mg/kg, a kalija od 14,0 do 42,73 mg K₂O/100 g. Između navedenih utvrđenih prosječnih vrijednosti pojedinih tretmana nisu utvrđene statistički značajne razlike.

Jedina razlika utvrđena je kod fiziološki aktivnog kalija u drugoj vegetacijskoj sezoni te nitratnog iona u tlu u prvoj godini i to samo na dubini uzorkovanja od 0-30 cm. Statistički značajno najviše fiziološki aktivnog kalija u oraničnom sloju utvrđeno je na parcelicama sa najvećom apliciranom količinom mulja od 6,64 t/ha gdje je aktivni kalij iznosio 42,73 mg/100g), a najniže na kontroli gdje je iznosio 25,13 mg/100g. Utvrđene vrijednosti u skladu s apliciranim količinama mulja. Isto je utvrđeno kod nitratnog iona gdje je najveća vrijednost utvrđena kod parcelice sa najvećom količinom apliciranog mulja. Značajan utjecaj nitrata možemo djelomično pripisati djelovanju gnojidbe, ali mora se uzeti u obzir i druge procese kao što su mineralizacija-mikrobiološka aktivnost i ispiranje.

Tablica 41. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja (0-30 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Maksimir

Tretman	Vegetacijska sezona	pH		%		mg/100g		AL-mg/100g		%	mg/kg
		H ₂ O	mKCl	hum.	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O		
OM0	1	7,74	6,68	1,72	0,14	0,59	0,87	25,83	13,50	1,00	82,33
OM1,66		7,82	6,69	1,71	0,14	0,62	0,83	24,80	12,73	0,99	81,33
OM3,32		7,68	6,55	1,74	0,14	0,63	1,04	23,20	12,70	1,01	89,67
OM6,64		7,59	6,47	1,69	0,14	0,75	0,95	24,03	12,23	0,98	97,00
OM0	2	7,70	6,74	1,69	0,14	0,64	1,73	24,37	16,73	0,98	78,63
OM1,66		7,77	6,88	1,69	0,14	0,52	2,65	24,50	16,40	0,98	85,10
OM3,32		7,67	6,63	1,59	0,14	1,02	4,01	22,80	13,53	0,92	93,03
OM6,64		7,50	6,59	1,75	0,14	1,06	4,02	22,83	13,77	1,02	97,37

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Tablica 42. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja (30-60 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Maksimir

Tretman	Vegetacijska sezona	pH		%		mg/100g		AL-mg/100g		%	mg/kg
		H ₂ O	mKCl	hum.	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O		
OM0	1	7,82	6,56	1,40	0,11	0,31	0,75	11,13	9,43	0,81	71,67
OM1,66		7,84	6,62	1,22	0,11	0,52	0,88	12,97	9,20	0,71	77,33
OM3,32		7,69	6,43	1,28	0,10	0,31	0,88	6,60	7,80	0,74	72,33
OM6,64		7,64	6,33	1,18	0,10	0,36	0,75	7,20	8,03	0,68	84,33
OM0	2	7,72	6,61	1,13	0,13	0,54	1,66	15,63	11,93	0,66	68,83
OM1,66		7,82	6,85	1,18	0,13	0,54	3,79	17,83	11,83	0,68	75,67
OM3,32		7,72	6,58	1,31	0,12	0,74	4,22	15,60	10,80	0,76	84,63
OM6,64		7,58	6,40	1,13	0,12	0,54	3,08	11,37	7,23	0,65	90,90

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Sukladno rezultatima iz tablice 41 i 42, neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja nakon provedenih istraživanja aplikacije mulja tijekom uzgoja virdžinijskog sljeza, reakcija tla (pHH₂O) u tlu kretala se od 7,50 do 7,84, a supstitucijska kiselost (pHKCl) u tlu kretala se od 6,33 do 6,85. Količina humusa u tlu kretala se od 1,13 do 1,400%, količina ukupnog dušika u tlu kretala se od 0,10 do 0,13% N, utvrđena količina nitratnog iona kretala se od 0,31 do 0,74 mg NO₃/100 g, a količina amonijačnog iona kretala se od 0,75 do 4,22 mg NH₄/100 g. Nadalje, utvrđena količina fiziološki aktivnog fosfora u tlu neovisno tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 6,6 do 17,8 mg P₂O₅/100 g, količina fiziološki aktivnog kalija u tlu kretala se od 7,23 do 11,93 mg K₂O/100 g i količina fiziološki aktivnog magnezija u tlu kretala se od 68,83 do 90,90 mg Mg/kg. Analizom statistički objedinjenih podataka, neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja, vidljivo je kako između istraživanih prosječnih vrijednosti pojedinih tretmana nisu utvrđene statistički značajne razlike između istraživanih vrijednosti reakcije, supstitucijske kiselosti, humusa, ukupnog dušika, nitratnog iona, amonijačnog iona, fiziološki aktivnog fosfora i fiziološki aktivnog magnezija bez obzira na vegetacijsku sezonu.

U tablicama 43 i 44 prikazani su objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale u pokušalištu Sljeme nakon aplikacije mulja tijekom uzgoja miskantusa u dvije vegetacijske sezone te 45 i 46 u pokušalištu Maksimir nakon aplikacije mulja tijekom uzgoja virdžinijskog sljeza, također nakon dvije vegetacijske sezone.

Tablica 43. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale (0-30 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Sljeme

Tretman	Vegetacijska sezona	mg/kg									
		Zn	Mn	Cu	Fe	Pb	Ni	Cr	Cd	Co	Hg
OM0	1	77,85	1.991	25,73a	37.957a	24,18a	43,53	65,7	0,56	17,27a	<0,1
OM1,66		78,05	2.111	26,20a	39.901ab	31,93b	45,63	65,6	1,01	21,10b	<0,1
OM3,32		80,35	1.936	28,25b	42.187ab	29,70ab	48,88	71,6	0,69	20,65b	<0,1
OM6,64		79,63	2.839	25,78a	42.405b	26,98b	44,70	66,6	0,61	20,32b	<0,1
OM0	2	100,8	2.366	28,6	40.414,8	32,0	60,8	64,9	0,30	17,3	<0,1
OM1,66		100,8	2.241	27,7	41.676,5	32,6	60,7	64,6	0,50	21,1	<0,1
OM3,32		104,5	2.513	29,7	41.091,0	35,6	59,8	70,3	0,60	20,7	<0,1
OM6,64		103,7	2.137	29,6	43.451,3	31,8	57,7	63,9	0,40	19,0	<0,1

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, p<0,05. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Tablica 44. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale (30-60 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Sljeme

Tretman	Vegetacijska sezona	mg/kg									
		Zn	Mn	Cu	Fe	Pb	Ni	Cr	Cd	Co	Hg
OM0	1	77,58	1.942	26,25	41.663	23,13a	43,63	70,5	0,42ab	20,63	<0,1
OM1,66		77,88	1.785	27,1	43.404	29,83b	45,68	67,7	0,65b	17,98	<0,1
OM3,32		71,70	1.461	30,1	45.595	26,45ab	50,1	80,9	0,57ab	19,48	<0,1
OM6,64		75,68	1.822	27,53	46.159	24,23a	50,1	73,3	0,24a	22,66	<0,1
OM0	2	99,0	1.946	34,0	48.645,0	29,4	69,5	66,0	0,30	19,4	<0,1
OM1,66		96,2	2.068	28,0	42.894,5	31,9	60,4	63,4	0,50	17,8	<0,1
OM3,32		100,3	2.102	31,0	43.844,8	32,9	59,5	70,9	0,50	19,1	<0,1
OM6,64		90,0	1.722	28,2	40.137,3	30,5	57,6	65,5	0,20	18,8	<0,1

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Neovisno o gnojidbenim tretmanima i vegetacijskim sezonama, može se za cink, mangan, nikal, krom i živu kako nema statističke razlike unutar njihovih vrijednosti između istraživanih količina apliciranog mulja unutar parcelica za uzgoj miskantusa. Na pokušalištu Sljeme, količina cinka u tlu se kretala od 71,70 do 103,7 mg Zn/kg, mangana od 1.722 do 2.513 mg Mn/kg, nikla od 43,53 do 69,5 mg Ni/kg, kroma od 63,9 do 80,9 mg Cr/kg, dok je živa opet bila ispod razine osjetljivosti uređaja. Statističke razlike unutar uzoraka utvrđene su samo u prvoj vegetacijskoj sezoni, međutim, ne mogu se povezati sa najvećom apliciranom količinom mulja po istraživanim parcelicama. Tako su se razlike utvrdile kod bakra, željeza i kobalta na dubini od 0 do 30 cm te olova i kadmija kod 30 do 60 cm.

U drugoj godini istraživanja između svih navedenih prosječnih vrijednosti nisu utvrđene statistički značajne razlike unutar pojedinih tretmana aplikacije muljem te se može zaključiti kako aplikacija mulja nije statistički značajno djelovala na cink, željezo, mangan, bakar, olovo, nikal i krom. Statističke razlike unutar tretmana aplikacijom muljem nisu utvrđena niti u slučaju kadmija, kobalta i žive. Utvrđena količina žive u svim uzorcima tla bila je manja od mjerne detekcije laboratorijskog instrumenta, dakle <0,1 mg Hg/kg.

Neovisno o statistički utvrđenim razlikama u količinama teških metala u tlu ovisno o gnojidbenim tretmanima, utvrđeno je da su vrijednosti za kadmij, živu, olovo, bakar, cink i krom ispod maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) za praškasto-ilovasto tlo: 1 mg Cd /kg, 1 mg Hg /kg, 100 mg Pb/kg, /kg, 90 mg Cu /kg, 150 mg Zn /kg i 80 mg Cr/kg. Vrijednosti za nikal su minimalno iznad Pravilnikom propisanih vrijednosti (50 mg Ni/kg) što je vjerojatno rezultat aerodepozicije jer su povišene vrijednosti kroma utvrđene već u preliminarnom uzorkovanju tla prije postavljanja pokusa.

Tablica 45. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale (0-30 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Maksimir

Tretman	Vegetacijska sezona	mg/kg										
		Zn	Mn	Cu	Fe	Pb	Ni	Cr	Cd	Co	Mo	Hg
OM0	1	77,27	1.200	25,97	45.826	20,83	27,53	52,43	0,47	19,17	1,53	<0,1
OM1,66		76,07	1.278	25,07	45.103	19,37	26,87	52,87	0,51	19,83	1,50	<0,1
OM3,32		78,17	1.239	25,57	45.904	20,07	26,73	54,40	0,49	20,07	1,23	<0,1
OM6,64		78,10	1.441	24,93	45.987	18,57	26,23	52,20	0,52	22,80	1,40	<0,1
OM0	2	71,50	1.216	24,07	39.707	27,90	29,37	54,50	0,44	20,83	1,37	<0,1
OM1,66		72,00	1.305	26,83	40.116	27,60	29,10	50,43	0,48	20,83	1,50	<0,1
OM3,32		74,50	1.357	27,17	41.050	28,33	29,37	55,43	0,46	21,07	1,23	<0,1
OM6,64		78,47	1.289	29,23	40.924	29,93	30,07	53,53	0,52	21,47	1,40	<0,1

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Tablica 46. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale (30-60 cm) nakon provedene prve i druge vegetacijske sezone na pokušalištu Maksimir

Tretman	Vegetacijska sezona	mg/kg										
		Zn	Mn	Cu	Fe	Pb	Ni	Cr	Cd	Co	Mo	Hg
OM0	1	76,63	1.170	27,43	49.655	16,87	28,63	56,70	0,36	21,60	1,20	<0,1
OM1,66		77,53	1.222	27,67	48.827	16,87	28,43	55,60	0,46	21,30	1,37	<0,1
OM3,32		77,00	1.160	27,90	49.281	16,60	27,67	57,83	0,37	22,03	1,10	<0,1
OM6,64		78,40	1.114	28,53	50.376	17,20	27,17	60,00	0,36	21,77	1,10	<0,1
OM0	2	73,77	1.217	25,47	41.002	26,27	30,00	56,90	0,40	22,27	1,40	<0,1
OM1,66		70,93	1.328	25,67	39.926	27,73	30,33	54,63	0,47	21,97	1,37	<0,1
OM3,32		76,63	1.371	27,73	43.047	27,07	31,03	55,70	0,41	22,37	1,10	<0,1
OM6,64		80,53	1.316	26,57	44.163	26,67	31,87	58,20	0,46	22,77	1,10	<0,1

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu, $p \leq 0,05$. Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite. Svaka godina je statistički obrađena zasebno.

Prema tablicama 45 i 46, neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja može se utvrditi kako se količina cinka u tlu kretala se između 70,93 i 80,53 mg Zn/kg, količina mangana u tlu kretala se od 1.114 do 1.441 mg Mn/kg, količina bakra kretala se od 24,07 do 29,23 mg Cu/kg, količina željeza od 39.707. do 50.376 mg Fe/kg. olovo se kretalo od 16,60 do 29,93 mg Pb/kg, nikal od 26,23 do 31,87 mg Ni/kg, krom od 50,43 do 60,00 mg Cr/kg, kadmij se kretao od 0,36 do 0,52 mg Cd/kg, kobalt u tlu se kretao od 19,17 do 22,7 mg Co/kg, molibden od 1,10 do 1,50, a količina žive u svim uzorcima tla bila je manja od mjerne detekcije laboratorijskog instrumenta, dakle <0,1 mg Hg/kg.

Između svih navedenih prosječnih vrijednosti nisu utvrđene statistički značajne razlike unutar pojedinih tretmana aplikacije muljem te se može zaključiti kako aplikacija mulja nije statistički značajno djelovala na cink, željezo, mangan, bakar, olovo, nikal i krom. Statističke razlike unutar tretmana aplikacijom muljem nisu utvrđena niti u slučaju kadmija, kobalta, molibdena i žive.

Neovisno o utvrđenim količinama teških metala u tlu ovisno o gnojidbenim tretmanima, utvrđeno je da su vrijednosti za kadmij, krom, bakar, živu, nikal, olovo, cink, molibden i arsen ispod maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) za tla čija pH vrijednost je >6 : 2 mg Cd /kg, 120 mg Cr/kg, 120 mg Cu /kg, 1,5 mg Hg /kg, 75 mg Ni/kg, 150 mg Pb/kg, 200 mg Zn/kg, 15 mg Mo/kg, 15 mg As/kg.

Kao niti kod miskantusa, niti nakon žetve druge vegetacije, odnosno gnojidbe muljem virdžinijskog sljeza u dvije godine, nije zabilježen statistički značajan utjecaj primijenjenog mulja na kemijska svojstva tla, uključujući i teške metale u tlu. Stoga se može utvrditi kako nakon dvije vegetacijske sezone čak niti kod najvećih količina apliciranog mulja nije došlo do pojave negativnih elemenata u tlu koji se koristio za uzgoj virdžinijskog sljeza.

4. UKRATKO O OSTALIM VAŽNIJIM TEHNOLOGIJAMA ZBRINJAVANJA MULJA

4.1. Kompostiranje mulja

Kompostiranje je druga mogućnost korištenja mulja jer se isti može smatrati otpadom, ali ako je nusproizvod ključnog broja 19 08 05 može se koristiti u postupku oporabe kompostiranjem. Tako se dobiva kompost III kategorije sukladno Pravilniku o nusproizvodima i ukidaju statusa otpada (NN 117/14). Naime potrebno je proglasiti mulj kao proizvodom anaerobne fermentacije (digestije) sukladno pravilniku NN 94/13. Prema dodatku tog Pravilnika (prilog) muljevi iz obrade komunalnih voda (KB 19 08 05) se mogu koristiti za proizvodnju komposta klase III. Kompost klase III. namijenjen je korištenju na tlu koje se ne koristi za proizvodnju hrane, na šumskom odnosno parkovnom zemljištu, za potrebe uređenja odnosno rekultivacije zemljišta i za izradu završnog rekultivacijskog sloja odlagališta.

Mulj iz pročištača komunalnih otpadnih voda se najčešće obradi prije primjene na poljoprivrednim površinama kako bi bio sanitarno ispravan i neškodljiv za tlo i biljku. Proces kompostiranja organskog otpada je vjerojatno jedan od najstarijih načina obrade organskog otpada. Predstavlja biooksidacijski proces koji obuhvaća mineralizaciju i djelomičnu humifikaciju organske tvari, stvarajući stabilizirani konačni proizvod. Kompostiranje je proces razgradnje / pretvorbe nestabilne organske tvari pomoću mikroorganizama u stabilan produkt – kompost uz oslobađanje topline, ugljikovog dioksida, amonijaka i vode (Haug 1993, Kučić Grgić i sur. 2020). Proces kompostiranja mulja iz uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda se provodi u aerobnim uvjetima, odnosno uz prisutnost kisika i to u otvorenom ili zatvorenom, odnosno reaktorskom sustavu. Za kompostiranje je potrebno osigurati odgovarajuću mikrobiološku floru, pogodnu vlažnost, temperaturu, te izvor kisika (ovisno o odabranom procesu) i ugljika. Kompostiranje podrazumijeva prisutnost aerobnih mikroorganizama i dovođenje kisika, a u postupku se razvijaju visoke temperature, a moguće je i razvijanje neugodnih mirisa. Na proces kompostiranja utječu brojni čimbenici poput vlage mulja, omjera C/N, pH vrijednosti i veličine čestica mulja. Vrlo često je sastav mulja iz pročištača otpadnih voda heterogen sa visokim udjelom vlage i lošeg C/N odnosa. Iz tog razloga je potrebno mulj umješati sa nekim drugim supstratom koji ima nizak udio vlage i visok C/N odnos, kao što je primjerice zelena biomasa ili biootpad iz kućanstava (Yamada i Kawase 2006; Kučić Grgić i sur., 2019.)

U pogledu ukidanja statusa otpada za mulj s UPOV-a Pravilnikom su uređeni posebni kriteriji za ukidanje statusa otpada za kompost u kojem je mulj definiran kao sirovina za proizvodnju komposta klase III. Međutim, u njemu je dopuštena obrada samo aerobno ili anaerobno stabiliziranog mulja čiji sadržaj propisanih tvari je manji od graničnih vrijednosti za te tvari sukladno posebnom

propisu koji uređuje gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Također se navodi da tvrtka koja obavlja oporabu mora posjedovati dozvolu za gospodarenje otpadom za djelatnost oporabe postupkom R3 (MINGOR, 2021).

Potrebno je razmotriti da li su kompostane koje preuzimaju mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda obveznici prijave sukladno ovom Pravilniku. Mulj od različitih proizvođača na lokaciji kompostane se miješa sa ostalim vrstama otpada (drvo, lišće, stajski gnoj...) i kao kompost aplicira na poljoprivredne površine. Time je značajno promijenjen sastav ulaznog mulja iz pročišćavača otpadnih voda. Mišljenje Agencije za zaštitu okoliša iz 2015. godine je da se tada ne radi o direktnom apliciranju mulja na poljoprivredne površine te da bi kompostane bile obvezne prijavljivati podatke sukladno Pravilniku o gospodarenju muljem samo za slučaj kada za proizvedeni kompost nije ishodoeno ukidanje statusa otpada sukladno Pravilniku o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14) (MINGOR, 2021). U suprotnome su kompostane obvezne poštivati odredbe Pravilnika o gospodarenju muljem vodeći računa o tome da se uz podatke o količinama iskorištenog mulja (komposta) priloži laboratorijsko izvješće proizvedenog komposta, a ne laboratorijska izvješća proizvođača od kojih potječe mulj koji je činio ulaznu sirovinu u postupku proizvodnje komposta (MINGOR, 2021).

Korištenje komposta III kategorije može biti između ostalog i za razvoj programa korištenja mulja za proizvodnju energetske kulture. Na ovaj način procjenjujemo da bi se zahtjev prema adekvatnim površinama višestruko reducirao što bi osiguralo najmanje puno brže zbrinjavanje mulja. Naime, kompostiranje je dobro poznati i dokazan sustav obrade radi stabilizacije i smanjivanja patogena. Za kompostiranje je potrebno sredstvo za povećanje obujma (slama, drveni otpad) i idealno bi se uklopilo upravo u proizvodnju energetske kulture koje bi bilo oslobođeno problema sa zdravstvenom reputacijom proizvoda. Naime, upravo u poljoprivrednoj proizvodnji kulture koje se koriste za proizvodnju hrane, kada se prilikom uzgoja koristi kompost dobiven iz mulja nakon pročišćavača otpadnih voda, najveći problem je definiran upravo u segmentu prihvaćanja tržišta, koji su nepovjerljivi prema takvom proizvodu sa zdravstvenog i ekološki ispravnog stanovišta. Budući je sve manje poljoprivrednih površina potrebno za proizvodnju hrane, kultura energetske kulture ima veliki potencijal za budućnost korištenja i ovakvog oblika prerađenog mulja u poljoprivredi. Uljana repica se već otprije nametnula kao izvor energije za proizvodnju biodizelskog goriva, ali u EU je trenutno naglasak na proizvodnji energetske kulture. Mogućnost uzgoja na tlima lošije kvalitete je izuzetno bitno kako bi se izbjegla nepoželjno preklapanje u proizvodnji energije i hrane. Trenutno u Hrvatskoj postoji niz biljnih vrste pogodne za energetske iskorisćenje i korištenje mulja iz pročišćavača otpadnih voda kao gnojiva. Međutim, uvažavajući agroklimatske uvjete koje vladaju u Hrvatskoj te pogodnost korištenja mulja iz pročišćavača otpadnih voda kao gnojiva (komposta) te upotreba zemljišta nepogodnih za proizvodnju hrane, kao rješenje se nameće se i ovom slučaju nameće korištenje komposta klase III u uzgoju miskantusa ili nekih drugih energetske kulture.

U osnovi razlikujemo dva različita rješenja kompostiranja: kompostiranje na otvorenom (hrpe ili gomile - slika 52) i zatvorenim sustavima. Kompostiranje pomoću otvorenog sustava sastoji se od raspoređivanja mulja u dugačke trokutaste ili tarpezne trake sa stanovitim suženjem, koje se pomiču ili povremeno prevrću (slika 53). Kompostiranje na otvorenome u hrpama koristi se za veće količine koje zahtijevaju dosta prostora. Osim toga kod ovog rješenja mogu se javiti problemi s neugodnim mirisima i procijednim vodama. Različite metode mogu se koristiti za kontrolu neugodnih mirisa a najčešće korištena među njima je metoda dodavanja živog vapna (CaO) za promjenu pH mulja. Iskustva pokazuju da organski materijal gubi miris kada se pH povisi s uobičajenih 5.5 do 6.5 na pH od 10,0 do 10,5. Osim promjene pH vrijednosti, hidratacija živog vapna (upijanje vlage iz mulja) uzrokuje oslobađanje topline materijala (Ban i sur., 2019).



Slika 52. Kompostiranje mulja na otvorenom (www.sludgeprocessing.com)



Slika 53. Obrada mulja tijekom kompostiranja na otvorenom (www.climatesmartglaciercountry.org)

Kompostiranje u zatvorenim sustavima predstavlja kompostiranje u kontroliranom okruženju s ciljem smanjenja neugodnih mirisa i vremena postupka obrade kontrolom protoka zraka, temperature i koncentracije kisika. Iz tog razloga, kompostiranjem u zatvorenim sustavima omogućeno je prikupljanje emisija plinova, mirisa i čestica. Pod terminom „kompostiranje u bioreaktorima smatra se stabiliziranje supstratne biomase u posebnim prihvatnim strukturama, gdje se tehnike za pokretanje i prisilno ventiliranje sirovine kombiniraju na različite načine. Bioreaktori mogu biti zatvoreni spremnici ili jednostavni otvoreni bazeni (Ban i sur., 2019).

4.2. Termička obrada mulja

U slučaju kada iz bilo kojih razloga ne postoji mogućnost uporabe mulja, kod većih se uređaja (i/ili skupine srednjih i manjih uređaja), koristi termička obrada mulja. Najbolji primjer takvog zbrinjavanja mulja je Danska koja godišnje proizvede termički obradi 300.000 tona suhe tvari mulja 5 postrojenja za termičku obradu mulja ili Njemačka koja u svoja 23 postrojenja termički obradi 630.000 tona suhe tvari mulja (Malacrida, 2014). Izgaranje mulja ovisi o sadržaju vode u mulju i o sadržaju organskih tvari. Što je manji postotak organske tvari u mulju, potreban je veći postotak suhe tvari. Biološki stabiliziran mulj sa sadržajem organske tvari oko 50% potrebno je dehidrirati do sadržaja suhe tvari 35-46,5 %, ovisno o tipu postrojenja za izgaranje. Ovako pripremljen mulj ima značajnu ogrjevnu vrijednost i ona se kreće oko 9-12 MJ/kg (German Environmental Agency, 2018). Potrebne vrijednosti ogrjevne vrijednosti mulja za spaljivanje mulja u monospalionicama kreću se između 4,8 MJ/kg i 6,5 MJ/kg. Približna toplinska vrijednost mulja u iznosu od 3,5 MJ/kg za spaljivanja mulja u monospalionicama uzima se kao granična. Mulj s ogrjevnom vrijednosti između 2,2 MJ/kg i 4.8 MJ/kg najčešće se spaljuje u spalionicama komunalnog otpada i procesima suspaljivanja (rotirajuće peći). (MZOE, 2020). Postupak spaljivanja mulja započinje kada se stabiliziran i dehidriran mulj koji sadržava 18-35% suhe tvari uvodi u postupak sušenja. Nakon sušenja, mulj sadrži 75-95% suhe tvari te se uvodi u peći gdje se odvija spaljivanje. Pepeo dobiven izgaranjem mulja je fino granulirani otpadni materijal, potencijalno primjenjiv kao dodatak u proizvodnji građevnih proizvoda (beton, opeka), ali i za ostale namjene kao u primjerice cestogradnji (Vouk i sur., 2015)

Termička obrada mulja je prvenstveno orijentirana smanjenju volumena, a ne proizvodnji energije jer se smanjuje masa mulja do 85%, dok se i do 90% unište različite toksične komponente, minimaliziraju neugodni mirisi i olakšava gospodarenje, odnosno konačno zbrinjavanje mulja u formi pepela. Naime, velik udio nastalog pepela se odlaže na posebno uređena odlagališta, ali se sve više razmatra opcija iskorištenja pepela. U novije vrijeme sve se više istražuje iskorištenje pepela u izdvajanju fosfora, budući su zalihe fosfora u prirodi vrlo ograničene. Uz današnje stope fosfora, procijenjeno je kako su u prirodi dostatne za svega 50 do 100 godina ekonomsko održivo iskorištenje (Cordell i sur., 2009). Potrebno je napomenuti da pri izgaranju mulja postoji opasnost od onečišćenja zraka pa treba predvidjeti pročišćavanje plinova pri izgaranju.

Postrojenja za monospaljivanje kanalizacijskog mulja spaljuju mulj na temperaturama između 850 i 950°C. Na temperaturi od 800°C odstranjuju se neugodni mirisi, ali još uvijek je potrebno pročistiti dim s obzirom na sadržaj prašine (lebdećeg pepela) te dušikovih oksida, teških metala, ukupnih ugljikovodika i otrovnih organskih spojeva. Temperature ispod 850°C mogu dovesti do emisije neugodnih mirisa, dok pri temperaturama iznad 950°C postoji opasnost od sinteriranja pepela. Razina temperature koja se javlja tijekom spaljivanja ovisi o sadržaju energije, količini unesenog mulja iz pročistača otpadnih voda i količini zraka za izgaranje (German Environmental Agency, 2018).

Korištenjem mulja iz pročištača otpadnih voda u termičkoj obradi nastaje kao nusproizvod pepeo kojeg na godišnjoj razini nastaje u svijetu oko 1,7 milijuna tona i vrlo je vjerojatno kako će ta brojka u budućnosti rasti. (Donatello i Cheeseman, 2013). Također, sve se više razmatra suspaljivanje mulja sa miješanim komunalnim otpadom. Međutim, potrebno je naglasiti kako pepeo nastao takvim suspaljivanjem komunalnog otpada i mulja ne zadovoljava osnovne karakteristike neophodne za njegovu upotrebu. Pa je tako u takvom pepelu zabilježen veći udio opasnih i otrovnih tvari te lošija svojstva pepela važna za njegovo zbrinjavanje.

Posljednjih godina termička obrada mulja istovremenim izgaranjem sa drugim materijalima u elektranama i industrijskim pećima zauzima sve veći udio u konačnom zbrinjavanju mulja iz pročištača otpadnih voda u Europskoj uniji. Mulj se može zajednički spaljivati u elektranama uz lignit i kameni ugljen. Općenito, spaljuje se samo stabilizirani (tj. digestirani) mulj iz razloga što bi korištenje sirovog mulja uzrokovalo velike poteškoće u rukovanju i skladištenju te nije prikladno zbog visokog sadržaja vode, a posebno zbog stvaranja neugodnih mirisa. Trenutno se u Njemačkoj u postrojenjima za termičku obradu otpada koristi dehidrirani mulj sa sadržajem vode približno 25 do 35% suhe tvari. Neka postrojenja za termičku obradu otpada koriste isključivo potpuno osušeni mulj iz pročištača otpadnih voda u svrhu njegovog zajedničkog izgaranja sa nekim drugim supstratom. Iz tog razloga se u svrhu termičke obrade mulja provodi prethodna obavezna dehidracija ili sušenje mulja koji se potom termički obrađuje zajedno sa nekim drugim supstratom kao što je primjerice otpad. Ono što se navodi kao problem jest činjenica da mulj nema ekonomsku vrijednost kao sirovina za proizvodnju energije ukoliko ima visok udio vode od približno 65-75% suhe tvari. Ako se pak mulj iz pročištača otpadnih voda suši viškom topline iz kogeneracijskih postrojenja ili termoelektrana na ugljen u rasponu niskih temperatura, tada mulj može izgarati uz energetska i ekonomska dobit (German Environmental Agency, 2018).



Slika 54. Postrojenje za termičku obradu mulja Durnrohr Austrija (www.sludge2energy.de)

Hospido i sur. (2005.) proveli su analizu termičke obrade mulja u monospaljivanju kao i suspaljivanju sa ugljenom. Zaključili su kako je suspaljivanje mulja s ugljenom ekološki najprihvatljivije, ali i ekonomski najmanje prihvatljiva. Utvrđeno je da se maksimalna učinkovitost i minimalni utjecaj na okoliš postižu kada se ugljenu doda 10-40% suhog mulja. Osim toga, mnogi su autori pokazali praktične primjere u kojima se utjecaji na okoliš uglavnom smanjuju kada se mulj koristi

kao gorivo, a proizvedeni pepeo koristi kao aditiv u proizvodnji cementa i koji se kasnije može koristiti za izradu proizvoda s dodanom vrijednošću (Onaka, 2000; Valderrama i sur., 2013).

Mulj se može suspaliti podjednako dobro kako u cementarama tako i termoelektranama na ugljen. U većini takvih objekata za spaljivanje nema značajnih problema s upravljanjem, transportom i samim izgaranjem mulja, ali svi procesi izgaranja mulja u industrijskim postrojenjima moraju ispuniti strogu EU Direktivu 2000/76/EEC prema kojoj suspaljivanje ne smije uzrokovati veće specifične emisije u odnosu na emisije nastale specijaliziranim monospaljivanjem. To može biti glavna prepreka za suspaljivanje ako takva postrojenja nisu opremljena dotičnom jedinicom za pročišćavanje plinova (MZOE, 2020). Trenutno se u Hrvatskoj ovakav oblik zbrinjavanja moguća jedino u termoelektranama i cementarama, što često zahtijeva prethodno isušivanje mulja. Isto tako, cementna industrija je opterećena i zahtjevima spaljivanja i anorganske frakcije iz otpada (RDF) čime se cijena ovakvog zbrinjavanja dodatno naplaćuje. Budući trenutno u Hrvatskoj ne postoje postrojenja za ovakvu obradu mulja (kao i komunalnog otpada) ovakav način zbrinjavanja otpada se ne može niti razmatrati kao opcija za cjelovito i brzo rješavanje mulja sa UPOV-a diljem Hrvatske. Suspaljivanje u cementnoj industriji koje se prakticira u većem broju zemalja članica EU je također moguće rješenje za Hrvatsku. Mulj u ovom slučaju treba proći postupak prethodnog sušenja, a Hrvatska ima tri tvornice za proizvodnju cementa. Nasuprot tome, suspaljivanje u termoelektranama (zajedno s ugljenom i lignitom) dokazano je podobna varijanta te se intenzivno prakticira u zemljama EU. Mulj se može spaljivati kao isušeni mulj uz prethodno isušivanje, a Hrvatska posjeduje jednu termoelekttranu na lokaciji Plomin koja je kvalificirana za suspaljivanje mulja (MZOE, 2020). U Austriji, gdje je za velike gradove poput Beča gdje se nalazi najpoznatija spalionica otpada u Austriji, termička obrada mulja je jedno od glavnih rješenja za dugoročno postupanje s muljem. Sve je više planova kako unaprijediti samostalno spaljivanje mulja iz razloga recikliranja i korištenja fosfora iz pepela. U Austriji se pripremaju novi propisi o gospodarenju muljem, u kojima će se istaknuti potreba korištenja glavnih sastojaka u mulju te s tim u vezi primjena monotermičke obrade mulja, s obzirom na to da kod zajedničke termičke obrade pepeo predstavlja izgubljen fosfor u biogeokemijskom ciklusu na Zemlji (Tedeschi i sur., 2012).

Činjenica jest da na području iskorištavanja mulja u poljoprivredi i kompostiranju u Hrvatskoj, osim donošenja Pravilnika o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj rabi u poljoprivredi (NN 38/08), nije napravljeno gotovo ništa, osobito u dijelu strateškog pristupa problemu osiguranja potrebnih površina, odnosno pristanka krajnjih korisnika (MINGOR, 2021). Za uređaje većeg kapaciteta, termička se obrada može se u nekim slučajevima ocijeniti prihvatljivim rješenjem s ekonomskog i tehnološkog gledišta. Međutim, njezina izgradnja će imati niz zapreka koje će biti teške za riješiti. Prva i najvažnija je NIMBY (ne u mom dvorištu) efekt u kojem lokalna zajednica će sigurno se protiviti ovakvom načinu rješavanja mulja iz pročišćavača otpadnih voda te će korištenje mulja kao gnojiva u poljoprivredi imati značajnu prednost. Naime, načela održivog razvoja, odnosno korištenje odnosno oporaba otpada sve više dobiva na važnosti u modernim društvima i kao takva su prihvatljivija javnosti od samih tretmana spaljivanja različitih vrsta otpada.

4.3. Obrada mulja dodavanjem pepela iz biomase

Homogenim miješanjem komunalnog mulja s pepelom nastalim izgaranjem biomase nastaje kompozitni proizvod koji je kemijski stabilan, ima malu vodopropusnost, otporan je na pucanje tijekom višestrukih ciklusa smrzavanja i odmrzavanja. Osnovne karakteristike ovakve obrade mulja s pepelom iz biomase su racionalizacija operativnih troškova, jednostavnost i pouzdanost tehnologije obrade mulja i pepela, a ovakav oblik zbrinjavanja mulja posebno je pogodan kod muljeva proizašlih pročišćavanjem industrijskih otpadnih voda, odnosno kod muljeva koji zbog svog sastava nije pogodan za korištenje u poljoprivredi. Ova tehnologija zbrinjavanja mulja je u suglasju sa Direktivama i regulativama Europske unije - Waste Framework Directive (2008/98/EC); IPPC Directive (2010/75/EU) - BREF document -Waste treatment industrijes (2006)

Kao što je prethodno navedeno, potencijal šumske biomase, a i energetske kulture kao obnovljivog izvora energije u Hrvatskoj je vrlo velik, ali osim navedenih za proizvodnju energije može se upotrijebiti i poljoprivredni ostaci poput slame, orezane biomase, maslinove komine, i drugih vrsta poljoprivredne biomase koje se mogu koristiti u proizvodnji toplinske energije. Međutim, još uvijek se u kogeneracijskim postrojenjima za proizvodnju energije koristi šumska biomasa ili biomasa nastala u drvoprerađivačkim postrojenjima (Bilandžija i sur., 2018). Unatoč tomu, sva postrojenja moraju pronaći i prihvatljiv način postupanja sa nastalim pepelom. Sukladno navedenom, ova tehnologija zbrinjavanja mulja ima dodanu vrijednost u smislu zbrinjavanja još jednog nusproizvoda - pepela nakon izgaranja biomase u kogeneracijskim postrojenjima.

Još jedna prednost ove tehnologije leži u činjenici kako tehnologija zbrinjavanja mulja pepela, kao konačni proizvod ima materijal čije je glavna upotreba u građevini i cestogradnji. Stoga je moguće i korištenje mulja iz industrijskih postrojenja opterećena štetnim materijalima iznad vrijednosti propisane pravilnikom kada se mulj koristi u poljoprivredi (MINGOR, 2021). Takav materijal ima najviše 35% masenog udjela suhe tvari te se kao takav ne smatra zapaljivim. Materijal proizveden na ovakav način može zamijeniti prirodne materijale koji se koriste za izradu manje zahtjevnih cestovnih i hidrotehničkih objekata i postupke sanacije. Budući da ima malu vodopropusnost može se koristiti i za brtvljenje podloge polja za odlaganje otpada u funkciji sprečavanja onečišćenja tla, površinskih i podzemnih voda, izradi cesta u području odlagališta otpada, ili kao dnevna ili prekrivka na odlagalištima komunalnog otpada, te za izgradnju hidrotehničkih nasipa koji nisu pod stalnim utjecajem vode (protupoplavni nasipi) (Pavšić i sur., 2014). Takav proizvod može bez ikakvih problema zadovoljiti Hrvatsku tehničku ocjenu za prikladnosti za uporabu koja uključuje tehnička svojstva sastavnih materijala i gotovog proizvoda koja utječu na ispunjenje temeljnih zahtjeva za građevinu, posebno vodeći računa o zdravlju i sigurnosti osoba uključenih tijekom životnog ciklusa građevine. Ocjenjivanje prikladnosti za uporabu uključuje tehnička svojstva sastavnih materijala i gotovog proizvoda koja utječu na ispunjenje temeljnih zahtjeva za građevinu. U tom slučaju tvrtka koja koristi mulj i pepeo u svrhu proizvodnje deklariranog materijala za građevinu, mora osigurati da je proizvod u skladu sa Hrvatskom tehničkom ocjenom te mora kontrolirati proces proizvodnje, osnovne materijale, proizvodnu i mjernu opremu, gotovi

proizvod, kontrolu dokumenata i podataka te rukovanje, skladištenje, distribuciju i isporuku gotovog proizvoda. Proizvedeni materijal je koristan kao jeftina zamjena za geokompozitne materijale ili glinu, što dodatno doprinosi smanjenju utjecaja stakleničkih plinova zbog smanjene degradacije zemljišta kao posljedica otvaranja novih rudnika.

Najveća prednost ovakvog načina zbrinjavanja mulja leži u činjenici kako teški metali prisutni u komunalnom (ili industrijskom) mulju miješanjem s pepelom reagira s oksidima prisutnim u letećem pepelu, čime nastaju novi spojevi netopivi u vodi. Na taj način se vrši stabilizacija potencijalno opasnih elemenata i smanjuje mogući negativan utjecaj na okoliš i ljude koji je prisutan prilikom deponiranja mulja. Nadalje, reakcijama između pepela nastalog izgaranjem biomase i komunalnog mulja nastaju anorganskih spojevi (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) koji nisu zapaljivi.

Miješanje mulja s pepelom koji posjeduje pokreće niz fizikalno-kemijskih reakcija, kao što je pretvorba teških metala u netopive hidrokside, stvaranje topline zbog hidratacije metalnih oksida i stvaranje pucolanskih struktura. Istraživanja su pokazala da je proizvedeni materijal biološki i kemijski inertan i potpuno siguran za korištenje u kontroliranim uvjetima. Zbog alkalnih uvjeta, proteini se hidrolitički razgrađuju u prisutnosti vode u amonijak. U takvim uvjetima uništavaju se svi patogeni mikroorganizmi, čime se osigurava biološka i biokemijska stabilnost konačnog proizvoda. Analiza je pokazala da se nekoliko minuta nakon stabilizacije aktivne spore *Salmonelle* više ne mogu detektirati, a broj *Escherichia Coli* je ispod zakonskih granica. Nakon hidratacije, smjesa ulazi u fazu kristalizacije. Zbog specifične mješavine oksida i sadržaja CaO , neki pepeli imaju visoku pucolansku čvrstoću usporedivu s cementom. Pucolani su mješavina silikata i aluminijevih oksida, koji sami po sebi nemaju vrijednosti cementa, ali u obliku praha i u prisutnosti vode reagiraju s CaO čak i na sobnoj temperaturi i tvore materijale slične cementu. Alkalni uvjeti dalje pokreću niz pucolanskih reakcija sličnih kristalizaciji cementa. Dobivene kristalne strukture poprečno povezuju hidrokside teških metala i druge kontaminante, čime se sprječava daljnja ekstrakcija kontaminanata. Osim toga, kristalne strukture daju proizvedenom materijalu konačne geomehaničke karakteristike.

Ovakva tehnologija obrade mulja u svrhu proizvodnje kompozitnih građevinskih materijala je odobrena tehnologija od strane CEN-EN 12832 standarda i ispunjava uvjete za preradu i korištenje biorazgradivog, komunalnog i sličnog mulja, s procesima koji uključuju kemijsku higijenu i inertizaciju te miješanje mulja s živim vapnom i/ili pepelom. Nadalje, analiza životnog ciklusa (LCA) pokazala je prednosti korištenja pretvorbe mulja u građevinske materijale u odnosu na njihovu upotrebu u energetske svrhe (Righi i sur., 2013).

Korištenje ovakvog oblika zbrinjavanja mulja omogućuje smanjenje investicijskih troškova od samog početka zbog smanjenih potreba za skladišnim kapacitetom potrebnim za skladištenje muljeva. Zahvaljujući brzom preradi mulja, razgradnja organskih tvari stajanjem mulja na otvorenim skladištima svedena je na najnižu moguću razinu i kao rezultat toga postiže se daljnje smanjenje negativnih utjecaja na okoliš. Naime, u slučaju nekontroliranog skladištenja mulja

moгу nastati aerobni i anaerobni procesi razgradnje organske tvari i emisije stakleničkih plinova te neugodnih mirisa u okoliš, što dodatno doprinosi negativnom stavu javnosti prema mulju i njegovoj daljnjoj preradi i korištenju.

Ovi uređaji za obradu mulja su obično malog kapaciteta, mogu biti čak i mobilni te se mogu instalirati izravno ili u blizini UPOV. Naime, jako je važno da se u tehnologiji zbrinjavanja mulja što više smanjuju troškovi, a ukoliko se takvo postrojenje instalira u blizini UPOV, tada u tom su slučaju problemi s opterećenjem okoliša i rastućim troškovima zbog logistike i transporta su minimalizirani. Osim toga, obrada i korištenje proizvedenog materijala podrazumijeva proizvodnju proizvoda s dodanom vrijednošću koji se mogu koristiti kao sirovine ili djelomični proizvodi u drugim industrijskim sektorima, u skladu s načelima industrijske ekosimbioze i kružnog gospodarstva. Također, uz UPOV, moguća je i instalacija ovakvog pogona u blizini odlagališta otpada, u svrhu optimizacije transporta i korištenja mulja te konačnog proizvoda. Naime, glavni način korištenja gotovog proizvoda iz mulja i pepela je jeftina i učinkovita prekrivka prilikom sanacije odlagališta miješanog komunalnog otpada. Naime, izbor tehnologije korištenja dobivenog proizvoda iz mulja i pepela je vezan upravo sa sustavom sanacije odlagališta otpada budući da transportni troškovi itekako utječu na njezin izbor. Budući ovakve fleksibilne tehnologije omogućavaju lokaciju pogona za obradu mulja u blizini UPOV-a i odlagališta otpada, to rezultira vrlo niskim troškovima transporta mulja i gotovog proizvoda. Prednost ovakvog integralnog pristupa u rješavanju problema zbrinjavanja mulja, pepela i sanacije odlagališta otpada jest optimizirano korištenje svih proizvoda u lancu zbrinjavanja ove vrste otpada. Naime, utjecaj gospodarenja muljem na transport najizraženiji je kod cestovnog transporta. Gospodarenje muljem zahtjeva određene transportne procese i tokove koji se ne obavljaju zasebnom infrastrukturnom mrežom, nisu izvan naseljenih područja te sustav kao takav nije izdvojen. Stoga je potrebno sagledati utjecaje koje gospodarenje muljem ima na stanovništvo i prostor u odnosu na transportne tokove, što se ovakvim modelom zbrinjavanja u blizini UPOV-a i odlagališta otpada u potpunosti minimalizira.

Ove tehnologije omogućuju otvaranje novih radnih mjesta i smanjenje troškova pročišćavanja otpadnih voda. Svaka tehnologija ima svoje prednosti ili nedostatke, ali općenito centralizirane tehnologije kao što su termička obrada, aerobno i anaerobno kompostiranje prikladnije su za preradu većih količina mulja (npr. količine iznad 50.000 tona godišnje), dok su manje i fleksibilnije tehnologije miješanja mulja i pepela prikladnije za preradu mulja u količinama ne većim od 50.000 tona godišnje. Na slici 55 prikazano je postrojenje za obradu mulja pomoću pepela koji se nalazi u Belišću.



Slika 55. Postrojenje za proizvodnju kompozitnih materijala iz mulja i pepela u Belišću (Livit, 2021)

Postupak zbrinjavanja ove dvije vrste otpada u postrojenju je u principu vrlo jednostavan. Naime, nakon što se u tehnološkom procesu prihvata otpada, otpad vizualno pregleda i prihvati, te se obavi kontrola prateće dokumentacije i vaganje, otpadni muljevi se utovaraju u prihvatni konusni bunker odakle se dozira prema odabranom receptu u tehnološki postupak obrade otpada miješanjem mulja i pepela u miješalici. Iz silosa pepela se u određenom omjeru pepeo dozira u tehnološki postupak obrade otpada miješanjem mulja i pepela u miješalici. Unutar miješalice provodi se miješanje mulja i pepela u određenom omjeru po izabranoj recepturi koja kao rezultat daje konačni produkt uporabe otpada, oplemenjivanjem sirovine miješanjem otpadnih muljeva i pepela, koji je biološki stabiliziran materijal za daljnju uporabu u građevinske ili neke druge svrhe. Dobiveni proizvod je moguće u skladu s Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14) izvršiti upis u Očevidnik za ukidanje statusa otpada. Proizvedeni kompozitni materijal se koristi na materijal za sanaciju odlagališta otpada u Belišću. Na slici 56. prikazan je izgled odlagališta nakon sanacije kompozitnim materijalom dobivenim miješanjem mulja iz pročistača otpadnih voda i pepela.



Slika 56. Aplikacija kompozitnog materijala na odlagalištu otpada u Belišću (Livit, 2021)

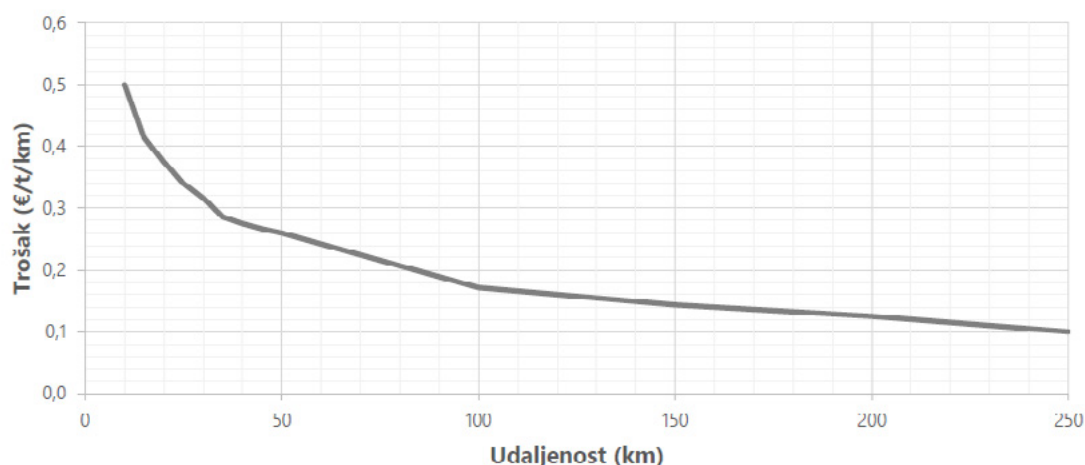
5. OKVIRNA PROCJENA TROŠKOVA ZBRINJAVANJA MULJA

Obzirom da su brojne nepoznanice teško se može i okvirno iskazati troškovna strana. Za usporedbu mogu se uzeti iskustva iz zemalja EU. Tako se korištenje mulja u poljoprivredi ocjenjuje kao ekonomski najjeftiniji način ukoliko su ostvarene sve pretpostavke za njegovu primjenu. Prema izvješću EU cijena koštanja u eurima po toni suhe tvari mulja prikazana je u tablici 47.

Tablica 47. Okvirni troškovi za opcije korištenja mulja (MZOE, 2020).

Opcija korištenja	€ po toni suhe tvari mulja
Poljoprivredne površine	80-200
Ozelenjivanje postojećih odlagališta otpada	95-180
Kompostiranje	85-130
Peleti kao biogorivo	oko 175
Izgaranje u cementarama ili termoelektranama	150
Miješanje sa pepelom iz biomase - građevinski materijal	95-110

Troškovi zbrinjavanja i obrade mulja nisu zanemarivi te se kod UPOV-a veličine 5.000 do 200.000 ekvivalent stanovnika kreću oko 50% ukupnog troška poslovanja postrojenja., a u određenim uvjetima i okolnostima uvjetovano transportom i zbrinjavanjem na većim udaljenostima mogu biti i znatno veći uz veći negativni ekološki utjecaj (Nowak i sur., 2003).



Slika 57. Troškovi prijevoza mulja (MZOE, 2020)

Podrazumijeva se da je vrlo velika prednost kod obrade mulja blizina potencijalnih lokacija za proces njegove obrade, upotrebe ili zbrinjavanja. Porastom cijena goriva itekako je izraženo pravilo da veća transportna udaljenost podrazumijeva veće transportne troškove. Najjednostavniji način smanjenja troška transport usmjereno je smanjenje volumena mulja - sušenjem, odnosno dehidracijom mulja i povećanjem vrijednosti suhe tvari. S obzirom na to da je transport mulja relativno skup, dosadašnja iskustva ukazuju da nije opravdano prevoziti mulj koji nije osušen na min. 75% suhe tvari na veće udaljenosti, a što potvrđuju i brojne ekonomske analize. Stoga se u slučaju odvoza mulja izvan granica Hrvatske u većini slučajeva u preporuča njegovo sušenje na samim uređajima (potencijalno rješenje je i izgradnja jednog pogona za sušenje za veći broj susjednih UPOV-a), te daljnji prijevoz osušenog mulja (MZOE, 2020).

Što se tiče osnovnih cijena zbrinjavanja mulja u inozemstvu u prosjeku se u Sloveniji zbrinjavanje mulja bez obzira na tehnologiju kreću oko 145 do 180 Eur/t, Italiji 150-190 Eur/t, a u Austriji 98-195 eur/t suhe tvari. U Hrvatskoj su te cijene još uvijek niže i kreću se od 80-150 Eur/t u ovisnosti o tehnologiji zbrinjavanja i transportu potrebnom za zbrinjavanje mulja.

Međutim, za očekivati je da u Hrvatskoj pa i u ostalim državama članicama Europske unije će postojati različite metode obrade mulja koja će prvenstveno biti definirane po regionalnim karakteristikama gdje se nalazi UPOV te sukladno tome formiranje koncepta zbrinjavanja mulja. Za očekivati je da će u industrijskim središtima prevladavati uporaba mulja koja će proizvoditi energiju ili građevinski materijal, dok u UPOV-ima manjih kapaciteta orijentiranih u središtima sa manjom industrijom te ruralnim područjima koristiti poljoprivredu ili proizvodnju komposta kao idealno rješenje. Također, korištenje mulja u svrhu ozelenjivanja postojećih odlagališta otpada je opcija koja svakako ima svoj potencijal, ali i ograničenje u smislu broja takvih lokacija pogodnih za takvu vrst zbrinjavanja mulja.

Nadalje, sve aglomeracije u Hrvatskoj će svoj odabir rješenja obrade mulja temeljiti prvenstveno mogućnosti samostalnih rješenja. Daljnje uštede u obradu mulja mogu se potražiti u zajedničkoj obradi više UPOV-a i udruživanju troškova obrade mulja.

Izmijenjena i dopuna europskih regulativa vezanih za mulj iz pročistača otpadnih voda će dodati povrat fosfora kao novi faktor koji se pojavljuje u troškovima zbrinjavanja mulja. Procjene pokazuju da se, ovisno o regionalnim uvjetima, naknade za otpadne vode mogu povećati za oko 3 do 11 Eur po osobi godišnje samo zbog uvođenja rekuperacije fosfora u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda.

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Najvažniji cilj Europske komisije koji se odnosi na zbrinjavanje, odnosno odlaganje otpadnog mulja u budućnosti je namjera da se provede materijalno recikliranje. To znači da se mulj ne može jednostavno klasificirati kao otpad iz razloga što sadrži komponente koje se moraju reciklirati po posebnim ciklusima nastajanja. Obzirom na smanjenje fosfatnih zaliha u svijetu, otpadni mulj bit će smatran izvorom minerala.

Prema svemu navedenom karakteristike mulja ukazuju na nedvojbenu mogućnost korištenja u poljoprivrednom sektoru za proizvodnju energetskih kultura na poljoprivrednim površinama nepogodnima za proizvodnju hrane i to prvenstveno kao poboljšivač tla sa dozama većim nego što je propisano Pravilnikom bez negativnog utjecaja na biljku i tlo. Međutim, ograničenja koja sa sobom nosi Pravilnik primarno u pogledu maksimalne količine mulja koju se godišnje može unijeti u tlo ili na tlo iziskuje razmjerno veliku ukupnu potrebnu površinu. Na kraju, može se zaključiti da je uporaba mulja na poljoprivrednim tlima za sad vrlo učinkovit način zbrinjavanja mulja koji je nastao na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda, jer ne nastaje nova otpadna tvar, nego se on vraća na početak svog nastanka, čime je zadovoljen ciklus kruženja tvari. Međutim, sezonska ograničenja u primjeni mulja na poljoprivredne površine nalažu pomno planiranje između proizvodnje i primjene mulja u poljoprivrednoj proizvodnji. Isto tako u slučaju kada mulj ne udovoljava standardu za primjenu u poljoprivrednom sektoru, zahtjeva alternativni način korištenja primjerice proizvodnja kompozitnih materijala u građevinarstvu.

Stoga proizlazi zaključak kako je u ovakvim sustavima proizvodnje otpadnog kanalizacijskog mulja potrebno uvijek imati multivarijantno rješenje njegovog zbrinjavanja. To potkrepljuju i slučajevi u drugih zemalja Europske unije, gdje svakako dominira primjena u poljoprivrednom sektoru, pogotovo za proizvodnju poljoprivrednih kultura za neprehrambeni lanac.

Može se zaključiti kako je apliciranje na poljoprivrednim tlima koje se koriste za uzgoj energetskih kultura, tehnološki jednostavan i učinkovit način zbrinjavanja mulja iz pročistača otpadnih voda, ali zbog niza ograničenja takav način zbrinjavanja je organizacijski zahtjevan i potrebno je pažljivo praćenje njegove kvalitete i sastava, kako ne bi došlo do mogućeg onečišćenja okoliša njegovim pretjeranim apliciranjem na poljoprivredna tla. Isto tako, u svrhu uspostave multivarijabilnog rješenja, potrebno je razvijati sustave reciklaže mulja u proizvodnji kompozitnih materijala, pogotovo za muljeve koje dolaze iz industrijskih procesa ili na područjima gdje je primjena mulja u poljoprivredi otežana ili nemoguća.

Eventualno napuštanje koncepta korištenja mulja u poljoprivredi bi imalo niz prednosti, a i nedostatke za različite dionike. U nekim slučajevima, nastat će povećani troškovi transporta za obradu mulja jer će se morati obraditi na drugom mjestu. Poljoprivrednici će morati zamijeniti mulj koji koristio kao gnojivo ili poboljšivač tla te poduzeti nove, puno skuplje mjere za održavanje humusa. Ako se zamijeni industrijskim gnojivima, uzrokovati će dodatne ekonomske

troškove za poljoprivrednike, posebice onima koji se ne bave proizvodnjom hrane. To će smanjiti dobru praksu gnojidbe na temelju potreba te povećati troškove ne samo zbrinjavanja mulja iz pročistača otpadnih voda, već i poljoprivrednih proizvođača, pogotovo za neprehrambeni lanac. Time će se i neizravno povećati troškovi obrade tla i poljoprivredne proizvodnje ne samo za proizvodnju energije, već i posljedično za proizvodnju hrane za ljude i životinje.

7. LITERATURA

1. Akula B., Sharma H.K., Reddy D.J., Solanki P. (2016): Physico-Chemical Properties of Sewage Sludge And Its Impact On Soil Fertility. Vol. No.4, Issue No., Dep. Of Environmental Science & Technology, College of Agriculture.
2. Arvas Ö., Yilmaz Đ. (2006): Comparison of biosolid and chemical fertilizer as source nitrogen and phosphorus. Istanbul Technical University 10th symposium of control of Industrial pollution (EKK'2006), 7-9 July, Istanbul, Turkey.
3. Ban, D.; Oplanić, M.; Palčić, I.; Černe, M.; Major, N. (2019): Smanjenje emisija stakleničkih plinova upotrebom gradskog i poljoprivrednog otpada u proizvodnji bilja, Projekt REDGREENPLANT, Poreč.
4. Bilandžija, N. (2015): Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
5. Bilandžija, N., Jurišić, V., Voća, N., Leto, J., Matin, A., Sito, S., Krička, T. (2017): Combustion properties of *Miscanthus x giganteus* biomass – Optimization of harvest time. Journal of the Energy Institute, Volume 90, Issue 4, 528-533.
6. Bilandžija, N., Kontek, M., Voća, N., Krička, T., Leto, J., Sito, S., Matin, A., Jurišić, V. (2015): *Sida hermaphrodita* kao kultura za proizvodnju energije. Zbornik radova 43. Međunarodnog simpozija "Aktualni zadaci mehanizacije poljoprivrede" Vol 43, Opatija, 625-634.
7. Bilandžija, N., Voća, N., Leto, J., Jurišić, V., Grubor, Matin, A., Geršić, A., Krička, T. (2018): Yield and biomass composition of *Miscanthus x giganteus* in the mountain area of Croatia. Transactions of Famena XLII- Special issue 1, 51-60.
8. Bilandžija, N.; Voća, N.; Jelčić, B.; Jurišić, V.; Matin, A.; Grubor, M.; Krička, T. (2018): Evaluation of Croatian agricultural solid biomass energy potential; Renewable and Sustainable Energy Reviews; Vol.93, 225-230.
9. Bilandžija, N.; Zgorelec, Ž.; Pezo, L.; Grubor, M.; Velaga Gudelj, A.; Krička, T. (2022): Solid biofuels properties of *Miscanthus x giganteus* cultivated on contaminated soil after pyto-remediation process; Journal of the Energy Institute; 101; 131-139.
10. Bilandžija, Nikola; Krička, Tajana; Matin, Ana; Leto, Josip; Grubor, Mateja (2018): Effect of Harvest Season on the Fuel Properties of *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby Biomass as Solid Biofuel, Energies, 11, 12; 3398, 13 doi:10.3390/en1123398.

-
11. Bonfiglioli L., Bianchini A., Pellegrini M., Saccani C. (2014): Sewage Sludge: Characteristics and Recovery Options. University of Bologna.
 12. Borkowska, H. (2007): Yields of Virginia fanpetals and willow on good wheat soil complex. *Fragmenta Agronomica* 2: 7-41.
 13. Borkowska, H., Molas, R. (2008): Weeding and Virginia mallow plant density depending on herbicides. *Annales Universitatis Mariae Curie, Skłodowska Lublin, Polonia*, 63, 10-16.
 14. Borkowska, H., Molas, R. (2013): Yield comparison of four lignocellulosic perennial energy crop species. *Biomass Bioenergy* 51: 145-153.
 15. Borkowska, H., Styk, B. (2006) Virginia fanpetals (*Sida hermaphrodita* L. Rusby): Cultivation and utilization. Monograph, Sec. ed. WAR; University of Life Sciences Lublin.
 16. Borkowska, H., Wardzinska, K. (2003): Some effects of *Sida hermaphrodita* R. cultivation on sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10, 119-122.
 17. Cordel, D.; Drangert, J.O.; White, S. (2009): The story of phosphorus: Global food security and food for thought; *Global Environmental Change*, 19(2); 292-305.
 18. COSEWIC (2010): COSEWIC assessment and status report on the Virginia Mallow *Sida hermaphrodita* in Canada. Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada. Ottawa. ix + 18 pp. (www.sararegistry.gc.ca/status/status_e.cfm).
 19. Čoga, L.; Slunjski, S. (2018): Dijagnostika tla u ishrani bilja, Priručnik za uzorkovanje i analitiku tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
 20. Demirbas, A. (2004): Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219 – 230.
 21. Demirbas, M. F., Balat, M., Balat, H. (2009): Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*, 50: 1746 – 1760.
 22. Donatello, S.; Cheeseman, C.R. (2013): Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review; *Waste management*, 33, 2328-2340.
 23. European Commission (2008): Waste Framework Directive (2008/98/EC).
 24. European Commission (2010): Directive 2010/75/EC on industrial emissions.
 25. European Commission (2010): IPPC Directive 2010/75/EC on industrial emissions - BRIEF document -Waste treatment industrie.

-
26. Fytli D, Zabaniotou A (2008): Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12(1),116-140.
 27. Garcia, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. (2012): Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, 103: 249-258.
 28. German Environmental Agency (2018): Sewage Sludge Disposal in the Federal Republic of Germany, Publication data.
 29. Greenhalf, C.E., Nowakowski, D.J., Harms, A.B., Titiloye, J.O., Bridgwater, A.V. (2012): Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis. *Fuel*, 93: 692-702
 30. Haug, R. T., (1993.): *The practical handbook of compost engineering*. Lewis, Boca Raton.
 31. Hodgson, E.M., Lister, S.J., Bridgwater, A.,V., Clifton-Brown, J., Donnison, I.S. (2010): Genotypic and environmentally derived variation in the cell wall composition of *Miscanthus* in relation to its use as a biomass feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 34: 652-660.
 32. Hospido A, Moriera M.T, Martin M, Rigola M, Feijoo G (2005): Environmental evaluation of different treatment processes for sludge from urban wastewater treatments: Anaerobic digestion versus thermal processes; *International Journal of Life Cycle Assessment*; 10(5), 336-345.
 33. Hussein A.H.A (2009): Impact of Sewage Sludge as Organic Manure on Some Soil Properties, Growth, Yield and Nutrient Contents of Cucumber Crop. *Journal of Applied Sciences*, 9: 1401-1411.
 34. Jones, J.M., Lea-Langton, A.R., Ma, L., Pourkashanian, M., Williams, A. (2014): *Pollutants Generated by the Combustion of Solid Biomass Fuels*. Springer-Verlag. London.
 35. Jørgensen, H., Bach, K. J., Felby, C. (2007): Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 1:119-134.
 36. Jurišić, V., Bilandžija N., Krička, T., Leto, J., Matin, A., Kuže, I. (2014): Fuel properties' comparison of allochthonous *Miscanthus x giganteus* and autochthonous *Arundo donax* L.: a case study in Croatia. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 79: 7-11.
 37. Karažija, T.; Leto, J.; Vidaković, B.; Bilandžija, N.; Voća, N.; Poljak M. (2021): Utjecaj primjene komunalnog mulja na kemijska svojstva tla i prinos trave *Miscanthus x giganteus*; *Zbornik radova 56. hrvatski i 16. međunarodni simpozij agronoma*; 96-101.

-
38. Kermati S., Hoodaji M., Kalbasi M. (2010): Effect of biosolids application on soil chemical properties and uptake of some heavy metal by *Cercis siliquastrum*. *African Journal of Biotechnology*, 9(44): 7477-7486.
 39. Kirchmann H., Börjesson G., Cohen Y., Kätterer T. (2016): From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. *A Journal of the Human Environment* 46(2).
 40. Krička, T., Leto, J., Bilandžija, N., Grubor, M., Jurišić, V., Matin, A., Voća, N. (2017): Tehnologija uzgoja, dorade i skladištenja energetske kulture *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby. Priručnik Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.
 41. Kroiss H.; Klager, F. (2018): How to make a large nutrient removal plant energy self-sufficient. Latest upgrade of the Vienna Main Wastewater Treatment Plant; *Water Science and Technology*, 77(10); 2369-2376.
 42. Kučić Grgić, D.; Bera, L.; Miloloža, M.; Cvetnić, M.; Ignjatić Zokić T.; Miletić, B. (2020): Obrada aktivnog mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnog voda procesom kompostiranja, *Hrvatske vode*, 111, 1-8.
 43. Kučić Grgić, D.; Briški, F.; Ocelić Bulatović, V.; Vuković Domanovac, M.; Domanovac, T.; Šabić Runjavac, M.; Miloloža, M. Cvetnić, M. (2019): Kompostiranje agroindustrijskog otpada, biootpada i biorazgradljivog komunalnog otpada u adijabatskom reaktoru; *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*; 68(9-10); 381-388.
 44. Lange, J. P. (2007): Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 1: 39-48.
 45. Leonard, A. (2011): Management of wastewater sludge's: a hot topic at European level, *Journal of Eesiduals Sci. Tech.* 8,38.
 46. Leto, J., Bilandžija, N., Voća, N., Jurišić, V., Grgić, Z. (2017): Uzgoj i korištenje miskantusa (*Miscanthus sp.*). Priručnik Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.
 47. Leto, J.; Bilandžija, N.; Bošnjak, K.; Vranić, M.; Stuburić I. (2016): Uzgoj *Miscanthus x giganteus* Greef et Deu. u različitim agroekološkim uvjetima Hrvatske-četverogodišnje iskustvo. Zbornik radova s 51. hrvatskog i 11. međunarodnog simpozija agronoma, 15-18. veljače 2016. Opatija, str. 233-237.
 48. Leto, J.; Bilandžija, N.; Kutnjak, H.; Karažija, T.; Poljak, M.; Vugrin, N.; Voća, N. (2021): Korištenje mulja iz pročištača otpadnih voda u gnojidbi miskantusa, 56. hrvatski i 16. međunarodni simpozij agronoma, 5-10.9.2021., Vodice, Hrvatska, 789-793.

-
49. 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., Texerija, F. (2003): Environment and harvest time affect the combustion qualities of Miscanthus genotypes. *Agronomy Journal*, 95:1274-1280.
 50. Livit (2021): Recycling of sewage sludge from wastewater treatment plants into building composites, Zagreb.
 51. Lončarić Z., Popović B., Ivezić V., Karalić K., Manojlović M., Čabrilovski R., Lončarić R. (2014): Mineralna i organska gnojidba na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima u pograničnome području Hrvatske i Srbije. Zbornik radova 49. hrvatskog i 9. međunarodnog simpozija agronoma.
 52. Malacrida, W. (2014): Optimization of the treatment and disposal of sewage sludge in the district of Como: options and scenarios assessment; Thesis for Master Engineering.
 53. Marschner H. (1995): Mineral nutrition of higher plants. Academic Press Limited, San Diego.
 54. Martinović J. (1997): Tloznanstvo u zaštiti okoliša – priručnik za inženjere. Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb.
 55. McKendry P. (2002): Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
 56. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja Republike Hrvatske (2021): Pregled podataka o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi za 2020 godinu.
 57. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja Republike Hrvatske (2021): Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina za razdoblje do 2030. godine.
 58. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike Republike Hrvatske (2020): Akcijski plan za korištenje mulja iz pročišćavača otpadnih voda.
 59. Narodne novine (26/20): Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.
 60. Narodne novine (38/08): Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi.
 61. Narodne novine (71/19): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.
 62. Nowak, O.; Kuehn, V.; Zessner, M. (2003): Sludge management of small wastewater treatment plants, *Water science and technology*, Vol.48, 11-12; 33-41.

-
63. Oleszek, M., Matyka, M., Lalak, J., Tys, J., Paprota, E. (2013): Characterization of *Sida hermaphrodita* as a feedstock for anaerobic digestion process. *Journal of Food, Agriculture & Environment* Vol.11 (3&4): 1839-1841.
64. Onaka, T. (2000): Sewage can make Portland cement: a new technology for ultimate reuse of sewage sludge. *Water Science and Technology* 41(8);93-98.
65. Pavšič, P., Mladenovič, A., Mauko, A., Kramar, S., Dolenc, M., Vončina, E., Pavšič Vrtač, K., Bukovec, P. (2014): Sewage sludge / biomass ash based products for sustainable construction, *Journal of Cleaner Production*, 67; 117-124.
66. Righi S, Olivieto L, Pedrini M, Buscaroli A, Casa, C.D (2013): Life cycle assesement of management for sewage mudge and food waste: centralized and decentralized approaches. *Jornal of Cleaner Production*, 44,8-17.
67. Roberts J.A., Daiels W.L. , Bell J.C., Martens D.C. (1998): Tall Fescus Production and Nutrient Status on South West Virginia Mine Soils, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 17, 55-62.
68. Sjoquist T., E. Wikander-Johansson. (1985): Vad innehåller slammet? Sveriges Lantbrukskemiska Labortorium. Meddelande 52.
69. Škorić A. (1986) Postanak, razvoj i sistematika tla. Udžebenik, Fakultet poljoprivednih znanosti Sveučilište u Zagrebu.
70. Šurić J.; Peter, A.; Krička, T.; Leto, J.; Bilandžija, N.; Voća, N. (2021): Energetska svojstva miskantusa nakon primjene mulja iz pročištača otpadnih voda; *Zbornik radova 56. hrvatski i 16. međunarodni simpozij agronoma*; 799-803.
71. Tedeschi S.; Malus, D.; Vouk, D. (2012): Konačna obrada mulja otpadnih voda grada Zagreba, *Građevinar*, 2.
72. Telmo, C., Lousada, J., Moreira, N. (2010): Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*, 101: 3808-3815.
73. Thomas, L. K. Jr. (1980): The decline and extinction of a rare plant species, Virginia mallow (*Sida hermaphrodita* (L.) Rusby) on National Park service areas. *Proc. Second Conf. Sci. Res. Natl. Parks. U.S.D.I.* 8: 60-75.
74. Thomsen, A.B., Rasmussen, S., Bohn, V., Vad Nielsen, K., Thygesen, A. (2005): Hemp raw materials: The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment on the chemical composition of the fibres. *Risø-Report. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark.*

-
75. Tušar, B. (2004): Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatiaknjiga, Zagreb.
 76. Valderrama C, Granados R, Cortina J.L, Gasol C.M, Guillem M, Josa A (2013): Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production *Journal of Cleaner Production*; 51 205-213.
 77. Van Loo, S. i Koppejan, J. (2008): *The handbook of biomass combustion and cofiring*. London – Sterling (VA), Earthscan. London, UK.
 78. Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2010): An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89: 913-933.
 79. Voća, N.; Leto, J.; Karažija, T.; Bilandžija, N.; Peter, A.; Kutnjak, H.; Šurić, J.; Poljak, M. (2021): Energy Properties and Biomass Yield of *Miscanthus x Giganteus* Fertilized by Municipal Sewage Sludge; *Molecules*, 26(14); 4371; DOI: 10.3390/molecules26144371.
 80. Voća, Neven; Bilandžija, Nikola; Leto, Josip; Cerovečki, Luka; Krička, Tajana (2019): Revitalization of abandoned agricultural lands in Croatia using the energy crop *Miscanthus x giganteus*; *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 23, 3; 128-131.
 81. Vouk, D.; Malus, D.; Tedeschi, S. (2011): Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, *Građevinar*, 63(4); 341-349.
 82. Vouk, D.; Nakić, D.; Štrimer, N.; Serdar, M. (2015): Korištenje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u betonskoj industriji; Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet.
 83. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011): *Ishrana bilja*. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek.
 84. Vukadinović V., Vukadinović V. (2016): *Tlo, gnojidba i prinos*. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek.
 85. Wechman, B.; Dienemann, C.; Kabbe, C.; Brandt, S.; Vogel, I.; Roskosch, A. (2013): *Sewage sludge management in Germany*; Umweltbundesamt, Bonn, Njemačka.
 86. Xu H., Zhang H., Shao L., He P. (2012). Fraction distributions of phosphorus in sewage sludge and sludge ash. *Waste and Biomass Valorization* 3: 355-361.
 87. Yamada, Y.; Kawase, Y., (2006.): Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption. *Waste management*, 26, 49-61.