

Modeliranje toka vode i pronosa fosfora kod tla s primjenom gradskog i poljoprivrednog bio-otpada

Grubić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:379297>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



MODELIRANJE TOKA VODE I PRONOSA FOSFORA KOD TLA S PRIMJENOM GRADSKOG I POLJOPRIVREDNOG BIO-OTPADA

DIPLOMSKI RAD

Petra Grubić

Zagreb, rujan, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

AGROEKOLOGIJA

MODELIRANJE TOKA VODE I PRONOSA FOSFORA KOD TLA S PRIMJENOM GRADSKOG I POLJOPRIVREDNOG BIO-OTPADA

DIPLOMSKI RAD

Petra Grubić

Mentor: Doc. dr. sc. Vilim Filipović

Zagreb, rujan, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Petra Grubić, JMBAG: 0178100143, rođena 07.01.1996. u Zadru, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

Modeliranje toka vode i pronosa fosfora kod tla s primjenom gradskog i poljoprivrednog bio-otpada

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Petre Grubić**, JMBAG: 0178100143, naslova:

**Modeliranje toka vode i pronosa fosfora kod tla s primjenom gradskog i poljoprivrednog
bio-otpada**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Doc. dr. sc. Vilim Filipović mentor

2. Doc. dr. sc. Ivan Mustać član

3. Doc. dr. sc. Jana Šic Žlabur član

Zahvala

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svome mentoru doc. dr. sc. Vilimu Filipoviću koji mi je pomogao svojim savjetima i korisnim sugestijama tijekom izrade ovog diplomskog rada i koji je uvijek imao vremena i strpljenja za moje upite. Zahvaljujem se također članovima komisije, doc. dr. sc. Jani Šić Žlabur i doc. dr. sc. Ivanu Mustaću na pregledu rada i korisnim savjetima.

Posebnu zahvalnost iskazujem svim svojim prijateljima i ljudima koji su upotpunjavali moj studentski život i koji su mi na ovaj ili onaj način pokazali pravi put u životu. Hvala mojoj prijateljici Luciji što je nesebično bila uz mene.

Na kraju svega, najveću zaslugu za ono što sam postigla u svome životu pripisujem mojim dragim roditeljima i bratu koji su bili uz mene u lakšim i u težim trenucima moga života i obrazovanja. Hvala im što su uvijek vjerovali u mene kada ni sama to nisam mogla i hvala im na bezuvjetnoj ljubavi i strpljenju.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj istraživanja	1
2. Pregled literature	2
2.1. Otpad u poljoprivredi.....	2
2.2. Kompost	3
2.2.1. Kompostiranje komunalnog mulja	5
2.2.2. Kompostiranje komine masline	7
2.3. Svojstva biočara i primjena u poljoprivredi.....	9
2.4. Proces pirolize u proizvodnji biočara	13
2.4.1. Piroliza komunalnog mulja	14
2.5. Fosfor u poljoprivrednoj proizvodnji	15
2.6. Modeliranje toka vode – HYDRUS model	17
3. Materijali i metode	18
3.1. Karakterizacija tipova tala koja su korištena za pripremu supstrata.....	18
3.2. Proizvodnja komposta i biočara od komunalnog mulja i komine masline	19
3.2.1. Proizvodnja komposta od komunalnog mulja i komine masline	20
3.2.2. Proizvodnja biočara od komunalnog mulja i komine masline.....	22
3.2.3. Kemijska karakterizacija komposta i biočara od komunalnog mulja i komine masline	24
3.3. Postavljanje pokusa	24
3.3.1. Opisi postavljenih tretmana	25
3.3.2. Pokus ispiranja lonaca i kemijska analiza	27
3.4. Određivanje hidrauličkih parametara tla	29
3.4.1. Analiza HYPROP-FIT sustavom	30
3.5. Numeričko modeliranje toka vode i pronosa fosfora	32
3.6. Inverzno modeliranje dinamike fosfora	34
4. Rezultati i rasprava	36
4.1. Utjecaj primjene komposta i biočara na zadržavanje vode u tlu i hidraulička svojstva	36
4.2. Utjecaj primjene komposta i biočara na kretanje fosfora u tlu	40
4.3. Određivanje sorpcije fosfora u tlu s dodatkom komposta i biočara	43
5. Zaključak	47
6. Popis literature	48
Životopis	55

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Petre Grubić**, naslova

Modeliranje toka vode i pronosa fosfora kod tla s primjenom gradskog i poljoprivrednog bio-otpada

Neobrađeni poljoprivredni i gradski otpad predstavlja prijetnju onečišćenju okoliša, ali obradom može postati isto tako kvalitetno gnojivo. Od istog se može napraviti kompost i biočar te on u tom slučaju može vrlo povoljno utjecati na hidraulička i na kemijska svojstva tla. Upotreba kompostiranog komunalnog mulja i maslinove komine, kao i upotreba biočara iz tih materijala, postala je sve zanimljivija zbog njihovog pozitivnog utjecaja na strukturu i plodnost tla, vraćanje hranjiva u tlo te prinos. Organski otpad je često bogat fosforom, posebice komunalni mulj i može imati utjecaj na hidrauličke i transportne procese u tlu. Utjecaj primjene bio-otpada na tlo i na procese toka vode i transporta moguće je između ostalog kvantificirati i putem numeričkih simulacija.

Cilj rada je istražiti učinke biočara i komposta proizvedenog iz mulja iz otpadnih voda i komine masline na hidraulička svojstva tla, tok vode i transport fosfora numeričkim modeliranjem pomoću modela HIDRUS-1D. Dodane su dvije vrste gnojiva (biočar i kompost), iz komunalnog mulja i komine masline, koje su primijenjene pri dvjema koncentracijama fosfora (stopa dodatka koja sadržava koncentraciju fosfora prema hrvatskom zakonodavstvu i stopa deset puta viša) na dva tipa tla (crvenica i rendzina). Pomiješano tlo je postavljeno u lonce (20 tretmana). Za modeliranje toka vode i transporta fosfora (P) u nesaturiranoj zoni tla, odnosno u ovom slučaju na pokusnim loncima, koristio se program HYDRUS. Numerički model testirao se na temelju podataka dobivenih iz pojedinih lonaca (istek perkolata i koncentracije $\text{PO}_4\text{-P}$). Hidraulički parametri tla analizirani su HYPROP-FIT sustavom, za pojedine kombinacije komunalnog mulja i komine masline.

Rezultati su pokazali visoku sorpciju fosfora kod svih tretmana (K_d 21,24 do 53,68 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) i visoku pouzdanost modela van Genuchten kod primjene obrnutog modeliranja (R^2 0,93 do 0,99). Općenito, dodavanje mulja iz komposta ili komine masline kao komposta ili biočara u oba slučaja primjene poboljšalo je zadržavanje vode u crvenici i rendzini, ali nije povećalo mobilnost fosfora u tom tlu, što se pokazalo održivim izvorom materijala bogatih ugljikom i fosforom.

Ključne riječi: numeričko modeliranje, fosfor, biočar, kompost, komunalni mulj

Summary

Of the master's thesis – student **Petra Grubić**, entitled

Modelling water flow and phosphorus transport in soil using municipal and agricultural bio-waste amendments

Untreated agricultural and municipal waste poses a threat to environmental pollution, however, it can become valuable fertilizer after the appropriate treatment. The fertilizer can be prepared as compost and biochar, in which case it can have a positive influence on hydraulic and chemical soil properties. The use of composted sewage sludge and olive pomace, as well as the use of biochars from these materials, has become increasingly interesting due to their positive impact on soil structure and fertility, nutrient returns to the soil and crop yield. Organic waste is often rich in phosphorus, especially municipal sludge and can have an impact on hydraulic and transport processes in the soil. The influence of the application of bio-waste on soil and on water flow and transport processes can be quantified by numerical simulations, among other techniques.

The aim of this thesis was to investigate the effects of biochar and compost produced from sludge from waste waters and olive pomace on hydraulic properties of soil, water flow and transport of phosphorus by numerical modelling using the HYDRUS-1D model. Two amendments were added (biochar and compost), from municipal sludge and olive pomace, which were applied at two application rates calculated on a P content basis (amendment rate containing P concentration according to the Croatian legislation, and at a rate ten times (10×) higher) to two soil types (Terra Rosa and rendzina). The mixed soil was placed in pots (20 treatments). The HYDRUS program was used for modeling of water flow and phosphorus transport (P) in the unsaturated soil zone, in this case on test pots. The numerical model was tested on the basis of data obtained from individual pots (termination of percolate and concentration of $\text{PO}_4\text{-P}$). Soil hydraulic parameters were analyzed by HYPROP-FIT system, for individual combinations of municipal sludge and olive pomace.

The results showed high phosphorus sorption in all treatments (K_d 21.24 to 53.68 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) and high reliability of the van Genuchten model in inverse modelling (R^2 0.93 to 0.99). Overall, the addition of compost of sewage sludge or olive pomace as compost or biochar in both cases improved water retention in Terra Rosa and Rendzina, but did not increase phosphorus mobility in that soil, which proved to be a sustainable source of carbon and phosphorus-rich materials.

Keywords: numerical modelling, phosphorus, biochar, compost, sewage sludge

1. Uvod

Znatne količine otpada godišnje se proizvode diljem svijeta, uključujući poljoprivredni, kanalizacijski mulj i komunalni kruti otpad, koji mogu osigurati važnu opskrbu sirovinama za recikliranje kao biočar ili kompost (Yu i sur. 2019., prema Kranz i sur., 2020.). Primjena biočara ili komposta na tlo može poboljšati svojstva tla, potaknuti rast biljaka i pozitivno utjecati na plodnost tla i prinos usjeva (Diacono i Montemurro 2010.). Biočar je zapravo pirogeni ugljik dobiven od otpadnih materijala bogatih ugljikom, prvenstveno poljoprivrednih rezidua. Ne može se sa sigurnošću tvrditi kakav će utjecaj imati na fizikalna svojstva tla jer ona često variraju (Mukherjee i Zimmerman 2013.). Kompost može dovesti do promjena u kemijsko-fizikalnim svojstvima tla i samim time može potaknuti rast biljaka (Rincón i sur. 2016.). Primjena organskih dodataka tla mijenja fizikalna svojstva tla, primjerice smanjenjem gustoće rasutih tvari, povećanjem stope infiltracije i hidrauličke provodljivosti, povećanjem zadržavanja vode te poboljšanjem stabilnosti agregata. Različiti elementi, uključujući hranjive tvari, prisutni su u dodacima tla, ovisno o vrsti i podrijetlu otpada iz kojeg se proizvode. Fosfor, makronutrijent potreban za optimalan rast biljaka, često treba dodavati poljoprivrednim tlima u obliku gnojiva. To je često prisutno u različitim dodacima tlu i potrebno ga je reciklirati jer se ne može sintetizirati i trenutno se iskorištava iz konačnih resursa (Cordell i White 2011.).

Tri faktora uvelike kontroliraju raspoloživost fosfora: pH, količina organske tvari i dodatak gnojiva. Nedostatak fosfora može nastati zbog kiselih ili alkalnih uvjeta u tlu, ili zbog prirodno sporog ispuštanja iz mineralne anorganske fosfatne stijene. S druge strane ispiranje fosfora ili uklanjanje erozijom s tla dovodi do zagađenja vode. Povećana koncentracija fosfora u vodenim ekosustavima jedan je od glavnih uzroka eutrofikacije vode (McDowell i Sharples 2001.). Uvođenje organskih izmjena koje su bogate fosforom, kao što su kompost ili biočar, može smanjiti ili spriječiti negativne učinke na okoliš uzrokovane ispiranjem fosfora i samim time osigurati optimalne uvjete za rast usjeva. Numerički modeli koriste različite matematičke i numeričke pristupe koji mogu simulirati različite procese u tlu, uključujući ispiranje i sorpciju fosfora kroz profil tla (Larsson i sur. 2007.). Ekološki dodaci tlu mogu znatno poboljšati biljnu proizvodnju uz istodobno smanjenje količine organskog otpada. Važno je stoga problem otpada ne zamijeniti problemom zagađenja. Stoga su istraživanja usmjerena na razumijevanje glavnih svojstava tla i procesa na koje utječu dodaci tlu, posebno kada se ocjenjuju iz agroekološke perspektive kako bi se donijele neke odluke. Primjerice, kada se primjenjuju dodaci na tlo u obliku komposta ili biočara, važno je procijeniti tok vode u tlu i kinetiku sorpcije elemenata jer će se time odrediti i njegov utjecaj na okoliš (Filipović i sur. 2016.).

1.1. Cilj istraživanja

Cilj rada je kvantificirati utjecaj primjene biočara i komposta od komine masline i komunalnog mulja na tok vode i transportne procese pronosa fosfora u tlu.

2. Pregled literature

2.1. Otpad u poljoprivredi

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13), otpad je svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se smatra svaki predmet i tvar čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u svrhu zaštite okoliša i javnog interesa. Prema mjestu nastanka i načinu odlaganja razlikuju se tri velike skupine otpada: komunalni ili gradski otpad, industrijski ili tehnološki i bolnički ili patogeni otpad. Prema utjecaju na zdravlje ljudi i okoliš, otpad se dijeli na opasni, neopasni i inertni. Opasni otpad čini najmanji dio sveukupno proizvedenog otpada. Inertni i neopasni otpad su u većini slučajeva vrijedan resurs za proizvodnju novih proizvoda. Na primjer, bačeni papir se može iskoristiti za proizvodnju omotnice, stare plastične boce se mogu iskoristiti za proizvodnju sportske odjeće ili pogonskog goriva, a ostaci od guljenja mrkve ili jabuke bogati su nutrijentima nužnim za život i rast biljaka pa su vrijedan dio komposta (Radošević i Božičević 2016.).

Umjesto trošenja ograničenih i teško dostupnih prirodnih resursa poput šuma, nafte i ruda, za proizvodnju mnogih stvari i energije može se iskoristiti otpad. Osim toga, rastuće količine otpada zatrpavaju sve veće površine na Zemlji. Postavlja se pitanje kamo sa svim tim otpadom. Rješenje je u sprječavanju nastanka otpada i u principu održivog gospodarenja otpadom. Kada je otpad već nastao, cilj je maksimalno iskoristiti njegovu materijalnu i energetska vrijednost prije nego što se odloži na odlagalište (Radošević i Božičević 2016.). Kada se govori o otpadu u poljoprivredi, spominje se najčešće komunalni mulj. Komunalni mulj je otpad nastao u kućanstvu i otpad koji je po prirodi i sastavu sličan otpadu iz kućanstva, osim proizvodnog otpada i otpada iz poljoprivrede i šumarstva (Kemeter 2015.).

Nagomilavanje otpada i neadekvatno zbrinjavanje postalo je globalni problem čovječanstva, s tendencijom sve izraženijeg ugrožavanja okoliša (Sofilić 2015.). Kao rezultat rada pročištača otpadnih voda ili kao nusprodukt tehnologije prerade poljoprivrednih proizvoda nastaju značajne količine organskog otpada od kojih su poznatiji: komunalni mulj, žetveni ostaci, komina masline u procesu dobivanja maslinovog ulja i dr. Takav otpad predstavlja problem za okoliš, što zbog konstantne proizvodnje, što zbog problema odlaganja u urbana i ruralna područja. Obrada prerađenog otpada i ponovno korištenje kao poboljšivača tla ili gnojiva u poljoprivredi mogući su načini njegovog ekološki prihvatljivog zbrinjavanja i korištenja (Černe i sur. 2019.).

Kako bi se spriječio negativan učinak na tlo i biljku i postigla sanitarna ispravnost, mulj iz pročištača komunalnih otpadnih voda, kao i komina masline moraju biti obrađeni prije primjene na poljoprivredne površine. Postoji cijeli niz metoda obrade organskog otpada i one se konstantno unaprjeđuju. Stoga je nužno pronaći način za njihovo ekološki prihvatljivo zbrinjavanje ili korištenje. Obrada takvog otpada i ponovno korištenje kao gnojivo u poljoprivredi predstavlja kvalitetnu alternativu spaljivanju, te posredno, smanjuje emisije stakleničkih plinova zbog sekvestracije organskog ugljika (Montemurro i sur. 2004.).

Mulj predstavlja kruti ostatak iz pročistača otpadnih voda koje, s obzirom na porijeklo, mogu biti komunalne i industrijske. Količina mulja, kao produkt pročišćavanja, ovisi o vrsti otpadne vode koja se pročišćavala, ali i o samom postupku pročišćavanja. Otpadni mulj se, sve do prije nekoliko godina, gotovo u cijelosti odlagao na odlagalištima krutog otpada i njegovo zbrinjavanje općenito nije izazivalo neku veliku pažnju. Zbog europske strategije smanjenja udjela otpada koji se odlaže na komunalna odlagališta, otpadni mulj postaje problem čije zbrinjavanje zahtijeva dodatne procese obrade prije odlaganja ili ponovnog korištenja. Projektiranje kanalizacijskih sustava i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda mora obuhvatiti i rješenja za obradu i zbrinjavanje mulja budući da je ono sastavni dio cjelovitog postupka pročišćavanja otpadnih voda. Mogućnost ponovne uporabe mulja ovisi u velikoj mjeri o njegovom fizikalnom i kemijskom sastavu, a sastav u značajnoj mjeri ovisi o tehnološkom procesu pročišćavanja vode i obrade mulja. Mulj iz komunalnih otpadnih voda sadrži do 70% organskih hranjivih tvari koje se mogu koristiti, između ostalog, i kao poboljšivači strukture i plodnosti tla u poljoprivrednoj proizvodnji.

Prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi definirano je da se mulj koristi kako bi se spriječile štetne posljedice za tlo, biljke, životinje i čovjeka, kako bi se na taj način potaknulo ispravno korištenje mulja. Isto tako, mulj se mora koristiti na adekvatan način, uvažavajući potrebe biljaka za hranjivima kao i očuvanje kvalitete tla, površinskih kao i podzemnih voda. Kompostiranje mulja iz pročistača komunalnih otpadnih voda sve se češće smatra kvalitetnim rješenjem od strane lokalnih uprava diljem svijeta zbog niza prednosti i beneficija za okoliš koje ovaj način zbrinjavanja ima u odnosu na odlaganje spomenutog mulja (Černe i sur. 2019.).

2.2. Kompost

Kompost je organsko gnojivo koje je proizvedeno uz prisustvo kisika, odnosno u aerobnim uvjetima, uz djelovanje mikroorganizama i višestaničnih životinja koji razgrađuju biljne i životinjske tvari koje se kompostiraju. Dakle proizveden je kontroliranom oksidativnom mikrobiološkom razgradnjom različitih smjesa svježih, prerađenih i suhih biljnih ostataka, stajskih gnojiva, organskih otpada iz prerađivačkih industrija, životinjskih i mineralnih dodataka (Lončarić i sur. 2019.). Samim procesom kompostiranja dobije se produkt koji je vrlo sličan humusu, a pogodan je za primjenu u tlo kao gnojivo ili kao kondicioner (poboljšivač) kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstava (Jug 2017.).

Kompostiranje se definira kao praksa kojom se organski otpad pretvara u organski dodatak tlu (slika 2.2.1.) kojim se dodaju biljna hranjiva, poboljšava obrada i povećava produktivnost i plodnost tla. Kompostirati se može na različite načine: primjenom različitih postupaka, na različitim mjestima (kompostna burad, ograđena komposišta od različitog materijala, na otvorenom, industrijsko kompostiranje itd.), uz ili bez kontrole procesa kompostiranja, spontano kompostiranje, ali svi mjere i postupci imaju nešto zajedničko, a to su uvjeti i procesi

koji se odvijaju u kompostnim hrpama i koji se moraju ispuniti. Smjesa polaznih sirovina, tj. kompostnih tvoriva mora ispuniti određene uvjete da bi kompostiranje bilo kvalitetno, odnosno da bi slijedilo opisani tijek. Uvjeti kvalitetnog kompostiranja podrazumijevaju aeriranost, C/N odnos, vlažnost, pH-vrijednost, temperaturu i fizikalna svojstva (homogenost, poroznost, tekstura, struktura). Optimalna fizikalna svojstva važna su za održavanje dostatne aeriranosti i vlažnosti, stoga optimalni raspon aeriranosti i vlažnosti podrazumijeva i odgovarajuću homogenost, poroznost, strukturu i teksturu. S druge strane, optimalna temperatura je nužna za kvalitetno kompostiranje (Lončarić i sur. 2019.).



Slika 2.2.1. Kompostiranje organske tvari u kompost

Izvor: Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost. Kompostiranje biootpada.

<https://zaliepsunasu.hr/kompostiranje/> - pristup 22.07.2020.

Kvalitetan kompost hrani biljke, osigurava prozračnost tla, zadržava vodu, stvara uvjete za život svih organizama u tlu te na koncu pogoduje rastu biljaka. Kompostom se zapravo zemlji dodjeljuju hranjivi sastojci koji su potrebni za rast i razvoj biljaka, te se održava i poboljšava plodnost zemlje. Više od trećine ukupnog otpada koji nastaje u domaćinstvima je bio-otpad. Kada se sve skupa sagleda više je razloga zašto bi se prikupljeni ostaci trebali kompostirati. Prikupljeni ostaci biljaka nisu smeće, već oni predstavljaju visokovrijednu sirovinu za proizvodnju komposta. Kompostirati se može sav biljni otpad iz kuhinje, vrta, voćnjaka i travnjaka, a kvalitetan kompost može se dobiti ukoliko se dobro izmiješa što više različitog i usitnjenog biljnog materijala. Kako tlo ima određeni kapacitet vezivanja štetnih tvari, u slučaju preopterećenja dolazi do njihova naglog otpuštanja direktno u podzemne tokove što može dovesti i do zagađenja površinskih voda. U anaerobnim procesima truljenja unutar odlagališta razvija se staklenički plin metan (CH_4) koji ima intenzivniji učinak na klimatske promjene nego iste količine CO_2 , zbog toga je kompostiranje izuzetno koristan i važan proces kada su u pitanju očuvanje okoliša i zdravlje čovjeka (Jukić 2020.).

Ako se upotrebljava kompost na poljoprivrednim površinama, svakako se smanjuje potreba za mineralnim gnojivima. Veća količina biogenih elemenata se nalazi u tlima gdje je apliciran kompost u odnosu na tla koja su gnojena mineralnim gnojivima (Funtak 2016.).

Primjenom komposta tlu se osigurava povećani volumen i broj pora u tlu koje imaju direktan utjecaj na vodozračni režim u tlu pa se na taj način povećava i poljski kapacitet tla za vodu. Obzirom da kompost povećava sadržaj organske tvari u tlima, takva tla bolje podnose stres koji se javlja uslijed velike količine oborina, navodnjavanja i drugih načina vlaženja, kao i stres izazvan sušom uslijed visokih temperatura (Funtak 2016.).

Kompost ima sposobnost vezanja teških metala i drugih zagađivača pa time smanjuje njihovu propusnost i apsorpciju i u biljkama. Dakle, mjesta onečišćenja raznim zagađivačima često mogu biti pospješana miješanjem tla s kompostom. Mikrobi koji se nalaze u kompostu također imaju sposobnost razgrađivanja nekih otrovnih organskih spojeva. To je isto jedan od razloga zašto se kompost u zadnje vrijeme koristi i u bioremedijaciji naftom onečišćenih površina. Svakako, potreba za primjenom komposta u poljoprivredi se povećava s vremenom i postoji potreba za procjenom specifičnog ekološkog učinka u usporedbi s drugim vrstama gnojiva i kondicionerima tla (Martínez-Blanco i sur. 2013.).

2.2.1. Kompostiranje komunalnog mulja

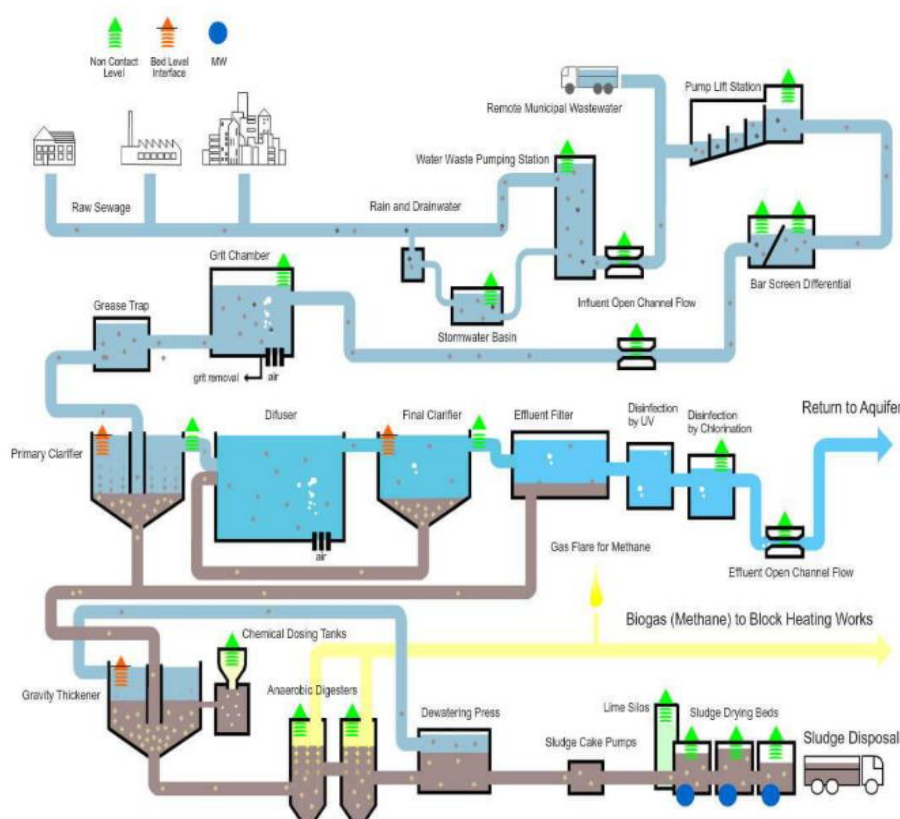
Komunalni mulj predstavlja razrijeđenu suspenziju krutih tvari koja nastaje tijekom mehaničke, biološke i kemijske obrane otpadnih voda; međutim, uočena je tendencija izgradnje novih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda ili razvoja postojećih što uzrokuje stvaranje velikih količina kanalizacijskog mulja i problem njegova gospodarenja postaje rastući problem.

Mulj iz otpadnih voda dobiven kao nusproizvod odražava kemijski sastav obrađene kanalizacije, ali sastav same kanalizacije određen je priljevom otpadnih voda u pročišćeni sliv. Kvalitativni i kvantitativni sastav mulja iz kanalizacije vrlo je složen. Svjež i neobrađeni mulj imati će mnogo patogena, visoki udio vode, visoku biokemijsku potrošnju kisika i obično je neugodnog mirisa. Međutim komunalni mulj bogat je organskom tvari, dušikom, fosforom, kalcijem, magnezijem, sumporom i drugim mikroelementima potrebnim za razvoj biljke te za organizme faune tla i potencijalno je vrlo korisno gnojivo. Kada se pravilno obrađuje i prerađuje, kanalizacijski mulj postaje organski materijal bogat hranjivim tvarima koji je proizveden u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Organski ugljik u mulju, nakon što se stabilizira, ima potencijal i kao kondicioner tla jer poboljšava strukturu tla za korijenje biljaka. Stoga ga karakterizira velika primjenjiva vrijednost i vrijednost oblikovanja samog tla (Kosobucki i sur. 2000.).

Primjena otpadnih muljeva u poljoprivredi trenutno predstavlja globalno najpristupačniju opciju za njihovu obradu i zbrinjavanje u EU. Premda primjena obrađenog mulja ima niz beneficija, ipak može imati i neke negativne, štetne posljedice na okoliš ukoliko su količine

korištenog mulja na poljoprivrednim površinama veće od onih koje su propisane zakonom. Bitno je naglasiti da gnojiva koja se baziraju na mulju mogu dovesti do potencijalne prijetnje od ispiranja fosfora u površinske vode i samim time uzrokovati pojavu eutrofikacije (Černe i sur. 2019.). Kada se kanalizacijski mulj obradi u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, dobiva se ostatak koji je isušen i on se zove biosolid te se ostavlja po strani. Može se staviti na tržište za korisne namjene, npr. u oblikovanju krajolika. Biosolidi su polukruti ili tekući materijali koji proizlaze iz obrade komunalne kanalizacije i dovoljno su obrađeni kako bi se omogućila sigurna primjena tih materijala. Nakon toga se odvija proces pročišćavanja otpadnih voda i obrade mulja (slika 2.2.1.1.).

Sam proces kompostiranja odvija se na način da se iz taložnice biološkog uređaja mulj jednom dnevno, pomoću pumpe, prebacuje u uređaj za kompostiranje. Preko sita uređaja za kompostiranje i drvene mase procjeđuje se višak vode dok se mulj zadržava u komposteru. Višak procijeđene vode vraća se u biološki uređaj. 1 – 2 puta godišnje iz uređaja za kompostiranje se vadi sirovi kompost i dalje se tretira u termokomposteru, gdje se prirodnim putem postiže temperatura od oko 70 °C. Sirovi kompost se pritom miješa s drvenom masom i stavlja u kompostne vreće od specijalnog tekstila. Tako stvoreni kompost se može koristiti kao potpuno visokovrijedno gnojivo, odnosno poboljšivač tla.



Slika 2.2.1.1. Postupak pročišćavanja komunalnog mulja

Izvor: Compost Turner. The municipal sludge to biosolids treatment process

<https://compost-turner.net/composting-technologies/municipal-sludge-composting-treatment-method.html> - pristup 25.07.2020.

Postupak kompostiranja traje relativno dugo, od 10 do 12 mjeseci, i ima tri glavne faze:

- Prva faza je faza razgradnje u kojoj glavnu ulogu imaju mikroorganizmi (bakterije i dr.). Oni prvi djeluju na kompostnu masu na način da ju razgrađuju i pritom se oslobađa velika količina topline koja uništava sjemenje korova i uzročnike bolesti.
- Druga faza je faza pretvorbe. U toj fazi se temperatura smanjuje, broj mikroorganizama se povećava, a kompostnu masu nastanjuju i prve gljivice, plijesni, kvasci i dr.
- Treća faza je faza izgradnje. U njoj se pojavljuju prvi višestanični organizmi (npr. gliste) koje miješaju i usitnjavaju materijal.

Temeljni ciljevi obrade otpadnog mulja su: smanjenje volumena u svakoj fazi obrade zbog smanjenja troškova daljnje obrade te prijevoza obrađenog mulja do površine na kojoj će biti odložen i nadziranje razgradnje otpadnih tvari u svrhu sprječavanja neželjenih utjecaja na okoliš. U slučaju kada kakvoća mulja zadovoljava propise o primjeni mulja u poljoprivredi, tada se mulj može rabiti nakon stabilizacije u tekućem ili krutom obliku (slika 2.2.1.2.) (Vouk i sur. 2010.).



Slika 2.2.1.2. Primjena obrađenog komunalnog mulja u poljoprivredi

Izvor: Agrokлуб. Korištenje mulja u poljoprivredi.

<https://www.agroklub.com/ratarstvo/koristenje-mulja-u-poljoprivredi-ima-stetne-posljedice/57452/> - pristup

23.07.2020.

2.2.2. Kompostiranje komine masline

Osim što se kompost može dobiti kao nusprodukt obrade urbanog organskog gnojiva, kao materijal za kompostiranje s druge strane može se koristiti poljoprivredni organski otpad. Danas je maslinina komina ekološki problem mnogih poljoprivrednika jer zbog nedostatka znanja nemaju ideju kako bi ju korisno upotrijebili. Maslinina komina nije otpad već vrijedna

sekundarna sirovina. Svježa komina u sebi sadrži veliku koncentraciju amonijaka te, ako se kao takva stavi na tlo, ima negativan utjecaj na biljke, spaljuje ih. Kompostiranje ostataka granja i lišća nakon rezidbe maslina i ostalih voćnih vrsta izvrstan je način zbrinjavanja bio-otpada i proizvodnje kvalitetnog i potpuno besplatnog organskog gnojiva, kojim poboljšavamo strukturu tla, sprječavamo njegovo isušivanje te izbjegavamo upotrebu mineralnih gnojiva koja smanjuju kvalitetu vode i tla te ugrožavaju zdravlje ljudi, biljaka i životinja. Kompostirati se mogu svi organski ostaci iz maslinika i uljare (usitnjene grane i lišće poslije rezidbe, pokošena ili iščupana trava, komina) (slika 2.2.2.1.), uz sav prethodno spomenuti bio-otpad iz kućanstva.



Slika 2.2.2.1. Organski ostaci maslinine komine iz maslinika i uljare

Izvor: Boje zemlje. Održivo upravljanje rezidbenim ostacima i ostatkom iz poljoprivredne proizvodnje <https://www.bojezemlje.hr/projekti-i-eu-fondovi/odrzivo-upravljanje-rezidbenim-ostaci-i-ostatkom-iz-poljoprivredne-proizvodnje/> - pristup 25.07.2020.

Maslinina komina je čvrsti ostatak koji ostaje od prerade maslina od mljevene koštice, izgnječenog mesa ploda (pulpa), vegetativne vode iz ploda i ostatak još oko 3 – 5 % maslinovog ulja. Kako se maslinina komina u Hrvatskoj ne iskorištava za dobivanje maslinovog ulja putem ekstrahiranja s organskim otapalima, ona se koristi za dobivanje visoko kvalitetnog komposta, organskog gnojiva, koje se može odlično primjenjivati u maslinicima koji na kamenitim tlima nerijetko oskudijevaju s hranjivima i humusom. Kod većine maslinika u Hrvatskoj dominiraju automorfna tla (crvenica, rendzina, kambisol) od kojih neki tipovi tla mogu imati nedostatne količine određenih makro i mikro elemenata (Černe i sur. 2019.).

Prirodna razgradnja maslinine komine traje 4 – 5 godina te ju je iz tog razloga potrebno kompostirati budući da je to način da se od nje za 6 – 8 mjeseci dobije kvalitetno gnojivo. Glavni spojevi koji se nalaze u komini masline su celuloza, hemiceluloza, lignin, masti i proteini. Među mineralnim tvarima u sastavu komine ističu se kalij, kalcij i natrij te uglavnom organski dušik, ali je siromašna fosforom i mikronutrijentima (Kučić-Grgić i sur. 2019.).

Prema priručniku za kompostiranje, izdanom od strane Javne ustanove Parka prirode Vransko jezero (2017.), odmah poslije prerade masline ostatak komine se kamionom odvozi u određeni

prostor u masliniku (slika 2.2.2.2.) i ostaje tamo na otvorenom izložena atmosferskim prilikama do perioda kada kreće rezidba maslina. Komina se slaže na hrpe u stogove od 1 m visine i zalijeva se otopinom bioaktivatora odnosno poboljšivača (biološki proizvodi na bazi islandskih algi), koji sadrže razne mikroelemente, aminokiseline, vitamine i alginske kiseline te



Slika 2.2.2.2. Kompost od komine masline spreman za upotrebu

Izvor: Composting Turner. Composted Olive Pomace.

<https://compost-turner.net/composting-technologies/olive-mill-waste-pomace-composting.html> - pristup 25.07.2020.

značajno ubrzavaju postupak kompostiranja. U prikladnim uvjetima kompostiranje ima tri uzastopne faze: početna faza aktivacije, termofilna faza prepoznata naglim porastom temperature i mezofilna faza gdje se organski materijal hladi na temperaturu okoliša. Za kompostiranje se može koristiti sav organski otpad poput lišća i granja uz preduvjet da su što bolje usitnjeni. Već nakon 6 mjeseci može se po 20 – 60 kg kompostirane maslinine komine rasuti kao organsko gnojivo na tlo. Metabolička aktivnost mikroorganizama stvara toplinu koja dovodi do fizikalno-kemijskih promjena organskih tvari u biomasu, CO₂ i humus te na kraju procesa stabilnu kompleksnu mješavinu bogatu hranjivim tvarima (Kučić-Grgić i sur. 2019). Kompostiranje komine masline spominje se sve više u posljednje vrijeme, a navodi se kako bi to mogla postati i dobra strategija održivog uzgoja maslinika (Gómez-Muñoz i sur. 2012.).

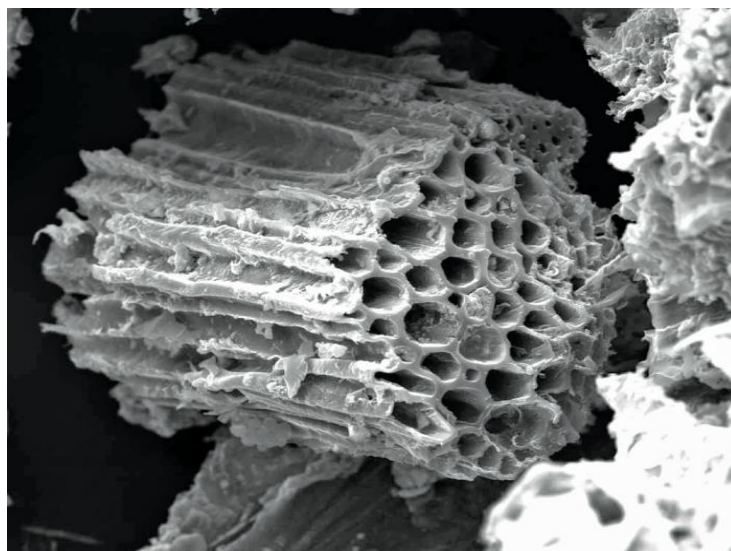
2.3. Svojstva biočara i primjena u poljoprivredi

Biočar je heterogena tvar bogata aromatičnim ugljikom i mineralima. Za razliku od proizvodnje komposta, kod proizvodnje biočara organski se materijal spaljuje i na taj način nastaje biougljen. Proizvodi se pirolizom održivo dobivene biomase u kontroliranim uvjetima čiste tehnologije i koristi se u bilo koju svrhu koja ne uključuje brzu mineralizaciju biočara do CO₂ i naposljetku može postati visokovrijedno gnojivo za tlo (EBC 2012.). Biočar je zapravo naziv koji se daje drvenom ugljiku proizvedenom iz pirolizirane biomase s ciljem dodavanja u tlo radi poboljšanja svojstava tla i sekvenciranja ugljika. Biočar je vrijedan proizvod koji se može proizvesti kako bi se na najbolji način iskoristili raspoloživi resursi. Pirolitička razgradnja komunalnog otpadnog mulja i njegova pretvorba u biočar predstavlja održiv način

gospodarenja otpadom, zbog brige o gospodarenju gorivima, ponovnom iskorištavanju hranjiva i kontroli unosa teških metala (Liu i sur. 2014.). Biočar također pokazuje niz fizikalno kemijskih svojstava ovisno o vrsti sirovine, uvjetima pirolize i tehnikama modifikacije (kao što su aktivacija, magnetska modifikacija i obrada kiselinom/lužinom).

Kvaliteta tla, kao kapacitet određenih funkcija tla da unutar granica ekosustava održi biološku produktivnost te održava ili poboljšava kakvoću vode i zraka, varira ovisno o indikatorima kvalitete tla te načinu gospodarenja tlom. Primjenom biočara kao kondicionera tla, značajno se poboljšavaju indikatori kvalitete odnosno fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla. Zbog svoje poroznosti (slika 2.3.1.) biočar je kondicioner koji poboljšava fizikalna svojstva tla kroz povećanje poroznosti, distribuciju makro i mikropora, smanjenje volumne gustoće tla, povećanje sadržaja vlage u tlu, retenciju vode i infiltraciju. Utjecaj biočara na fizikalna svojstva tla može se reflektirati povećanjem ukupnog broja pora primjenom poroznog biočara, nastajanjem pora u prostoru između biočara i okolnih agregata tla i povećanjem perzistentnosti pora tla uzrokovane povećanom stabilnošću strukturnih agregata tla (Đurđević i sur. 2017.).

Neki od najznačajnijih pozitivnih učinaka primjene biočara u tla koja imaju lošije kemijske i fizikalne karakteristike su: povećanje pH vrijednosti i kapaciteta tla za vodu, poboljšanje strukture tla, smanjeno otjecanje vodotopivih hranjiva, smanjenje emisija N_2O i CH_4 (Anderson i sur. 2011., prema Beesley i sur., 2013.), stoga je uporaba biočara kao dodatka tlu inovativna i vrlo obećavajuća praksa za održivu poljoprivredu (Rai i Avanish Ingle 2019.).



Slika 2.3.1. Mikroskopski prikaz poroznosti biočara

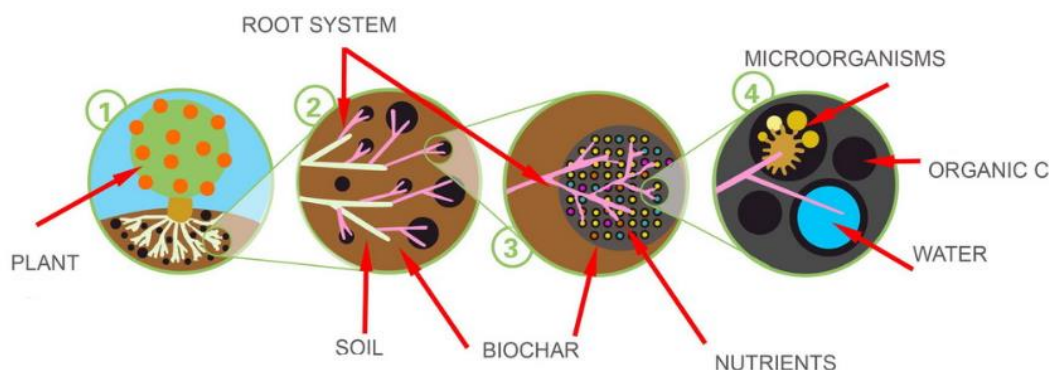
Izvor: Go Grow hydroponics.Charcoal for grow. Biochar under microscope.

<http://www.gogrowhydroponics.co.uk/blog/charcoal-for-grow/> - pristup 23.07.2020.

Općenito, povećanje proizvodne temperature povećava pH biočara, ukupnu površinu, omjer ugljika i kisika, smanjujući pritom otoplenu organsku tvar i sadržaj ugljika (Crombie i sur.

2013.). Osim toga, biočar podržava i mikrobiološke zajednice pružajući im supstrate labilnog ugljika za razgradnju (Smith i sur. 2010.).

Biočar može imati prepoznatljiv potencijal za rješavanje višestrukih suvremenih problema učinkovitom sekvestracijom ugljika, poboljšanom poljoprivrednom proizvodnjom i poboljšanom obnovom odnosno uporabom u okolišu. Može sadržavati relativno stabilne aromatske spojeve, umjereno labilne alifatske spojeve i pepeo. Na njihov relativni udio mogu utjecati i korištene sirovine i proizvodni uvjeti kao što su temperatura, brzina grijanja i opskrba kisikom. Labilni ugljik može se koristiti kao izvor ugljika i mikrobiološkim zajednicama koje nastaju, pepeo osigurava minerale i povećava pH, dok kalcijev karbonat mijenja fizikalna svojstva tla kao što su gustoća rasutih tvari i zadržavanje vode. Biočar nerijetko može aktivirati biologiju tla, meliorirati strukturu tla, povećavati aeraciju tla, smanjiti njegovu zbijenost i povećati plodnost. Korisni mikroorganizmi razmnožavaju se oko korijena biljaka i povećavaju prijenos hranjivih tvari i otpornost na patogene smanjujući zarazu kukaca. Također biočar u tlu može osigurati visoke razine esencijalnih hranjivih tvari u tlu poput dušika, fosfora i kalija (slika 2.3.2.). Pretpostavlja se da biočar kao dodatak tlima može izazvati dugotrajne učinke na kemijska, fizikalna, a time i biološka svojstva tla (Ralebitso-Senior i Orr 2016.).



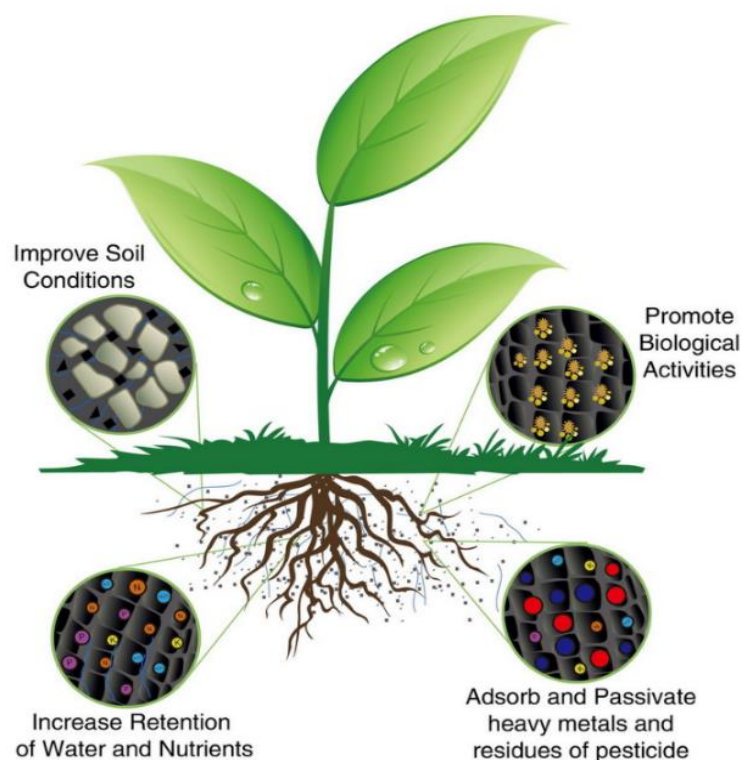
Slika 2.3.2. Utjecaj biočara na svojstva tla

Izvor: Global Leader of Carbon Fertilizer. Benefits of Biochar.

<http://www.seekfertilizer.com/index.php?id=40> – pristup 26.07.2020.

Očekuje se da će apliciranje biočara u tlo povećati ukupni kapacitet sorpcije tla prema antropogenim organskim kontaminantima (npr. policiklički aromatski ugljikovodici-PAH, pesticidi i herbicidi) (slika 2.3.3.), na mehanički drugačiji (i jači) način od amorfne organske tvari. Iako takva svojstva mogu znatno ublažiti toksičnost i transport uobičajenih onečišćivača u tlu smanjenjem njihove bioraspoloživosti, mogu dovesti i do njihove lokalizirane akumulacije, iako to do sada još nije procijenjeno eksperimentalno. Potencijal biočara kao izvora onečišćenja tla treba procijeniti od situacije do situacije, ne samo s obzirom na sam biočar proizvod već i na vrstu tla i okolišne uvjete (Verheijen i sur. 2010.). Vrednovanje tala bogatih biočarom i koncept dodavanja biočara u smjesu tla seže nekoliko stoljeća unatrag i povezuje neke tradicionalne koncepte gospodarenja u mnogim regijama diljem svijeta.

O primjeni biočara raspravljalo se u najvećim poljoprivrednim tekstovima i znanstvenim časopisima te se nedugo nakon toga razvila proizvodnja i upotreba komercijalnih proizvoda. U užem smislu, biočar je pojam za niz materijala. Široki spektar biomase može se koristiti za proizvodnju još šireg spektra biočara, od kojih svaki ima svoje mogućnosti i ograničenja. Dio biomase je vrijedan proizvod u druge svrhe kao što su prehrambene ili građevinske, ili ima ekološku vrijednost u smislu zaštite tla, stvaranja hlada ili zaštite od vjetrova. U svakom slučaju potrebno je kritički ocijeniti svojstva svakog pojedinog biočara (Lehmann i Joseph 2015.).



Slika 2.3.3. Biočar i sposobnost sorpcije kontaminanata i pesticida u tlu

Izvor: Global Leader of Carbon Fertilizer. Benefits of Biochar.

<http://www.seekfertilizer.com/index.php?id=40> – pristup 26.07.2020.

Nadalje, što se tiče rizika primjene na poljoprivrednom gospodarstvu, biočar nekada može sadržavati toksične materijale koji se kontroliraju „dopuštenim graničnim vrijednostima izloženosti“. Količine tih toksičnih materijala u biočaru ovise i o sirovini za biomasu i o procesu proizvodnje (Gupta i sur. 2014.). Primjena biočara u tlo može imati pozitivan utjecaj kada je u pitanju dostupnost fosfora. Potvrđuje se u literaturi kako biočar može predstavljati kvalitetan izvor fosfora za poljoprivredna tla te da je određena količina tog elementa dostupna biljkama koje rastu na tim supstratima (Zhang i sur. 2016.).

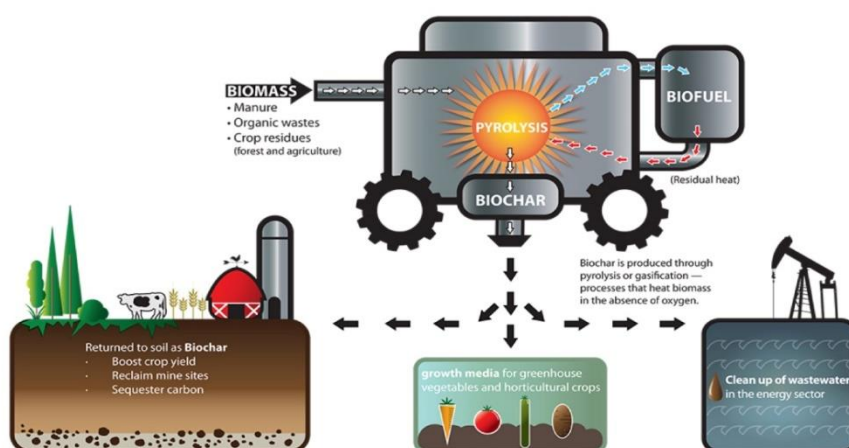
Promatranjem fosfora da se primijetiti da komponente koje sadrže fosfor ispare pri 760 °C te da biočar proizveden pri višim temperaturama sadrži manje fosfora u odnosu na onaj koji je proizveden na nižim temperaturama (Knicker 2007.). Na isti način, promatranjem dostupnosti fosfora u biljkama, više temperature proizvodnje smanjuju dostupnost fosfora (Uchimiya i sur. 2012.). Osim karakteristika sirovine, kada se želi riješiti pitanje nedostatka fosfora, izrazito

je bitno odabrati primjeren proces proizvodnje biočara. Zbog svega navedenog, niže temperature i sporija piroliza najbolji su odabir za proizvodnju fosforom bogatog biočara.

2.4. Proces pirolize u proizvodnji biočara

Piroliza je kemijska razgradnja organske tvari zagrijavanjem bez prisustva kisika. Riječ je izvedena iz grčke riječi „piro“ što znači vatra i „liza“ što znači raspadanje ili razgradnja u sastavne dijelove. U praksi nije moguće stvoriti potpune uvjete bez kisika pa je u pirolizi kao takvom procesu uvijek prisutna mala količina oksidacije. Međutim, stupanj oksidacije organske tvari relativno je mali u usporedbi s izgaranjem u kojem dolazi do gotovo potpune oksidacije organske tvari i kao takav značajno veći udio ugljika ostaje u sirovini i ne otpušta se u obliku ugljikovog dioksida. Međutim, s pirolizom veći dio ugljika iz sirovina još uvijek se ne razgrađuje u obliku ugljena već se pretvara u plin ili ulje. Piroliza se javlja spontano pri visokim temperaturama (uglavnom iznad 300 °C kada je u pitanju drvo). Događa se u prirodi kada je vegetacija izložena npr. požaru (Bridgwater 2004.). Visoke temperature koje se koriste u pirolizi mogu izazvati polimerizaciju molekula unutar sirovina, pri čemu se proizvode veće molekule (uključujući aromatske i alifatske spojeve), kao i toplinsku razgradnju nekih sastojaka sirovina u manje molekule.

Proces pirolize pretvara organske materijale u tri različite komponente, a to su plin, tekućina ili kruta tvar u različitim omjerima ovisno o upotrijebljenoj sirovini i uvjetima pirolize (slika 2.4.1.). Plinovi koji se proizvode su zapaljivi, uključujući metan i druge ugljikovodike koji se mogu hladiti tako da se kondenziraju i tvore ostatak ulja/katrana koji općenito sadrži male količine vode. Plinovi i tekućine mogu se nadograditi i upotrebljavati kao gorivo za sagorijevanje. Preostala kruta komponenta nakon pirolize je ugljen, koji se naziva biočar kada se proizvodi s namjenom dodavanja u tlo radi poboljšanja karakteristika tla (Bridgwater 2004.).



Slika 2.4.1. Proizvodnja biočara procesom pirolize

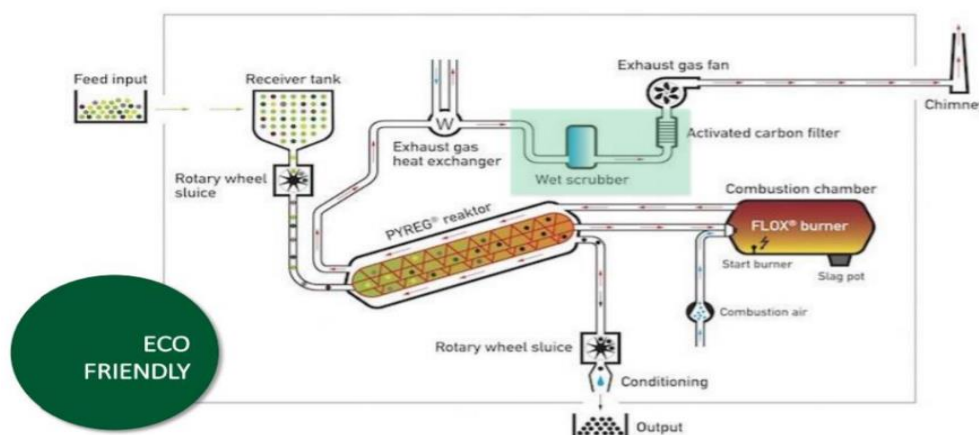
Izvor: The CPRSX Climate Change Action Plan. How biochar is made.

<http://cprsx.com/blog/climate-change-action-plan/soil-fertilization/> - pristup 26.07.2020.

Sam proces pirolize zahtjeva relativno jednostavnu, jeftinu i robusnu termokemijsku tehnologiju za pretvaranje biomase u bio-ulje i biougljen, tj. biočar. Sama tehnologija pirolize omogućava znatnu fleksibilnost i u vrsti i u kvaliteti sirovina za biomasu. Bio-ulje može se koristiti kao gorivo u postojećim industrijskim kotlovima. Biočar se koristi kako je i prethodno spomenuto kao dodatak tlima (Laird i sur. 2009.). Postoje dva načina toplinske razgradnje biomase pomoću procesa pirolize. Konvencionalna piroliza sastoji se od sporog, ireverzibilnog toplinskog raspadanja organskih sastojaka u biomasu. Naziva se još i spora piroliza i koristi se za proizvodnju ugljena (Yaman 2004.). S druge strane, brza piroliza ostatke biomase pretvara u biougljen u samo nekoliko sekundi. Takvim procesom dobiva se i više energije uz manju količinu nastalog biougljena za razliku od spore pirolize koja može potrajati nekoliko sati do nekoliko dana uz veću količinu dobivenog biougljena nakon završetka procesa. Tako se uz biougljen može proizvoditi i bioulje, biogorivo, toplinska i električna energija. Prilikom odvijanja procesa pirolize veliku ulogu ima i maksimalna temperatura pri kojoj se ona odvija. Pri 1000 °C dolazi do topljenja biougljena i narušavanja njegove unutrašnje strukture (urušavanje pora unutar biougljena). Zbog toga se maksimalna temperatura pirolize mora održavati i podešavati budući da o njoj direktno ovise svojstva biougljena kao što su poroznost, količina ugljika i dr., ali i mogućnost dobivanja nusproizvoda. Za drvenu biomasu tipična maksimalna temperatura kreće se oko 750 °C. Općenito, visoka temperatura pirolize (>550 °C) proizvodi biougljen dobrih sorpcijskih svojstava, dok se niskotemperaturnom pirolizom dobiva veći prinos biougljena s nešto boljim utjecajima na plodnost tla zbog više C:H i C:N funkcionalnih grupa. Također niskotemperaturna piroliza proizvodi biougljen slabo fitotoksičnog djelovanja. Zbog svega navedenog proizvodnja biougljena mora biti održiva (Đurđević i sur. 2017.).

2.4.1. Piroliza komunalnog mulja

Postoje razne tehnologije i uređaji za provedbu spore pirolize komunalnog mulja, a jedna od najsuvremenijih jest PYREG tehnologija (Roberts i sur. 2009.). Kako komunalni mulj sadrži povećane količine vrijednog fosfora koji je posljedica sredstava za čišćenje, ta tehnologija omogućava pretvorbu mulja u biočar s karakteristikama mineralnog gnojiva. Osnovne komponente procesa su reaktor i komora za sagorijevanje (slika 2.4.1.1.) (Oplanić i sur. 2019.).



Slika 2.4.1.1. Proizvodnja biočara iz komunalnog mulja PYREG sustavom

Izvor: Černe i sur., 2019.

2.5. Fosfor u poljoprivrednoj proizvodnji

Fosfor (P) je jedan od najbrojnijih elemenata i neophodan je za rast biljaka, a važna komponenta je i u razvojnim procesima poljoprivrednih kultura (Zhuo i sur. 2009.). Neophodan je u fiziološkim procesima i metabolizmu energije i tvari, u građi vitalnih spojeva i reprodukciji te ga biljke usvajaju i zahtijevaju njegovu prisutnost u velikim količinama, po količini odmah nakon dušika i kalija (Vukadinović 2018.). Opskrba fosforom koja ovisi o koncentraciji i transportu ovog elementa, važan je pokretač za biološku aktivnost površinskih voda te se njime treba upravljati kako bi se izbjegli utjecaji eutrofikacije koji su povezani sa urbanizacijom i intenziviranjem poljoprivredne proizvodnje (Withers i Jarvie 2008.).

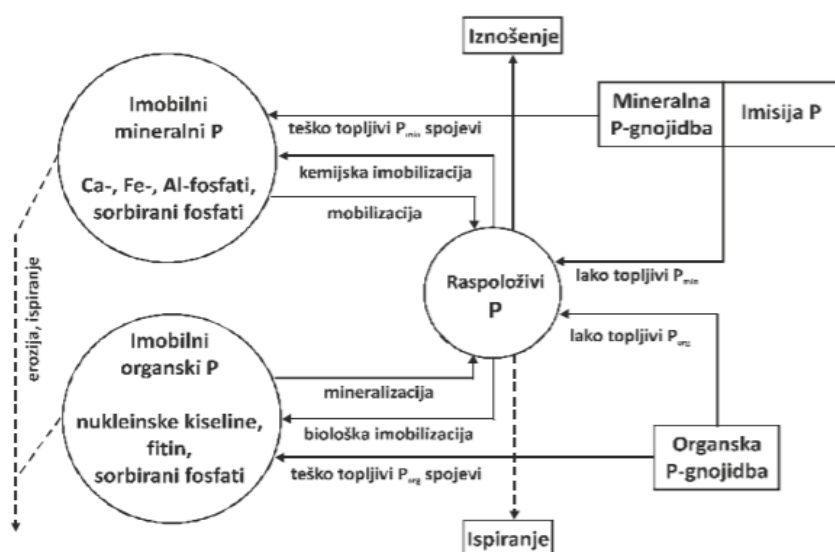
Oko dvije trećine anorganskog fosfora i trećina organskog fosfora nisu dostupne u tlu, posebno u tlima koja imaju promjenjive potrebe za fosforom (Yu i sur. 2013.). Stopa fosfora koja je potrebna tijekom rasta usjeva je vrlo niska. Biljke zahtijevaju veće količine fosfora u dva vremenska razdoblja vegetacije (Vukadinović i Bertić 2013.). Prvi put rano, tijekom brzog rasta korijena, a drugi put u trenutku prijelaza iz vegetativne u generativnu fazu kada se odvija cvjetanje i oplodnja (Vukadinović 2018.).

Poznato je približno 170 minerala koji sadrže fosfor od kojih su najvažniji fosforit i apatit (Lončarić i sur. 2014.). Fosfor u tlu nastao je procesima razgradnje matičnih stijena, najviše apatita. Sadržaj fosfora u litosferi je promjenjiv (0,02 – 0,015 %) jer ulazi u sastav velikog broja različito topivih minerala, ali se nalazi i vezan u organskoj tvari tla. Veliki broj poljoprivrednih tala sadrže između 40 i 80 % anorganski vezanog i 20 – 60 % organski vezanog fosfora (Vukadinović i Vukadinović 2011.). Iako biljke asimiliraju anorganski fosfor, organski fosfor važan je izvor anorganskog fosfora u većini tala (Lajtha i sur. 1999.). Ovi oblici fosfora razlikuju se po svom ponašanju i svojoj sudbini u tlu (Hansen i sur. 2004.). Organski fosfor potencijalno je dostupan biljkama ili mikrobima ili na mjestima sorpcije u tlu, nakon mineralizacije.

Transport organskog fosfora dijelom ovisi o mineralizaciji organskih rezervi ugljika , iako topive rezerve organskog fosfora mogu mineralizirati enzimi tla , ali time se izostavlja ciklus fosfora i ugljika u tlu (Lajtha i sur. 1999., prema McGill i Cole, 1981.).

Sadržaj organske frakcije fosfora značajno ovisi o tipu tla, a njezino frakcioniranje može se izvesti u kiselinama i lužinama slično mineralnom fosforu tla. Kruženje fosfora u prirodi prikazuje slika 2.5.1. Osnovni faktor koji određuje pristupačnost fosfora je pH reakcija tla, odnosno zasićenost adsorpcijskog kompleksa bazama (Vukadinović i Vukadinović 2011.). Fosfor nije kemijski stabilan u obliku topivom u vodi kada se nalazi u tlu. Topivi oblik fosfora u tlu lako reagira s aluminijem i željezom na stvaranje manje topivih stabilnih spojeva. Takve reakcije najčešće se odvijaju na površini sastojaka tla. Nakon početne površinske reakcije adsorbirani fosfor sporo se širi prema unutrašnjosti tla i postaje na taj način manje dostupan biljkama. Cijela reakcija koja uključuje adsorpciju i prodiranje fosfora u tlo naziva se sorpcija. Kao rezultat sorpcije fosfora u tlu, koncentracija fosfora u otopini tla obično je vrlo niska, nerijetko manja od $0,2 \text{ mg P}^{-1} \text{ L}^{-1}$ (Bolland i sur. 2003.).

Procesi sorpcije fosfora u tlu doprinose važnim problemima u poljoprivredi kao što su nedostatak hranjivih tvari i pojava eutrofikacije u vodenim sustavima (Debicka i sur. 2015.).



Slika 2.5.1. Podrijetlo, dinamika i gubitak fosfora iz tla.

Izvor: Vukadinović i Vukadinović, 2011.

Primjerice dodani gnoj, stelja, mulj ili neki drugi organski materijal značajno utječu na zadržavanje fosfora ispod površine. Bio-otpad i humusni materijali koji su produkti razgradnje ukupnih organskih tvari u okolišu, općenito nisu glavni izvor fosfora, ali na njega utječu ispod površine tla, odnosno u tlu (von Wandruszka 2006.).

2.6. Modeliranje toka vode – HYDRUS model

Numerički modeli su postali standardni alati u znanstvenim istraživanjima koja se odnose na tok vode u tlu (Filipović 2016., prema Dousset i sur., 2007.). Kada se radi o fizičkom sustavu koji se nalazi u stvarnosti, analiziranje sustava kao takvog može biti prezahtjevno pa se iz tog razloga stvara pojednostavljena verzija tog sustava putem modeliranja (Young i Freedman 2000.). Modeli su konceptualni opisi ili aproksimacije koje opisuju fizički sustav koristeći pritom matematičke jednačbe, a modeli nisu potpuno točni opisi nekog fizičkog sustava ili procesa (Kumar 2002.). Primjenjivost ili korisnost modela ovisi o tome koliko se oni približavaju fizičkom sustavu koji se modelira. Kako bi se mogao primijeniti neki od modela ključno je temeljito razumjeti fizički sustav (Mandle 2002.).

Metode rješavanja matematičkih modela mogu biti analitičke, numeričke i stohastičke. Analitičke metode predstavljaju klasični matematički pristup rješavanju diferencijalnih jednačbi, a rješenja diferencijalnih jednačbi su egzaktna. Koriste se kada je u pitanju jednostavan sustav, homogena tla i jednostavna domena geometrije transporta. Za kompleksnije sustave u kojima heterogenost dolazi do izražaja koriste se numerički modeli. Numeričke metode najčešće dijele vrijeme i prostor na manje dijelove i preformuliraju kontinuiranu formu glavnih parcijalnih diferencijalnih jednačbi u smislu sustava algebarskih jednačbi. Razvojem računalne tehnologije razvijeni su i mnogi numerički modeli koji mogu rješavati probleme kretanja vode, topline i onečišćivača u nesaturiranoj zoni tla.

Programski paketi HYDRUS su među najzastupljenijim modelima koji simuliraju tok vode i transport tvari u tlu (Šimůnek i sur. 1998.). Navedeni model trenutno je dostupan u tri verzije. To su HYDRUS-1D, HYDRUS-2D i HYDRUS-2D/3D. Iako svaki model promatra slične osnovne procese, osnovna razlika među njima leži u dimenzionalnosti problema s kojim se mogu suočiti. Dok HYDRUS-1D razmatra jednodimenzionalne probleme povezane, primjerice, s horizontima tla, lizimetrima i profilima tla, HYDRUS-2D rješava dvodimenzionalne ili trodimenzionalne probleme s kojima se susreće u laboratoriju ili na terenu. HYDRUS-2D/3D s druge strane izračunava dvodimenzionalne i trodimenzionalne probleme i on je zapravo nadogradnja ili proširenje HYDRUS-2D modela (Šimůnek i sur. 1999., 2006., 2016.).

3. Materijali i metode

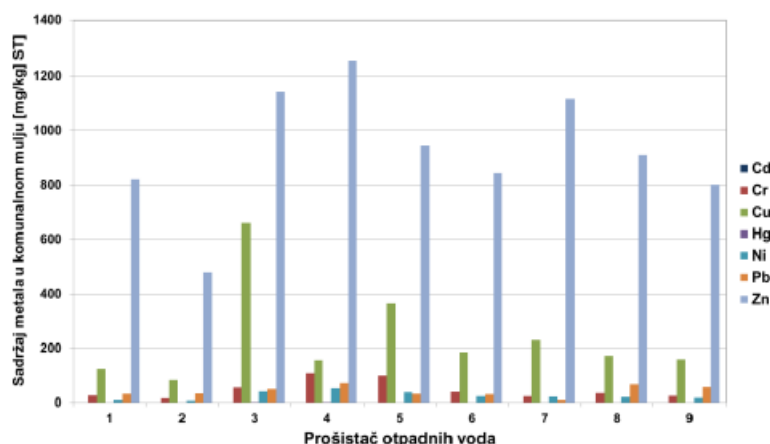
3.1. Karakterizacija tipova tala koja su korištena za pripremu supstrata

Jedan od najzastupljenijih tipova tala na sredozemnom području Hrvatske je crvenica (Terra Rossa) koja dominira istarskim poluotokom i vrlo je česta i u ostatku Hrvatske. Javlja se isključivo na području krša pa se zbog toga najčešće javlja i na području Primorja, Dalmacije i otoka. Nastaje iz humusno akumulativnih tala. Razvija se na čistim i tvrdim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti, u uvjetima vlažne i tople klime, na zaravnjenim, brdovitim i brežuljkastim formama reljefa nižih nadmorskih visina (Husnjak 2014.). Visine je do 500 m nadmorske visine. crvenica ima tipičnu glinastu teksturu s udjelom čestica gline nerijetko znatno većim od 40 % i zbog toga pripada teksturno teškim tlima, ali budući da je njezina struktura graškasta do orašasta ona ima vrlo povoljne vodozračne odnose pa se još ubraja i u tla sa stabilnom strukturom. Sadržaj humusa kod crvenice iznosi od 3 do 5 % u humusno akumulativnom horizontu, a na oraničnim površinama od 1 do 2 % (Husnjak 2014.). Kako je crvenica tip tla u kojoj je fosfor slabo dostupan element zbog stvaranja slabo topivih kalcijevih fosfata te niskog postotka humusa, crvenici je stoga potrebna intenzivna gnojidba mineralnim gnojivima, a posebno dušičnim i fosfornim (Černe i sur. 2019.). Uz crvenicu, rendzina je najzastupljenije tlo u Istri, a također se često pojavljuje i u ostatku Hrvatske. rendzina se na području Hrvatske nalazi na brežuljkastom, brdovitom i gorskom području Slavanskog gorja, Banovine, Hrvatskog Zagorja i Međimurja. Nastaje pretežno na rastresitim supstratima koji omogućuju dublje zakorjenjivanje biljaka. Tekstura ovog tla veoma varira, na vapnencu, laporu i flišu je glinasta dok je na lesu, fluvijalnim i koluvijalnim nanosima ilovasta. Osobito ju karakterizira stabilna graškasta i mrvičasta struktura te je zbog toga propusnost za vodu povoljna (Husnjak 2014.). Za razliku od crvenice, sadrži dostatnu količinu hraniva, ali nedostatnu količinu fosfora. Iz tog razloga, organska gnojiva bogata fosforom mogu biti dobra alternativa mineralnim gnojivima na tlima koja su loše opskrbljena fosforom (Černe i sur. 2019.).

Istraživanje je provedeno na Institutu za poljoprivredu i turizam u Poreču u istarskoj regiji. Uzorci tala (crvenica i rendzina) korišteni u ovom eksperimentu prikupljeni su iz gornjeg sloja tla (dubine 0 – 30 cm) na odabranim lokalitetima istarskog poluotoka u Hrvatskoj. Crvenica je prikupljena u Poreču, a Rendzina u općini Brtonigla na pokusnim površinama Instituta. Ova dva tipa tla odabrana su upravo zbog kontrastnog sadržaja organskog ugljika (koji iznosi 0,7 % kod crvenice i 6,1 % kod rendzine), sadržaja fosfora (koji iznosi 350,2 mg kg⁻¹ kod crvenice i 301,8 mg kg⁻¹ kod rendzine) i sličnog pH (koji iznosi 6,55 za crvenicu i 7,69 za rendzinu). Analizirane fizikalne i kemijske karakteristike uzoraka tla bazirane su na taksonomiji za tlo (USDA 2010.). Uzorci su nakon analize upotrijebljeni u svrhu istraživačkog projekta za pripremu supstrata napravljenog od mješavine zemlje i komposta te mješavine zemlje i biočara.

3.2. Proizvodnja komposta i biočara od komunalnog mulja i komine masline

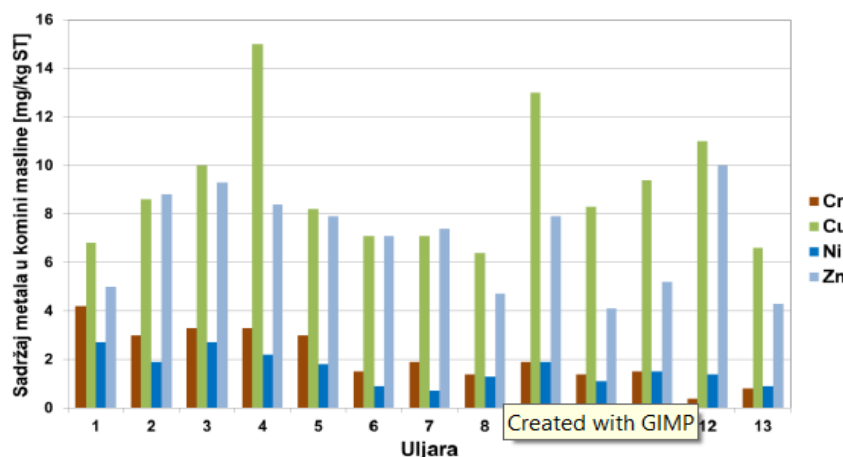
Dehidrirani i aerobno stabilizirani komunalni mulj (Km) dobiven je iz lokalnog postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u istarskom gradu Buje. U prvoj fazi provedbe projekta prikupljeni su uzorci komunalnog mulja s 10 različitih pročišćavača otpadnih voda u gradu Buje kako bi se stekao uvid u raznolikost sustava ulaznog materijala koji je potrebno zbrinuti i kako bi se definirali ulazni parametri za daljnju obradu otpada i njihovo recikliranje u biljnoj proizvodnji. Istovremeno, maslinina komina (M) koja je proizvedena u dvofaznoj uljari je uzeta iz lokalnog pogona za proizvodnju maslina iz 13 uljara različite tehnologije proizvodnje maslinovog ulja u Poreču na području Republike Hrvatske. Navedene sirovine korištene su za proizvodnju komposta i biočara. Određen je ukupan sadržaj potencijalno toksičnih metala u dehidriranom otpadnom mulju s 9 različitih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj (slika 3.2.1.). S obzirom na Pravilnik o gospodarenju muljem (NN 38/08) iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi, pokazalo se da su ukupne koncentracije metala, u osam uzoraka otpadnih muljeva od ukupno devet ispitanih muljeva, ispod dopuštenog sadržaja teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (Černe i sur. 2019.).



Slika 3.2.1. Ukupni sadržaj potencijalno toksičnih metala u dehidriranom komunalnom mulju sa 9 različitih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj

Izvor: Černe i sur. 2019.

Također je određen i ukupni sadržaj potencijalno toksičnih metala u maslininoj komini iz, kako je spomenuto, 13 različitih uljara u Republici Hrvatskoj što je prikazano na grafu na slici 3.2.2.. Koncentracije cinka i bakra u ispitanim uzorcima komine bile su ispod graničnih vrijednosti navedenih metala za kominu masline koja se može koristiti u poljoprivredi kao poboljšivač tla prema EU izvješću "Good Practices for the Agronomic Use of Olive Mill Wastes".



Slika 3.2.2. Ukupni sadržaj potencijalno toksičnih metala u maslininoj komini sa 13 različitih uljara u Hrvatskoj

Izvor: Černe i sur. 2019.

3.2.1. Proizvodnja komposta od komunalnog mulja i komine masline

Kompost komunalnog mulja (KKm) i kompost maslinine komine (KM) proizvedeni su na eksperimentalnom gospodarstvu Instituta za poljoprivredu i turizam u Republici Hrvatskoj. Za kompostiranje je postavljen komposter izgrađen od betonskih cigla dimenzija 77 x 77 x 77 cm. Kompostiranje komunalnog mulja (Km) provedeno je na način da je 1 m³ dehidriranog mulja pomiješano sa 40 kg pšenične slame (slika 3.2.1.1.) budući da je C/N omjer otpadnog mulja nizak pa bi mikrobna razgradnja organske tvari bila onemogućena stoga je iz tog razloga upotrijebljena slama pšenice kao dodatni organski materijal koji ima visok C/N omjer.



Slika 3.2.1.1. Komunalni mulj pomiješan sa slamom pšenice u komposteru

Izvor: Černe i sur. 2019. (Foto: M. Černe)

Kako bi aerobna razgradnja bila učinkovita, potrebno je kontinuirano pratiti temperaturu unutar komposta kao najvažniji indikator. Temperatura unutar komposta (i od komunalnog

mulja i od komine masline) praćena je putem senzora za temperaturu (ONSET HOBO) koji su postavljeni u sredinu hrpe. Senzori su bili spojeni na uređaj za prikupljanje podataka (HOBODana Logger) koji su se očitavali svakih 14 dana pomoću programa HOBOWare. Kompostna hrpa prevrtala se svaka 3 do 4 tjedna kako bi se postigla dovoljna prozračnost komposta (Černe i sur. 2019.).

Proces kompostiranja komunalnog mulja završen je nakon 3 mjeseca kada je proizveden kompost (slika 3.2.1.2.) koji je upotrijebljen kao supstrat u proizvodnji kineskog kupusa u svrhu daljnjih istraživanja kompostiranog komunalnog mulja u vidu poboljšivača tla.



Slika 3.2.1.2. Kompost komunalnog mulja nakon 3 mjeseca kompostiranja

Izvor: Černe i sur., 2019. (Foto: M. Černe)

Komina masline (M) kompostirala se korištenjem sustava statičnih hrpa u zatvorenom prostoru s nadstrešnicom na pokusnom poljoprivrednom imanju Instituta za poljoprivredu i turizam. U ovom slučaju omjer C/N nabavljene komine bio je visok i iznosio je čak 29,6 pa nije bilo potrebe za dodacima organskih materijala.

Proizvodnja komposta od komine masline provedena je na način da je za kompostiranje korišten komposter volumena 1 m³. Komposter je također izgrađen od betonskih cigla. Budući da je važnost zadržavanja temperature i vlage unutar kompostne hrpe, koristile su se betonske cigle koje su osigurale dovoljnu toplinsku izolaciju. Hrpa se ručno miješala svakih 3 do 4 tjedna uz dodatak vode kako bi kompost bio prozračan i kako bi imao odgovarajuću razinu vlažnosti. Relativna vlaga održavala se između 55 i 60 % i kontrolirala prema EPA-i (2001.). Nabavljena komina i kompost od komine masline prikazan je na slici 3.2.1.3..

Kvaliteta dobivenog komposta određena je putem kemijskih i pedoloških analiza. Parametri koji su se određivali su pH, EC (električna vodljivost), udio suhe tvari, ukupna koncentracija fosfora i kalija, ukupni sadržaj ugljika i dušika i ukupna koncentracija metala (Canet i sur. 2008.).

a)



b)



Slika 3.2.1.3. a) Komina masline iz dvofazne uljare i b) Komposter s kompostom komine

Izvor: Černe i sur. 2019. (Foto: M. Černe)

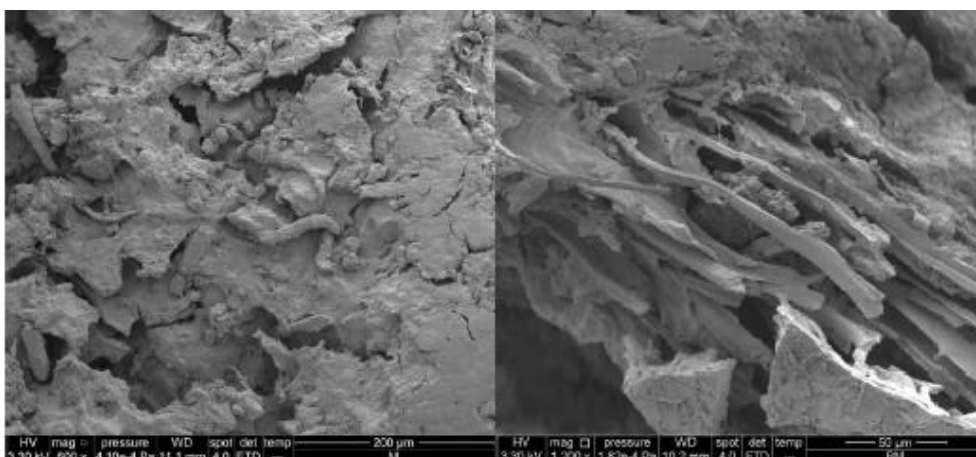
3.2.2. Proizvodnja biočara od komunalnog mulja i komine masline

Biočar od komunalnog mulja (BKm) i biočar maslinine komine (BM) proizvedeni su na jednak način sustavom prema Kon-Tiki modelu (Cornalissen i sur. 2016.) koji se zasniva na principu piroliziranja sloja po sloja biomase u konusnom metalnom uređaju (slika 3.2.2.1.). Količina od 30 L komunalnog mulja i maslinine komine spaljena je tijekom jednog pirolitskog ciklusa koji je trajao otprilike 3 sata. Na dnu „kon-tiki“ uređaja se pali vatra koja pokreće pirolizu prvog sloja organskog materijala. Kada tanki sloj materijala pougljeni, homogeno se dodaje sljedeći sloj biomase. Temperatura pirolize tijekom proizvodnje biočara kretala se između 410 i 470 °C, a mjerila se pomoću termoelementa – NiCrNi koji je spojen na digitalni pokazivač kako bi se pratio proces pirolize. Kada se dobila željena količina biočara, proces se zaustavio punjenjem uređaja vodom, kako bi se ujedno ispirale nečistoće s proizvedenog biočara. Nakon pirolize, biočar mijenja svoju strukturu u odnosu na ishodišni materijal, što se može vidjeti na SEM snimci komunalnog mulja i komine masline i iz njih nastalih biočar materijala prikazanih na slici 3.2.2.2. (Černe i sur. 2019.).

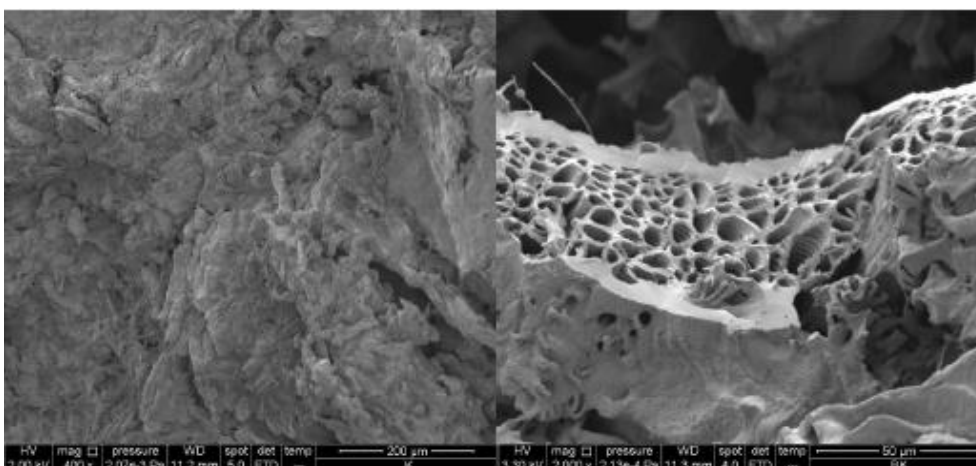


Slika 3.2.2.1. Proces proizvodnje biougljena
Izvor: Černe i sur. 2019. (Foto: I. Palčič)

a)



b)



Slika 3.2.2.2. a) Usporedna čestica komunalnog mulja i biougljena od mulja i b) Usporedba čestica komine masline i biougljena od komine
Izvor: Černe i sur. 2019. (Foto: T-Zubin Ferri)

3.2.3. Kemijska karakterizacija komposta i biočara od komunalnog mulja i komine masline

Temeljem istraživanja, u kompostu i biočaru od komunalnog mulja, rezultati su potvrdili visok sadržaj ukupnog fosfora što ukazuje na to da su navedeni materijali dobra potencijalna zamjena za korištenje mineralnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji. S druge strane, koncentracije potencijalno toksičnih metala u proizvedenom kompostu bile su ispod graničnih vrijednosti metala prema Pravilniku o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14). To potvrđuje ispravnost navedenog komposta s kvalitetom III. Klase.

U kompostu i biočaru od komine masline određen je ukupan sadržaj makrohraniva i potencijalno toksičnih metala, a rezultati su potvrdili veći sadržaj kalija u dva proizvedena materijala od komine masline, što također pokazuje kako se kvaliteta dobivenih gnojiva može mjeriti i uspoređivati sa zrelim i poluzrelim stajskim gnojem. Također, razine potencijalno toksičnih metala bile su ispod graničnih vrijednosti, tako da se dobiveni materijali mogu koristiti kao poboljšivači tla u poljoprivredi (Černe i sur. 2019.).

3.3. Postavljanje pokusa

Eksperiment je proveden u stakleniku Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču (45°13'17.5" S 13°36'17.4" I) u sklopu projekta REDGREENPLANT. Kompost komunalnog mulja (KKm) i kompost maslinine komine (KM) te biočar komunalnog mulja (BKm) i biočar maslinine komine (BM) sušili su se na zraku kroz 3 tjedna, nakon čega su prosijani kroz sito promjera 2 mm kako bi se osigurala njihova homogenost u smjesi s tlom. Za svaki tretman primijenjeno je ručno miješanje (oko 20 minuta) tla i istraživanog materijala u plastičnim posudama.

Dodane su dvije vrste gnojiva (biočar i kompost), iz komunalnog mulja i komine masline, koje su primijenjene pri dvjema koncentracijama fosfora (stopa dodatka koja sadržava koncentraciju fosfora (P) prema hrvatskom zakonodavstvu o uporabi komunalnog mulja u poljoprivrednoj proizvodnji, odnosno 12 mg P L⁻¹, i stopa deset puta viša od preporučene (P+), odnosno 120 mg P L⁻¹) na dva tipa tla: crvenica (C) i rendzina (R).

Sadnice kineskog kupusa (*Brassica rapa* L. subsp. *pekinensis* (Lour.) Hanelt) zasađene su plastične posude 13. rujna 2017. godine volumena 3 L koje su ispunjene tlom (crvenica ili rendzina) koje je pomiješano sa kompostom ili biočarom (slika 3.3.1.). Stoga su navedena tla u loncima pomiješana sa sljedećim dodatcima:

- a) kompost komunalnog mulja (KKm)
- b) kompost komine masline (KM)
- c) biočar komunalnog mulja (BKm) i
- d) biočar komine masline (BM)

na koja je primijenjen dodatak P i P+. U eksperimentu su korištena i kontrolna tla crvenice i rendzine kao nemodificirana tla ($_0$) i kontrolna tla s dodatkom fosfora ($_P$) u koncentracijama koje su preporučene prema hrvatskom zakonodavstvu, dakle 12 mg P L^{-1} . Istodobno, lonci bez biljaka bili su ispunjeni istom vrstom smjesa i kontrolnih tala.



Slika 3.3.1. Korišteni materijali za pripremu supstrata (a) crvenica + biočar od mulja i b) crvenica + biočar od komine; c) rendzina + kompost od mulja i d) rendzina i kompost od komine te e) i f) miješanje istih

Izvor: Černe i sur. 2019. (Foto: M. Černe)

3.3.1. Opisi postavljenih tretmana

Lonci su u stakleniku bili postavljeni prema nasumičnom redoslijedu koristeći četiri ponavljanja. Dakle, proveden je eksperimentalni projekt koji se sastoji od 4 faktora:

- 1) dva tla – crvenica (C) i rendzina (R)
- 2) dva organska materijala – komunalni mulj (Km) i komina masline (M)
- 3) dva oblika dodatka u tlu – kompost (K) i biočar (B)
- 4) primjena dodataka pri dvije stope primjene fosfora (P) i (P+)

uključujući dvije kontrole za svaki tip tla ($_0$) i ($_P$), što predstavlja ukupno 16 tretmana i 4 kontrole (tablice 3.3.1.1. i 3.3.1.2.).

Tablica 3.3.1.1. Opis obrada iz pokusa stakleničkog lonca s tlom crvenicom (C) uz dodatak biočara (B) i komposta (K) proizvedenog od komunalnog mulja (Km) i komine masline (M) pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja P (prema hrvatskom zakonodavstvu (P) i deset puta većem nivou (P+)).

Kratika tretmana	Tip tla	Metoda obrade	Organski otpad	P – nivo
CBKm_P	crvenica	biočar	komunalni mulj	P – preporuka
CBKm_P+	crvenica	biočar	komunalni mulj	P – 10x više
CBM_P	crvenica	biočar	maslinina komina	P – preporuka
CBM_P+	crvenica	biočar	maslinina komina	P – 10x više
CKKm_P	crvenica	kompost	komunalni mulj	P – preporuka
CKKm_P+	crvenica	kompost	komunalni mulj	P – 10x više
CKM_P	crvenica	kompost	maslinina komina	P – preporuka
CKM_P+	crvenica	kompost	maslinina komina	P – 10x više
C_P	crvenica	/	/	P – preporuka
C_0	crvenica	/	/	0

Tablica 3.3.1.2. Opis obrada iz pokusa stakleničkog lonca s tlom rendzina (R) uz dodatak biočara (B) i komposta (K) proizvedenog od komunalnog mulja (Km) ili komine masline (M) pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja P (prema hrvatskom zakonodavstvu (P) i deset puta većem nivou (P+)).

Kratika tretmana	Tip tla	Metoda obrade	Organski otpad	P – nivo
RBKm_P	rendzina	biočar	komunalni mulj	P – preporuka
RBKm_P+	rendzina	biočar	komunalni mulj	P – 10x više
RBM_P	rendzina	biočar	maslinina komina	P – preporuka
RBM_P+	rendzina	biočar	maslinina komina	P – 10x više
RKKm_P	rendzina	kompost	komunalni mulj	P – preporuka
RKKm_P+	rendzina	kompost	komunalni mulj	P – 10x više
RKM_P	rendzina	kompost	maslinina komina	P – preporuka
RKM_P+	rendzina	kompost	maslinina komina	P – 10x više
R_P	rendzina	/	/	P – preporuka
R_0	rendzina	/	/	0

3.3.2. Pokus ispiranja lonaca i kemijska analiza

Na loncima koji se nalaze u stakleniku primijenjena je standardna poljoprivredna praksa, odnosno navodnjavanje, za kineski kupus. Tijekom pokusa su se noćne temperature kretale od 8 do 12 °C, a dnevne temperature kretale su se između 15 i 25 °C, dok je relativna vlaga varirala između 35 i 75 %. Lonci su se navodnjavali vodom iz slavine ručnim raspršivanjem pomoću raspršivača vode kako bi se zadržao izmijenjeni sadržaj vode u tlu, oko 75 % poljskog vodnog kapaciteta tla.

Prije ispiranja, lonci su bili saturirani i ostavljeni da ispuste višak vode kako bi se postigli uvjeti ujednačenog stanja, dakle kako bi se postigli isti početni uvjeti. Na početku eksperimenta ispiranja uzeti su uzorci tla (iz svih 16 posuda za obradu i 4 kontrolne posude) za određivanje ukupne koncentracije fosfora u tlu metodom ekstrakcije *aqua regia*, a mjereni su pomoću optičke emisijske spektrometrije induktivno vezane plazme pomoću spektrometra Vista MPX AX, Varian (slika 3.3.2.1.).

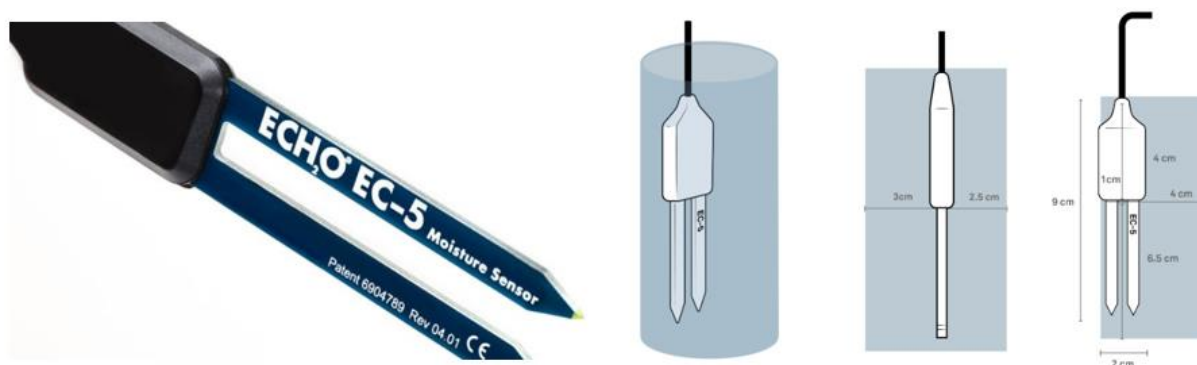


Slika 3.3.2.1. Spektrometar Vista MPX Simultaneous ICP-OES, Varian Inc.

Izvor: <https://aratajihiz.co/product/varian-vista-mpx-icp-oes-axial/?lang=en> – pristup 30.07.2020.

Za eksperiment ispiranja, lonci su 3 puta navodnjavani s 500 mL vode tijekom jednog tjedna. Osim toga, volumetrijski sadržaj vode mjereno je na jednom ponavljanju pomoću EC-5 senzora za mjerenje vlage tla (METER Group, Inc., USA) (slika 3.3.2.2.) na početku i na kraju pokusa. Senzori određuju volumetrijski sadržaj vode mjerenjem dielektrične konstante medija koristeći osnovnu tehnologiju mjerenja kapaciteta odnosno frekvencije. Tehničke postavke ove tehnologije uključuju postavke za mjerenje volumetrijskog sadržaja vode u mineralnim tlima, tlima koja su namijenjena za sadnju, u kamenoj vuni kao supstratu i u perlitima kako navodi Meter Environment grupa. Senzori su uklonjeni tijekom eksperimenta ispiranja kako bi se izbjeglo narušavanje strukture pomiješanog tla i dodataka u loncima. Eksperiment ispiranja proveden je u loncima bez usjeva kako bi se procijenila mobilnost fosfora kada na tlu nije prisutan usjev. Voda koja se procijedila se pokupila iz lonaca nakon svakog navodnjavanja, a

izmjerena je i količina te vode. Uzorci pokupljene vode koja se procijedila odneseni su u laboratorij gdje su skladišteni u uvjetima niske temperature, na 4 °C, sve dok ortofosfati ($\text{PO}_4\text{-P}$) nisu analizirani. Orfofosfati su analizirani pomoću automatskog analizatora kontinuiranog protoka (San++ Continuous Flow Analyzer, Skalar) (slika 3.3.2.3.). Na ovom analizatoru može se provesti do 16 analitičkih mjerenja na jednom uzorku istovremeno kako navodi Skalar organizacija. Ukupni rezultati eksperimenta ispiranja prikazani su u tablici 3.3.2.1.



Slika 3.3.2.2. Prikaz EC-5 senzora za mjerenje vlage tla

Izvor: METER Group, Inc., USA

<https://www.metergroup.com/environment/products/ec-5-soil-moisture-sensor/> - pristup 30.07.2020.



Slika 3.3.2.3. Automatski analizator kontinuiranog protoka (San++ Continuous Flow Analyzer, Skalar)

Izvor: <https://www.skalar.com/analyzers/automated-wet-chemistry-analyzers/> - pristup 02.08.2020.

Tablica 3.3.2.1. Ukupna koncentracija fosfora u tlu prije pokusa ispiranja, količine vode za navodnjavanje dodane u lonce napunjene tlima crvenicom (C) i rendzinom (R) s dodacima biočara (B) i komposta (K) proizvedenim iz mulja iz otpadnih voda (Km) i komine masline (M), pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja fosfora (prema hrvatskom zakonodavstvu (P) i deset puta većem nivou (P+)).

Kratika tretmana	Ukupna koncentracija fosfora u tlu (mg kg ⁻¹)	Količina vode za navodnjavanje (mL)	Kratika tretmana	Ukupna koncentracija fosfora u tlu (mg kg ⁻¹)	Količina vode za navodnjavanje (mL)
CBKm_P	323,2	500 (3x)	RBKm_P	270,4	500 (3x)
CBKm_P+	474,1	500 (3x)	RBKm_P+	366,9	500 (3x)
CBM_P	308,4	500 (3x)	RBM_P	249,8	500 (3x)
CBM_P+	317,7	500 (3x)	RBM_P+	258,9	500 (3x)
CKKm_P	312,8	500 (3x)	RKKm_P	254,8	500 (3x)
CKKm_P+	350,9	500 (3x)	RKKm_P+	294,4	500 (3x)
CKM_P	313,1	500 (3x)	RKM_P	247,7	500 (3x)
CKM_P+	358,7	500 (3x)	RKM_P+	333,2	500 (3x)
C_P	422,8	500 (3x)	R_P	490,5	500 (3x)
C_0	320,6	500 (3x)	R_0	251,5	500 (3x)

3.4. Određivanje hidrauličkih parametara tla

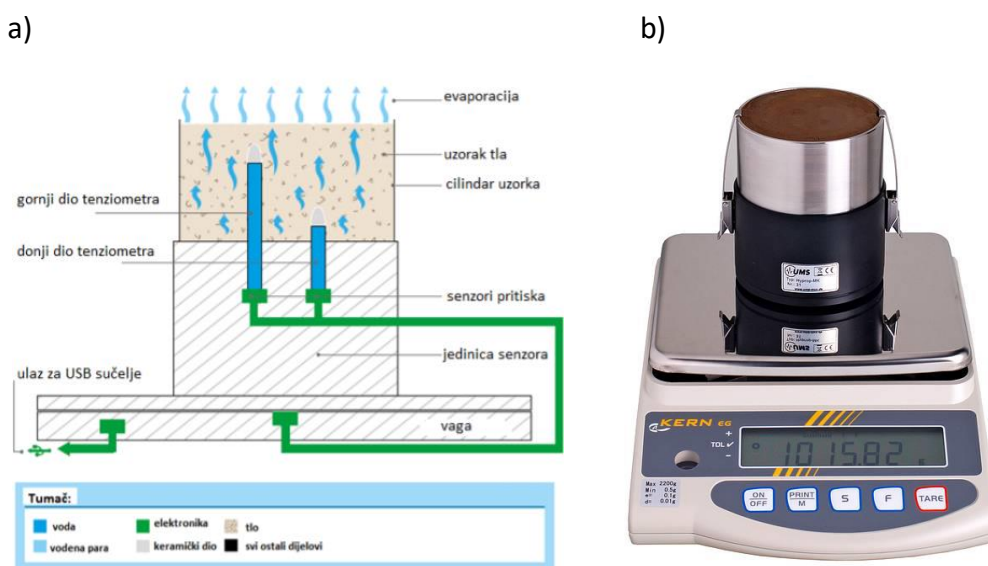
Za svaku obradu u loncima i kontrolu zasebno su izmjerena fizikalna svojstva hidrauličkih parametara tla, prvo za nepromijenjeno tlo bez organskih dodataka, a zatim ponovo nakon dodavanja biočara ili komposta. Raspodjela veličine čestica određena je kombinacijom fizikalnih analiza tla, metodama prosijavanja i sedimentacije s golog tla (crvenice i rendzine).

Hidraulička svojstva tla određena su na neporušenom uzorku tla volumena 250 cm³ (u dva ponavljanja) umetanjem cilindra u lonce (za svih 16 tretmana i 4 kontrole). Hidraulička svojstva tla procijenjena su metodom evaporacije koja se koristi za istovremeno određivanje retencije vode u tlu i određivanje hidrauličkih parametara tla. Kod ove metode evaporacije koriste se tenziometri za mjerenje vodnog potencijala u tlu.

Sadržaj vode i tok vode određuju se vaganjem tla u cilindru, a promjena mase uzorka ili gubitak vode iz uzorka tla tijekom isparavanja temelj je za procjenjivanje toka vode u tlu. Uzorkovanjem tla uzimaju se uzorci u neporušenom stanju u cilindrima od nehrđajućeg čelika promjera 8 cm i visine 5 cm sa oštrim rubom na jednoj strani koji se stavlja u tlo kako bi se tijekom umetanja manje remetila struktura tla (Schindler i sur. 2010.). Uzorci su nakon toga polako saturirani u plastičnoj posudi koja je ispunjena vodom nakon čega se pripremaju za analizu HYPROP sustavom.

3.4.1. Analiza HYPROP-FIT sustavom

HYPROP sustav je napredan laboratorijski alat za tla temeljen na metodi isparavanja koji se koristi za određivanje nezasićenih hidrauličkih vodljivosti i vodno-retencijskih karakteristika tla. Sustav također mjeri odnos tenzije vode/ sadržaja vode utorka tla. Sustav se sastoji od dva tenziometra koji su umetnuti u svaki uzorak tla na dubinama od 1,5 i 4,6 cm. Tenziometri dužine 5,0 cm i 2,5 cm smješteni su vertikalno u uzorak tla, (cilindar je pričvršćen za jedinicu senzora) kako bi se količina vode iz tenziometra smanjila u tlu tijekom eksperimentalne faze. Pokusi su započeli uklanjanjem gornjeg poklopca s cilindra kako bi se površina tla izložila isparavanju. Cilindar je sustavno povezan sa računalom putem USB priključka kako bi se na računalu putem HYPROP-FIT softvera bilježili podaci o zadržavanju ili vodljivosti dobiveni pomoću HYPROP uređaja (METER Group, Inc., USA) (slika 3.4.1.1.). Ukupna masa i voda u porama tla bilježili su se svakih 30 minuta pomoću HYPROP sustava.



Slika 3.4.1.1. a) Shema HYPROP sustava i b) cilindar s tlom povezan sa HYPROP sustavom

Izvor: a) Mešić 2018. b) <https://www.idelsur.com/?p=2607> – pristup 03.08. 2020.

Pokus je trajao sve dok se ne dosegne granica mjerenja koja iznosi oko -800 cm za gornji tenziometar. Dodatna točka tlaka ulaza zraka porozne keramičke čašice koja se nalazi na tenziometru korištena je za kvantifikaciju hidrauličkih funkcija u blizini točke venuća, čime je proširen mjerni raspon metode isparavanja (Schindler i sur. 2010.).

Za modeliranje je korišten modificirani analitički model van Genuchten (Vogel i Cislerova 1988.) koji opisuje hidrauličke funkcije nesaturiranog tla (odnosno retencijsku krivulju vode u tlu i nezasićenu funkciju hidrauličke provodljivosti). Retencijskim krivuljama tla određuje se odnos između relativne količine vode u tlu θ (masa vode u tlu/masa osušenog tla) i vodnog potencijala tla h .

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases} \quad (1)$$

$$K(h) = \begin{cases} K_s K_r(h) & h \leq h_k \\ K_k + \frac{(h - h_k)(K_s - K_k)}{h_s - h_k} & h_k < h < h_s \\ K_s & h \geq h_s \end{cases} \quad (2)$$

$$K_r = \frac{K_k}{K_s} \left(\frac{S_e}{S_{ek}} \right) \left[\frac{F(\theta_r) - F(\theta)}{F(\theta_r) - F(\theta_{kr})} \right]^2 \quad (3)$$

$$F(\theta) = \left[1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{1/m} \right]^m \quad (4)$$

$$S_{ek} = \frac{\theta_k - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (5)$$

gdje je:

- $\theta(h)$ volumetrijski sadržaj vode u tlu [$L^3 L^{-3}$]
- $K(h)$ hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [$L T^{-1}$]
- θ_s količina vode u tlu pri uvjetima potpune saturacije [$L^3 L^{-3}$]
- θ_r rezidualna količina vode u tlu [$L^3 L^{-3}$]
- K_s koeficijent hidrauličke provodljivosti tla [$L T^{-1}$]
- α inverzna vrijednost svih pora ispunjenih zrakom [L^{-1}]
- S_{ek} efektivna zasićenost tla
- n indeks raspodjele veličine pora
- m koeficijent optimizacije

U jednadžbama 2 i 3 pretpostavlja se da se predviđena funkcija hidrauličke vodljivosti podudara s izmjerenom vrijednošću hidrauličke vodljivosti, $K_k = K(\vartheta_k)$, pri određenom udjelu vode, ϑ_k , manje ili jednake zasićenom sadržaju vode, tj. $\vartheta_k \leq \vartheta_s$ i $K_k \leq K_s$ (Vogel i Cislerovova, 1988., prema Luckner i sur., 1989.). Kao što je navedeno S_{ek} je efektivna zasićenost tla. Za verifikaciju samog modela korišteni su podaci o prikupljenim istecima iz lonaca na pojedinim varijantama. Inicijalne koncentracije fosfora su određene u uzorcima navedenih supstrata i korištene u modelu. U istecima iz lonaca su određene koncentracije fosfora ($\text{PO}_4\text{-P}$), volumen procjetka i vrijeme potrebno da se procjedak prikupi iz pojedine varijante pokusa.

3.5. Numeričko modeliranje toka vode i pronosa fosfora

Za numeričko modeliranje toka vode i transporta fosfora (P) u nesaturiranoj zoni tla odnosno u ovom slučaju na pokusnim loncima korišten je softverski program HYDRUS-1D (Šimůnek i sur. 2016.). To je softverski paket za modeliranje toka vode, otopljene tvari i topline u jednodimenzionalnom različito zasićenom mediju. Sam softver sastoji se od HYDRUS računalnog programa i HYDRUS-1D koji predstavlja interaktivno grafičko korisničko sučelje. Za simulaciju toka vode u jednodimenzionalnoj ravnini korištena je Richardsova jednadžba za varijabilno zasićene porozne medije (Richards 1931.):

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right] \quad (6)$$

gdje je:

θ količina vode u tlu [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$]

h voda u porama [L]

K hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [LT^{-1}]

z vertikalna koordinata (pozitivan smjer prema gore) [L]

t vrijeme [T]

Transport fosfora ($\text{PO}_4\text{-P}$) riješen je pomoću opće jednadžbe advekcije i disperzije (ADE) koja je uključena u program HYDRUS:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial (\rho s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} - qc \right) - \phi \quad (7)$$

gdje je:

- c koncentracija otopine [ML^{-3}]
- s adsorbirana koncentracija [MM^{-1}]
- θ količina vode u tlu [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$]
- ρ gustoća tla [ML^{-3}]
- D koeficijent disperzije [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$]
- q volumni protok [LT^{-1}]
- $\emptyset$ konstanta brzine kemijske reakcije [$\text{ML}^{-3} \text{T}^{-1}$]

Koeficijent disperzije se može opisati još i izrazom:

$$\theta D = D_L |q| + \theta D_m \tau \quad (8)$$

gdje je:

- D_m molekularna difuzija [$\text{ML}^2 \text{T}^{-1}$]
- τ faktor vijugavosti (eng. *tortuosity factor*) [-]
- θ relativna količina vode u tlu [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$]
- D_L longitudinalna disperzija [L]
- q specifični protok [LT^{-1}]

Sorpcija fosfora u čestice tla simulirana je uzimajući u obzir linearnu sorpciju:

$$s = K_d c \quad (9)$$

gdje je:

- K_d koeficijent distribucije (sorpcije) [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$]

Dubina modeliranja toka vode postavljena je na 20 cm kako bi uvjeti odgovarali eksperimentalnom dijelu pokusa. Simulacije su provedene za 7 dana, odnosno 168 sati, gdje je u navedenom periodu prikupljanje procjetka vršeno 3 puta. Na površini su postavljeni atmosferski uvjeti koji uključuju primjenu navodnjavanja i procese evapotranspiracije, a

procjedni granični uvjeti postavljeni su na dnu lonca kako bi se simulirala količina procijeđene vode.

Fosfor može postojati u različitim kemijskim oblicima (Pote i Daniel 2000.), a ne mogu se svi prikazati modelom, tako da se model koji se koristi za simulaciju sorpcije fosfora (P) temelji na pojednostavljenoj kemiji tla. Budući da se dvosmjerne transformacije više otopljenih tvari ne mogu simulirati primjenom jednadžbe advekcije i disperzije riješene HYDRUS-om (ili bilo kojim drugim modelom), numerička analiza je umjesto toga usmjerena na otopljeni fosfor (P), odnosno ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$). Ortofosfat koji je prisutan u otopini tla je desorbiran i stoga je dostupan te se može propuštati kao frakcija fosfora u tlu. Tako je ($\text{PO}_4\text{-P}$) izabran za numeričku analizu zbog svoje topive prirode u vodi, prisutnosti u otopini tla gotovo neutralnog pH, te svoje glavne uloge u apsorpciji i ispiranju. Nadalje, u modelu je postavljena početna koncentracija fosfora u tlu kao zbroj topivih ortofosfata i labilnih adsorbiranih fosfata, sa pretpostavkom da preostali oblici fosfora nisu reagirali tijekom simulacije sorpcije fosfora u tlu. Koncentracija fosfora u otopini tla smatrala se otopljenom reakcijskom frakcijom fosfora (Pote i Daniel 2000.). Sorpcija i modeliranje transporta fosfora primjenom navedenih modela pomoću HYDRUS programa je često korištena metoda za kvantifikaciju kretanja fosfora u nesaturiranoj zoni tla. Slični pristupi prethodno su korišteni u brojnim studijama modeliranja fosfora putem HYDRUS modela (Naseri i sur. 2011.).

3.6. Inverzno modeliranje dinamike fosfora

Mnogi parametri u modelima dinamike tvari ne mogu se procijeniti izravno već se mogu izvesti samo inverznim modeliranjem. Proces učestalog podešavanja parametara modela tako da model što uže i dosljednije približi promatrani odgovor ispitivanog sustava tijekom nekog vremenskog razdoblja naziva se inverzno ili obrnuto modeliranje. Procjena parametara inverznim modeliranjem uzima u obzir fleksibilnije eksperimentalne uvjete nego što se obično koristi u laboratorijskim pokusima i olakšava procjenu vrijednosti hidrauličkih svojstava (Vrugt i sur. 2008.). Inverzni pristup modeliranju može se činiti vrlo obećavajućim načinom procjene hidrauličkih funkcija tla u nezasićenoj zoni gdje je koncentrirana većina biljnih aktivnosti (Amor i Drogers 2002.).

Levenberg-Marquardtov algoritam optimizacije, u kombinaciji s numeričkim modelom HYDRUS-1D, upotrijebljen je za inverzno ocjenjivanje koeficijenta sorpcije za različite tretmane. Optimizirani parametri otopljenih tvari određeni su minimiziranjem razlika između promatranih i simuliranih varijabli, odnosno $\text{PO}_4\text{-P}$ pronosa. Zbroj kvadrata tih razlika iskazuje se pomoću objektivne funkcije $\emptyset$, koja se može definirati kao:

$$\emptyset(\beta, y) = \sum m_y v_j \sum i = n_j w_{i,j} [y_j^*(z, t_i) - y_j(z, t_i, \beta)]^2 \quad (10)$$

$$\emptyset(\beta, y) = \sum_{j=1}^n v_j \sum_{i=1}^n w_{i,j} [y_j^*(z, t_i) - y_j(z, t_i, \beta)]^2 \quad (11)$$

gdje je:

y_j^* prostorno-vremenske varijable koje se mjere

y_j prostorno-vremenske varijable koje su predviđene modelom

β vektor optimizacije

n_j broj mjerenja

v_j faktor važnosti

Koeficijent sorpcije K_d , za fosfor, procijenjen je obrnuto primjenom $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentracija izmjerenih u procjednoj vodi. U navedenom modelu sorpcija je procijenjena inverznim postupkom modeliranja na temelju inicijalne koncentracije fosfora u varijantama pokusa i završne koncentracije ortfosfata u perkolatu. Kvaliteta postavljanja je procijenjena usporedbom simuliranih i izmjerenih volumena procjedne vode i koncentracija procjedne vode pomoću koeficijenta determinacije (R^2).

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})(S_i - \bar{S})}{[\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2]^{0.5} [\sum_{i=1}^N (S_i - \bar{S})^2]^{0.5}} \right]^2 \quad (12)$$

gdje je:

O_i točka opažanja

S_i točka simulirane vrijednosti

$\bar{O}$ srednja vrijednost cijelog niza podataka za opažanja

$\bar{S}$ srednja vrijednost cijelog niza podataka za simulacije

N broj točaka opažanja

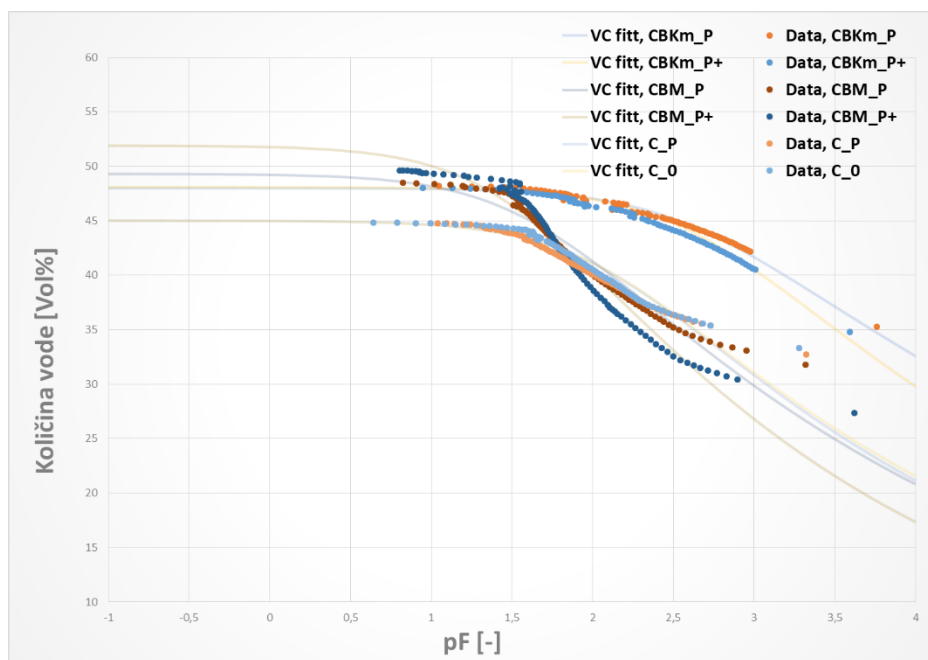
4. Rezultati i rasprava

4.1. Utjecaj primjene komposta i biočara na zadržavanje vode u tlu i hidraulička svojstva

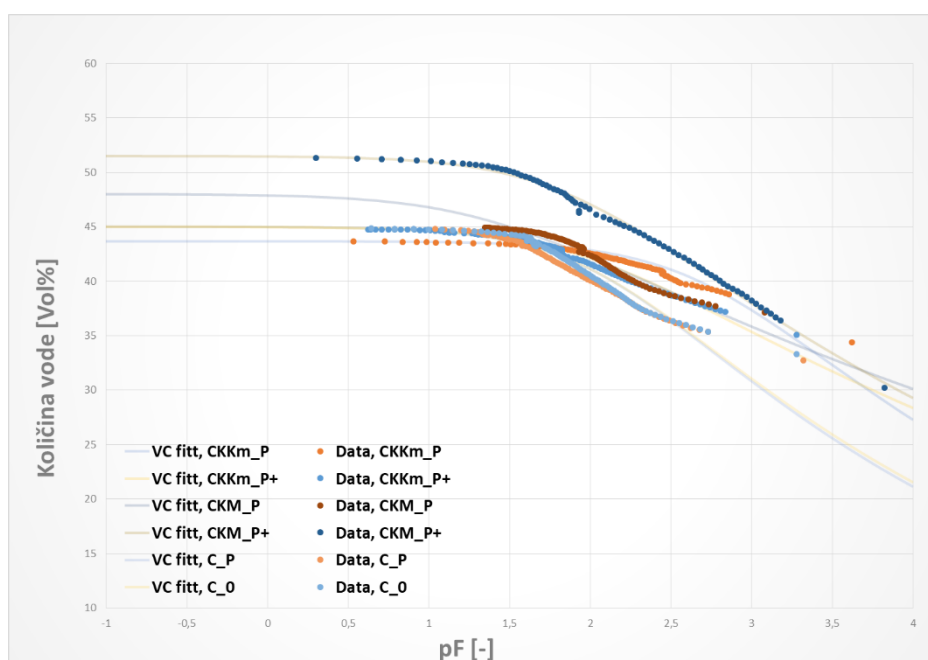
U radu je prikazan utjecaj dodavanja komposta i biočara na oblik retencijske i hidrauličke krivulje provodljivosti unutar dva tipa tla – crvenice i rendzine. Na slikama 4.1.1., 4.1.2., 4.1.3. i 4.1.4. prikazane su izmjerene točke zadržavanja vode u tlu i reproducirane retencijske krivulje u tlima crvenica (C) i rendzina (R) s dodatkom biočara (B) ili komposta (K) proizvedenim iz komunalnog mulja (Km) ili komine masline (M) pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja fosfora (prema normi hrvatskog zakonodavstva (P) i deset puta većem nivou (P+)).

U većini varijanti zadržavanje vode u tlu se povećalo u usporedbi s kontrolom, što je samim tim dovelo do povećanja zasićenosti tla vodom, povećanja poljskog kapaciteta i raspoložive količine vode. Slične rezultate dobili su i Villagra-Mendoza i Horn (2018.) u svojem istraživanju za tlo u koje su dodali biočar. U njihovom istraživanju rezultati su pokazali kako dodavanje biočara pospješuje transport vode u nezasićenim uvjetima stvaranjem makropora i srednjih pora, što utječe na ukupnu poroznost, a samim time i na zadržavanje vode. Također Karbout i sur. (2018.) su provodili slično istraživanje sa dodatkom komposta u tlo, kojim su utvrdili također da se zadržavanje vode povećalo (Filipović i sur. 2020.).

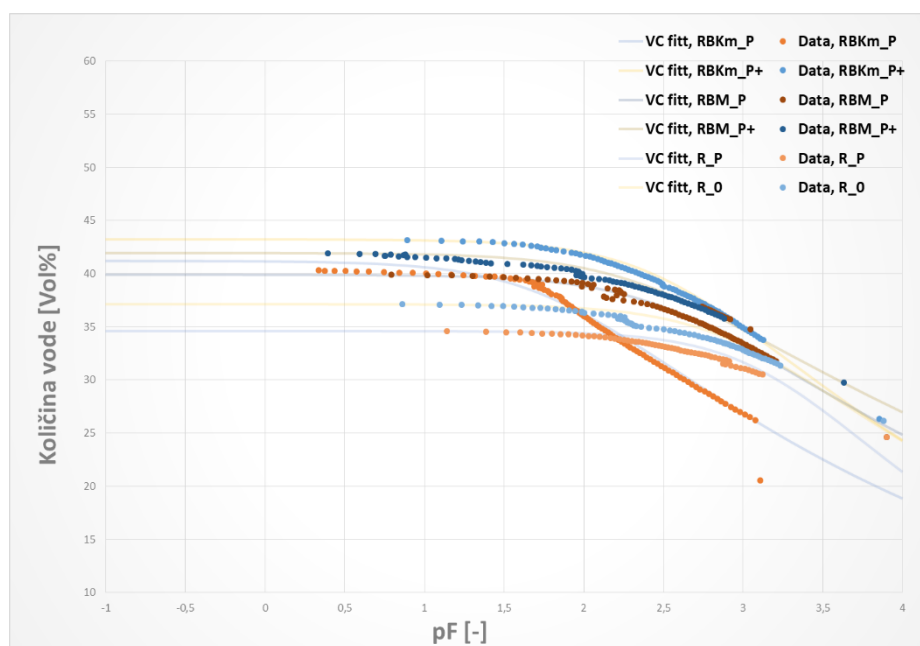
Unutar dva tretmana, kod tipa tla crvenica, (CKKm_P, CKKm_P+) dodatak komposta ili biočara rezultirao je nižim ili identičnim zasićenim udjelom vode. Za navedene tretmane θ_s se smanjio s 0,450 na 0,437 (CKKm_P), ili je ostao nepromijenjen na 0,450 $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ (CKKm_P+, Tablica 4.1.1.), što može biti povezano sa heterogenošću mješavine koja modificira tlo i nesigurnošću tijekom procjene retencijske krivulje. Kontrolna tla crvenica (C_0, C_P) i rendzina (R_0, R_P) imala su zasićen sadržaj vode od 0,45 odnosno 0,36 $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ (tablica 4.1.1. i 4.1.2.) tako da povećanje zbog dodataka nije bilo naročito visoko (0,01 – 0,07 $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$).



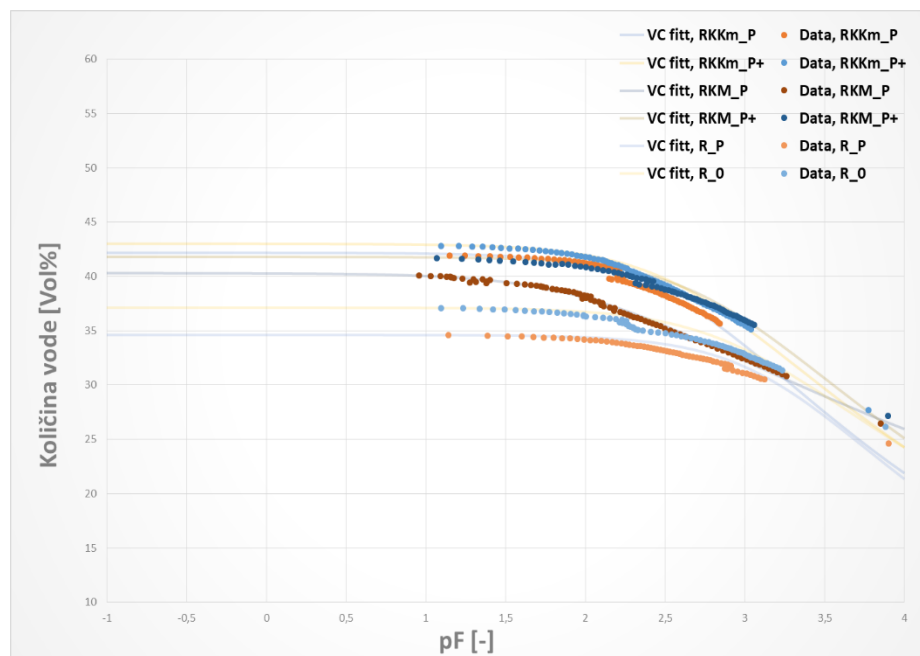
Slika 4.1.1. Izmjerene točke zadržavanja vode u tlu i reproducirane retencijske krivulje unutar tla crvenica s dodatkom biočara od komunalnog mulja i komine masline.



Slika 4.1.2. Izmjerene točke zadržavanja vode u tlu i reproducirane retencijske krivulje unutar tla crvenica s dodatkom komposta od komunalnog mulja i komine masline.



Slika 4.1.3. Izmjerene točke zadržavanja vode u tlu i reproducirane retencijske krivulje unutar tla rendzina s dodatkom biočara od komunalnog mulja i komine masline.



Slika 4.1.4. Izmjerene točke zadržavanja vode u tlu i reproducirane retencijske krivulje unutar tla rendzina s dodatkom komposta od komunalnog mulja i komine masline.

Hidraulički parametri tla prikazani su u tablici 4.1.1. za crvenicu i 4.1.2. za rendzinu. Točnost procjene hidrauličkih svojstava tla općenito je ograničena pogreškom metode mjerenja. Koeficijent hidrauličke provodljivosti tla (K_s) je jedno od najvarijabilnijih hidrauličkih svojstava.

Tablica 4.1.1. Optimizirani hidraulički VGM parametri tla za varijante pokusa s tlom crvenica (C) s dodatkom biočara (B) i komposta (K) koji su dobiveni od komunalnog mulja (Km) i komine masline (M) pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja fosfora (prema normi hrvatskog zakonodavstva (P) i deset puta većem nivou (P+)).

Kratika tretmana	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	α (cm ⁻¹)	n (-)	l (-)	K_s (cm d ⁻¹)	θ_k (cm ³ cm ⁻³)	K_k (cm d ⁻¹)
CBKm_P	0,480	0,00247	1,12	-4,80	7,07	0,480	0,019
CBKm_P+	0,481	0,00238	1,15	-4,51	6,68	0,480	0,022
CBM_P	0,493	0,0234	1,16	-5,08	5,72	0,457	0,282
CBM_P+	0,519	0,032	1,19	-3,57	7,07	0,437	0,759
CKKm_P	0,437	0,00195	1,16	-3,57	6,59	0,437	0,026
CKKm_P+	0,450	0,011	1,10	4,89	6,68	0,448	0,047
CKM_P	0,480	0,0461	1,08	10,00	6,94	0,441	0,525
CKM_P+	0,515	0,0135	1,11	-6,00	6,11	0,513	0,158
C_P	0,450	0,00895	1,17	4,59	6,37	0,434	0,575
C_0	0,450	0,00914	1,16	3,99	6,81	0,446	0,093

Tablica 4.1.2. Optimizirani hidraulički VGM parametri tla za varijante pokusa s tlom rendzina (R) s dodatkom biočara (B) i komposta (K) koji su dobiveni od komunalnog mulja (Km) i komine masline (M) pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja fosfora (prema normi hrvatskog zakonodavstva (P) i deset puta većem nivou (P+)).

Kratika tretmana	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	α (cm ⁻¹)	n (-)	l (-)	K_s (cm d ⁻¹)	θ_k (cm ³ cm ⁻³)	K_k (cm d ⁻¹)
RBKm_P	0,412	0,015	1,16	-0,15	5,97	0,398	0,537
RBKm_P+	0,432	0,00272	1,17	-6,00	4,71	0,432	0,029
RBM_P	0,400	0,0018	1,18	-6,00	7,07	0,399	0,024
RBM_P+	0,420	0,0043	1,12	-6,00	6,94	0,419	0,065
RKKm_P	0,422	0,0023	1,21	-5,95	7,16	0,420	0,047
RKKm_P+	0,430	0,00219	1,18	-5,81	6,94	0,429	0,019
RKM_P	0,403	0,0093	1,10	-6,00	7,07	0,397	0,525
RKM_P+	0,418	0,00146	1,19	-6,00	7,24	0,418	0,019
R_P	0,372	0,00107	1,18	-6,00	6,94	0,371	0,014
R_0	0,346	0,00062	1,25	-6,00	6,94	0,346	0,005

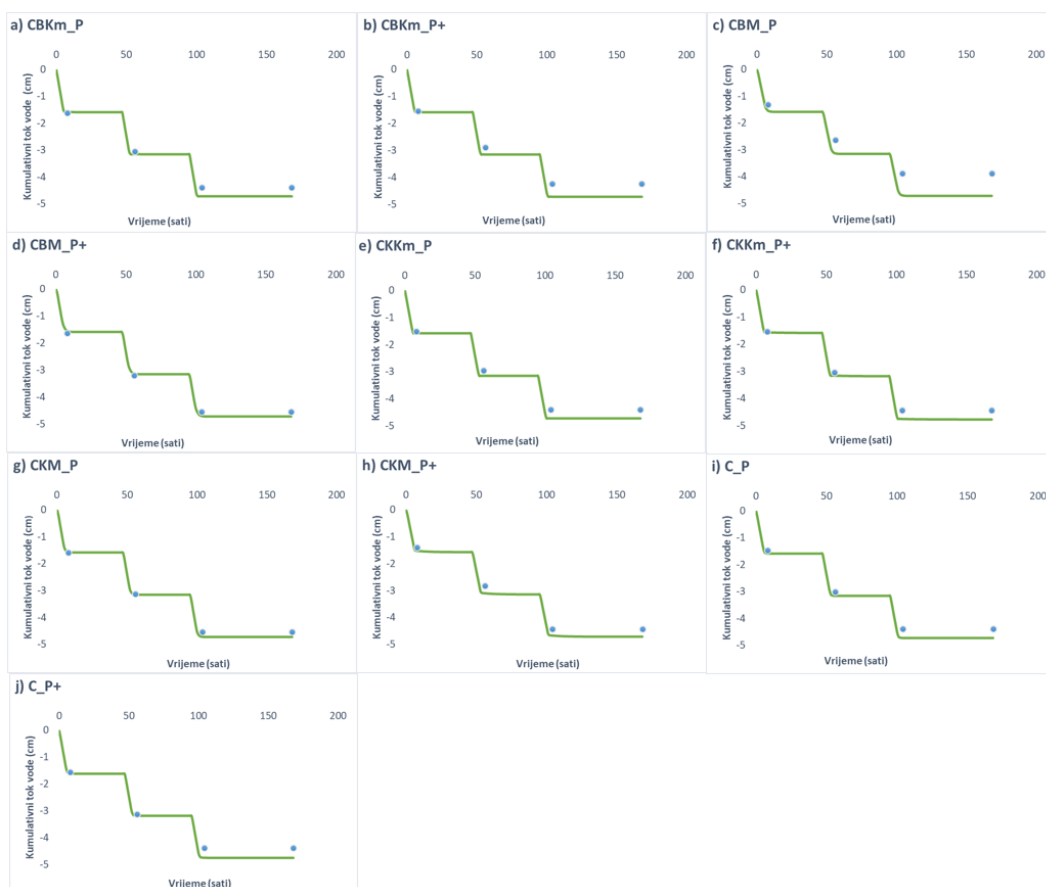
Ovdje je hidraulička vodljivost nesaturiranog tla $K(h)$ blizu zasićenja dobivena linearnim umetanjem izmjerenih vrijednosti K_k (iz pokusa evaporacije) i K_s (iz pokusa ispiranja). Dodavanje biočara i komposta na tlo nije pokazalo značajan utjecaj na K_s . Ukupan raspon K_s bio je od 4,71 do 7,24 cm d⁻¹ u svim tretmanima, uključujući i kontrole što pokazuje kako utjecaj dodatka biočara i komposta na hidrauličku provodljivost istraživanih tala u loncima crvenice (C) i rendzine (R) nije bio značajno velik. Razzaghi i sur. (2020.) proveli su statističku

meta-analizu literature koja je objavljena između 2010. i 2019. godine, nakon čega su kvantificirali učinke biočara na varijable zadržavanja vode u tlu (poljski kapacitet tla, retencija vode u tlu i točka venuća). Poljski kapacitet tla i točka venuća značajno su se povećali u tlima s krupnom teksturom (za 51 %, odnosno 47 %), a umjereno su se povećali u srednje-teksturnim tla (za 13 %, odnosno 9 %). Za tla sa sitnijom teksturom, poljski kapacitet ostao je nepromijenjen (1 %), ali se točka venuća neznatno smanjila (za 5 %). Biočar je značajno povećao dostupnu količinu vode u krupno-teksturnom tlu (za 45 %) u usporedbi sa srednje i sitno-teksturnim tlima (za 21 %, odnosno 14 %) što upućuje na to da bi biočar mogao imati veću korist za tla sa krupnom teksturom. Sličan učinak je zabilježen i u prikazanim eksperimentima u kojima su obje vrste tla (crvenica i rendzina) imale teksturu muljevite gline sa manje od 7 % pijeska.

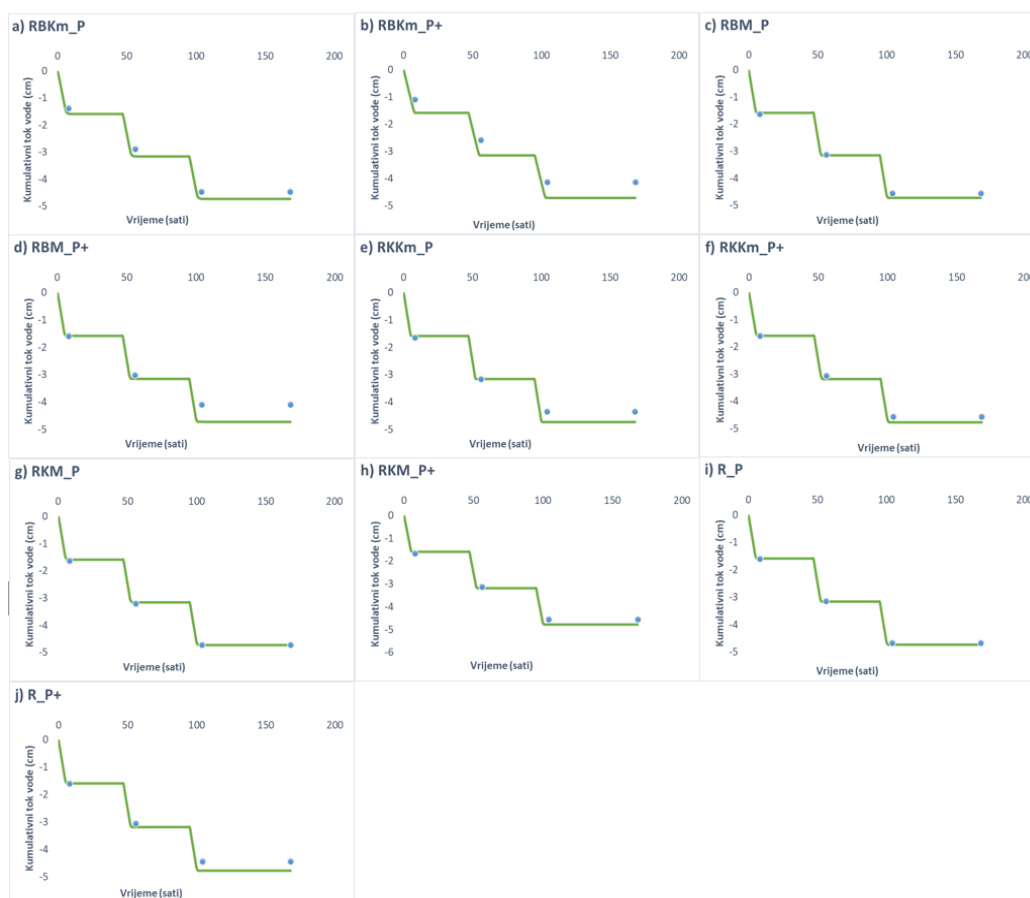
U ovom istraživanju su korišteni materijali, kompost i biočar, prosijani kroz sito promjera 2 mm prije nego su se pomiješali s tlom i u relativno kratkom periodu pomiješani su sa tlom koje se taložilo u loncima što je vjerojatno bilo nedovoljno za razvoj definirane strukture i stvaranje agregata u tlu. Biočar može osigurati veću korist za tla sa grubljom teksturom (Schneider i sur. 2009.).

4.2. Utjecaj primjene komposta i biočara na kretanje fosfora u tlu

Numeričko modeliranje prvo je riješeno za tok vode za varijante pokusa s crvenicom i rendzinom na temelju inicijalnih parametara koji su dobiveni HYPROP sustavom. Izmjereni su podaci na temelju prikupljene količine procjedne vode tijekom pokusa ispiranja lonaca ispunjenih tlima crvenica (C) i rendzina (R) s dodacima biočara (B) i komposta (K), koji su dobiveni od komunalnog mulja (Km) i komine masline (M), pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja fosfora (prema normi hrvatskog zakonodavstva (P) i deset puta većem nivou (P+)). Na slikama 4.2.1., 4.2.2., 4.2.3. i 4.2.4. su grafički prikazani rezultati provedenog numeričkog modeliranja toka vode na svim varijantama pokusa (crvenica i rendzina). Iz navedenog je vidljiva pouzdanost kalibriranog modela toka vode u kojem su korišteni optimizirani parametri na temelju VGM modela.



Slika 4.2.1. Prikaz kumulativnog isteka procjetka (plave točke) iz varijanti pokusa na crvenici (C) i modelom dobivene vrijednosti (zelena linija) tijekom trajanja pokusa.



Slika 4.2.2. Prikaz kumulativnog isteka procjetka (plave točke) iz varijanti pokusa na rendzini (R) i modelom dobivene vrijednosti (zelena linija) tijekom trajanja pokusa.

Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) za učinkovitost simulacije pokazuju da je modelom HYDRUS-1D uspješno procijenjen tok vode s visokom učinkovitošću (0,99) što se i očekivalo jer se tok vode u nestrukturiranim homogenim tlima u kontroliranim uvjetima obično dobro predviđa primjenom HYDRUS-1D modela (Elmi i sur. 2011.). Na svim varijantama su dobivene visoke vrijednosti podudarnosti modela ($R^2=0,99$) s količinama prikupljenih procjedaka (uz optimizaciju hidrauličke provodljivosti (K_s) sukladno istecima (tablica 4.2.1.). Vrlo visoki koeficijenti determinacije ukazuju na primjenjivost navedenog VGM modela jednostruke poroznosti koji ima upravo visoku efikasnost prilikom simulacija provedenih na tlima s ujednačenim fizikalnim karakteristikama i izostankom kontrastnih horizonata. Najčešće su takve visoke vrijednosti koeficijenata determinacije povezane s istraživanjima provedenim u laboratorijskim uvjetima.

Tablica 4.2.1. Usporedba prikupljenih količina procjetka (cm) iz lonaca na varijantama pokusa sa crvenicom i simuliranih isteka pomoću HYDRUS programa na temelju VGM modela.

Varijanta	CBKm_P	CBKm_P+	CBM_P	CBM_P+	CKKm_P	CKKm_P+	CKM_P	CKM_P+	C_P	C_P+
Količina procjetka (cm)	4,38	4,24	3,89	4,54	4,39	4,44	4,54	4,43	4,38	4,39
Simulirane količine procjetka (cm)	4,71	4,72	4,72	4,72	4,72	4,72	4,71	4,71	4,72	4,72
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

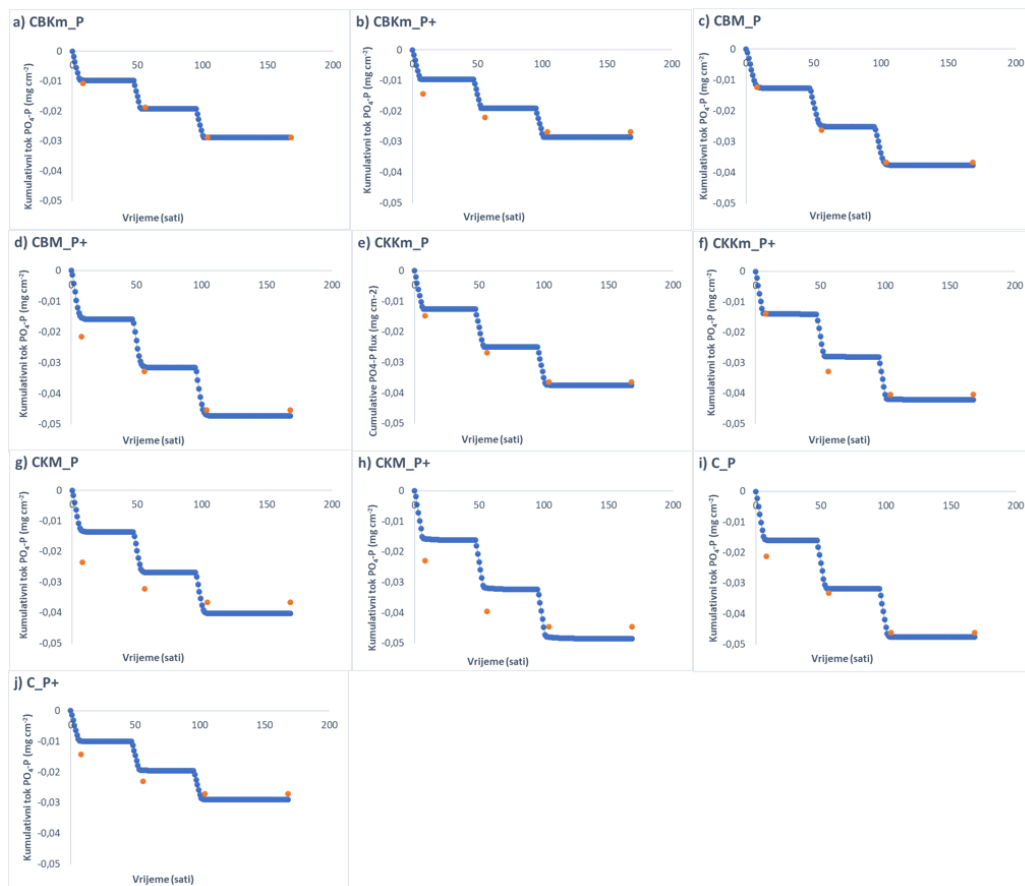
Tablica 4.2.2. Usporedba prikupljenih količina procjetka (cm) iz lonaca na varijantama pokusa sa rendzinom i simuliranih isteka pomoću HYDRUS programa na temelju VGM modela.

Varijanta	RBKm_P	RBKm_P+	RBM_P	RBM_P+	RKKm_P	RKKm_P+	RKM_P	RKM_P+	R_P	R_P+
Količina procjetka (cm)	4,46	4,13	4,55	4,09	4,33	4,56	4,71	4,54	4,65	4,44
Simulirane količine procjetka (cm)	4,72	4,72	4,73	4,72	4,72	4,73	4,73	4,73	4,72	4,72
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

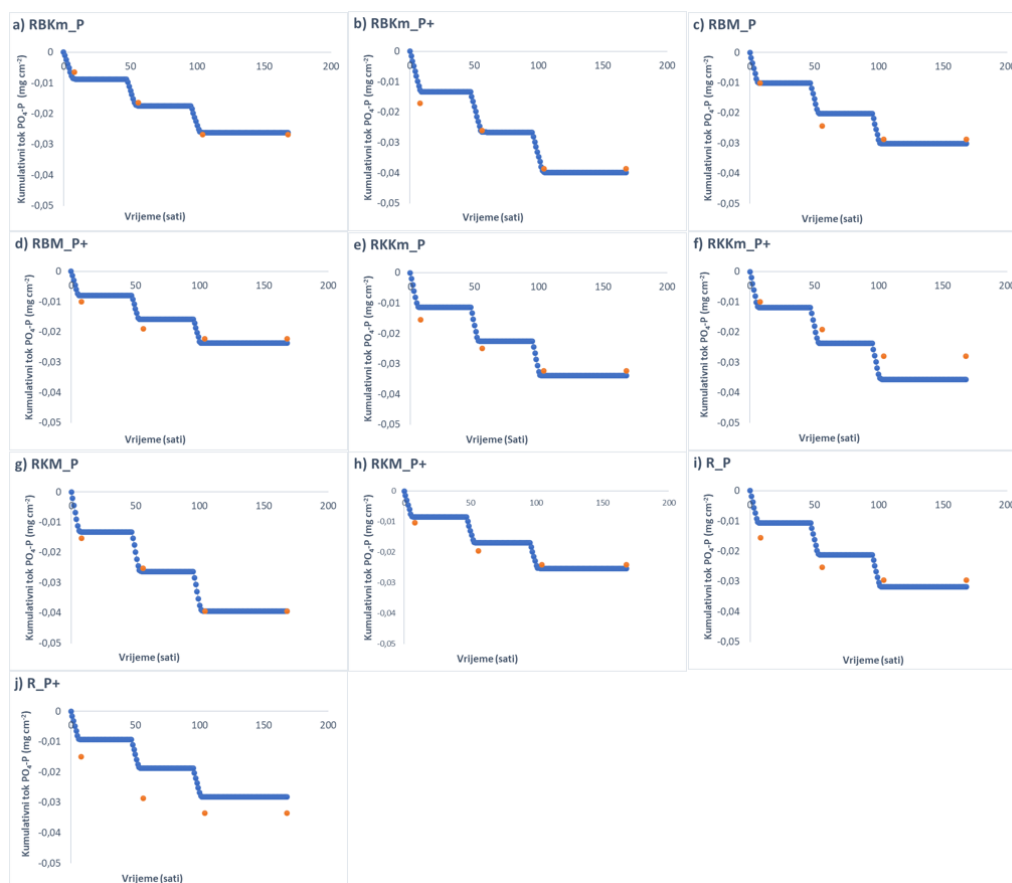
4.3. Određivanje sorpcije fosfora u tlu s dodatkom komposta i biočara

Nakon što je tok vode uspješno određen putem simulacija, transport fosfora za svaki tretman, uključujući i kontrole, modeliran je pomoću vrijednosti opažanih kumulativnih koncentracija fosfora u isteku iz lonaca (slike 4.3.1. i 4.3.2.). Koeficijenti sorpcije su jedan od najvažnijih parametara tijekom provedbe analiza pokretljivosti tvari u tlima (Filipović i sur. 2020., prema Muwamba i sur., 2016.). Pregledom literature je utvrđeno kako se K_d kod većine istraživanih tala koja imaju slične karakteristike kretao u rasponu od 19 do 185 cm³ g⁻¹ što je i u skladu s našim istraživanjima (Filipović i sur. 2020., prema Kadlec i Knight, 1996.).

U ovom pokusu u obzir treba uzeti povećanje vrijednosti sorpcije primjenom organskog materijala, odnosno komine masline i komunalnog mulja.



Slika 4.3.1. Prikaz kumulativne koncentracije P ($\text{PO}_4\text{-P}$) u procjetku (narančaste točke) iz varijanti pokusa na crvenici i modelom dobivene vrijednosti (plava linija) tijekom opažanja.



Slika 4.3.2. Prikaz kumulativne koncentracije P ($\text{PO}_4\text{-P}$) u procjetku (narančaste točke) iz varijanti pokusa na rendzini i modelom dobivene vrijednosti (plava linija) tijekom opažanja.

Navedeni rezultati ukazuju na vrlo slabu mobilnost fosfora čak i kod vrlo velikih vrijednosti (P deset puta veći od Pravilnika). Rezultati numeričkog modeliranja potvrđeni su i eksperimentalno gdje su koncentracije u procjetku bile u rasponu od 0,01 do 0,04 mg L^{-1} . Stoga su rezultati pokazali da je većina fosfora koja je primijenjena u tlo sa biočarom i kompostom snažno adsorbirana u gornjem sloju tla, čak i ako se primjenjuje u većim količinama.

Koeficijent sorpcije je jedan od najvažnijih parametara pri procjeni mobilnosti elemenata u tlu (Muwamba i sur. 2016.). Iz tablica 4.3.1. i 4.3.2. je vidljivo kako su i model i eksperimentalni podaci pokazali kako je transport fosfora limitiran u svim varijantama (također i u dijelu pokusa s vrlo visokim koncentracijama fosfora u sastavu komposta) čiji je glavni uzrok jaka sorpcija koja je bila u rasponu od 21,24 do 53,68 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Pregledom literature ustanovljeno je da je taj rezultat u skladu s većinom dobivenih rezultata na tlima sličnih fizikalno-kemijskih karakteristika u kojima se K_d kretao od 19 do 185 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (Grosse i sur. 1999.).

Nadalje, utvrđeno je da se vrijednosti koeficijenta sorpcije razlikuju između svih tretmana. Njihova osjetljivost u procjeni na terenu, laboratorijskim i numeričkim studijama dobro je poznata (Filipović i sur. 2016.). Utvrđeno je da otopljeni fosfor snažno djeluje s česticama, kao što su aluminosilikati (gline), metalni oksidi i hidroksidi, posebno od željeza (Fe) i aluminija (Al)

(Zhang i Huang 2007.) što pokazuje visoki potencijal sorpcije. Pretpostavljeno je da je povećanje potencijala sorpcije u pojedinim tretmanima odgovor na dodavanje organskog materijala (komine masline ili kanalizacijskog mulja) što je u mnogim istraživanjima potvrđeno kao ispravan pristup (Iyamuremye i Dick 1996.).

Tablica 4.3.1. Prikaz dobivenih vrijednosti sorpcije, K_d , $\text{PO}_4\text{-P}$ u varijantama pokusa s crvenicom uz koeficijente determinacije (R^2) između simuliranih i dobivenih vrijednosti koncentracija $\text{PO}_4\text{-P}$ u pokusu provedenih pomoću HYDRUS programa.

Varijanta	CBKm_P	CBKm_P+	CBM_P	CBM_P+	CKKm_P	CKKm_P+	CKM_P	CKM_P+	C_P	C_P+
K_d	35,13	53,68	27,27	22,51	28,34	26,48	26,23	23,07	29,98	37,57
R^2	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98	0,95	0,96	0,92	0,99	0,96

Tablica 4.3.2. Prikaz dobivenih vrijednosti sorpcije, K_d , $\text{PO}_4\text{-P}$ u varijantama pokusa s rendzinom uz koeficijente determinacije (R^2) između simuliranih i dobivenih vrijednosti koncentracija $\text{PO}_4\text{-P}$ u pokusu provedenih pomoću HYDRUS programa.

Varijanta	CBKm_P	CBKm_P+	CBM_P	CBM_P+	CKKm_P	CKKm_P+	CKM_P	CKM_P+	C_P	C_P+
K_d	34,67	30,01	27,11	34,41	25,22	28,38	21,24	44,89	52,83	30,64
R^2	0,99	0,99	0,93	0,94	0,99	0,93	0,99	0,97	0,96	0,93

5. Zaključak

U okviru ovog rada provedeno je istraživanje u sklopu Redgreenplant projekta kojim su se istražili utjecaji biočara i komposta kao bio-otpada i komunalnog otpada na tok vode u tlu i transport fosfora. Dodavanje komposta i biočara koji su proizvedeni iz kanalizacijskog mulja i komine maslina pri dva nivoa primjene fosfora (niski: 12 mg L^{-1} i visoki: 120 mg L^{-1}) izračunato na temelju sadržaja fosfora, malo je promijenilo hidraulička svojstva istraživanih tala crvenice i rendzine i također utjecalo na imobilizaciju fosfora u tlu.

U usporedbi s kontrolama, zadržavanje odnosno retencija vode u tlu se povećala uslijed dodatka biočara i komposta što je dovelo do manjeg povećanja zasićenih količina vode i poljskog kapaciteta u crvenici i rendzini. Vrijeme potrebno za razvoj strukture tla i taloženje čestica u loncima u kojima je i provedeno ovo istraživanje ograničili su učinke biočara i komposta na hidrauličku provodljivost tla.

Provedbom numeričkog modeliranja toka vode i transporta fosfora ($\text{PO}_4\text{-P}$) pomoću HYDRUS programa na temelju eksperimentalnih podataka o hidrauličkim parametrima i količini isteka iz lonaca može se zaključiti da je primijenjeni Van Genuchten model (VGM) jednostruke poroznosti prikladan za provedbu navedenih simulacija. Evidentna je podudarnost hidrauličkih parametara ($R^2 > 0,99$) sa eksperimentalnim količinama isteka ($R^2 > 0,99$). Vrlo visoki koeficijenti determinacije ukazuju upravo na primjenjivost VGM modela koji ima visoku efikasnost prilikom simulacija provedenih na tlima s ujednačenim fizikalnim karakteristikama.

Na temelju koncentracija fosfora ($\text{PO}_4\text{-P}$) određeni su koeficijenti sorpcije K_d primjenom jednadžbe advekcije i disperzije uz pretpostavku linearne sorpcije fosfora u tlu. Usporedbom eksperimentalnih i modelom dobivenih krivulja isteka upućuje na visoku pouzdanost primijenjenog modela inverznog modeliranja. Rezultati su pokazali visoki kapacitet P sorpcije kod svih tretmana (K_d se kretao u rasponu od 21,24 do $53,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Dodavanje komposta ili biočara komunalnog mulja ili komine masline pri dva nivoa primjene fosfora izračunata na temelju sadržaja fosfora (prema normi hrvatskog zakonodavstva (P) i deset puta većem nivou (P+)) poboljšalo je zadržavanje vode u crvenici i rendzini, te nije povećalo mobilnost fosfora, čak i kada se primjenjivao u većim količinama i stoga možemo zaključiti kako ne postoji opasnost od ispiranja u dublje slojeve tla ili do podzemne vode.

S druge strane, indikativno je da organski dodaci tlu (biočar i kompost) poboljšavaju svojstva tla te su izvor zadržavanja hranjivih tvari u tlu i kao takvi imaju važnu ulogu u ekosustavu. Ipak, potrebni su dugoročni eksperimenti na terenu kako bi se dodatno razjasnio njihov potpuni poljoprivredni potencijal.

6. Popis literature

1. Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Husin W.N.W., Sahu J.N. (2011.). Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. *Biomass and Bioenergy*
2. Amor V.M. Ines i Droogers P. (2002). Inverse modelling in estimating soil hydraulic functions: a Genetic Algorithm approach. International Water Management Institute P.O. Box 2075 Colombo, Sri Lanka. 49 – 65.
3. Anderson C.R., Condrón L.M., Clough T.J., Fiers M., Stewart A., Hill R.A. (2011). Biochar induced soil microbial community change: implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus. *Pedobiologia*, 54(5-6): 309-320.
4. Beesley L., Marmiroli M., Pagano L., Pighi V., Fellet G., Fresno T., Vamerali T., Bandiera M., Marmiroli N. (2013.) Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plant (*Solanum lycopersicum* L.). *Science of the Total Environment*.
5. Bolland M.D., Allen D. G., i Barrow N.J. (2003.) Sorption of phosphorus by soils : how it is measured in Western Australia. Department of Agriculture and Food, Western Australia, Perth. Bulletin 4591.
6. Bridgwater A.V. (2004). Biomass fast pyrolysis. Review paper. UDC: 662.73/.75. Bio-Energy Research Group, Aston University Birmingham, United Kingdom.
7. Canet R., Pomares F., Cabot B., Chaves C., Ferrer E., Ribó M., Albiach M.R. (2008). Composting of olive mill pomace and other residues from rural southeastern Spain. *Waste Manag.* 28, 2585-2592.
8. Cordell D. i White S. (2011). Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security. *Sustainability*, 3(10), 2027–2049.
9. Cornelissen G., Pandit N.R., Taylor P., Pandit B.H., Sparrevik M., Schmidt H.P. (2016). Emissions and Char Quality of Flame-Curtain "Kon Tiki" Kilns for Farmer-Scale Charcoal/Biochar Production.
10. Cornelissen G., Pandit N.R., Taylor P., Pandit B.H., Sparrevik M., i Schmidt, H.P. (2016). Emissions and Char Quality of Flame-Curtain "Kon Tiki" Kilns for Farmer-Scale Charcoal/Biochar Production.
11. Crombie K., Mašek O., Sohi S.P., Brownsort P., Cross A. (2013). The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *GCB Bioenergy*. 5:122–131 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/gcbb.12030> - pristup 17.07.2020.

12. Černe M., Major N., Oplanić M., Palčić I., Perković J. (2019). Priručnik projekta „Smanjenje emisija stakleničkih plinova upotrebom gradskog i poljoprivrednog otpada u proizvodnji bilja – REDGREENPLANT". Institut za poljoprivredu i turizam. Poreč.
13. Debicka M., Kocowicz A., Weber J., Jamroz E. (2015). Organic matter effects on phosphorus sorption in sandy soils. Polish Ministry of Science and Higher Education. NN 310 2257 33.
14. Dousset S., Thevenot M., Pot V., Šimůnek J., Andreux F., (2007). Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94, 261–276
15. Đurđević B., Jug I., Jug D., Vukadinović V., Stipešević B., Brozović B. (2017.) Primjena biougljena kao kondicionera tla (korak ka održivoj biljnoj proizvodnji), VIP priručnik. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
16. EBC (2012). European Biochar Certificate-Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation (EBC). Arbaz, Switzerland. <http://www.european-biochar.org/en/download> - pristup 15.07.2020.
17. Elmi A., Abou Nohra J.S., Madramootoo C.A., Hendershot W. (2011.) Estimating phosphorus leachability in reconstructed soil columns using HYDRUS-1D model. *Environ. Earth Sci.* 65, 1751–1758.
18. Filipović V., Coquet Y., Pot V., Matijević L., Cambier P., Houot S., Benoit P. (2016). Numeričke simulacije pronosa izoproturona pri konvencionalnoj obradi tla uz primjenu komposta dobivenog recikliranjem urbanog bio-otpada. Izvorni znanstveni članak. *Hrvatske vode*. 95,19-28.
19. Filipović V., Černe M., Černe M., Šimůnek J., Filipović L., Romić M., Ondrašek G., Bogunović I., Mustać I., Krevh V., Ferenčević A., Robinskon D., Palčić I., Pasković I., Goreta Ban S., Užila Z., Ban D. (2020). Modeling Water Flow and Phosphorus Sorption in a Soil Amended with Sewage Sludge and Olive Pomace as Compost or Biochar. *Faculty of Agriculture, University of Zagreb. Agronomy* 2020, 10, 1163.
20. Funtak A. (2016). Kompostiranje i gospodarenje tлом. Stručni znanstveno popularni članak. <https://gospodarski.hr/rubrike/ostalo/prilog-broja-kompostiranje-i-gospodarenje-tlom/> - pristup 22.07.2020.
21. Gómez-Muñoz B., Hatch D.J., Bol R., García-Ruiz R. (2012.) The Compost of Olive Mill Pomace: From a Waste to a Resource - Environmental Benefits of Its Application in Olive Oil Groves.
22. Grosse W., Wissing F., Perfler R. (1999.) Biotechnological Approach to Water Quality Improvement in Tropical and Subtropical Areas for Reuse and Rehabilitation of Aquatic Ecosystems; European Commission: Cologne, Germany.

23. Gupta V.K., Tuohy M.G., Kubicek C.P., Saddler J., Xu F. (2014). Bioenergy Research: Advances and Applications. U: Biochar Processing for Sustainable Development in Current and Future Bioenergy Research. 447 – 456.
24. Husnjak S. (2014.) Sistematika tala Hrvatske, Hrvatska sveučilišna naknada, Zagreb
25. Iyamuremye F., Dick R.P. (1996.) Organic amendments and phosphorus sorption. Adv. Agron. 56, 139–185.
26. Jug I. (2017.) Kondicioniranje tla. Materijal za studente preddiplomskog studija. <http://ishranabilja.com.hr/literatura/Fertilizacija/Fertilizacija%20IV.pdf> – pristup 22.07.2020.
27. Jukić Z. (2020.) Kompostiranje. Tamo gdje otpad prestaje biti smeće. Priručnik. Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu. Udruga Sunce, Split.
28. Kadlec R.H., Knight R.L. (1996.) Treatment Wetlands, 2nd; CRC Press: Boca Raton, FL, USA.
29. Karbout N., Moussa M., Brahim N., Bol R., Bounina H. (2018.) Effect of Combined Application of Mineral Fertilizer in Soil Hydraulic Properties. Advances in Science, Technology and Innovation, 269–272.
30. Kemeter D. (2015.) Održivo gospodarenje otpadom. Međimursko veleučilište u Čakovcu. Čakovec.
31. Knicker H. (2007). How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? Review. Biochemistry. 91-118.
32. Kosobucki P., Chmarzyński A., Buszewski B. (2000.) Sewage Sludge Composting. Polish Journal of Environmental Studies. Poljska. Vol. 9, No. 4, 243-248
33. Kučić Grgić D., Gavran M., Miškić K., Škunca A., Očelić Bulatović V. (2019.) Utjecaj komine masline na okoliš. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb.
34. Kumar C.P. (2002.) Groundwater flow models. National Institute of Hydrology. Roorkee – 247667, India.
35. Laird D.A., Brown R.C., Amonette J.E., Lehmann J. (2009). Review of pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. Biofuels, Bioprod
36. Lajtha K., Driscoll C. T., Jarell W. M., Elliott E.T. (1999.) Soil Phosphorus Characterization and Total Element Analysis. Standard Soil Methods for long-term ecological research. Oxford University. New York.
37. Larsson M.H., Persson K., Ulen B., Lindsjö A., Jarvis N. (2007). A dual porosity model to quantify phosphorus losses from macroporous soils. Ecol. Model. 205, 123–134.

38. Lehmann J., Joseph S. (2015.) Biochar environmental management. Science, technology and implementation. Routledge. New York. SAD.
39. Liu T., Liu B., Zhang W. (2014). Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: its application in soil amendment. Polish Journal of Environmental Studies, 3: 271-275.
40. Lončarić Z., Kristek S., Popović B., Ivezić V., Rašić S., Jović J. (2019.) Plodnost tala i gospodarenje organskim gnojivima. Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek.
41. Lončarić Z., Rastija D., Baličević R., Karalić K., Popović B., Ivezić V. (2014.) Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Priručnik. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
42. Mandle R. (2002.) Groundwater Modeling Program. Michigan Department of Environmental Quality.
43. Martínez-Blanco J., Lazcano C., Christensen T., Muñoz P., Rieradevall J., Møller J., Assumpció A., Boldrin A. (2013). A review. Agronomy for Sustainable Development, Springer Verlag/EDP Sciences/INRA, 33 (4), pp.721-732.
44. Martínez-Blanco, J., Lazcano, C., Christensen, H.T., Muñoz, P., Rieradevall, J., Møller, J., Assumpció, A., Boldrin, A. (2013). Agronomy for Sustainable development. 33 Compost benefits for agriculture evaluated by life cycle assessment (INRA) and Springer-Verlag, France. 33: 721-732
45. McGill, W. B. i Cole C. V. (1981). Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. Geoderma.
46. Mešić M. (2018.). Utjecaj repelentnosti tla opožarenih područja na infiltraciju i tok vode (Diplomski rad). Agronomski fakultet, Zagreb
47. Montemurro F., Ferri D., Convertini G. (2004). Mill wastewater and olive pomace compost as amendments for rye-grass, Agronomie 24, 481–486.
48. Mukherjee A., Zimmerman A.R. (2013). Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures. Geoderma, 193-194, 122–130.
49. Muwamba A., Nkedi-Kizza P., Morgan K.T. (2016). Determination of sorption coefficient of phosphorus applied for sugarcane production in southwestern Florida. J. Environ. Qual. 45, 1760–1768.
50. Naseri A.A., Hoseini Y., Moazed H., Abbasi F., Samani H.M.V., Sakebi S.A. (2011). Phosphorus Transport Through a Saturated Soil Column: Comparison Between Physical Modeling and HYDRUS-3D Outputs. J. Appl. Sci. 11(5), 815-823.

51. Park prirode Vransko jezero (2017.) Priručnik za kompostiranje u vlastitom vrtu. <http://www.pp-vransko-jezero.hr/hr/documents/prirucnik-za-kompostiranje-u-vlastitom-masliniku.pdf> - pristup 25.07.2020.
52. Pote D.H., Daniel T.C. (2000.) Analyzing for dissolved reactive phosphorus in water samples In Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters, 91–93. G.M. Pierzynski, ed. Raleigh, NC: North Carolina State University
53. Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi. (NN 38/2008).
54. Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada. (NN 117/2014).
55. R.W. McDowell i A.N. Sharpley (2001). Approximating Phosphorus Release from Soils to Surface Runoff and Subsurface Drainage. J. Environ. Qual. 30:508–525.
56. Radošević J. i Božičević Vrhovčak M. (2016.) Potencijali otpada. Društvo za oblikovanje održivog razvoja. Zagreb.
57. Rai M., Avanish Ingle P. (2019). Sustainable Bioenergy: Advances and Impacts. U: Rural biorefinery: A viable solution for production of fuel and chemicals in rural India. 109 – 111.
58. Ralebsito-Senior T.K. i Orr C. (2016.) Biochar Application, Essential Soil Microbial Ecology. Teesside University, Middlesbrough. United Kingdom.
59. Razzaghi F., Obour P.B., Arthur E., (2020.) Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis. Geoderma. 361, 114055.
60. Richards L. A. (1931). Capillary conduction of liquids through porous mediums. Physics 1(5): 318–333
61. Rincón R., Marinas A., Muñoz J., Melero C., Calzada, M.D. (2016). Experimental research on ethanol-chemistry decomposition routes in a microwave plasma torch for hydrogen production. Chemical Engineering Journal, 284, 1117–1126.
62. Roberts K.G., Gloy B. A., Joseph S., Scott N.R., & Lehmann J. (2009). Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. Environmental science & technology, 44(2), 827-833
63. Schindler U., Durner W., von Unold Georg, Muller L. (2010). Evaporation method for measuring unsaturated hydraulic properties of soils extending the measurement range. Soil Sci. Soc. Am. J. 74, 1071–1083.
64. Schneider S., Coquet Y., Vachier P., Labat C., Roger-Estrade J., Benoit P., Pot V., Houot S. (2009.) Effect of urban waste compost application on soil near-saturated hydraulic conductivity. J. Environ. Qual., 38, 772–781.

65. Smith J.L., Collins H.P., Bailey V.L. (2010). The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biol Biochem* 42:2345–2347
66. Sofilić T. (2016.) Priručnik za polaznike „Izobrazbe o gospodarenju otpadom". Metroalfa edukacije. Zagreb.
67. Šimůnek J., Šejna M., van Genuchten M. Th. (1999.) The HYDRUS software package for simulating twodimensonal movement of water, heat, and multiple solutes in variable saturated media. Version 2.0, IGWMC-TPS-53. International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA.
68. Šimůnek J., Šejna, M., van Genuchten M.Th. (1998.) The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, Version 2.0. IGWMC-TPS-70, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado.
69. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. (2006.). The HYDRUS softwater package for simulating the two and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variable saturated media. Technical manual. PC Progress, Prague, Czech Republic.
70. Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M. (2016.) Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone Journal*.
71. Uchimiya M., Bannon D.I., Wartelle L.H., Lima I.M., Klasson K.T. (2012.) Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: Impact of pyrolysis temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
72. Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C., van der Velde M., Dias I. (2010.) Biochar aplication to soils. A critical Scientific Rewiew od Effects on Soil Properties, Processes and Functions. Office for Official Publications of the European Communities. Luxemburg.
73. Villagra-Mendoza K., Horn R. (2018). Effect of biochar on the unsaturated hydraulic conductivity of two amended soils. *Geoderma*, 326, 88–95.
74. Vogel T., Císlerová M. (1988). On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve. *Transport in Porous Med.* 3, 1-15.
75. Von Wandruszka R. (2006). Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility. *Geochem Trans* 7, 6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-7-6> - pristup 27.07.2020.
76. Vouk D., Malus D., Tedeschi S. (2010.) Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet. Zagreb.

77. Vrugt J. A., Staufer P. H., Wöhling T., Robinson B.A., Vesselinov V., (2008). Inverse modeling of subsurface flow and transport properties: A review with new developments. *Vadose Zone J.*, 7 (2), 690–843–864.
78. Vukadinović V. (2018.) Značaj fosfora u gnojidbi bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
79. Vukadinović V. i Bertić B. (2013.) Filozofija gnojidbe. Sve što treba znati o gnojidbi. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
80. Vukadinović V. i Vukadinović V. (2011.) Ishrana Bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
81. Withers P.J.A., i Jarvie H.P. (2008). Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. *Science of The Total Environment*, 400 (1-3), 379–395.
82. Yaman S. (2004.) Pyrolysis od biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45. Article in Chemniform. Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Istanbul. Turkey.
83. Young H. D., Freedman R. (2000.) *University physics. With modern physics.* 10th ed. San Francisco and Reading (MA).
84. Yu W., Ding X., Xue S., Li S., Liao X., Wang R. (2013.) Effects of organic-matter application on phosphorus adsorption of three soil parent materials. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Science, Guangzhou, China.
85. Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013)
86. Zhang H., Chen C., Gray E.M., Boyd S.E., Yang H., Zhang D. (2016.) Roles of biochar in improving phosphorous availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorous.
87. Zhang J.Z., Huang X.L. (2007.) Relative importance of solid-phase phosphorus and iron on the sorption behavior of sediments. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2789–2795.
88. Zhuo A., He L., Zhao H. (2009.) Effect of organic acids on inorganic phosphorus transformation in soils and its readily available phosphate. *Acta Ecologica Sinica*.

Životopis

Petra Grubić rođena je u 07. siječnja 1996. godine u Zadru. Od svoje najranije dobi živjela je u Perušiću Benkovačkom, malom mjestu pokraj grada Benkovca. U Benkovcu je pohađala osnovnu školu OŠ „Benkovac“ od 2002. do 2010. godine. Po završetku osnovne škole, upisala je srednju školu kneza Branimira u Benkovcu gdje je završila smjer Opće Gimnazije 2014. godine. Nakon srednjoškolskog obrazovanja s razumijevanjem zna govoriti i pisati engleski i talijanski jezik.

Preddiplomski studij na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer Agroekologija upisuje u akademskoj godini 2014./2015., a završava u akademskoj godini 2017./2018. nakon čega upisuje Diplomski studij na Agronomskom fakultetu, smjer Agroekologija u akademskoj godini 2018./2019.

Uspješno se služi računalom i poznaje Microsoft Office programe kao što su Word, Power point i Excel. Tijekom studija je radila nekoliko studentskih poslova od 2017. do 2020. godine na kojima je proširivala svoje informatičko znanje.