

# Utjecaj primjene mulja otpadnih voda na kemijska svojstva tla pri uzgoju miskantusa (*Miscanthus x giganteus*)

---

Vidaković, Brigita

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:527555>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



# **UTJECAJ PRIMJENE MULJA OTPADNIH VODA NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA PRI UZGOJU MISKANTUSA (*Miscanthus x giganteus*)**

DIPLOMSKI RAD

Brigita Vidaković

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Agroekologija

**UTJECAJ PRIMJENE MULJA OTPADNIH VODA  
NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA PRI UZGOJU  
MISKANTUSA (*Miscanthus x giganteus*)**

DIPLOMSKI RAD

Brigita Vidaković

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Karažija

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



## **IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Brigita Vidaković**, JMBAG 0178103855, rođena 24.01.1997 u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

### **UTJECAJ PRIMJENE MULJA OTPADNIH VODA NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA PRI UZGOJU MISKANTUSA (*Miscanthus x giganteus*)**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor 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/upoznat 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 **Brigite Vidaković**, JMBAG **0178103855**, naslova

#### **UTJECAJ PRIMJENE MULJA OTPADNIH VODA NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA PRI UZGOJU MISKANTUSA (*Miscanthus x giganteus*)**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana \_\_\_\_\_.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. doc. dr. sc. Tomislav Karažija

\_\_\_\_\_

2. doc. dr. sc. Nikola Bilandžija

\_\_\_\_\_

3. prof. dr. sc. Josip Leto

\_\_\_\_\_

## SAŽETAK

Proces obrade otpadnih voda i zbrinjavanje nusprodukata (mulj), predstavlja aktualan problem u svijetu. U današnje vrijeme primjena mulja na poljoprivrednim površinama jedna je od važnih alternativa za odlaganje. Mogućnosti primjene mulja ovise o njegovim fizikalnim i kemijskim svojstvima, a oni u značajno mjeri ovise o provedenim tehnološkim postupcima pročišćavanja otpadne vode i obradi mulja. Budući da je bogat organskim i anorganskim biljnim hranjivim tvarima, mulj može zamijeniti gnojivo, ali dostupnost potencijalno otrovnih metala često ograničava njegovu upotrebu. Cilj ovog rada je utvrditi kemijska svojstva mulja i kemijska svojstva tla prije i nakon primjene različitih količina mulja. Pokus je postavljen po shemi split plot sa 4 gnojidbena tretmana u 4 ponavljanja:  $T_1 = 0$  t/ha ST (bez gnojidbe),  $T_2 = 1,66$  t/ha ST mulja,  $T_3 = 3,32$  t/ha ST mulja i  $T_4 = 6,64$  t/ha ST mulja. Na tretmanima s mulje, u oraničnom sloju (0-30 cm) utvrđen je veći sadržaj humusa, nitrata i amonijaka, a ovisno o tretmanu, utvrđen je i veći sadržaj kalija i magnezija. Također, primjena mulja statistički značajno je povećala u oraničnom sloju (0-30 cm) količinu kadmija (1,008 mg/kg), kobalta (21,1 mg/kg) i nitrata (1,24 mg/100g). U oraničnom sloju utvrđene su i veće koncentracije cinka, bakra, željeza, olova, nikla i mangana. Primjenom mulja, u podoraničnom sloju (30-60 cm) utvrđen je veći sadržaj nitrata, amonijaka i kalija, a u tretmanu s 1,66 t/ha ST mulja utvrđen je veći sadržaj humusa. Nadalje, u podoraničnom sloju utvrđena je veća količina cinka, bakra, željeza, olova, kroma, kadmija i kobalta.

**Ključne riječi:** komunalni mulj, makroelementi, mikroelementi, teški metali

## SUMMARY

The process of wastewater treatment and disposal of by-products (sludge) is a current problem in the world. Nowadays, the application of sludge on agricultural land is one of the important alternatives for disposal. The possibilities of application of sludge depend on its physical and chemical properties, and they significantly depend on the implemented technological procedures of wastewater treatment and sludge treatment. Because it is rich in organic and inorganic plant nutrients, sludge can replace fertilizer, but the availability of potentially toxic metals often limits its use. The aim of this study is to determine the chemical properties of sludge and the chemical properties of the soil before and after the application of different amounts of sludge. The experiment was set up according to the split plot scheme with 4 fertilization treatments in 4 replications:  $T_1 = 0$  t/ha dry matter (without fertilization),  $T_2 = 1.66$  t/ha dry matter of sewage sludge,  $T_3 = 3.32$  t/ha dry matter of sewage sludge and  $T_4 = 6.64$  t/ha dry matter of sewage sludge. On treatments with sludge, a higher content of humus, nitrate and ammonia was found in the arable layer (0-30 cm), and depending on the treatment, a higher content of potassium and magnesium was also found. Also, the application of sludge statistically significantly increased the amount of cadmium (1,008 mg / kg), cobalt (21.1 mg / kg) and nitrate (1,24 mg/100 g) in the arable layer (0-30 cm). Higher concentrations of zinc, copper, iron, lead, nickel and manganese were also found in the arable layer. By applying sludge, a higher content of nitrates, ammonia and potassium was determined in the subsoil layer (30-60 cm), and in the treatment with 1.66 t/ha dry matter of sludge, a higher content of humus was determined. Furthermore, a higher amount of zinc, copper, iron, lead, chromium, cadmium and cobalt was found in the subsoil layer.

**Key words:** sewage sludge, macroelements, microelements, heavy metals

### Napomena

Istraživanja neophodna za ovaj rad dio su projekta IP-2018-01-742 kojeg financira HRZZ (Hrvatska zaklada za znanost) „Zbrinjavanje mulja kroz proizvodnju energetske kultura”

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
1.1. Cilj rada.....	3
PREGLED LITERATURE .....	4
2. MULJ OTPADNIH VODA .....	4
2.1. Vrste mulja.....	4
2.1.1. Primarni mulj .....	4
2.1.2. Sekundarni (biološki) mulj.....	5
2.1.3. Tercijarni mulj .....	5
3. SASTAV I SVOJSTVA MULJA .....	6
3.1. Fizikalno-kemijska svojstva.....	6
3.1.1. Biogeni elementi (dušik, fosfor, kalij i magnezij).....	7
3.1.2. Teški metali.....	9
3.2. Biološka svojstva mulja .....	11
4. KEMIJSKA SVOJSTVA TLA .....	12
4.1. Reakcija tla (pH).....	12
4.2. Organska tvar (humus).....	13
4.3. Makroelementi (dušik, fosfor, kalij, kalcij i magnezij).....	14
4.4. Teški metali.....	17
4.4.1. Esencijalni teški metali (željezo, cink, mangan, molibden).....	18
4.4.2. Neesencijalni teški metali (kadmij, olovo, živa, krom, nikal).....	19
5. MISCANTHUS x GIGANTEUS .....	20
5.1. Osnovne značajke .....	20
5.2. Uvjeti uzgoja.....	21
6. MATERIJALI I METODE .....	24
6.1. Statistička obrada podataka.....	25
7. REZULTATI I RASPRAVE .....	26



7.1. Fizikalno-kemijska analiza tla za uzgoj miskantusa u 1. vegetacijskoj sezoni.....	26
7.2. Fizikalno-kemijska svojstva analiziranog mulja za potrebe gnojenja miskantusa (1. vegetacijska sezona).....	29
7.3. Svojstva tla nakon korištenja mulja kao gnojiva - analiza tla nakon žetve.....	33
8. ZAKLJUČAK.....	42
9. LITERATURA .....	44

# 1. UVOD

Obrada otpadnih voda i zbrinjavanje nusprodukata, odnosno mulja, predstavlja aktualan problem u svijetu, posebice u posljednjih 20 – 30 godina. U razvijenim zemljama, s pojačanom izgradnjom postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, proizvodnja mulja kao nusproizvoda otpadnih voda konstantno raste (Vouk 2017). Na razini 27 zemalja EU (Europske unije), 2000. godine godišnja proizvodnja mulja bila je ispod 8,8 mil. kg/S.T. (suhe tvari), a 2010. godine narasla je na oko 11,5 mil. kg/S.T. Prema procjenama 2020. godine generirano je gotovo 13 mil. kg/S.T. mulja (Milieu Ltd, 2010). Prema Vouk-u i sur. (2017) u Hrvatskoj dnevna proizvodnja mulja iznosi između 35 – 85 g/S.T. po ekvivalentu stanovnika. U zemljama Europske unije mulj se koristi relativno malo u usporedbi s ostalim organskim i anorganskim gnojivima. Mulj doprinosi manje od 5% ukupne količine organskog gnojiva korištenog na poljoprivrednom zemljištu (od kojih je većina životinjskog podrijetla s farmi), a mulj se primjenjuje na manje od 5% poljoprivrednog zemljišta u EU (Milieu Ltd, 2010).

Karakteristike mulja ovise o izvornom zagađenju pročišćene vode, kao i o tehnološkim karakteristikama provedenih postupaka pročišćavanja otpadnih voda i obradi mulja (EC, 2001). Primjena mulja otpadnih voda na poljoprivredno zemljište prihvatljivo je samo ako postoji agronomski interes za njegovo korištenje kao gnojivo ili kao poboljšivač kvalitete tla (Nowak i sur., 2003). Komunalne otpadne vode i mulj sadrže vrijedne resurse poput organskih tvari, energije i hranjiva (npr. dušika i fosfora) koji se mogu upotrijebiti za mnogobrojne i vrlo različite gospodarske, društvene i ekološke svrhe (Drechsel i sur., 2015). Sastojci mulja su organske i anorganske tvari, uključujući tragove teških metala poput kroma, cinka, žive, olova, nikla, kadmija i bakra. Teški metali ograničavaju korištenje mulja u poljoprivedi jer je njihovo nakupljanje štetno za okoliš, a posebno za prehrambeni lanac (Bonfiglioli i sur., 2014).

Radi očuvanja i zaštite okoliša, Republika Hrvatska donijela je odgovarajuće zakonske propise kojih je nužno pridržavati se prije donošenja odluka o načinu obrade i konačnog odlaganja mulja. Ulaskom Hrvatske u EU, na snagu je stupila Direktiva (86/278/EEC), s ciljem poticanja primjene mulja iz otpadnih voda u poljoprivedi i reguliranje njegove uporabe kako bi se spriječili štetni učinci na tlo, vegetaciju, životinje i ljude. Prema Pravilniku o gospodarenju muljem s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivedi (NN 38/2008) propisana je maksimalna količina od 1,66 t ha<sup>-1</sup> suhe tvari mulja koja se može primijeniti na tlo. U istom Pravilniku (NN 38/2008) propisana je dopuštena količina teških metala i organskih tvari u mulju koji se koristi u poljoprivedi. Prema Pravilniku o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN 56/08), pod nazivom “gnojiva s dušikom” podrazumijeva se i kompost te otpadni mulj nastao u procesu pročišćavanja otpadnih voda kućanstva ili komunalnih izvora, uključivo i mulj iz septičkih jama. Cilj ovog Pravilnika (NN 56/08) je zaštititi područja podložna eutrofikaciji i područja „osjetljiva“ na nitrate (Vouk i sur., 2011).

Primjena mulja iz otpadnih voda kao gnojiva u proizvodnji neprehrambenih kultura ekološki je održiv pristup gospodarenjem muljem iz otpadnih voda (Dubis i sur., 2020).

*Miscanthus x giganteus* može proizvesti znatno veći prinos biomase nakon primjene gnojiva, npr. komunalnog mulja, koji je izvor mnogo vrijednih hranjivih tvari i čija je vrijednost blizu gnoja, ali sadrži niz potencijalno štetnih sastojaka kao što su teški metali ili metaloidi (Singh i Agrawal, 2008; Seleiman i sur., 2013). Prirodni sterilni hibrid *Miscanthus x giganteus* iz porodice trava (*Poaceae*) predstavlja visokovrijednu kulturu za proizvodnju energije iz lignocelulozne biomase. Trenutno se najviše koristi u procesu izravnog sagorijevanja, ali može se koristiti za proizvodnju tekućih biogoriva druge generacije (Bilandžija, 2015).

## **1.1. Cilj rada**

Cilj rada je utvrditi kemijska svojstva mulja i kemijska svojstva tla prije i nakon primjene različitih količina mulja.

# PREGLED LITERATURE

## 2. MULJ OTPADNIH VODA

Mulj nastaje kao nusprodukt u postupcima pročišćavanja otpadnih voda (Vouk i sur., 2011). Komunalni mulj ima visok sadržaj organskih tvari, esencijalnih biljnih hranjiva, te u manjim koncentracijama tragove teških metala. Makrohranjiva prisutna u komunalnom mulju služe kao dobar izvor biljnih hranjiva, a organske tvari poboljšavaju svojsva tla (Singh i Agrawal, 2008). Stoga se može koristiti kao gnojivo ili poboljšivač tla. Primjena mulja otpadnih voda na poljoprivredna tla može biti održiva i ekonomična zbog ciklusa hranjivih tvari i zbrinjavanja mulja. Međutim, može postojati rizik u korištenju zbog potencijalno štetnih sadržaja prisutnih u mulju, poput teških metala i patogena (Usman i sur., 2012). Odlaganje neobrađenog komunalnog mulja nije dozvoljeno u Europskoj uniji u skladu sa zakonodavstvom (EC, 1999). Primjena komunalnog mulja najbolji je način recikliranja hranjivih tvari prisutnih u njemu. Stoga se može smatrati važnim biološkim resursom za održivu poljoprivredu (Tsadilas i sur., 1995; Tester, 1990). Jedini nedostatak uporabe komunalnog mulja u poljoprivredi je zagađenje poljoprivredne površine (teški metali, organski spojevi, patogeni i dr.). Prema istraživanjima pokazalo se da primjena mulja otpadnih voda u dozvoljenim količinama povećava mikrobnu aktivnost u tlu i veže teške metale čineći ih nedostupnim za biljke (Sastre i sur., 1996).

Mulj koji nastaje u postupku pročišćavanja otpadne vode, potrebno je dodatno obraditi i na pravilan način zbrinuti kako ne bi predstavljao opasnost za okoliš (Vouk i sur., 2011). Razlikujemo primarni i sekundarni (biološki) i tercijski mulj (Tušar, 2009).

### 2.1. Vrste mulja

#### 2.1.1. Primarni mulj

Primarni mulj je mulj koji se izdvaja nakon prvog stupnja pročišćavanja iz primarnog ili prethodnog taložnika. Sadrži anorganske tvari (pijesak, glinu, karbonate i okside metala), lako razgradive organske tvari (bjelančevine, masti i ugljikohidrati) i teško razgradive organske tvari (različita vlakna i gume). Primarni mulj sadrži i mikroorganizme poput bakterija, virusa i gljivica (Tušar, 2007). Koncentracija krutih tvari u sirovom primarnom mulju od taloženja komunalnih voda iznosi 6 – 8%, a udio hlapivih tvari varira 60 – 80% (Lema i Suárez, 2017).

### **2.1.2. Sekundarni (biološki) mulj**

Sekundarni (biološki) mulj je mulj koji se izdvaja iz biološkog reaktora tijekom aerobne ili anaerobne razgradnja otopljenih organskih tvari. Sadrži uglavnom živu masu bakterija i njihove ostatke, a količina ovisi o vrsti uređaja, procesima pročišćavanja otpadnih voda, starosti mulja, unosu zraka i dr. (Tušar, 2007). Tipične koncentracije krutina u sekundrom mulju iz procesa aktivnog mulja je 1 – 2% , a udio hlapivih čvrstih tvari varira 50 – 85% (Lema i Suárez, 2017).

### **2.1.3. Tercijarni mulj**

Tercijarni mulj nastaje u trećem stupnju pročišćavanja otpadne vode. Sadrži ostatke reakcija kemikalija s otpadnom vodom i njezinim sadržajem, adsorbente s adsorbiranim sastojcima iz otpadnih voda (Tušar, 2007).

### 3. SASTAV I SVOJSTVA MULJA

Svojstva mulja imaju važnu uloga pri razmatranju konačnog odlaganja obrađenog mulja, posebno u njegovoj primjeni na tlo. Karakteristike mulja mogu se podijeliti u tri kategorije: fizikalna, kemijska i biološka (Lema i Suárez, 2017).

#### 3.1. Fizikalno-kemijska svojstva

Važna fizikalna svojstva su udio krute tvari i udio organskih tvari . Uz to, u fizikalna svojstva ubrajaju se gustoća, porozitet, granulometrijski sastav, kapacitet zadržavanja vode i boja, Ukupni udio krute tvari određuje mogućnosti primjene mulja na tlo (Lema i Suárez, 2017). Organska tvar je važan sastavni dio mulja, te primjena mulja povećava organski sadržaj tla. Općenito, komunalni mulj ima visok sadržaj organske tvari, obično više od 50% S.T. (Roberts i sur., 1998) U pjeskovitim tlima primjena organske tvari poboljšava kapacitet za vodu, agregaciju tla i druga fizikalna svojstva. Povećava kapacitet izmjene kationa, što je važno svojstvo za opskrbu biljke hranjivima. Istu teoriju ima i Soon (1981) gdje navodi da relativno visoke stope nanošenja komunalnog mulja povećavaju kapacitet izmjene kationa tla, što pomaže zadržavanju esencijalnih biljnih hranjivih tvari unutar zone ukorjenjivanja. Hranjive tvari zadržavaju se kao rezultat stvaranja dodatnih mjesta kationskog vezanja. Ojeda i sur. (2003) navode kako veći udio organske tvari povećava stabilnost agregata. Organska tvar mulja ima pozitivan učinak na fizikalna svojstva tla u smislu poboljšanja uvjeta u zoni rizosfere. Iz tog razloga biljke mogu bolje izdržati uvjete suše, crpiti vodu i koristiti hranjive tvari (Epstein, 2002). Organska tvar je izvor energije za mikroorganizme koji žive u tlu. Stoga primjena mulja na poljoprivrednom zemljištu može dovesti do povećanja populacija i aktivnosti tla te njegovog kapaciteta mineralizacije (EC, 2001). Organska tvar mulja sastoji se uglavnom od topljivih tvari, poput ugljikovodika, aminokiselina, bjelančevina ili lipida (ADAS, 2000). Učinci komunalnog mulja na fizikalna svojstva tla, poput povećanog stvaranja i stabilnosti agregata tla, mogu biti veći nego kod stajskog gnoja zbog stabilnosti organskih spojeva u mulju (Wortmann, 2005). Dodavanje mulja u pjeskovito-ilovasto tlo povećala se stabilnost agregata za 41%, dok dodana glina nije imala značajan učinak (Cameron i sur., 1997) Također, povećao se kapacitet tla za zadržavanje vode (Wells i sur., 2000; Hue i Ranjith, 1994). Mnoga istraživanja su utvrdila povoljne učinke primjene mulja na prinos usjeva i neka fizikalna i kemijska svojstva. Poznato je da dodavanje mulja u tlo poboljšava fizikalna svojstva tla, kao npr. povećanje sadržaja vode, povećanje zadržavanja vode, poboljšano nakupljanje, povećano prozračivanje tla, veća propusnost, povećana infiltracija vode i smanjena površinska kora (Hussein, 2009). Antolin i sur. (2005) utvrdili su da se primjenom komunalnog mulja smanjila pH vrijednost tla i povećale ukupne topljive soli, organski ugljik i kapacitet izmjene kationa u tlu. Također, povećao se sadržaj N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u tlu. Mendoz i sur. (2006) utvrdili su da se sadržaj organske tvari i udio mikroelemenata (Cu, Fe, Mn i Zn) povećao dodavanjem mulja u tlo, dok se pH tla smanjio.

Svježi primarni mulj je siva ili svijetlosmeđa suspenzija s krutinama različitih veličina i sastava. Zbog visokog udjela organskih tvari u mulju, brzo se raspada, što se može prepoznati po promijeni boje u tamno sivu ili crnu boju i stvaranja neugodnog mirisa. Veličina čestica sirovog primarnog mulja može biti: veća od 7 mm (5 – 20%), 1 – 7 mm (9 – 33%) i manja od 1 mm (50 – 88%), od čega je oko 45% manje od 0,2 mm. U aktivnom mulju veličina čestica može biti: 90% manja od 0,22 mm, 8% između 0,2 – 1 mm, 1,6% između 1 – 3 mm, i 0,4% veće od 3 mm. Gustoća primarnog mulja iznosi 1,0 – 1,03 g/cm<sup>3</sup>, a gustoća aktivnog mulja iznosi oko 1,0 g/cm<sup>3</sup> (Turovskiy i Mathai, 2006). Kapacitet zadržavanja vode bitan je parametar za određivanje prikladnosti mulja za poljoprivredno zemljištu. Sadržaj vlage u mulju iznosi 1.81% ± 0.06%, što je nekoliko puta veće od pijeska 0.14% ± 0.02%. Uz to, kapacitet zadržavanja vode mulja iznosi oko 54.45% ± 1.1%, što upućuje da je gotovo 2 puta veći od kapaciteta pijeska 32.05% ± 2%. Ovi rezultati dovode do zaključka da će mulj, ako se koristi kao kondicioner za bilo koje tlo, povećati kapacitet zadržavanja vode (El-Nahhal, 2014).

Kemijska svojstva utječu na rast biljaka, kemijska i fizikalna svojstva tla. Važna kemijska svojstva su: pH, topljive soli, biljna hranjiva (makro i mikro), esencijalni i neesencijalni elementi u tragovima, organske tvari. Reakcija, odnosno pH vrijednost mulja, (bilo tekuća, polučvrsta i čvrsta faza) kreće se u rasponu 7 – 8, osim ako se tijekom postupka pročišćavanja otpadnih voda ne doda vapno. Isto tako, promjene pH tla su u korelaciji sa sadržajem kalcijevog karbonata u mulju i proizvodnjom kiselina tijekom raspadanja mulja. Arvas (2005), Kermati i sur. (2010) utvrdili su da primjena komunalnog mulja smanjuje pH alkalnog tla zbog visokog puferskog kapaciteta vapnenačkog tla.

Biljna hranjiva su među najznačajnijim kemijskim svojstvima mulja. Glavna biljna hranjiva su: dušik (N), fosfor (P) i kalij (K). Ostala makrohranjiva su kalcij (Ca), magnezij (Mg) i sumpor (S). Mikrohranjiva neophodna za rast biljke su bor (B), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni) i cink (Zn) (Lema i Suárez, 2017).

### **3.1.1. Biogeni elementi (dušik, fosfor, kalij i magnezij)**

Dušik i fosfor su najznačajniji nutrijenti u kanalizacijskom mulju. Druga hranjiva topiva u vodi, kao što su kalij (K), kalcij (Ca) i magnezij (Mg), slabije se uklanjaju tijekom obrade otpadnih voda, a koncentracija hranjiva u mulju iz otpadnih voda je niža u odnosu na organska gnojiva (Sjöquist i Wikander-Johansson, 1985; Kirchmann i Witter, 1992). Količina dušika u obrađenom mulju općenito se kreće u rasponu od 3 do 7 % S.T. U obrađenim muljevima količina fosfora kreće se od 2 do 7 % S.T. Količina ukupnog kalija u obrađenim muljevima obično se kreće <1,5% S.T. Oko 10% ukupnog dušika u kanalizacijskom mulju je prisutan kao amonijev dušik, koji je dostupan biljkama, dok je većina dušika (oko 90%) prisutna u organskom vezanom obliku kojeg je potrebno mineralizirati kako bi postao dostupan biljkama (Sjöquist i Wikander-Johansson, 1985). Oko 10% ukupnog fosfora u kanalizacijskom mulju prisutan je u oblicima topivim u vodi i lako se ekstrahira, a ostatak je čvrsto vezan za željezo (Fe) ili aluminij (Al) (Xu i sur., 2012). To znači da je dostupnost ovih hranjiva usjevima manja od one u mineralnim gnojivima (Delin, 2015; Krogstad i sur., 2015).



Tretmani provedeni na mulju mogu uvelike utjecati na sadržaj fosfora i dušika. Na primjer, budući da se većina amonijaka nalazi u tekućoj fazi mulja, njegov važan dio bit će uklonjen tijekom postupaka zgušnjavanja i odvodnjavanja. Također, na sadržaj dušika utječe i postupak obrade otpadnih voda i uvjeti skladištenja mulja. Uz to, na dostupnost utječe temperatura, vlaga, pH i tekstura tla. Gubitak dušika može nastati i isparavanjem amonijaka, ili ispiranjem nitrata. To se može dogoditi ako količina primijenjenog mulja ne odgovara potrebama biljaka u pogledu hranjiva ili zbog brze razgradnje organskih tvari koje se prenose muljem, što bi moglo dovesti do nakupljanja hranjivih tvari u tlu. Manje je vjerojatno da će organski dušik u mulju uzrokovati onečišćenje podzemnih voda od kemijskog dušičnog gnojiva (Usman i sur., 2012). Za razliku od dušika, sadržaj fosfora u mulju nije značajno smanjen nakon skladištenja (EC, 2001).

Dodavanje vapna u mulj vrši se radi stabilizacije mulja. Da bi se postigla dobra razina stabilizacije preporučuje se u suhu tvar dodati oko 30% vapna. Obrada mulja s vapnom stvara, dakle, proizvod s korisnim sadržajem CaO koji bi mogao biti od interesa za određena tla. Međutim, budući da sadržaj kalcija može biti promjenjiv u mulju obrađenom vapnom, općenito je potrebno analizirati mulj prije uporabe. Istraživanja su pokazala da mulj obrađen vapnom ima pozitivan utjecaj na pH, strukturu i propusnost tla (Lineres, 2000; EC, 2001).

Hussein (2009) navodi da povećanje razine dostupnih hranjivih tvari može biti posljedica kiselosti nastala raspadanjem mulja i njegovi učinci na topljivost nekih minerala u tlu ili zbog oslobađanje hranjivih tvari kroz raspadanje mulja djelovanjem mikroorganizama. Razgradnjom organske tvari primijenjenje u mulju povećava se raspoloživa frakcija hranjivih tvari, npr. dušika i fosfora. Oslobađaju se sporije nego u slučaju mineralnih gnojiva i stoga su dostupni duži period usjevima (Usman i sur., 2011). Prema istraživanju Mbagwu i Piccolo (1990) primjenom kanalizacijskog mulja (200 t/ha), povećao se sadržaj ukupnog dušika za 57%, a raspoloživog fosfor za 64,2%. Oslobađanje fosfora i dušika usko je povezano s pH; maksimalno oslobađanje fosfora opaženo je pri pH<3 i pH>10, a amonijev dušik ispiran je pri gotovo neutralnim uvjetima pH, dok se nitratni dušik povećao s povećanjem pH s 2 na 12 (Batziaka, 2008).

Općenito, mulj sadrži vrijednosti hranjivih tvari nevedene u tablici 1. Prema istraživanjima, mogu se usporediti hranidbene vrijednosti mineralnih gnojiva uobičajenih u poljoprivredi i mulju (tablica 2).

Tablica 1. Sadržaj hranjivih tvari u mulju

Sadržaj hranjivih tvari u mulju	
Element	% S.T. (suhe tvari)
Dušik	3 – 7
Fosfor	2 – 7
Kalij	<1,5

(Izvor: Vouk i sur., 2011)

Tablica 2. Usporedba hranjivih tvari u mineralnim gnojivima i mulju (%)

Usporedba hranjivih tvari (%) u mineralnim gnojivima i mulju			
Proizvod	Dušik	Fosfor	Kalij
Mineralno gnojivo	5	10	10
Suhe tvari stabiliziranog mulja	3,3	2,3	0,3

(Izvor: Vouk i sur., 2011)

Prema vrijednostima (tablica 1) uočava se razlika u sastavu u vrijednostima ukupne suhe tvari, topivih etera, koncentrata etera, celuloze i željeza. Vrijednost pH u oba mulja se kreću u rasponu blago kiselog do blago lužnatog.

Tablica 3. Karakteristični kemijski sastav i svojstva primarnog i biološkog mulja

Komponente	Primarni mulj	Aktivni mulj
Ukupna suha tvar (ST), %	2 – 8	0,83 – 1,16
Hlapive tvari, % ST	60 – 80	50 – 88
Masti i ulja, % ST		
Topivi eter	6 – 30	-
Koncentrat etera	12966	5 – 12
Proteini, % ST	20 – 30	32 – 41
Dušik, % ST	1,5 – 4	2,4 – 5
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), % ST	0,8 – 2,8	2,8 – 11
Kalij (K <sub>2</sub> O), % ST	0 – 1	0,5 – 0,7
Celuloza, % ST	8 – 15	-
Željezo (ne kao sulfid)	2 – 4	-
Alkalnost, mg/l CaCO <sub>3</sub>	500 – 1500	580 – 1,100
Organske kiseline, mg/l H <sub>ac</sub>	200 – 2000	1,100 – 1,700
Energetska vrijednost	10,000 – 12,500	8,000 – 10,000
pH	5 – 8	6,5 – 8,0

(Izvor: Fytilli and Zabaniotou, 2008)

### 3.1.2. Teški metali

Teški metali prisutni u otpadnoj vodi akumuliraju se u mulju otpadnih voda (približno 80 – 90%), što može utjecati na obradu i konačna svojstva (Gawdzik, 2013). Postupci koji se obično koriste u UPOV-u ne jamče sigurno uklanjanje teških metala, što može dovesti do sekundarnog onečišćenja okoliša (Cantinho i sur., 2016). Stoga učinkovita učinkovita zaštita prirodnog okoliša od onečišćenja otpadnim muljem izaziva veliku zabrinutost. Još je važnije uzeti u obzir činjenicu da je najpoželjnija metoda za upravljanje muljem upotrebom kao gnojiva ili supstrata za sanaciju tla (Spanos i sur., 2016; Tytla i sur., 2016). Visoke koncentracije teških metala u mulju mogu uzrokovati onečišćenje tla, površinskih i podzemnih voda te usjeva, te kao posljedica toga imati negativan utjecaj na žive organizme, uključujući životinje i ljude (Spanos i sur., 2016). Teški metali vezani za strukturu mulja također se mogu transformirati dok su podvrgnuti biološkim, kemijskim i mehaničkim procesima koji se koriste u UPOV-u. Stoga je važno ne samo analizirati ukupne koncentracije već i kemijske oblike tijekom različitih faza obrade mulja (Yang i sur., 2017; Gusiatin i sur., 2018). Upotreba mulja podrazumijeva prijenos teških metala i onečišćujućih tvari na poljoprivredne površine, pri čemu redovita primjena

može dovesti do porasta koncentracije metala u tlu do razine toksičnosti za mikroorganizme u tlu i direktno utjecati na biološke procese (Giller i sur., 1998). Primjena mulja s visokim koncentracijama teških metala na poljoprivrednom zemljištu može smanjiti veličinu mikrobnе biomase tla (Brookes i McGrath 1984; Witter i sur., 1993) i aktivnost bakterija koje fiksiraju dušik i one koje djeluju u simbiozi s korijenima (McGrath i sur., 1988; Mårtensson i Witter 1990). Općenito, usjevi uzgojeni na kiselim tlima akumuliraju veće koncentracije većine elemenata u tragovima u svojim tkivima i podložniji su fitotoksičnosti negu usjevi uzgojeni na neutralnim ili vapnenastim tlima (McBride, 1995). Ako je visoka koncentracija teških metala u mulju, stalna upotreba iz godine u godinu može rezultirati toksičnim nakupljanjem teških metala u tlu, što može imati fitotoksičan učinak na različite biljke. Mulj koji sadrži veće koncentracije teških metala od propisanih ne smije se koristiti kao organsko gnojivo u toj zemlji (Hue i Ranjith, 1994). Također, Hrvatska ima propisan sadržaj teških metala u obrađenom mulju kada se mulj koristi u poljoprivredi prema Pravilniku NN 38/2008.

Sorpcija metala u tlu snažno je povezana sa svojstvima tla. Općenito, teški metali su bioraspoloživi biljakama pri nižim pH vrijednostima, stoga pH komunalog mulja važan je čimbenik za potencijalnu toksičnost metala (Lepp, 1981). Nekoliko istraživanja je pokazalo da se sorpcija metala u tlu povećava s povećanjem pH (Naidu i sur. 1994), kapacitetom izmjene kationa (Buchter i sur., 1989) i sadržajem oksida željeza i mangana. Povećanje pH tla, također, povećava adsorpciju teških metala na glini i organskim tvarima (Walker i sur., 2004). Organske tvari komunalnog mulja su drugi važan faktor koji kontrolira bioraspoloživost teških metala u tlu (King i Dunlop, 1982). Organska tvar može reagirati s teškim metalima, tvoreći komplekse i kelate različite stabilnosti (Leita i sur., 1999).

Sukladno Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanja otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008), dozvoljeno je koristiti samo obrađeni mulj koji sadrži teške metale (tablica 4, čl.5) i organske tvari (tablica 5, čl.6) koji nisu veće od dopuštenih vrijednosti. Isto tako, mora biti stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja.

Tablica 4. Dopušteni sadržaj teških metala u obrađenom mulju kada se mulj koristi u poljoprivredi

Teški metali	Dopušteni sadržaj teških metala izražen u mg/kg suhe tvari reprezentativnog uzorka mulja
Kadmij	5
Bakar	600
Nikal	80
Olovo	500
Cink	2000
Živa	5
Krom	500

(Izvor: NN 38/2008)

Tablica 5. Dopušteni sadržaj organskih tvari u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (izvor: NN 38/2008)

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

(Izvor: NN 38/2008)

### 3.2. Biološka svojstva mulja

Najvažnija biološka svojstva mulja su patogeni mikroorganizmi. Budući da patogeni mikroorganizmi prežive procese pročišćavanja otpadnih voda (primarni i sekundarni postupak), primjena mulja iz otpadnih voda izravno iz tih procesa treba izbjegavati ili ograničiti sustave gospodarenja zemljištem. Daljnom obradom, kao što su digestija, kompostiranje, alkana stabilizacija ili sušenje toplinom, povećava se mogućnost primjene na zemljište. Prisutnost mikroorganizama poput virusa, bakterija i gljivica uključuje potencijalan rizik koji može utjecati na organizme ili biljke u tlu i uzrokovati promjene u strukturi mikrobiološke zajednice i svojstvima tla. Primjena mulja u poljoprivredi poboljšava mikrobnu populaciju koja povećava stopu razgradnje organske tvari u tlu. Usljed toga dolazi do značajne promjene fizikalnih svojstava tla. To rezultira značajnim poboljšanjem okruženja biljnog korijena (rizosfera) i boljim rastom biljaka (Lema i Suárez, 2017).

Općenito, mulj s niskim sadržajem teških metala ima blagotvoran učinak na mikrobnu biomasu, organski ugljik i na mikrobnu aktivnost tla, dok su veće koncentracije dovele do smanjanje ugljika biomase (Fliebach i sur., 1994; Knight i sur., 1997), razine biomase mikroorganizama u tlu i njihove aktivnosti (Tyler, 1981; McGrath i sur., 1988). Kandeler i sur. (1996) utvrdili su da se mikrobna biomasa i aktivnost enzima smanjuje s povećanjem onečišćenja teškim metalima, ali se količina smanjenja razlikuje među enzimima. Također, zagađanje teškim metalima reduciralo je funkcionalnu raznolikost zajednice mikroorganizama u tlu. Primjena mulja imala je negativan učinak na funkcionalnu raznolikost mikrobne populacije tla iako je to bilo značajno samo najvećom stopom (100 t/ha) primjene mulja.

## 4. KEMIJSKA SVOJSTVA TLA

U ovom istraživačkom radu ispitana su fizikalno-kemijska svojstva tla u početnom stanju za uzgoj miskantusa u 1. vegetacijskoj sezoni i nakon primjene mulja. Za početak se odredio mehanički sastav tla, odnosno tekstura tla. Tekstura tla predstavlja kvantitativan odnos pojedinih kategorija čestica u masi tla (Vukadinović i Vukadinović, 2018). Klasifikacija i razvrstavanje tala prema teksturi obavljeno je prema američkoj klasifikaciji (Soil Survey Staff, 1951).

Klasifikacija frakcija mehaničkih elemenata prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Klasifikacija frakcija mehaničkih elemenata

Frakcija	Promjer
Šljunak	> 2,00
Pijesak	2,00 – 0,050
Prah	0,050 – 0,002
Glina	< 0,002

(Izvor: Soil Survey Staff (1993))

U kemijske značajke tla ubrajamo: reakciju tla, organsku tvar tla, makroelemente, mikroelemente, teške metale.

### 4.1. Reakcija tla (pH)

Reakcija tla ili pH vrijednost predstavlja negativni logaritam vrijednosti masene koncentracije  $H^+$  iona. Reakcija tla je važan čimbenik o kojem ovisi topljivost i pristupačnost hranjiva biljkama (Vukadinović i Lončarić, 1997). pH vrijednost utječe na različite pedogeneske procese u tlu: kemijsko trošenje, tvorbu minerala, razgradnja organske tvari, humifikacija, biološka aktivnost (prvenstveno na aktivnost nitrifikatora i fiksatora dušika) (Goedert i sur., 1997). Klasifikacija tla prema reakciji po Thunu-u prikazana su u tablici 7.

Tablica 7. Klasifikacija tla prema reakciji po Thunu-u

Oznaka	pH vrijednost (1 M KCl)	Opis
A	<4,5	Jako kisela reakcija
B	4,5 – 5,5	Kisela reakcija
C	5,5 – 6,5	Slabo kisela reakcija
D	6,5 – 7,2	Neutralna reakcija
E	>7,2	Alkalna reakcija

## 4.2. Organska tvar (humus)

Organska tvar u tlu ima presudnu i nezamjenjivu ulogu u nastanku i plodnosti tla. Podrijetlom je od ostataka živih organizama koju su više ili manje razloženi. U odnosu na mineralni dio, količina organske tvari je vrlo mala, no ipak ima veliku važnost. Prisutnost organske tvari u tlu ima snažan utjecaj na vrlo značajna fizikalna i kemijska svojstva tla, kao što su struktura, kapacitet za vodu, sadržaj i zadržavanje hranjivih elemenata u pristupačnom obliku za usvajanje (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Humus je stabilna organska tvar koja nastaje humifikacijom djelomično razložene svježije organske tvari. Utjecaj humusa na plodnost tla je višestruk u pogledu poboljšavanja vodozračnog režima i termičkih svojstava tla. Tlo s više humusa je tamnije boje te bolje apsorbira veću količinu Sunčeve radijacije uz njegovo brže zagrijavanje. Ima važnu ulogu u stvaranju strukturnih agregata tla i nastajanju mrvičaste strukture koja poboljšava aeraciju i drenažu, odnosno stvara povoljne vodozračne odnose. Povećava kapacitet tla za sorpciju iona i preko tog poboljšava njegova puferna svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla. Ima vrlo značajnu ulogu u stvaranju kompleksih spojeva (kelata) koje biljke mogu usvajati i tako vezani ioni kovina nisu podložni ispiranju ili različitim mogućnostima imobilizacije (kemijska i biološka fiksacija) (Vukadinović i Vukadinović, 2016).

Mineralizacijom humusa postupno se oslobađaju biljna hranjiva. To podrazumijeva sve procese koji dovode do transformacije nepristupačnih organskih rezervi hranjiva u pristupačne, što kod humusa podrazumijeva njegovu razgradnju do niskomolekularnih organskih spojeva podložnih mineralizaciji ili izravno pogodnih za usvajanje korijenom (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Zbog toga se humus često naziva i zemljišnim autoregulatorom plodnosti tla (Škorić, 1986; Martinović, 1997). Najpovoljniji oblik humusa za biljke je tzv. blagi ili zreli humus uskog C:N (20 – 25 : 1) odnosa i bogat raznim biljnim hranjivima (Vukadinović i Lončarić, 1997). Klasa opskrbljenosti tla organskom tvari prema Gračaninu prikazana su u tablici 8.

Tablica 8. Klase opskrbljenosti tla organskom tvari prema Gračaninu (% humusa)

Oznaka	Vrijednost (% humusa)	Opis
A	<1	Vrlo slabo humusno
B	1 – 3	Slabo humusno
C	3 – 5	Dosta humusno
D	5 – 10	Jako humusno
E	>10	Vrlo jako humusno

### 4.3. Makroelementi (dušik, fosfor, kalij, kalcij i magnezij)

#### 4.3.1. Dušik

Dušik je neophodan element za rast i razvoj biljaka. Dospijeva u tlo organskom i mineralnom gnojdbom, te mikrobiološkom fiksacijom (simbiotska ili asimbiotska) iz atmosfere. U tlu se nalazi u obliku organskih i anorganskih spojeva. Humus i nepotpuno razloženi biljni i životinjski ostaci predstavljaju organski dio dušika (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Biljkama je pristupačan u obliku  $\text{NO}_3^-$  (nitrati),  $\text{NH}_4^+$  (amonijski) oblik iz otopine tla, kao i  $\text{NH}_4^+$  vezanih na adsorpcijskom kompleksu tla i vezanih za površinu višeslojnih glinenih mineral (Vukadinović i Lončarić, 1997).

Organske forme nisu pristupačne biljkama izravno, nego tek nakon što se procesima mineralizacije složeni dušični organski spojevi razgrade do amonijaka. Mineralni dio, koji je potpuno raspoloživ za usvajanje, samo je mali dio ukupnog dušika tla, koji je u količini nedovoljan za dobru ishranu poljoprivrednih kultura (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Nitrati oblik dušika izrazito je mobilan, i u oraničnom sloju, i u dubljim horizontima te općenito u ekosustavima (Lončarić i sur., 2014). Ovaj oblik dušika se ne veže na adsorpcijski kompleks tla te je podložan ispiranju cijednom vodom, posebice u humindim krajevima. Većina biljaka prima dušik u obliku nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) nastalog djelovanjem bakterija koje oksidiraju amonijak (Pavalek-Kozlina, 2003). Ključnu ulogu u usvajanju dušičnih iona ima pH vrijednost tla. Kod neutralne reakcije povećana je apsorpcija  $\text{NH}_4^+$ , dok je umanjena kod kiselih tala. Tada je znatno povećano usvajanje  $\text{NO}_3^-$  iona (Violante, 2000). Intenzitet usvajanja dušika najveći je u fenofazi intenzivnog porasta, odnosno kada je najveća sinteza proteina (Vukadinović i Lončarić, 1997). Klasa opskrbljenosti tla organskim dušikom prema Woltmann-u prikazana su u tablici 9.

Tablica 9. Klasa opskrbljenosti tla organskim dušikom prema Woltmann-u (% N)

Oznaka	Vrijednost (%N)	Opis
A	<0,06	Slabo opskrbljeno
B	0,07 – 0,10	Umjereno opskrbljeno
C	0,11 – 0,20	Dobro opskrbljeno
D	0,21 – 0,30	Bogato opskrbljeno
E	> 0,30	Vrlo bogato opskrbljeno

#### 4.3.2 . Fosfor

Fosfor je, uz kalij i dušik, najvažniji biogeni element. U tlu potječe iz procese razgradnje matičnih stijena, najviše apatita. U poljoprivrednim tlima sadržaj anorganskog vezano fosfora kreće se između 40 – 80%, a organskog između 20 – 60% (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Anorganski oblik fosfora nalazi se u obliku različito topivih fosfata koji su pristupačni biljkama radi aktivnošću korijenovog sustava i mikroorganizama tla. (Vukadinović i Lončarić, 1999). Organski fosfor akumulira se u tlu nakon razgradnje biljnih ostataka. Ukoliko organska tvari sadrži manje od 0,2% fosfora u procesu mineralizacije svim oslobođenim fosforom koriste se mikroorganizmi (biološka imobilizacija fosfora) (Lončarić i sur., 2014).

Vodotopivi fosfati najmanje su zastupljena frakcija fosfora u tlu. U vodenoj fazi tla nalazi se u prosjeku manje od 1 kg/ha fosfora, a porastom koncentracije nakon gnojidbe dolazi do brze transformacije u manje topive oblike. U tekućoj fazi nalazi se u obliku  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Njihov međudodnos ograničen je pH vrijednostima tla. Kad je pH tla 5,0,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ioni praktični ne postoje, dok je kod pH 7,0, jednaka prisutnost oba iona. Ako je pH vrijednost tla niža, to je veza između fosfatnog iona i adsorpcijskog kompleksa čvršća, te je pristupačnost fosfora biljci manja. U kiselim tlima fosfor prelazi u željezne, manganove i aluminijske fosfate koji nisu pristupačni biljkama, a u vapnenim tlima prelazi u teško topljive dikalcijeve fosfate (Škorić, 1999). Teško topivi fosfor skupina je spojeva čija se količina u tlu neznatno mijenja i tako vezani fosfor je neraspoloživ za ishranu bilja. Riječ je o fosforu koji zamjenjuje Si u kristalnim rešetkama minerala (Lončarić i sur., 2014).

Biljke usvajaju fosfor isključivo u anionskom obliku, i to kao  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$  ioni. Potrebe biljaka za fosforom su u početku vegetacije, odnosno u fazi intenzivnog razvoja korijenovog sustava i kod prijalaza iz vegetacijske u reprodukciju fazu života (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Klasa opskrbljenosti tla pristupačnim fosforom prema prikazana su u tablici 10.

Tablica 10. Klasa opskrbljenosti tla pristupačnim fosforom prema Wundereru (mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ / 100 g tla)

Oznaka	Vrijednost mg $\text{P}_2\text{O}_5$ / 100 g tla	Opis
A	< 6	Vrlo slabo opskrbljeno
B	6 – 10	Slabo opskrbljeno
C	11 – 25	Dobro opskrbljeno
D	26 - 40	Boгато opskrbljeno
E	>40	Vrlo bogato opskrbljeno

### 4.3.3. Kalij

Kalij je vrlo važno biljno hranjivo. Ima značajnu ulogu u metabolizmu biljaka kao aktivator različitih enzima, naročito u sintezi protein i ugljikohidrata (Marshner, 1999). Važan je u procesu fotosinteze pri fiksaciji  $\text{CO}_2$ . (Marshner, 1995), potreban je za tvorbu ATP-a, izravno utječe na zatvaranje i otvaranje puči, poboljšava otpornost biljaka prema bolestima i stresovima. Biljke ga intenzivno usvajaju tijekom vegetacijskog razvoja (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

U tlu potječe iz primarnih minerala (feldspati, liksuni i drugi). Njihovim raspadanjem oslobađa se kalij koji se najvećim dijelom veže na adsorpcijski kompleks tla. Pokretljivost i opasnost od ispiranja su vrlo mala, osim na lakšim, pjeskovitim tlima (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Kalij iz vodene otopine tla i s adsorpcijskog kompleksa tla, može se smatrati pristupačnim za ishranu bilja. Pristupačnost fiksiranog kalija u međulamernim prostorima sekundarnih mineral gline ovisi o vlazi tla. Ioni  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{H}_3\text{O}^+$ , koji su sličnog promjera poput kalija, čine kompeticiju  $\text{K}^+$  ionima za ugradnju u kristalnu rešetku (Sumner, 1999). Na kiselim tlima dostupnost kalija manje je ovisna o procesu fiksacije, zbog veće količine  $\text{H}_3\text{O}^+$  koji se lako zamjenjuje s kalijem. Proces fiksacije kalija u kristalnu rešetku



minerala može privremeno reducirati dostupnost kalija za biljke. Kalij se može vezati na površinski sloj minerala gline i čestice humusa, ima mogućnost lake zamjene sa ostalim kationima i zbog tog je izvor lako dostupnog kalija za ishranu biljaka. Fiksacija kalija je jača u oraničnom sloju, a viši sadržaj utvrđen je kod teških, glinastih tala. Nedostatak kalija najčešće se javlja na lakim, pjeskovitim tlima, zatim teškim, glinastim tlima s izraženom K-fiksacijskom moći ili tlima koji imaju suvišak kalcija ili magnezija (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Klasa opskrbljenosti tla fiziološkim aktivnim kalijem prema Wundereru prikazana su u tablici 11.

Tablica 11. Klasa opskrbljenosti tla fiziološkim aktivnim kalijem prema Wundereru (mg K<sub>2</sub>O/100 g tla)

Oznaka	Vrijednost mg K <sub>2</sub> O/100 g tla	Opis
A	<8	Vrlo slabo opskrbljeno
B	8 – 13	Slabo opskrbljeno
C	14 – 25	Dobro opskrbljeno
D	26 – 40	Bogato opskrbljeno
E	>40	Vrlo bogato opskrbljeno

#### 4.3.4. Magnezij

Magnezij je vrlo raspostranjen element. Sastavnio je dio klorofila, te ima važnu ulogu u procesu fotosinteze. Magnezij u tlu je porijeklom iz primarnih minerala (silikata) i sekundarnih minerala (magnezita i dolomita). Njihovim raspadanjem, Mg<sup>2+</sup> ion se veže na adsorpcijski kompleks tla ili iznova gradi sekundarne minerale. Sadržaj magnezija u tlu varira o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, s naglaskom na mehanički sastav i pH vrijednost tla. Značajno manje koncentracije magnezija utvrđene su u kiselim i pjeskovitim tlima, u odnosu na neutralna i/ili alkalna tla težeg mehaničkog sastava. Magneziji u tlu nalazi se u različitim oblicima: u otopini tla, zamjenjivom obliku na adsorpcijskom kompleksu tla i u nezamjenjivom obliku u raznim mineralima. U tlu se nalazi prosječno 0,05% (pjeskovita tla) do 0,5% (glinovita tla) ukupnog magnezija, dok magnezij vezan na organsku tvar tla čini manje od 1% ukupnog magnezija u tlu (Mengel i Kirkby, 1987).

Biljkama pristupačan magnezij nalazi se u otopini tla i na adsorpcijskom kompleksu tla, dok magnezij vezan u mineralima, biljkama nepristupačan, osim ako nije došlo do njihove razgradnje i otapanja. Na pristupačnost magnezija utječe pH vrijednost tla i antagonizam s ostalim kationima (Mg<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Nedostatak se javlja na kiselim tlima uslijed ispiranja baza, a na alkalnim tlima uslijed antagonizma s ostalim kationima (Čoga i Slunjski, 2018). Klasa opskrbljenosti tla fiziološkim aktivnim magnezijem prema Glassu prikazana su u tablici 12.

Tablica 12. Klasa opskrbljenosti tla fiziološkim aktivnim magnezijem prema Glassu (mg Mg/100 g tla)

Oznaka	Vrijednost mg Mg/100 g tla	Opis
A	<8,0	Slabo opskrbljeno
B	8,1 – 14,0	Umjereno opskrbljeno
C	14,1 – 20,0	Dobro opskrbljeno
D	20,1 – 25,0	Bogato opskrbljeno
E	>25	Vrlo bogato opskrbljeno

#### 4.3.5. Kalcij

Kalcij tla podrijetlom je iz primarnih silicija i sekundarnih minerala kalcija kao što su kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ ), gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) i različiti kalcijevi fosfati. Kalcij iz navedenih minerala je tek pristupačan biljkama nakon njihove razgradnje ili otapanja. Pristupačni kalcij je u obliku  $\text{Ca}^{2+}$  iona i ponekad zauzima 80% adsorpcijskog kompleksa tla. Anorganske rezerve u tlima su prosječno 0,2 – 2,0%, a u karbonatima tlima često prelaze 10%. Organske rezerve su uglavnom bez značaja za ishranu bilja. U vodenoj fazi izmjenjive količine kalcija su 1 – 5% (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Često se javlja potreba za kalcizacijom kiselih tala jer njima često nedostaje kalcija zbog njegova ispiranja. Kalcizacijom se smanjuje kiselost tla, što je jedna od važnih uloga kalcija u tlu (Vukadinović i Lončarić, 1997). Ima nezamjenjivu ulogu u održavanju pH-vrijednosti tla jer indirektno utječe na raspoloživost drugih elemenata, najviše B, Fe, Mn, Zn i Cu. Vrlo je važan u odražavanju strukture tla jer zajedno s humusnim tvarima omogućuje povezivanje njegovih čestica u strukturne agregate pa povoljno utječe na vodozračni režim tla, te ima povoljan utjecaj na procese amonifikacije, nitrifikacije, biološke fiksacije dušika, oksidaciju sumpora i druge (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Na pristupačnost kalcija utječu i ionske interakcije, od čega je najznačajniji antagonizam kalcija s drugim kationa ( $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$ ) (Čoga i Slunjski, 2018).

#### 4.4. Teški metali

U ovu skupinu spadaju svi oni metali čija je relativna gustoća veća od  $5 \text{ g/cm}^3$  (Bašić i sur., 1994). Neki metali su biljkama potrebni za fiziološke potrebe u manjim koncentracijama, te se doista u litosferi i tlu nalaze u malim koncentracijama. Dok druga skupina predstavlja metale koji su potencijalno opterećenje okolišu, te neki od njih mogu imati toksičan učinak čak i pri manjim koncentracijama. Poznato je da teški metali utječu na ekosustav. Utjecaj onečišćenja tla teškim metalima manifestira se na biljke na različite načine. Neki od utjecaja su: smanjena klijavost sjemena, smanjen sadržaj lipida, smanjena aktivnost enzime i rast biljake, inhibicija fotosinteze, smanjena proizvodnja klorofila. Ove pojave su uzrok prisutnosti kadmija, kroma, bakra, žive, nikla i olova (Akpor i sur. 2010). Esencijalni metali potrebni za rast biljaka su: željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu) i molibden (Mo). U skupinu toksičnih teških metala spadaju: olovo (Pb), nikal (Ni), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), arsen (As), te radioaktivni metali poput uranija (U) i cezija (Cs) (Lončarić i sur., 2014).

#### 4.4.1.. Esencijalni teški metali (željezo, cink, mangan, molibden)

Važni su u području ishrane bilja, iako nisu potrebni u većim koncentracijama, za razliku od makroelemenata. Međutim, pri povišenim koncentracijama mogu djelovati toksično. Isto tako, ukoliko se radi o manjku pojedinih elemenata može doći do smanjenje visine prinosa i njegove kakvoće (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Željezo je 4. najzastupljeniji element u Zemljinoj kori. U tlu i biljkama nalazi se kao  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  kation ili u odgovarajućim spojevima (karbonati, oksidi, silikati, sulfide, hematit i getit). Anorganske rezerve željeza u tlu kreću se u rasponu 0,5 – 4%. Organske rezerve željeza su u obliku Fe-oksi-hidroksi spojeva i Fe-kelata. Ion  $\text{Fe}^{2+}$  je umjereno mobilan, dok  $\text{Fe}^{3+}$  ion nije mobilan. U kiselim tlima prevladava željezov (II) ion, koji je u takvim tlima pristupačniji biljkama. Dok se u karbonatnim i alkanim tlima javlja nedostatak željeza. Na pristupačnost željeza utječe pH vrijednosti, pri čemu porastom pH vrijednosti njegova raspoloživost jako pada. Kod viših pH vrijednosti smetaju  $\text{Ca}^{2+}$  ion i fosfati prilikom usvajanja. Također, nitratni ( $\text{NO}_3^-$ ) oblik dušika smanjuje, a amonijski ( $\text{NH}_4^+$ ) oblik povećava usvajanje željeza (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Mangan u tlu potječe od razgradnja sekundarnih minerala, najčešće piroluzita ( $\text{MnO}_2$ ), magnetita [ $\text{MnO}(\text{OH})$ ], braunita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) i drugih. U biljkama se nalazi kao kation  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$ , a u tlu i kao  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{6+}$ . Na raspoloživost mangana utječe pH vrijednost tla, pa je u neutralnoj i lužnatoj sredini pristupačnost smanjenja zbog formiranja teško topljivog hidroksida  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . U kiselima sredinama, raspoloživost raste kao i redukcija do  $\text{Mn}^{2+}$ . Pristupačnost ovisi i o oksido-redukcijskom potencijalu tla. U vlažnijim uvjetima, porastom redukcije, pristupačnost mangana je bolja. Isto tako, kod usvajanja mangana, javlja se ionske interakcije, odnosno antagonizam s kationima  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Na pristupačnost mangana utječe i organska tvari koja s  $\text{Mn}^{2+}$  oblikom formira netopljive komplekse i zbog čega je manje pristupačan za ishranu bilja. U oraničnom sloju su veće koncentracije mangana u odnosu na podoranični sloj te u teškim karbonatima tlima u odnosu na laka i pjeskovita tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011; Čoga i Slunjski, 2018).

Cink u tlu potječe od razgradnje primarnih i sekundarnih minerala. Kisele stijene, poput granita ili gnajsa sadrže manje cinka, dok alkalne stijene, poput bazalta sadrže značajno više cinka. U kiselim tlima pristupačnost cinka je veća, dok se na teškim, glinovitim, ali i karbonatnim tlima javlja nedostatak (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Na pristupačnost cinka utječe pH vrijednost tla. Kod viših pH vrijednosti, dolazi do taloženja cinka u netopive oblike (Zn-hidroksid i Zn-karbonat). Na usvajanje cinka utječe i organska tvar u tlu. Oba oblika cinka u tlu: topivi i netopivi formiraju s organskom tvari različite kompleksne spojeve. Usvajanje cinka je aktivan proces u tlu, pri čemu se javlja antagonizam s zemnoalkalijskim kationima ( $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ). Isto tako, niske temperature i visoke količine fosfata, otežavaju usvajanje cinka (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Molibden je mikroelement koji spada u skupinu teških metala. U tlu se nalazi u otopini tla, adsorbiran na koloidima tla i vezan u raznim mineralima i organskoj tvari. U tlu je prisutan u obliku molibdatnog iona  $\text{MoO}_4^{2-}$  ili  $\text{HMoO}_4^-$ . Biljke ga trebaju u vrlo malim količinama, te ga usvajaju u obliku visoko oksidiranog molibdata ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) ali i kao Mo(IV) i Mo(V). Na pristupačnost molibdena utječe pH vrijednost tla. U kiselim tlima, molibdatni ion se veže na adsorpcijski kompleks tla i biljkama je slabije pristupačan. U neutralnim i alkalnim tlima pristupačnost molibdena je najbolja, zbog mogućnost zamjene s hidroksilnim ionom ( $\text{OH}^-$ ) (Vukadinović i Vukadinović, 2011; Čoga i Slunjski, 2018). Prilikom usvajanja javljaju se konkurentni ioni  $\text{OH}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , dok  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$  potpomažu prilikom usvajanja.

#### **4.4.2. Neesencijalni teški metali (kadmij, olovo, živa, krom, nikal)**

Predstavljaju najčešće onečišćivače tla i nemaju nikakvu biološku funkciju, te pri većim koncentracijama djeluju isključivo toksično (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

## 5. MISCANTHUS x GIGANTEUS

### 5.1. Osnovne značajke

*Miscanthus x Giganteus* nastao je križanjem vrsta *Miscanthus x sinensis* i *Miscanthus x sacchariflorus* (Lewandowski i sur., 2000). Spada u porodicu *Poaceae* (trava). Predstavlja visokokvalitetnu energentsku kulturu, porijeklom iz Istočne Azije, koja svojom biomasom može zamijeniti postojeće fosilne izvore energije, uz smanjenje emisije CO<sub>2</sub> (Dželetović, 2007). Posjeduje visok proizvodni potencijal i ekološki je vrlo prihvatljiva vrsta jer uspješno raste uz vrlo male količine pesticida i gnojiva (Lewandowski i sur., 2000). *Miscanthus x Giganteus* je trava koja ima izvanrednu prilagodljivost na različite okolišne čimbenike što je čini kulturom pogodnom za uzgoj u različitim klimatskim uvjetima (Greef i Deuter, 1993). *Miscanthus x Giganteus* je višegodišnja C<sub>4</sub> trava. Jedinstvena kultura među vrstama C<sub>4</sub> koje su tipično osjetljive na oštećenja pri niskim temperaturama, jer zadržava visoku fotosintetsku aktivnost pri niskim temperaturama i ostaje visoko produktivan u hladnoj klimi. Karakteristično za C<sub>4</sub> vrste je da pokazuju veću učinkovitost u korištenju dušika (N) i vode (Anderson i sur., 2014).

Miskantus je višegodišnja kultura s debelim i jakim rizomima. Stabiljka može doseći visinu od 2,5 do 4 metra, te je tanka i uspravna i obično se ne grana. Lisna plojka duga je više od 50 cm i široka oko 3 cm. Cvat miskanuta je metlica, dugačka oko 30 cm, ali ne proizvodi sjeme i cvate od rujna do studenog. Razlog niže visine u prvoj godini je rezultat visokog utroška energije na rast njenog ekstenzivnog korijenovog sustava i rizoma. Korijenov sustav prodire preko 1 metar u tlo (Bilandžija, 2015; El Bassam, 1994).



Slika 10. *Miscanthus x Giganteus*

(Izvor: <https://www.invasive.org/browse/detail.cfm?imgnum=5547923>)

## 5.2. Uvjeti uzgoja

*Miscanthus x Giganteus* može se uzgajati na širokom rasponu tala, od pjeskovitih do humusnih organskih tala. Optimalna pH vrijednost za rast miskantusa je 5,5 – 7,5 (Knoblauch i sur., 1991). Na tlima lošije kvalitete, zabilježeni su zadovoljavajući prinosi miskantusa. Isto tako, dobri prinosi su zabilježeni na dobro dreniranim tlima s visokim sadržajem humusa. Uspješan uzgoj miskantusa na pjeskovitim i skeletoidnim tlima ovisi o dostatnoj količini oborina. Za uzgoj miskantusa, preporučuju se tla sa 70 – 90 mm dostupne vode, na dubini 50 cm (El Bassam, 1994). Prema istraživanju Hotz i sur. (1996) utvrđene su pogodnosti različitih tala za uzgoj ove kulture:

- tla pogodna za uzgoj kukuruza prikladna su i za uzgoj miskantusa,
- najprikladnija tla za uzgoj su pješčane ili muljevite ilovače s dobrim kapacitetom zraka, vode i organske tvari,
- hladna i teška tla, plavljena tla (npr. glina) nisu pogodna za uzgoj miskantusa, što je dokazano u eksperimentalnim ispitivanjima na glinenom tlu, gdje biljke ne dostignu puni razvoj do pete godine i karakteristične su po niskom rastu (maksimalna visina biljke je oko 1,5 m),
- maksimalan prinos se ne može ostvariti ako se usjeva uzgaja na plitkim tlima u kombinaciji sa dugim, sušnim razdobljem tijekom ljeta, iako su zasnivanje usjeva i njegovo preživljavanje mogući,
- rast na pjeskovitim tlima s niskim sadržajem vode je moguć ali su prinosi manji.

Obzirom da se žetva obavlja u zimu ili rano proljeće, važno je da tlo ne bude poplavljeno u tom razdoblju. Prvenstveno jer bi ograničilo kretanje strojeva za žetvu i izazvalo bi oštećenja na strukturi tla (Knoblauch i sur., 1991). Životni vijek miskantusa procjenjuje se na minimalno 15 – 20 godina (Heaton i sur., 2011)

Prema Lewandovski i sur. (2000) temperaturni prag za rast navode temperature između 5 °C i 10 °C. Temperatura utječe na rast i razvoj miskantusa, također regulira i dužinu vegetacijske sezone (El Bassam, 2010). Long (1999) navodi kako je temperature najvažniji čimbenik kod rasta listova. Kasni proljetni mrazovi mogu znatno skratiti trajanje vegetacijske sezone. *Miscanthus x giganteus* je osjetljiv na niske temperature, ali može podnijeti temperature do -3 °C (Caslin i sur., 2010). Često višegodišnje C<sub>4</sub> vrste ne mogu preživjeti zimske temperature niže od nule, ali postoji mali broj onih koji se mogu uzgajati i u sjevernoj Europi ili u sličnim klimatskim uvjetima. Međutim, miskantus je izuzetak među C<sub>4</sub> biljkama jer može podnijeti niže temperature. *Miscanthus x Giganteus* ima visoku učinkovitost korištenja svjetlosti u umjerenim klimatskim područjima, što se očituje kao izvanredna sposobnost biljke da zadrži fotosintezu na niskim temperaturama dok većina C<sub>4</sub> biljaka nema sposobnost obavljati fotosintetske procese kod temperatura niže od 12 °C (Long, 1999).

*Miscanthus x Giganteus* vrlo dobro iskorištava raspoloživu vodu, a njegov korijen može doseći dubinu od 2 m kako bi došao do vode. Caslin i sur. (2010) navode kako do 50% oborina

isprava preko lišća biljaka te nikada ne dospiju do tla. U područjima s visokom podzemnom vodom miskantus se može uspješno uzgajati, ali s manjim prinosom suhe tvari u odnosu na navodnjavane parcele. Visina biljke, broj listova i prinos ovise o navodnjavanju u područjima gdje je raznima podzemne vode niska. Dok broj stabiljka ovisi o gustoći sadnje, a ne o intenzitetu navodnjavanja (Long i Beale, 2001). Međutim, navodnjavanje nije uvijek ekonomski isplativo. Obzirom na visoku učinkovitost iskorištavanja vode, *Miscanthus x Giganteus* pozitivno reagira na dodatnu opskrbu vodom zbog visoke proizvodnje biomase. Istraživanja pokazuju da je preko 500 mm vode potrebno tijekom vegetacije kako bi se postignuo maksimalni prinos od približno 30 t ST/ha (Beale i Long, 1997).

*Miscanthus x giganteus* predstavlja visokoenergetsku kulturu, a kao i većina C<sub>4</sub> kultura, efikasno koristi dostupna hranjiva, vodu i ugljik te ima male zahtjeve za prihranom (Babović, 2011). Miskantus ima visoku učinkovitost iskorištavanja hranjiva koja su mu dostupna u tlu. Tijekom jeseni, prilikom opadanja lišća, većina hranjivih tvari se vraća iz gornjih dijelova kulture u rizome. Tijekom zime, hranjive tvari se pohranjuju u rizome i koriste se za rast mladih izbojaka u proljeće. Lišće otpada i tijekom zime se akumulira kao sloj na površini tla. Nakon nekog vremena sloj nestane i određeni dio hranjivih tvari se vraća natrag u tlo gdje se mogu ponovno apsorbirati u korijenov sustav (Caslin i sur., 2010).

Ne preporuča se primjena gnojiva u prve dvije godine rasta, jer je iznošenje gnojiva u tim godinama vrlo malo i obično ima dovoljno hranjiva u tlu. Primjena gnojiva u ranim fazama razvoja kultura potiče razvoj korova, koje će mu kasnije konkurirati u rastu i izazvati dodatke troškove u obliku herbicida (Caslin i sur., 2010).

Odrasli rizomi mogu uskladištiti više hraniva nego što je potrebno za rast novih biljaka miskantusa, tako da je nakon godine rasta potrebno dodati manje količine hranjiva. Za zadovoljavajuće prinose na lošim tlima trebale bi se dodati minimalne količine fosfornih i kalijevih gnojiva. Istraživanja provedena vezano za prinos pokazuju da nije zapaženo povećanje prinosa s dodavanjem dušičnih gnojiva. Biljka tokom rasta usvaja dušik koji se dobiva mineralizacijom organske tvari u tlu, te od atmosferskog pohranjivanja. Prema Bilandžiji (2015) provedeno je trogodišnje istraživanje na više lokacija u Hrvatskoj i zaključeno je da gnojidba dušikom od 60 kg N/ha ne utječe znatno na produkciju biomase trave miskantusa u odnosu na negnojenu kontrolu. Istraživanjima je utvrđeno da hranjive tvari pohranjenje u rizomima više utječu na rast u odnosu su na vanjske izvore dušika na početku rasta (Wiesler i sur., 1997).

Prema Hodgson i sur., (2010) *Miscanthus x giganteus* je danas najčešće uzgajani genotip za dobivanje lignocelulozne biomase, jer u odnosu na druge usjeve sadrži značajno manje vode i pepela. Lignocelulozna biomasa sastoji se od celuloze (40-50%), hemiceluloze (25-35%) i lignina (15-20%) (Gray i sur., 2006). Ta biomasa zapravo predstavlja poljoprivredne ostatke, šumske ostatke i kruti komunalni otpad. Uglavnom se u budućim proizvodnjama nastoji proizvoditi bioetanol iz lignocelulozne biomase. *Miscanthus x giganteus*, odnosno njegova lignocelulozna biomasa, može se koristiti za proizvodnju

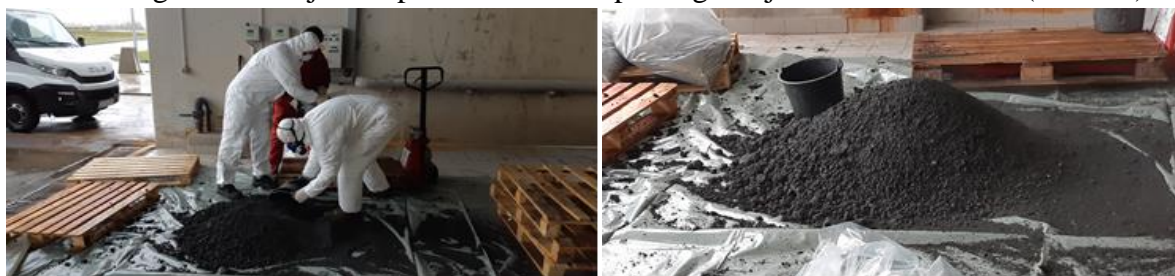
bioetanola, a trenutno se uglavnom koristi kao sirovina za proizvodnju električne i/ili toplinske energije izravnim sagorijevanjem (Bilandžija i sur., 2017).



## 6. MATERIJALI I METODE

Pokus je postavljen u proljeće 2019. godine na lokaciji Centar za travnjaštvo Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Uzorkovanje tla izvršeno je 04.03.2019. godine u cilju utvrđivanja fizikalno-kemijskih svojstava tla za uzgoj miskantusa u 1. vegetacijskog sezoni i biljno hranidbenog kapaciteta, te opterećenja teškim metalima. Uzeta su 2 prosječna uzoraka tla – jedan iz oraničnog sloja (0 – 30 cm), jedan iz podoraničnog sloja (30 – 60 cm), svaki prosječan uzorak sastoji se od 15 pojedinačnih uzoraka. Prvo se odredio mehanički sastav tla na način da su uzorci tla u prosušenom stanju prosijani kroz sito promjera 2 mm. Mehanički sastav određen je pipet metodom s Na-pirofosfatom, a prema američkoj klasifikaciji (Soil Survey Staff, 1951) određena je klasifikacija i razvrstavanje tala prema teksturi. Priprema uzoraka tla za određivanje kemijskih svojstava i biljno hranidbenog kapaciteta tla obuhvaća sušenje, mljevenje tla u električnom mlinu i prosijavanje.

U svrhu utvrđivanja fizikalno-kemijskih svojstva mulja i teških metala u mulju, dana 18.03.2019. godine uzet je kompozitni uzorak otpadnog mulja i to iz 56 zahvata (slika 11).



Slika 11. Uzorkovanje mulja iz pročistača otpadnih voda u Zagrebu

Za analizu mulja korištene su sljedeće metode: S.T. (105 °C) određena je gravimetrijom, pH (H<sub>2</sub>O, 10%) elektrometrijom, E.C. (10%) konduktometrijom, 550 °C (S.T.) (žareni ostatak) gravimetrijom, 550 °C (S.T.) (gubitak žarenjem) gravimetrijom, C-organski (S.T.) bikromatnom metodom, organska tvar (S.T.) dobiven je izračunom iz C-organskog, N-ukupni (S.T.) metodom po Kjeldahlu, NH<sub>3</sub>-N i NO<sub>3</sub>-N metodom po Bremneru, ukupni fosfor (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zlatotopkom (spektrofotometrija), ukupni kalij (K<sub>2</sub>O) zlatotopkom, ukupni kalcij i ukupni magnezij zlatotopkom (AAS).

Istraživanje je postavljeno po shemi split plot sa 4 gnojidbena tretmana u 4 ponavljanja. Gnojidbeni tretmani su: T<sub>1</sub>= 0 t/ha ST (bez gnojidbe), T<sub>2</sub>= 1,66 t/ha ST mulja, T<sub>3</sub>= 3,32 t/ha ST mulja i T<sub>4</sub>= 6,64 t/ha ST mulja. Kako bi se utvrdila svojstva tla nakon korištenja mulja kao gnojiva, uzorkovanje tla izvršeno je nakon 1. vegetacije miskantusa (25.11.2019). Za utvrđivanje kemijskih svojstava tla i biljno hranidbenog kapaciteta, te opterećenje teškim metalima uzeta su 32 prosječna uzoraka tla – 16 iz oraničnog sloja (0-30 cm), te 16 iz podoraničnog sloja (30-60 cm). Priprema uzoraka tla za određivanje kemijskih svojstava i biljno hranidbenog kapaciteta tla obuhvaća sušenje, mljevenje tla u električnom mlinu i prosijavanje.

Metode koje su korištene za analizu tla su: pH vrijednost (HRN ISO 10390:2005), E.C. konduktivitet (HRN ISO 11265:2004), humus je određen bikromatnom metodom po Tjurinu (Škorić, 1982), ukupni dušik (HRN ISO 11261:2004),  $\text{NO}_3\text{-N}$  ( $N_{\text{min}}$ ) ekstrakcijom s 0,2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  fenoldisulfonsom kiselinom (Page i sur., 1982),  $\text{NH}_4\text{-N}$  ( $N_{\text{min}}$ ) ekstrakcijom s 0,2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Metoda po Nessleru – JDPZ, 1966), fiziološki aktivni fosfor i fiziološki aktivni kalij određeni su AL-metodom (Egner i sur., 1960), a ukupno željezo, cink, bakar, mangan, nikal, krom, kadmij, olovo i živa ekstrakcija zlatotopkom (HRN ISO 11466:2004).

## **6.1. Statistička obrada podataka**

Statistička obrada podataka pratila je model analize varijance (ANOVA). Korišten je program SAS System for Win. ver 9.1 (SAS Institute Inc.), a za testiranje rezultata korišten je Tukeyev test signifikantnih pragova (SAS, 2002-2003).

## 7. REZULTATI I RASPRAVE

### 7.1. Fizikalno-kemijska analiza tla za uzgoj miskantusa u 1. vegetacijskoj sezoni

Fizikalna svojstva istraživnog tla za uzgoj miskantusa u 1. vegetacijskoj sezoni prikazana su u tablici 13.

Tablica 13. Rezultati mehaničke analize sitnice

Dubina (cm)	Mehanički sastav tla u Na-pirofosfatu, %-tni sadržaj čestica, promjera mm					Teksturna oznaka
	Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
	2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002	
0-30	6,2	9,7	24,4	42,0	17,7	Pr1
30-60	7,1	10,3	24,6	40,3	17,7	Pr1

Temeljem rezultata mehaničke analize sitnice vidljivo je da se radi o praškastoj ilovači po cijeloj dubini profila.

Horizontalna i vertikalna distribucija osnovnih kemijskih svojstava te ocjena stanja plodnosti oraničnog (0-30 cm) i podoraničnog sloja (30-60 cm) u prosječnim uzorcima prikazana su u tablici 14.

Tablica 14. Osnovna kemijska svojstva tla u prosječnim uzorcima

Dubina (cm)	pH		Humus	N	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Mg	E.C.
	H <sub>2</sub> O	mKCL	(%)		(mg 100/g)		AL-(mg/100g)		(mg/kg)	(mS/cm)
0-30	5,09	3,78	2,09	0,20	0,09	0,92	7,33	20,8	59	0,022
30-60	5,15	3,90	1,37	0,15	0,08	0,84	1,37	13,6	53,6	0,015

Za određivanje pH vrijednosti tla korištena je klasifikacija po Thunu. U analiziranim prosječnim uzorcima utvrđena je jako kisela reakcija (tablica 7). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da kisela reakcija tla uzrokuje toksičnost aluminija, mangana i željeza (Zhang i sur., 2018), smanjenu pristupačnost fosfora (Bouton i Sumner, 1983), deficit molibdena (Cregan, 1980; McBride i Cherney, 2004), kao i nedostatak kalcija i magnezija (Graham, 1992). Zaključno je da kisela reakcija tla povećava mobilnost i topivost teških metala. Povećanjem pH vrijednosti, odnosno u alkalnim tlima, mobilnost teških metala se smanjuje redoslijedom Cd > Ni > Cu > Pb (Sintorini i sur., 2021). U alkalnim tlima može biti smanjena pristupačnost određenih hranjiva uslijed antagonističkih odnosa između K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> i K<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>. Uz to, javlja se smanjena pristupačnost fosfora uslijed tvorbe teže topljivih kalcijevih fosfata. U alkalnim sredinama, mobilnost i topivost teških metala te potencijalna toksičnost tvari se smanjuje (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

Humoznost tla određena je količinom humusa, u oraničnom sloju iznosi 2,09%, a u podoraničnom sloju 1,37%. Prema tablici 8 zaključujemo da su analizirani uzorci slabo opskrbljeni humusom, koji s porastom dubine opada. Kemijskom analizom prosječnih uzoraka utvrđena je dobra opskrbljenost dušikom (tablica 9) koja opada sa dubinom. Iz dobivenih rezultata zaključujemo da prema tablici 10, analizirani prosječni uzorci su slabo opskrbljeni fiziološki aktivnim fosforom u oraničnom sloju, dok je podoranični sloj jako slabo opskrbljen, te opada sa dubinom. Isto tako, prema tablici 11., u oraničnom sloju opskrbljenost fiziološki aktivnim kalijem je dobra, dok je podoranični sloj osrednje opskrbljen, te opada sa dubinom. Analizom uzoraka, utvrđena je bogata opskrbljenost fiziološki aktivnim magnezijem u oba sloja (tablica 12).

Analizom prosječnih uzoraka tla utvrđene su koncentracije teških metala koje su prikazane u tablici 15.

Tablica 15. Koncentracija teških metala u tlu

Dubina (cm)	mg/kg							
	Zn	Mn	Cu	Fe	Cd	Pb	Ni	Cr
0-30	87,8	1.694	28.833	46.461	<1,0	22,7	64,4	76,00
30-60	54,7	1.424	31.633	49.558	<1,0	22,2	59,13	80,73

Općenito, teški metali predstavljaju najzastupljenije i najraširenije onečišćujuće tvari koje dospijevaju u tlo. Najčešće dospijevaju u tlo ljudskom djelatnošću (antropogeni izvori) ili iz prirodnih izvora (vulkanske aktivnosti, požari, atmosferska prašina, aerosoli). Ukoliko se radi o povišenim koncentracijama teških metala, njihovo djelovanje na biljke može biti nepovoljno, u pogledu slabije klijavosti sjemena, smanjenja visine biljke i prinosa biomase, inhibicija fotosinteze, smanjena aktivnosti enzima i drugi (Akpor i sur., 2010; Sofilić, 2014).

Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg/kg (tablica 16):

Tablica 16. Prikaz dopuštenih onečišćujućih tvari u tlu sukladno Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014)

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

U pokusu se kao gnojivo upotrebljava komunalni mulj, stoga su dobivenih rezultati uspoređeni i sa vrijednostima temeljeni Pravilnikom o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) (tablica 17):

Tablica 17. Dopušteni sadržaj teških metala u tlu na kojem se koristi obrađeni mulj u poljoprivredi

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

Prema rezultatima analize prosječnih uzoraka, koncentracija kadmija, bakra, olova, cinka nalazi se unutar dopuštenih graničnih vrijednosti sukladno Pravilniku (NN 9/2014) i Pravilniku (NN 38/2008). Prosječna količina ukupnog nikla u oraničnom sloju je 68,4 mg Ni/kg, a u podoraničnom sloju 59,13 mg Ni/kg. Prema oba Pravilnika utvrđene količine nikla su nešto više od dopuštenih graničnih vrijednosti. Prosječna količina ukupnog kroma u oraničnom sloju je 76,0 mg Cr/kg, a u podoraničnom sloju 80,7 mg Cr/kg. Sukladno Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) utvrđene količine kroma u podoraničnom sloju su minimalno povišene u odnosu na maksimalno dopuštene vrijednosti za praškasto-ilovasta tla (80 mg Cr/kg). Dok prema Pravilniku o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008), količina kroma u oba sloja značajno prelazi maksimalno dopuštene granične vrijednosti (50 mg Cr/kg).

## 7.2. Fizikalno-kemijska svojstva analiziranog mulja za potrebe gnojenja miskantusa (1. vegetacijska sezona)

Prije upotrebe komunalnog mulja kao gnojiva, potrebno je napraviti kemijsku analizu kako bi se utvrdila pH vrijednost mulja, količina biogenih elemenata, esencijalni i neesencijalni teški metali u mulju. Rezultati analiziranih parametara prikazani su u tablici 18.

Analizom je utvrđeno da je uzorak mulja tamno smeđe boje, karakterističnog mirisa te prilikom razrjeđivanja s vodom ne dolazi do egzotermne reakcije i oslobađanja plinova.

Tablica 18. Rezultati analiziranih parametara mulja

Analizirani parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost utvrđena analizom
S.T. (suha tvar)	%	30,28
pH	-	12,05
organska tvar (S.T.)	%	49,55
N - ukupni (S.T.)	%	4,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - ukupni (S.T.)	%	3,89
Mg - ukupni (S.T.)	%	0,61
K <sub>2</sub> O - ukupni (S.T.)	%	0,65
Ca - ukupni (S.T.)	%	14,56
Željezo (Fe)	mg/kg	18.177
Mangan (Mn)	mg/kg	285,59
Cink (Zn)	mg/kg	22,66
Bakar (Cu)	mg/kg	285,59
Kadmij (Cd)	mg/kg	0,72
Olovo (Pb)	mg/kg	66,56
Nikal (Ni)	mg/kg	43,13
Krom (Cr)	mg/kg	77,22
Živa (Hg)	mg/kg	<0,01

S obzirom na dobivene rezultate, zaključujemo da se radi o alkalnoj reakciji (pH=12,05) analiziranog mulja s udjelom suhe tvari od 30,28%. Analizirani uzorak mulja bogato je opskrbljen dušikom (4,05% N u S.T.) i fosforom (3,89% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u S.T.), ali je slabo opskrbljen kalijem (0,65% K<sub>2</sub>O u S.T.) i magnezijem (0,61% Mg u S.T.). Analizom je utvrđena bogata opskrbljenost kalcijem (14,56% Ca u S.T.), željezom (18177 mg Fe/ kg u S.T.) i manganom (285,59% mg/kg Mn u S.T.).

Sukladno Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008, članak 5) (tablica 4), analizom utvrđena koncentracije teških metala u obrađenom mulju nalaze se ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK).

Koncentracija organskih tvari u obrađenom mulju prikazane su u tablici 19.

Tablica 19. Rezultati analize organskih tvari u mulju

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

Sukladno Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008, članak 6) (tablica 5), analizom utvrđena koncentracije organskih tvari u obrađenom mulju nalaze se ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK).

Sommers i sur., (1976) utvrdili su kemijska svojstva mulja u dvogodišnjem istraživanju u osam gradova Indiane (USA). Utvrdili su da mulj sadrži približno 50% organske tvari i 1 – 4% anorganskog ugljika. Organski N i anorganski P činili su većinu ukupnog broja N, odnosno P mulja. Organski i anorganski ugljik, organski dušik i anorganski fosfor, Ca i Mg bili su relativno prisutni u konstantnim koncentracijama u danom mulju tijekom razdoblja uzorkovanja. Anorganski dušik, organski fosfor, kalij i svi drugi metali bili su prilično promjenjivi tijekom cijelog razdoblja studija. Najveća odstupanja su bila pronađeno za elemente u tragovima/teške metale poput Cd, Zn, Cu, Ni i Pb.

Prema istraživanju Akula i sur. (2016) utvrdili su kemijska svojstva mulja pri čemu su analizirali reakciju mulja (pH), ukupni dušik, fosfor i kalij (%), mikronutrijent cink (Zn), i ukupne teške metale (Cd, Co, Ni, Pb). Reakcija mulja iznosila je 5.81, što znači da se radi o slabo kiselom mulju. Ukupni dušik iznosi 3.29 %, fosfor 1.23 %, kalij 2.98%. Iz čega se može zaključiti da se radi o dobro opskrbljenom mulju s makrohranjivima. Količina ukupnog cinka iznosi 27.72 mg Zn/kg, a teških metala: 0.97 mg Cd/kg, 0.37 mg Co/kg, 1.69 mg Ni/kg i 6.86 mg Pb/kg. Svi teški metali nalaze se unutar maksimalno dopuštenih granica.

Arvas i sur. (2011) utvrdili su slabo kiselu reakciju mulja (pH=6.20). Količina ukupnog dušika je 1.30%, fosfora 0.23%, kalija 0.27%, kalcija 1.04%, magnezija 0,57%. Sadržaj organske tvari iznosi 25%, a količina mikroelemenata iznosi: 12.712 mg Fe/kg, 270 mg Zn/kg, 74.20 mg Mn/kg i 11.164 mg Cu/kg.

Epstein i sur. (1976) proveli su istraživanje u kojem su utvrdili kemijska svojstva mulja. Reakcija mulja je slabo kisela (pH=6.5), a količina ukupnog dušika je 2.29%, fosfora 2.18%, kalija 0.21% i kalcija 1.84%.

Dopušteni sadržaj organskih onečišćujućih tvari u tlu prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) prikazani su u tablici 20.

Tablica 20. Maksimalno dopuštene količine organskih onečišćujućih tvari u tlu izraženo u mg/kg suhog tla

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

(Izvor: NN 9/2014)



U tablici 21. prikazani su organski spojevi iz pročistača otpadnih voda Zagreb

Tablica 21. Organski spojevi utvrđeni analizom

<b>Analizirani parametar</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Vrijednost utvrđena analizom</b>
Naftalen	mg/kg	<0,01
Acenaftalen	mg/kg	<0,01
Flouren	mg/kg	<0,01
Fenantren	mg/kg	0,07
Antracen	mg/kg	<0,01
Flouranten	mg/kg	0,07
Piren	mg/kg	0,09
Benzo(a)antracen	mg/kg	<0,01
Benzo(b) flouranten	mg/kg	0,02
Benzo(k)flouranten	mg/kg	0,01
Benzo(a)piren	mg/kg	0,01
Benzo(g,h,i,)perilen	mg/kg	0,01
Dibenz(a,h)antracen	mg/kg	<0,01
Indeno(1,2,3-c,d)piren	mg/kg	0,01
Krizen	mg/kg	0,01
DDT i derivati	mg/kg	<0,05
Ukupni PCB	mg/kg	<1

Vrijednosti organskih onečišćujućih tvari izraženih u mg/kg (tablica 19), nalaze se ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) koje su propisane sukladno Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014)(tablica 18). U analiziranom uzorku mulja nisu izolirane patogene bakterije.

### 7.3. Svojstva tla nakon korištenja mulja kao gnojiva - analiza tla nakon

#### žetve

Reakcija tla ( $pH_{H_2O}$ ) u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 5,32 do 6,43. Supstitucijska kiselost ( $pH_{KCl}$ ) u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 3,84 do 5,63 (tablica 20).

Količina humusa u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 1,03% do 2,65%. Količina ukupnog dušika (N%) u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 0,11% do 0,23%.

Analizom utvrđena količina nitrnog iona u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 0,18 do 1,71 mg  $NO_3/100$  g. Količina amonijačnog iona u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 1 do 1,56 mg  $NH_4/100$  g.

Utvrđena količina fiziološki aktivnog fosfora ( $P_2O_5$ ) u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 0,5 do 12,1 mg  $P_2O_5/100$  g. Količina fiziološki aktivnog kalija u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 9,4 do 41 mg  $K_2O/100$  g. Količina fiziološki aktivnog magnezija u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 55,7 do 136,3 mg/kg.

Tablica 22. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja (0-30 cm)

Tretman	Dubina uzorkovanja (cm)	pH		%		mg/100g		AL- mg/100g		% mg/kg	
		H <sub>2</sub> O	mKCl	hum.	N	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	C	Mg
T <sub>1</sub>	0-30	5,81	4,45	2,18	0,19	0,27 a	1,26	8,48	24,1	1,26	95,8
T <sub>2</sub>	0-30	5,57	4,1	2,43	0,18	0,42 a	1,35	7,45	21,3	1,41	72,8
T <sub>3</sub>	0-30	5,8	4,56	2,4	0,19	0,98 b	1,4	7,23	27,9	1,39	103
T <sub>4</sub>	0-30	5,76	4,47	2,24	0,19	1,24 b	1,4	5,65	30,5	1,3	88,5

Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu  $p \leq 0,05$ .

Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite

Tablica 23. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja (30-60 cm)

Tretman	Dubina uzorkovanja (cm)	pH		%		mg/100g		AL- mg/100g		% mg/kg	
		H <sub>2</sub> O	mKCl	hum.	N	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	C	Mg
T <sub>1</sub>	30-60	5,86	4,58	1,51	0,15	0,23 a	1,22	2,15	14,8	0,88	91,1
T <sub>2</sub>	30-60	5,71	4,25	1,79	0,14	0,42 a	1,34	2,1	14	1,04	64,4
T <sub>3</sub>	30-60	5,86	4,53	1,42	0,14	0,8 b	1,33	1,15	18,4	0,83	88,8
T <sub>4</sub>	30-60	5,77	4,52	1,42	0,13	1,08 c	1,26	2,45	16,9	0,82	80,9

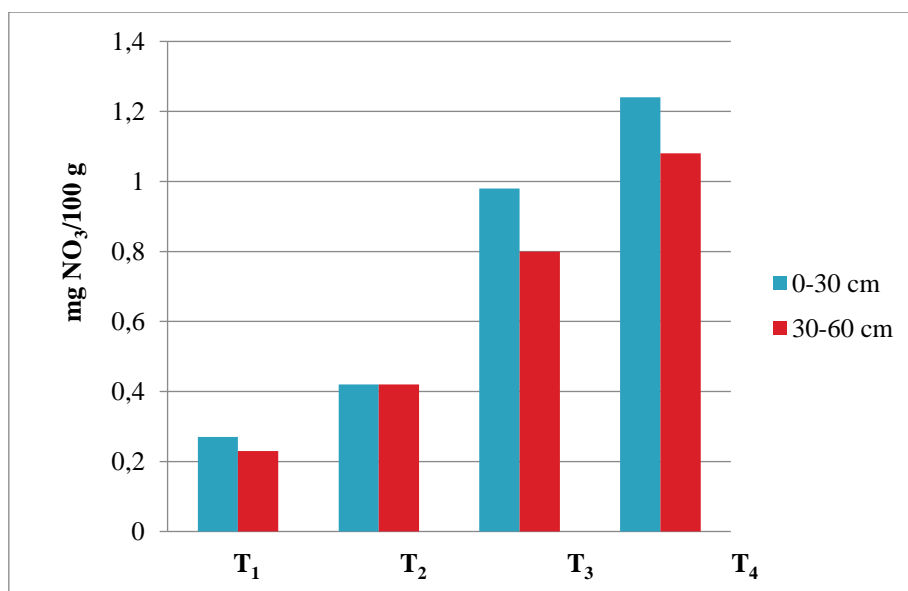
Različita slova predstavljaju značajno različite vrijednosti prema Tukeyevom testu  $p \leq 0,05$ .

Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite

Statistički podaci za reakciju tla ( $pH_{H_2O}$ ) i supstitucijsku kiselost ( $pH_{KCl}$ ) pokazuju da između utvrđenih prosječnih vrijednosti pojedinih tretmana nema značajne razlike neovisno o dubini uzorkovanja (tablica 22 i 23). Iz rezultata zaključujemo da se radi o kiseloj reakciji tla.

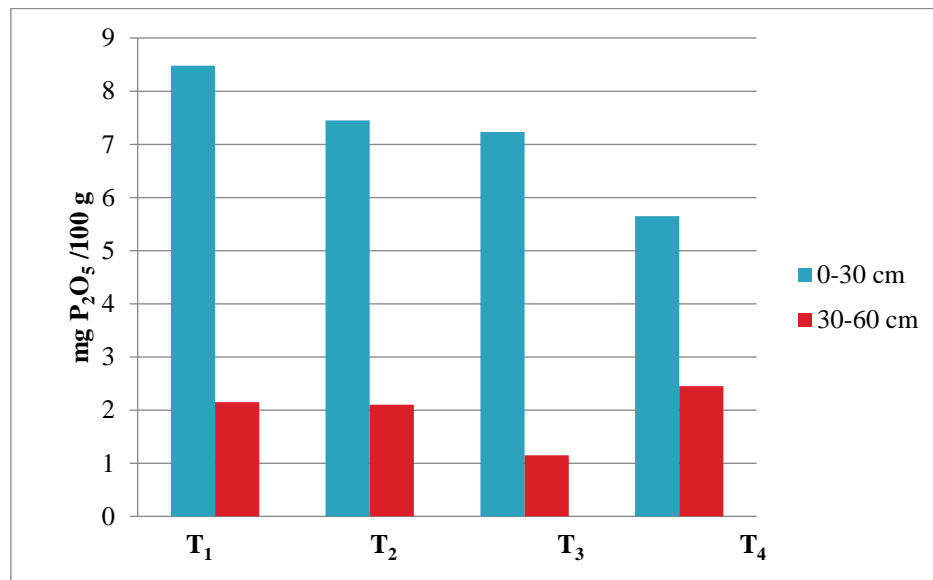
Također, statistički podaci za humus i ukupni dušik u tlu neovisno o tretmanima i dubini uzorkovanje, ne pokazuju značajne razlike između utvrđenih prosječnih vrijednosti (tablica 22 i 23).

Statistički podaci pokazuju da je značajno najviše nitrata u oraničnom sloju tla (0-30 cm) na tretmanima T<sub>3</sub> i T<sub>4</sub> (0,98 i 1,24 mg NO<sub>3</sub>/100g), a u podoraničnom sloju (30-60 cm) na tretmanu T<sub>4</sub> (1,08 mg NO<sub>3</sub>/100g). Statistički značajno najniže vrijednosti nitrata u oraničnom (0-30 cm) i podoraničnom (30-60 cm) sloju zabilježene su na tretmanima T<sub>1</sub> i T<sub>2</sub> (oranični: 0,27 i 0,42 mg NO<sub>3</sub>/100 g; podoranični: 0,23 i 0,42 mg NO<sub>3</sub>/100 g). Statistički podaci pokazuju da nema značajne razlike za količinu amonijačnog iona na pojedinim tretmanima i dubinama uzorkovanja. U grafikonu 1 prikazana su statistički podaci za nitrata po tretmanima i dubini uzorkovanja.



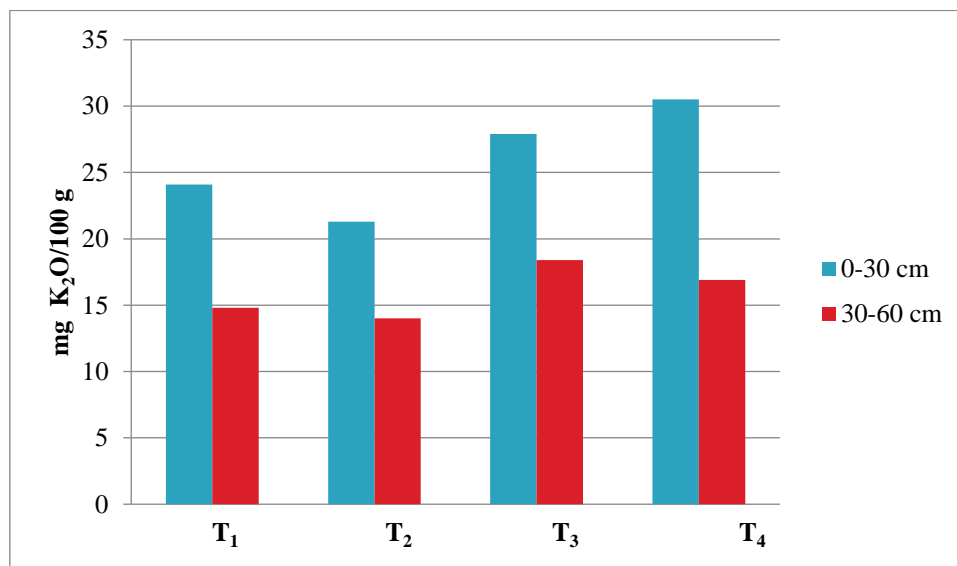
Grafikon 1. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci za nitrata po tretmanima i dubini uzorkovanja

Statistički značajno najviša vrijednost fiziološki aktivnog fosfora ( $P_2O_5$ ) utvrđena je u oraničnom sloju tla (0-30 cm) na tretmanu  $T_1$  (8,48  $P_2O_5/100$  g), a neznatno manja vrijednost na tretmanu  $T_2$  (7,45  $P_2O_5/100$  g) Pri čemu je najniža vrijednost utvrđena u podoraničnom sloju (30-60 cm) na tretmanu  $T_3$  (1,15 mg  $P_2O_5/100$  g). U grafikonu 2 prikazana su statistički podaci za fiziološki aktivni fosfor po tretmanima i dubini uzorkovanja.



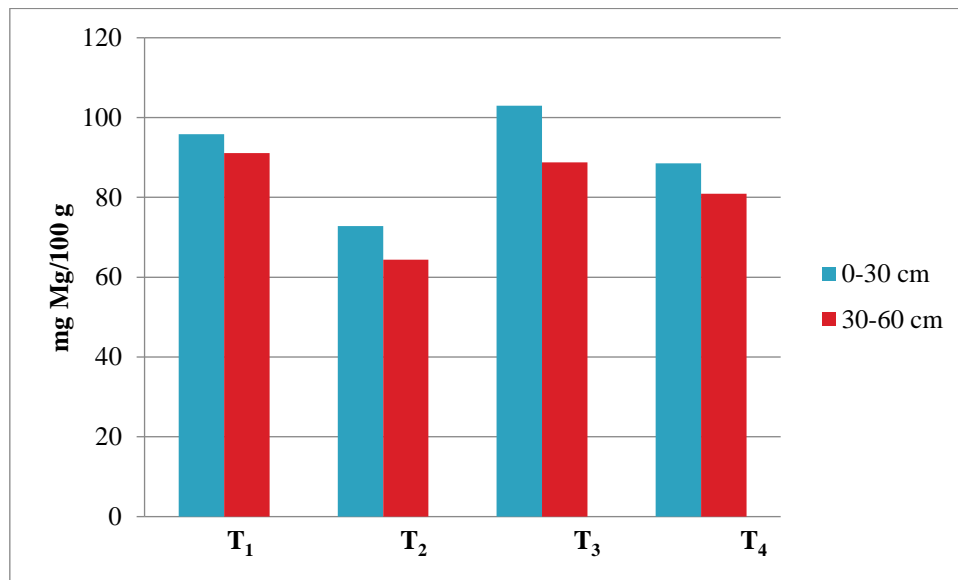
Grafikon 2. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci za fiziološki aktivni fosfor po tretmanima i dubini uzorkovanja

Statistički podaci za fiziološki aktivni kalij ( $K_2O$ ) pokazuju da je najviša vrijednost u oraničnom sloju (0-30 cm) na tretmanu  $T_4$  (30,5 mg  $K_2O/100$  g), a neznatno manja vrijednost na tretmanu  $T_3$  (27,9 mg  $K_2O/100$  g). Najniža vrijednost utvrđena je u podoraničnom sloju (30-60 cm) na tretmanu  $T_2$  (14 mg  $K_2O/100$  g). U grafikonu 3 prikazana su statistički podaci za fiziološki aktivni kalij po tretmanima i dubini uzorkovanja.



Grafikon 3. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci za fiziološki aktivni kalij po tretmanima i dubini uzorkovanja

Statistički značajno najviša vrijednost fiziološki aktivnog magnezija (Mg) utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanima T<sub>1</sub> (95,8 mg Mg/kg) i T<sub>3</sub>(103 mg Mg/kg). Dok je u podoraničnom sloju utvrđena najniža vrijednost na tretmanu T<sub>2</sub> (64,4 mg Mg/kg) U grafikonu 4 prikazana su statistički podaci za fiziološki aktivni magnezij po tretmanima i dubini uzorkovanja.



Grafikon 4. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci za fiziološki aktivni magnezij po tretmanima i dubini uzorkovanja

Prema istraživanjima ostalih autora, primjenom mulja iz kanalizacije na poljoprivrednom zemljištu rezultiralo je poboljšanjem plodnosti tla, smanjenjem pH vrijednosti tla i povećanjem udjela organskog ugljika, dušika i fosfora (Shan i sur., 2021). Prema istraživanju Akula i sur. (2016) primjenom mulja otpadnih voda, pH vrijednost tla se povećala. Najniža pH vrijednost tla (5,81) zabilježena je u početnoj fazi na tretmanu T<sub>5</sub> (100 t/ha), a zatim T<sub>4</sub> (6,49) (80 t/ha kanalizacijskog mulja). Nasuprot tome, najveći pH tla (7,79) zabilježen je u kontrolnom tretmanu. U fazi žetve na tretmanu T<sub>5</sub> utvrđeno da je pH neutralan (6,53), pri čemu se to pripisuje umjereno kiseloj reakciji mulja otpadnih voda, s obzirom da je u ovom tretmanu primjenjena veća količina mulja u odnosu na ostale tretmane. Uz to, reakcija tla u kontrolnom tretmanu iznosi 8,03. Sadržaj organskog ugljika u tlu povećavao se s primjenom većih količina mulja, zato je najveći sadržaj utvrđen na tretmanu T<sub>5</sub> (32,56%), a najmanji u kontrolnom tretmanu (0,69%). Dostupnost dušika povećavala se s povećanjem doze mulja. Najveći sadržaj dušika u tlu utvrđen je u fazi žetve na tretmanu T<sub>5</sub> (678,2 kg/ha), a najniža vrijednost utvrđena je kontrolnom tretmanu (T<sub>7</sub>) (248,9 kg/ha). Najveći sadržaj fosfora (52,7 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha) zabilježen je u fazi žetve na tretmanu T<sub>5</sub>, a najniža vrijednost utvrđena je u kontrolnom tretmanu (31,9 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha). Raspoloživost kalija u tlu bila je najviša u fazi žetve na tretmanu T<sub>5</sub> (662,6 kg K<sub>2</sub>O/ha), dok je najniža vrijednost zabilježena u kontrolnom tretmanu (238,1 kg K<sub>2</sub>O/ha). Najveće količine cinka (27,72 mg Zn/kg), olova (6,863 mg Zn/kg), nikla (1,693 mg Ni/kg), kobalta (0,373 mg/kg), kadmija (0,975 mg Zn/kg) utvrđene su pri najvećima dozama primjene mulja (T<sub>5</sub>) (100 t/ha). Zaključili su da raspoloživost dušika, fosfora i kalija raste s primjenom većih doza mulja.

Soon (1981) navodi kako relativan visok postotak organskog ugljika u mulju povećava kapacitet izmjene kationa, što pomaže zadržavanju esencijalnih biljnih hranjiva unutar zone ukorjenjivanja zbog dodatnih mjesta vezivanja kationa. Singh i Agrawal (2010) dokazuju da se sadržaj fosfora (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) u tlu povećao s povećanjem doze mulja.

Jamil i sur. (2006) proveli su istraživanje u kojem su primjenili različite tretmane komunalnog mulja (0, 10, 20, 40, 60, 80 i 100 t/ha) pri čemu su utvrdili blago smanjenje pH vrijednosti tla. Najveći sadržaj dušika (1600 mg/kg), fosfora (40 mg/kg) i kalija (213 mg/kg) utvrđeno je na tretmanu s najvećom dozom mulja (100 t/ha). Uz to, najveći sadržaj cinka (16 mg/kg), bakra (15 mg/kg), željeza (15,5 mg/kg) i mangana (21 mg/kg) zabilježen je pri istom tretmanu (100 t/ha).

Latare i sur. (2014) u svom istraživanju primjenili su pet doza mulja (0, 10, 20, 30 i 40 t/ha - 1 nanošenje). Utvrdili su da se pH vrijednost tla počela smanjivati s povećanjem doze mulja. Zabilježeno je i povećanje raspoloživog sadržaja hranjivih tvari u tlu s povećanjem razina primjene mulja. Primjena mulja utjecala je na povećanje teških metala u tlu. Došlo je do značajnog nakupljanja P, S, Zn, Fe i Mn u tlu nakon primjene 40 t/ha komunalnog mulja.

Prema istraživanju Wang i sur. (2008) primjenom različitih tretmana komunalnog mulja (0, 15, 30, 60, 120 i 150 t/ha) u uzgoju trava (*Zoysia japonica* i *Poa annua*) utvrđuju značajno povećanje ukupnog dušika samo na tretmanu s najvećom dozom mulja (150 t/ha). Uz to, utvrđene su više koncentracije cinka, bakra, olova i kadmija. U površinskom sloju tla (0-15 cm) utvrđuju značajno povećanje organske tvari.

Angin i Yaganoglu (2011) proveli su istraživanje u razbolju 2005 – 2007. U pokusu su primjenili različite tretmane komunalnog mulja (40, 80 i 120 t/ha). Za rezultate analize koristit ću podatake istraživanje iz 2005. godine. Istraživanjem su utvrdili značajno smanjenje pH vrijednosti tla (kontrola - 8.22; 40 t/ha - 7.85; 80 t/ha - 7.5; 120 t/ha - 7.43 t/ha). Sadržaj organske tvari (%) u tlu povećao se s povećanjem doze mulja (kontrola - 3,17%; 40 t/ha - 4.12%; 80 t/ha - 5.46%; 120 t/ha - 5.89%). Sadržaj dušika (N%) u tlu povećao se s povećanjem doze mulja (kontrola - 0.11 N%; 40 t/ha - 0.21 N%; 80 t/ha - 0.29 N%; 120 t/ha - 0.37%). Signifikatno veći sadržaj željeza, mangana, bakra i cinka utvrđen je pri gnojidbi od 120 t/ha (Fe - 33.84 mg/kg; Mn - 23.02 mg/kg; Cu - 11.11 mg/kg; Zn - 35.60 mg/kg).

Epstein i sur. (1976) u svom dvogodišnjem istraživanju sa kukuruzom primjenili su različite tretmane mulja (0, 40, 80, 120 i 240 t/ha). Utvrdili su snižavanje pH vrijednost tla za manje od jedne jedinice na svim tretmanima u odnosu na kontrolni tretman. Signifikatno najveća količina ukupnog dušika utvrđena je na tretmanima sa 120 i 240 t/ha mulja. Najveći sadržaj NO<sub>3</sub>-N je na dubini tla 15 – 20 cm, ali s porastom dubine naglo opada. Količina pristupačnog fosfora rasla je s količinom primjenjenog mulja.

Prema istraživanju Tsadilas i sur. (1995) utvrđeno je da primjenom različitih doza komunalnog mulja (0, 30, 60 i 120 t/ha) dolazi do povećanje pH vrijednosti. Isto tako, povećava se sadržaj organske tvari, koja je najveća (26.72 g/kg) na tretmanu od 120 t/ha mulja. Sadržaj raspoloživog fosfora rasla je s povećanjem doze mulja. Od teških metala, signifikatno veći sadržaj utvrđen je za ukupni bakar i cink (Cu – 31.60 µg/g; Zn – 105.77 µg/g). U pokusu komunalnim muljem sa različitim tretmanima (0, 50, 100 i 200 t/ha) Vaseghi i sur. (2005) utvrdili su značajno smanjenje pH vrijednosti tla. Primjena komunalnog mulja rezultirala je povećanjem raspoloživog fosfora, kalija, ukupnog dušika i organske tvari.

Husein (2009) u svom istraživanju primjenjuje mulj na pjeskovitom i vapnenom tlu. Primjenjene su različite doze mulja (0, 25, 50, 75, 100 i 125 t/ha) U oba tla povećao se sadržaj kationa (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), dostupnih mikroelemenata (Fe, Mn, Cu, Zn) i teških metala (Cd, Co, Ni, Pb). Primjena mulja smanjila je pH vrijednost tla. Pri čemu najniža pH vrijednost utvrđena je pri aplikaciji najveće doze mulja (125 t/ha). Navodi kako razlog smanjenja pH može biti posljedica nastanka organskih kiselina tijekom raspadanja mulja. Uz to, Stamatiadis i sur., (1999) navode da do smanjenja pH tla dolazi zbog nitrifikacije N-NH<sub>4</sub> iz mulja. Hooda i Alloway (1993) opisuju početno povećanje od 1,5 pH jedinice nakon primjene 50 t/ha mulja i daljnjeg smanjena pH na niže vrijednosti od kontrolnog tla. Navode kako razlog ovog učinka je prisutnosti značajne količine mineraliziranog N i razgradive organske tvari u mulju. Prema istraživanju Husein (2009) navodi kako su veće količine komunalnog mulja značajno povećale poroznost i organsku tvar u pjeskovitom i vapnenom tlu. Dok se volumna gustoća tla značajno se smanjila s povećanom primjenom mulja.



Analizom utvrđena količina cinka (Zn) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 68,7 mg Zn/kg do 88,6 mg Zn/kg. Količina mangana (Mn) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 633 mg Mn/kg do 5.420 mg Mn/kg. Analizom utvrđena količina bakra (Cu) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 22,9 mg Cu/kg do 35,1 mg Cu/kg. Utvrđena količina željeza u tlu (Fe) neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 35.701 mg Fe/kg do 51.514 mg Fe/kg. Količina olova (Pb) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 20,6 mg Pb/kg do 35,6 mg Pb/kg. Utvrđena količina nikla (Ni) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 34 mg Ni/kg do 56,3 mg Ni/kg. Količina kroma (Cr) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 57,1 mg Cr/kg do 98 mg/Cr kg. Analizom utvrđena količina kadmija (Cd) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 0,17 mg Cd/kg do 1,33 mg Cd/kg. Količina kobalta (Co) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja kretala se od 17,7 mg Co/kg do 26,5 mg Co/kg.

Analizom utvrđena količina žive (Hg) u tlu neovisno o gnojidbenim tretmanima i dubini uzorkovanja bila je manja od mjerne detekcije laboratorijskog instrumenta, dakle <0,1 mg Hg/kg.

Tablica 24. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale (0-30 cm)

Tretman	Dubina uzorkovanja (cm)	mg/kg									
		Zn	Mn	Cu	Fe	Pb	Ni	Cr	Cd	Co	Hg
T <sub>1</sub>	0-30	77,85	1991	25,73a	37957a	24,18b	43,53	65,7	0,563	17,27a	<0,1
T <sub>2</sub>	0-30	78,05	2111	26,2a	39901ab	31,93ab	45,63	65,58	1,008	21,1b	<0,1
T <sub>3</sub>	0-30	80,35	1936	28,25b	42187ab	29,7ab	48,88	71,6	0,688	20,65b	<0,1
T <sub>4</sub>	0-30	79,63	2839	25,78a	42405b	26,98b	44,7	66,6	0,613	20,32b	<0,1

Različita slova predstavljaju značanje različite vrijednosti prema Tukeyevom testu  $p \leq 0,05$ ,

Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite

Tablica 25. Statistički obrađeni objedinjeni prosječni podaci po tretmanima i dubini uzorkovanja za mikroelemente i teške metale (30-60cm)

Tretman	Dubina uzorkovanja (cm)	mg/kg									
		Zn	Mn	Cu	Fe	Pb	Ni	Cr	Cd	Co	Hg
T <sub>1</sub>	30-60	77,85	1.942	26,25	41.663	23,13a	43,63	70,48	0,42ab	20,63	<0,1
T <sub>2</sub>	30-60	77,88	1.785	27,1	43.404	29,83b	45,68	67,65	0,648b	17,98	<0,1
T <sub>3</sub>	30-60	71,7	1.461	30,1	45.595	26,45b	50,1	80,9	0,57ab	19,48	<0,1
T <sub>4</sub>	30-60	75,68	1.822	27,53	46.159	24,23a	50,1	73,33	0,238a	22,66	<0,1

Različita slova predstavljaju značanje različite vrijednosti prema Tukeyevom testu  $p \leq 0,05$ ,

Vrijednosti kojima nije pridruženo slovo nisu značajno različite

Statistički podaci za cink (Zn) u tlu pokazuju da između utvrđenih prosječnih vrijednosti pojedinih tretmana nema značajnih razlika neovisno o dubini uzorkovanja (tablica 24 i 25). Također, statistički podaci za bakar (Cu) pokazuju da između utvrđenih prosječnih vrijednosti tretmana nema značajnih razlika neovisno o dubini uzorkovanja (tablica 24 i 25). Ali, statistički najviša vrijednost bakra utvrđena je u oraničnom sloju (0-30 cm) na tretmanu T<sub>3</sub>

(28,25 mg Cu/kg). Statistički podaci za mangan (Mn) u tlu pokazuju da je najviša vrijednost u oraničnom sloju (0-30 cm), u odnosu na podoranični sloj, na tretmanima T<sub>2</sub> (2111 mg Mn/kg) i T<sub>4</sub> (2839 mg Mn/kg) (tablica 24 i 25). Statistički podaci za željezo (Fe) pokazuju značajne razlike između prosječnih vrijednosti pojedinih tretmana utvrđene su u oraničnom sloju (0-30 cm). Pri tome, statistički značajno najviše željeza utvrđeno je na tretmanu T<sub>4</sub> (42.405 mg Fe/kg), dok je statistički značajno najniža vrijednost utvrđena na kontrolnom tretmanu T<sub>1</sub> (37.956 mg Fe/kg) (tablica 24 i 25). Statistički podaci za olovo (Pb) pokazuju najvišu vrijednost na tretmanu T<sub>2</sub> u oraničnom i podoraničnom sloju (31,93 mg Pb/kg; 29,83 mg/kg Pb). Statistički podaci za nikal (Ni) pokazuju da između utvrđenih prosječnih vrijednosti tretmana nema značajnih razlika neovisno o dubini uzorkovanja (tablica 24 i 25). Prema statističkim podacima za krom (Cr) utvrđeno je da između utvrđenih prosječnih vrijednosti tretmana nema značajnih razlika neovisno o dubini uzorkovanja (tablica 24 i 25). Međutim, statistički najviša vrijednost kroma utvrđena je u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>3</sub> (80,9 mg Cr/kg) (tablica 24 i 25). Statistički podaci za kadmij (Cd) pokazuju da je najviša vrijednost utvrđena u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>2</sub> (1,008 mg Cd/kg) (tablica 24 i 25). Prema statističkim podacima za kobalt (Co) utvrđena je najviša vrijednost u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>2</sub> (21,1 mg Co/kg). Statistički podaci za živu (Hg) pokazuju da između utvrđenih prosječnih vrijednosti tretmana nema značajnih razlika neovisno o dubini uzorkovanja (tablica 24 i 25).

## 8. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata analize tla za uzgoj miskantusa u 1. godini istraživanja, utvrđeno je da se radi o tlu (praškasta ilovača) jako kisele reakcije. Kemijskom analizom utvrđena je slaba opskrbljenost humusom, a ukupnim dušikom dobra, ali opada sa dubinom. Također, razina opskrbljenosti fiziološki aktivnim fosforom i kalijem opada sa dubinom. U oraničnom sloju utvrđena je slaba opskrbljenost fiziološki aktivnim fosforom, dok je podoranični sloj jako slabo opskrbljen. Opskrbljenost fiziološki aktivnim kalijem u oraničnom sloju je dobra, a u podoraničnom sloju osrednja. Također, razina opskrbljenosti fiziološki aktivnim fosforom i kalijem opada sa dubinom. U oraničnom i podoraničnom sloju utvrđena je bogata opskrbljenost fiziološki aktivnim magnezijem. Prosječna količina ukupnog cinka, olova, kadmija i bakra nalazi se unutar maksimalno dopuštenih koncentracija, a utvrđene količine za nikal i krom su nešto veće od dopuštenih.

Analizom mulja utvrđena je izrazito alkalna reakcija, s udjelom suhe tvari od 30,28%. Analizom je utvrđena bogata opskrbljenost dušikom (4,05% N u S.T.), fosforom (3,89% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u S.T.), kalcijem (14,56% Ca u S.T.). Opskrbljenost kalijem (0,65% K<sub>2</sub>O u S.T.) i magnezijem (0,61% Mg u S.T.) je slaba. Uz to, analizirani mulj bogato je opskrbljen željezom (18.177 mg Fe/kg) i manganom (285,59 mg Mn/kg). Sukladno Pravilniku o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008, članak 5. i 6.) i Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014, članak 5.), koncentracije teških metala i organskih tvari (DDT, PAH, PCB i dr.) nalazile su se ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) propisanih navedenim Pravilnicima.

Primjena mulja nije statistički značajno utjecala na promjenu pH vrijednost tla. Međutim, statistički značajno najviša vrijednost utvrđena je u podoraničnom sloju na kontrolnom tretmanu (pH<sub>KCL</sub>)= 4,58. Statistički značajno najniža vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>2</sub> (pH<sub>KCL</sub>)= 4,1. Prema rezultatima analize, primjena mulja nije statistički značajno utjecala na sadržaj humusa. Statistički značajno najviša vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>2</sub> (2,43 % hum.), a statistički najniža vrijednost utvrđena je u podoraničnom sloju na tretmanima T<sub>3</sub> i T<sub>4</sub> (1,42 % hum.). Primjena mulja nije statistički značajno utjecala na ukupni dušik. Statistički značajno najviša vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanima T<sub>1</sub>, T<sub>3</sub> i T<sub>4</sub> (0,19 % N), a statistički najniža vrijednost utvrđena je u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>4</sub> (0,13 % N). Primjena mulja statistički značajno je utjecala na sadržaj nitrata. Statistički najviša vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>4</sub> (1,24 mg NO<sub>3</sub>/100 g). Dok je statistički najniža vrijednost utvrđena u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>1</sub> (0,23 mg NO<sub>3</sub>/100 g). Primjena mulja nije statistički značajno utjecala na amonijačni ion. Statistički značajno najviša vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanima T<sub>3</sub> i T<sub>4</sub> (1,4 mg NH<sub>4</sub>/100 g), a statistički značajno najniža vrijednost utvrđena je u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>1</sub> (1,22 mg NH<sub>4</sub>/100 g). Primjena mulja nije statistički značajno utjecala na sadržaj fiziološki aktivnog fosfora. Statistički najniža vrijednost fiziološkog aktivnog fosfora utvrđena je u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>3</sub> (1,15 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg), dok je statistički najviša vrijednost u oraničnom sloju na kontrolnom tretmanu

(8,48 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg). Primjena mulja nije statistički značajno utjecala na sadržaj fiziološki aktivnog kalija. Statistički značajno najviša vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>4</sub> (30,5 mg K<sub>2</sub>O/kg), dok je značajno najniža vrijednost utvrđena u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>2</sub> (14 mg K<sub>2</sub>O/kg). Primjena mulja nije statistički značajno utjecala na količinu fiziološki aktivnog magnezija. Statistički najviša vrijednost utvrđena je u oraničnom sloju na tretmanu T<sub>3</sub> (103 mg Mg/kg), a najniža vrijednost utvrđena je u podoraničnom sloju na tretmanu T<sub>2</sub> (64,4 mg Mg/kg). Utvrđeno je da su vrijednosti za olovo, bakar, cink, kadmij i živu ispod maksimalno dopuštenih koncentracija prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) za praškasto-ilovasta tla. Dok su vrijednosti za krom i nikal minimalno iznad Pravilnikom propisanih vrijednosti (80 mg Cr/kg; 50 mg Ni/kg). Međutim, povišene koncentracije navedenih teških metala utvrđene su u početnoj analizi tla za uzorj miskantusa, odnosno prije postavljanja pokusa.

## 9. LITERATURA

1. ADAS (2001). Guidelines for Application of Sewage Sludge to Industrial Crop in UK.
2. Akula B., Sharma H.K., Reddy D.J., Solanki P. (2016). Physico-Chemical Properties of Sewage Sludge And Its Impact On Soil Fertility. Vol. No.4, Issue No., Dep. Of Environmental Science & Technology, College of Agriculture.
3. Anderson E., Arundale R., Maughan, M., Oladeinde A., Wycislo A., Voigt T. (2011). Growth and agronomy of *Miscanthus x giganteus* for biomass production. *Biofuels*, 2(1), 71 – 87.
4. Angin I., Yaganoglu A.V. (2011). Effects of Sewage Sludge Application on Some Physical and Chemical Properties of a Soil Affected by Wind Erosion. *J. Agr. Sci. Tech.* Vol. 13, pp. 757-768.
5. Antolin, M.C., Pascual I., Garcia C., Polo A., Sanchez-Diaz M. (2005). Growth, yield and solute content of barley in soils treated with sewage sludge under semiarid Mediterranean conditions. *Field Crops Res.*, 94: 224-237.
6. Antonkiewicz, J., Kołodziej, B., Bielińska, E.J. (2016). The use of reed canary grass and giant miscanthus in the phytoremediation of municipal sewage sludge. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, pp. 9505–9517.
7. Arvas Ö., Yilmaz Đ. (2006). Comparison of biosolid and chemical fertilizer as source nitrogen and phosphorus. Istanbul Technical University 10th symposium of control of Industrial pollution (EKK'2006), 7-9 July, Istanbul, Turkey.
8. Arvas Ö., Çelebi S.Z., Yilmaz I.H. (2011). Effect of sewage sludge and synthetic fertilizer on pH, available N and P in pasture soils in semi-arid area, Turkey.
9. Bašić F., Mesić M., Butorac A. (1994). Teške kovine u tlima općine Glina. *Agronomski glasnik* 1-2: 13-37.
10. Batziaka A., Fytianos K., Voudrias E. (2008). Leaching of nitrogen, phosphorus, TOC and COD from the biosolid of municipal wastewater treatment plant of Thessalniki. *Environ Monit. Assess.*, 140: 331-338.
11. Beale C.V., Long S. P. (1997). The effects of nitrogen and irrigation on the productivity of the C4 grasses *Miscanthus x giganteus* and *Spartina cynosuroides*. In: Bullard, M. J. i sur.(ur), *Biomass and Bioenergy Crops. Aspects of Applied Biology*, 49: 225-30.
12. Bilandžija N. (2015). Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima. Doktorski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska.
13. Bilandžija N., Jurišić V., Voća N., Leto J., Matin A., Sito S., Krička T., (2017) Combustion properties of *Miscanthus x giganteus* biomass – Optimization of harvest time, *Journal of The Energy Institute*, 10: pp 528-533.
14. Bonfiglioli L., Bianchini A., Pellegrini M., Saccani C. (2014). Sewage Sludge: Characteristics and Recovery Options. University of Bologna.
15. Bouton J.H., Sumner M.E. (1983). Alfaalf, *Medicago sativa L.*, in high weathered, acid soils. *Plant and Soil* 74, pp. 431-436.
16. Brookes P.C., McGrath S.P. (1984). Effect of metal toxicity on the size of the soil Microbial biomass. *European Journal of Soil Science*.

17. Buchter B, Davidoff B, Amacher MC, Hinz C, Iskandar I K, Selim H M (1989) Correlation of Freundlich Kd, and retention parameters with soils and elements. *Soil Sci* 148:370–381.
18. Cameron K.C. , Di H.J., McLaren R.G. (1997). Is Soil an Appropriate Dumping Ground for Our Wastes? *Australian Journal of Soil Research [Aust. J. Soil Res.]*, vol. 35, no. 5, pp. 995-1035.
19. Cantinho P., Matos, M., Trancoso, M.A., Correia dos Santos M.M. (2016). Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants. A review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 359–386.
20. Caslin B., Finnan J., McCracken A. (2010). *Miscanthus Best Practices Guidelines*. Teagasc and the Agri-Food and Bioscience Institute.
21. Chartier, P., Ferrero, G.L., Henius, U.M., Hultberg, S., Sachau, J., Wiinblad, M. (1996). Biomass for Energy and the Environment - Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference. 24-27. Copenhagen, Denmark, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1: 523-527.
22. Čoga L., Slunjski S. (2018). *Dijagnostika tla u ishrani bilja: priručnik za uzorkovanje i analitiku tla*. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
23. Delin S. (2015). Fertilizer value of phosphorus in different residues. *Soil Use and Management* 32: 17-26.
24. Cregan P.D. (1980). Soil acidity and associated problems - guidelines for farmer recommendations, *AGbulletin No. 7*, New South Wales Department of Agriculture, Sydney.
25. Domanovac V.M., Bolf N. (2021). Proces s aktivnim muljem. *Kemija u industriji – časopis kemičara i tehnologa Hrvatske*, pp. 192-193.
26. Drechsel P., Danso G., Qadis Manzoor (2015). Wastewater Use in Agriculture: Challenges in Assessing Costs and Benefits.
27. Dridi N., Romdhane L., Ferreira R., Sleimi N. (2020). Fertilizer effect of composted sewage sludge and cattle manure on *Pelargonium* growth.
28. Džamić D. i Stevanović D. (2007). *Agrohemija*. Partenon, Beograd.
29. Dželetović Ž., Dražić G., Glamočlija Đ., Mihailović N. (2007). European experience with a novel energy crop, *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi* 11; 1-2; p.66-70.
30. El-Bassam N. (1994). *Miscanthus - Stand und Perspektiven in Europa*. Forum for Zukunftsenergien e. V. - Energetische Nutzung von Biomasse im Konsenz mit Osteuropa, International Meeting, Jena: 201-212.
31. El-Bassam, N. (2010). *Handbook of Bioenergy crops. A complete Reference to Species, Development and Applications*. Earthscan, London Washington, DC: 240-251.
32. El-Nahhal I.Y., Al-Najar H., El-Nahhal Y. (2014.) *Physicochemical Properties of Sewage Sludge from Gaza*.
33. Elled A.L., Amand L.E., Leckner B., Andersson B.A. (2007). The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood. *Fuel* 86, pp. 843-852.
34. Epstein E. (2002) *Land Application of Sewage Sludge and Biosolids*, Lewis Publisher, London.
35. Epstein E., Taylor J.M., Chaney R.L. (1976). Effects of Sewage Sludge and Sludge Compost Applied to Soil on some Soil Physical and Chemical Properties. *Journal of Environment Quality*, 5(4),422.

36. European Commission (2001). Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge. Part 3. Scientific and Technical Report, European Commission DG Environment.
37. European Commission (1999). Directive 1999/31/EC on the landfill of waste. pp. 1-19.
38. FlieBbach A., Martens R., Reber H.H. (1994). Soil Microbial Biomass and Microbial Activity in Soils Treated with Heavy Metal Contaminated Sewage Sludge. *Soil Biology and Biochemistry*, Vol. 26, No. 9, pp. 1201-1205.
39. Fytali D i Zabaniotou A. (2008) Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renew, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, pp. 116-140.
40. Gawdzik, J. (2013). Mobilno´sć Wybranych Metali Ciężkich w Osadach Sciekowych (Mobility of Selected Heavy Metals in Sewage Sludge), 1st ed.; Monographs, Studies, Dissertations (M44); Kielce University of Technology, Poland, pp. 37–46.
41. Georgacakis D., Sievers D.M., Ianotti E.L. (1982). Buffer stability in manure digesters. *Agricultural Wastes*, Vol. 4, No. 6, pp. 427-441.
42. Gerba C.P., Pepper I.L. (2019). *Environmental and Pollution Science (Third Edition)*.
43. Goedert W.J., Lobato E., Lourenco S. (1997). Nutrient use efficiency in Brazilian acid soils: Nutrient management and plant efficiency. In: *Plant-Soil Interactions at Low pH*. Moniz, A.C. et al. (eds.). Brazilian Soil Science Society 97-104.
44. Göksel A., Öznur A., Holger G., Birgit B. (2005). Characteristic, Analytic and Sampling of Wastewater. Chemistry Department. Institute of Wastewater Management. Lesson A 1.
45. Graham P.H. (1992). Stress Tolerance in Rhizobium and Bradyrhizobium, and Nodulation under Adverse Soil Conditions. *Canadian Journal of Microbiology*, 38, 475-484.
46. Gray K.A., Zhao L., Emptage M. (2006). Bioethanol, *Current Opinion in Chemical Biology*. 10: 141-146.
47. Greef J. M., Deuter M. (1993). Syntaxonomy of *Miscanthus x giganteus*, *Angew. Bot.*, 67, pp. 87-90.
48. Gusiatin Z.M., Kulikowska D., Klik B.K., Hajdukiewicz K. (2018). Ecological risk assessment of sewage sludge from municipal wastewater treatment plants: A case study. *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard. Subst. Environ. Eng.* 53, 1167–1176.
49. Haug, R. T. (1993.): *The practical handbook of compost engineering*.
50. Heaton E. A., Boersma N., Caveny J.D., Voigt T. B., Dohleman F.G. (2011). *Miscanthus for biofuel production*. Univ. Georgia Cooperative Extension.
51. Hodgson E.M., Fahmi R., Yates N., Barraclough T., Shield I., Allison G., Bridgwater A.V., Donnison I.S. (2010). *Miscanthus as a feedstock for fast-pyrolysis: Does agronomic treatment affect quality?* *Bioresource Tehnology*, 101: 6185 - 6191.
52. Hooda, P.S., Alloway B.J. (1993). Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 44: 97-110.
53. Hotz, A., Kuhn, W. i Jodl, S. (1996). Screening of different *Miscanthus* cultivars in respect of their productivity and usability as a raw material for energy and industry.
54. HRN ISO 10390 :2005 Soil quality -- Determination of pH. Croatian Standards Institute, Zagreb.
55. HRN ISO 11261:2004 (2004) Soil quality - Determination of total nitrogen - Modified Kjeldahl method (HRN ISO 11261:1995). Kakvoća tla - Određivanje ukupnog dušika - Prilagođena Kjeldahlova metoda (HRN ISO 11261:1995).

56. Hue N.V., Ranjith S.A. (1994). Sewage Sludge in Hawaii; Chemical Composition Reactions with Soils and Plants. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 72, No. 1, pp. 265-283.
57. Hussein A.H.A (2009). Impact of Sewage Sludge as Organic Manure on Some Soil Properties, Growth, Yield and Nutrient Contents of Cucumber Crop. *Journal of Applied Sciences*, 9: 1401-1411.
58. Jamil M., Qasim M., Umar M. (2006) Utilization of Sewage Sludge as Organic Fertiliser in Sustainable Agriculture. Faculty of Agriculture, Gomal University, Pakistan.
59. Janssen P. M. J., Meinema K., van der Roest van der, H. F. (Eds.) (2002). Biological phosphorus removal: Manual for design and operation. London, IWA: STOWA.
60. Janssen R., Rutz D., Al Seadi T. (2013) *The Biogas Handbook*, 267-301.
61. Kandeler E., Kampichler C., Horak O., (1996). Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. *Biol. Fertil. Soils* 23, 299-306.
62. Kerwati S., Hoodaji M., Kalbasi M. (2010). Effect of biosolids application on soil chemical properties and uptake of some heavy metal by *Cercis siliquastrum*. *Afr. J. Biotechnol.* 9(44): 7477-7486.
63. King L.D., Dunlop W.R. (1982). Application of Sewage Sludge to Soils High in Organic Matter. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 11, No. 4, pp. 608-616.
64. Kirchmann H., Börjesson G., Cohen Y., Kätterer T. (2016). From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. *A Journal of the Human Environment* 46(2).
65. Knight B.P., Mc Grath S.P., Chadri A.M. (1997). Biomass Carbon Measurements Substrate Utilization Patterns of Microbial Populations from Soils Amended with Cadmium, Copper or Zinc. *Applied Environmental Microbiology*, Vol. 663, pp. 39-43.
66. Knoblauch F., Tychsen K., Kjeldsen J. B. (1991). *Miscanthus sinensis 'giganteus' (elefantgres)*. Landbrug Grøn Viden 85. (English version: *Manual for Growing Miscanthus sinensis 'Giganteus*. Danish Research Service for Plant and Soil Science, Institute of Landscape Plants, Hornum, Denmark).
67. Koszel M., Lorencowicz E. (2015). Agricultural use of biogas digestate as a replacement fertilizers – Agriculture and Agricultural Science Procedia.
68. Krogstad T., Sogn T.A., Asdal A., Sæbø A. (2015). Influence of chemically and biologically stabilized sewage sludge on plant-available phosphorus in soil. *Ecological Engineering* 25, pp. 51-60.
69. Latore A.M., Kumar O., Singh S.K., Gupta A. (2014). Direct and residual effect of sewage sludge on yield, heavy metals content and soil fertility under rice–wheat system. *Ecological Engineering*. Vol. 69., str. 17-24.
70. Leita L., Nobili M.D., Mondini C. (1999). Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. *Biol. Fertil. Soils*, 28: pp. 371-376.
71. Lepp N.W. (1981). Effect of heavy metal pollution on plants. In: *Metals in the environment*, vol 2. Applied Science London.
72. Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Scurlock J.M.O., Huisman W. (2000). *Miscanthus*: European experience with a novel energy crop. *Biomass and bioenergy* 19:209-227.



73. Lončarić Z., Popović B., Ivezić V., Karalić K., Manojlović M., Čabilovski R., Lončarić R. (2014). Mineralna i organska gnojidba na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima u pograničnome području Hrvatske i Srbije. Zbornik radova 49. hrvatskog i 9. međunarodnog simpozija agronoma.
74. Long S.P. (1999). Environmental responses. C4 Plant Biology.
75. Long, S.P. i Beale, C.V. (2001). Resource capture by *Miscanthus*. In: Jones, M.B. i Walsh, M. (ur), *Miscanthus for energy and fiber*. Eartscan London UK: 10-20.
76. Marschner H. (1995). Mineral nutrition of higher plants. Academic Press Limited, San Diego.
77. Mårtensson A.M., Witter E. (1990). Influence of various soil amendments on nitrogen fixing soil microorganisms in a longterm field experiment, with special reference to sewage sludge. Soil Biology & Biochemistry 22: pp. 977–982.
78. Martinović J. (1997) Tloznanstvo u zaštiti okoliša – priručnik za inženjere. Državna uprava za zaštitu okoliša, Zagreb.
79. Mbagwu J.S.C., Piccolo A., (1990). Carbon, Nitrogen and Phosphorus Concentration in Aggregates of Organic Waste-Amended Soils. Biological Wastes, Vol. 31, No. 2, pp. 97-111.
80. McBride M. B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? J. Environ. Qual. 24:5-18.
81. McBride M.B., Cherney J. (2004). Molybdenum, Sulfur, and Other Trace Elements in Farm Soils and Forages After Sewage Sludge Application. Communications in Soil Science and Plant Analysis. Vol 34, Issue 3-4.
82. McGrath, S.P., P.C. Brookes, and K. Giller. (1988). Effects of potentially toxic metals in soil derived from past applications of sewage sludge on nitrogen fixation by *Trifolium repens* L. Soil.
83. Mendoz, J., Tatiana G., Gabriela C., Nilza S.M., (2006). Metal availability and uptake by sorghum plants grown in soils amended with sludge from different treatments. Chemosphere, 65: 2304-231.
84. Mengel K., Kirkby E.A. (1987). Principles of Plant Nutrition. International Potash Institute, Worblaufen-Bern, Switzerland.
85. MilieuLtd (2010). Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Final Report, Part III: Project Interim Reports, Brussels.
86. National Research Council (1996). Use of Reclaimed Water and Sludge in Food Crop Production. Washington, DC. The National Academies Press.
87. Naidu R., Bolan N.S., Kookana R. S., Tiller K. G. (1994). Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. Eur J Soil Sci 45:419–429.
88. Nowak O., Zessner M., Kuehn V. (2003). Sludge management of small water and wastewater treatment plants. Water Science&Technology 48(11-12), pp. 33-41.
89. Oleszkiewicz J.A., Reimers R.S. (1998). Suszenie osadów ściekowych, Mat. Międzynarodowego Seminarium Szkoleniowego nt. Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów, Wyd. LEM s. c. w Krakowie, Kraków.
90. Ojeda G, Alcaniz JM, Ortiz O (2003) Runoff and losses by erosion in soils amended with sewage sludge. Land Degrad Dev 14:563–573.

91. Oplanić M., Palčić I., Černr M., Major N. (2019). Mogućnosti korištenja kanalizacijskog mulja i kome maslina u poljoprivredi. RedGreenPlant.
92. Pavalek-Kozlina B. (2003). Fiziologija bilja. Profil international, Zagreb.
93. Pike E.B., Curds C.R. (1971). Microbial Aspects of Pollution. Department of the Environment, Water Pollution Research Laboratory, Elder Way, Stevenage, Herts, England.
94. Pravilnik o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva, (NN 56/08).
95. Pravilnik o gospodarenju mulje iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008).
96. Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014).
97. Roberts J.A., Daiels W.L. , Bell J.C., Martens D.C. (1998). Tall Fescue Production and Nutrient Status on South West Virginia Mine Soils,” Journal of Environmental Quality, Vol. 17,pp. 55-62.
98. Rodriguez L. (2011). Methane potential of sewage sludge. TRITA LWR Degree Project 11:22.
99. Sage R.F., Monson R.K. (1999) U: C4 Plant Biology. Academic Press, San Diego. 215 - 49.
100. Sastre I., Vicente M.A., Lobo M.C. (1996). Influence of the Application of Sewage Sludges on Soil Microbial Activity. Bioresource Technology, Vol. 57, No. 1, pp. 19-23
101. Seleiman M., Santanen, A., Jaakkola S., Ekholm P., Hartikainen H., Stoddard, F.,Mäkelä P., (2013). Biomass yield and quality of bioenergy crops grown withsynthetic and organic fertilizers. Biomass Bioenergy 59, 477–485.
102. Shan Y., Lv M. Zuo W. Tang Z., Ding C., Yu Z., Shen Z., Gu C., Bai Y. (2021). Sewage sludge application enhances soil properties and rice growth in a salt-affected mudflat soil
103. Singh, R. P. i Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. Waste Management. Vol.28. Issue 2, pp. 347-358.
104. Singh, R. P. i Agrawal, M. (2010). “Effect of different sewage sludge applications on growth and yield of Vigna radiata L. field crop: Metal uptake by plant”. Ecological Engineering. 36: 969-972.
105. Sintonini M.M, Widyatmoko H., Sinaga E., Aliyah N. (2012) Effect of pH on metal mobility in the soil. Earth and Environmental Science 7377.
106. Sjöquist T., E. Wikander-Johansson. (1985). Vad innehåller slammet? Sveriges Lantbrukskemiska Labortorium. Meddelande 52.
107. Soil Survery Staff (1951). Soil Survery Manual. U.S. Dept. Agriculture Handbook No. 18.
108. Soil Survey Division Staff (1993). Soil Survey Manual. USDA Handbook No. 18, US Government Printing Office, Washington DC.
109. Soon, Y. K. (1981). “Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge”. Journal of Soil Science. 32: 85-95.
110. Spanos, T., Ene, A., Styliani Patronidou C., Xatzixristou C (2016). Temporal variability of sewage sludge heavy metal content from Greek wastewater treatment plants. Ecol. Chem. Eng. 23, 271–283.
111. Stamatiadis S., Doran J.W., Kettler T. (1999). Field and laboratory evaluation of soil quality changes resulting from injection of liquid sewage sludge. Applied Soil Ecol., 12: 263-272.

112. Sumner M.E. (1999). Handbook of Soil Science.
113. Škorić A. (1986) Postanak, razvoj i sistematika tla. Udžebenik, Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilište u Zagrebu.
114. Škorić A. (1991) Sastav i svojstva tla. Agronomski fakultet Sveučilište u Zagrebu.
115. Škorić, A. (1982). Priručnik za pedološka istraživanja. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.
116. Škoro V. (2005). Mjerenje protoka vode u sustavima odvodnje, Zbornik radova Seminar Odvodnja otpadnih i oborinskih voda – uvjet održivog razvoja, Zagreb, 21.-23- ožujak, 2005. 137-140.
117. Šofilić T. (2014). Ekotoksikologija. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.
118. Tabatabaei M., Ghanavati H. (2018). Biogas Fundamentals, Process and Operation. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, pp. 95-116.
119. Tester C.F. (1990). Organic Amendment Effects on Physical and Chemical Properties of a Sandy Soil. Soil Science Society of American Journal, Vol. 54, No. 3, pp. 827-831.
120. Thun, R., Herrmann, R., Knickmann, E. (1955). Die Untersuchung von Boden. Radebeul und Berlin.
121. Tsadilas C.D., Masti T., Barbayiannis N., Dimoyiannis D. (1995). Influence of Sewage Sludge Application on Soil Properties and on the Distribution and Availability of Heavy Metal Fractions. Communication in Soil Science and Plant Analysis, Vol. 26, pp. 2603-2619.
122. Tyler g. (1981). Heavy Metals in Soil Biology and Biochemistr. In: E. A. Paul and J. N. Ladd, Eds., Soil Biochemistry, Vol. 5, pp. 371-414.
123. Tytła M., Widziewicz K., Zielewicz Z. (2016). Heavy metals and its chemical speciation in sewage sludge at different stages of processing. Environ. Technol. 37, 899–908.
124. Usman K., Khan S., Ghulam S., Khan M.U., Khan N., Khan M.A., Khalil S.K. (2012). Sewage Sludge: An Important Biological Resource for Sustainable Agriculture and Its Environmental Implications, American Journal of Plant Sciences, 3, 1708-1721
125. Valijanian E., Tabatabaei M., Aghbashlo M., Sulaiman A., Chisti Y. (2018) Biogas Production.
126. Vaseghi S., Afyuni M., Shariatmadari H., Mobli M. (2005). Effect of Sewage Sludge on Some Macronutrients Concentration and Soil Chemical Properties. Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian), 16(1), pp. 15-22.
127. Violante P. (2000). Chimic del suolo e della nutrizione delle piante, Edagricole, Italica.
128. Vouk D., Malus D., Tedeschi S. (2011) Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, Građevinar, Vol. 63 No. 04., pp. 341-349.
129. Vukadinović V., Lončarić Z. (1997) Ishrana bilja. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek.
130. Vukadinović V., Vukadinović V. (2011) Ishrana bilja. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek.
131. Vukadinović V., Vukadinović V. (2016). Tlo, gnojidba i prinos. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek.
132. Walker D.J., Clemente R., Bernal M.P. (2004). Contrasting Effects of Manure and Compost on Soil pH, Heavy Metal Availability and Growth of *Chenopodium album* L. in a Soil Contaminated by Pyretic Mine Waste. Chemosphere, Vol. 57, pp. 215-135.

133. Walter I., Cuevas G., Garcia S., Martinez F. (2002). Biosolid effects on soil and native plant production in a degraded ecosystem in central Spain.
134. Wang, X., Chen, T., Ge, Y., & Jia, Y. (2008). Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 554–558.
135. Wells A.T., Chan K.Y., Cornish P.S. (2000). Comparison of Conventional and Alternative Vegetable Farming Systems on the Properties of a Yellow Earth in New South Wales. *Agriculture Ecosystem and Environment*, Vol. 80, pp. 47-60.
136. Wiesler F., Dickmann J., Horst W.J. (1997). Effects of nitrogen supply on growth and nitrogen uptake by *Miscanthus sinensis* during establishment. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 160: 25 – 31.
137. Witter E., Mårtensson A.M., Garcia F.V. (1993). Size of the soil microbial biomass in a long-term field experiment as affected by different N-fertilizers and organic manures. *Soil Biology & Biochemistry* 25: pp. 659–669.
138. Wortmann C.S. (2005). *Sewage Sludge Utilization for Crop Production*. Department of Agronomy and Horticulture, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln.
139. Wunderer W., Fardosi A., Baumgaten A., Bauer, K. (2003). *Richtlinien für die Sachgerechte Düngung im Weinbau*, Tulln.
140. Xu H., Zhang H., Shao L., He P. (2012). Fraction distributions of phosphorus in sewage sludge and sludge ash. *Waste and Biomass Valorization* 3: 355–361.
141. Yang T., Huang H., Lai F. (2017). Pollution hazards of heavy metals in sewage sludge from four wastewater treatment plants in Nanchang, China. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27, 2249–225.
142. Zhang Y., Zhang H., Zhang Z., Liu C., Sun C., Zhang W., Marhaba T. (2018). pH effect on heavy metal release from a polluted sediment *Journal of Chemistry*.

## **ŽIVOTOPIS**

Brigita Vidaković rođena je u Zagrebu 24.01. 1997. godine. Završava Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu 2015. godine, iste godine upisuje smjer „Agroekologija“ na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Po završetku preddiplomskog studija, upisuje diplomski studij „Agroekologije“.