

Primjena mulja iz pročištača otpadnih voda u uzgoju energetske kulture virdžinijski sljez

Krizman, Ella

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:275527>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**PRIMJENA MULJA IZ PROČISTAČA
OTPADNIH VODA U UZGOJU ENERGETSKE
KULTURE VIRĐINIJSKI SLJEZ**

DIPLOMSKI RAD

Ella Krizman

Zagreb, rujan, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

PRIMJENA MULJA IZ PROČISTAČA
OTPADNIH VODA U UZGOJU ENERGETSKE
KULTURE VIRDŽINIJSKI SLJEZ

DIPLOMSKI RAD

Ella Krizman

Mentor:

Prof. dr. sc. Neven Voća

Zagreb, rujan, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Ella Krizman**, JMBAG 0178111609, rođena 02. 01. 1998 u Varaždinu, izjavljujem
da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

**PRIMJENA MULJA IZ PROČISTAČA OTPADNIH VODA U UZGOJU
ENERGETSKE KULTURE VIRDŽINIJSKI SLJEZ**

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**

**IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studentice **Elle Krizman**, JMBAG 0178111609, naslova

**PRIMJENA MULJA IZ PROČISTAČA OTPADNIH VODA U UZGOJU
ENERGETSKE KULTURE VIRĐINIJSKI SLJEZ**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. prof. dr. sc. Neven Voća mentor

2. doc. dr. sc. Tomislav Karažija član

3. prof. dr. sc. Josip Leto član

Zahvala

Ovime se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Nevenu Voći te asistentici mag. ing. agr. Joni Šurić na strpljivosti te na stručnim i znanstvenim savjetima prilikom izrade diplomskoga rada.

Također, zahvaljujem se i svim profesorima Agronomskog fakulteta u Zagrebu na prenesenom znanju tijekom diplomskog studija.

Posebno se želim zahvaliti svojoj obitelji, prijateljima, kolegama i kolegicama na uzajamnoj podršci i pomoći tijekom cjelokupnog studija.

Ovo istraživanje financirala je Hrvatska zaklada za znanost, u okviru projekta br. IP-2018-01-7472, “Zbrinjavanje mulja kroz proizvodnju energetskih kultura“.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj rada	2
2. Pregled literature	3
2.1. Obnovljivi izvori energije.....	3
2.2. Biomasa kao obnovljivi izvor energije.....	4
2.3. Virdžinijski sljez (<i>Sida hermaphrodita</i> L.).....	5
3. Mulj iz pročistača otpadnih voda.....	8
3.1. Sastav sirovog mulja	9
3.2. Obrada i stabilizacija mulja	9
3.3. Primjena u poljoprivredi	10
4. Materijali i metode.....	12
4.1. Agroekološki i lokacijski uvjeti.....	12
4.2. Analiza tla	13
4.3. Karakteristike korištenog otpadnog mulja.....	13
4.4. Pokusno polje.....	14
4.5. Utvrđivanje energetskeg sastava biomase	15
5. Rezultati i rasprava	21
5.1. Ogrjevna vrijednost	21
5.2. Energetske karakteristike biomase	22
5.3. Elementarni sastav.....	25
5.4. Mikro i makroelementi	27
5.5. Teški metali.....	31
5.6. Lignocelulozni sastav	32
6. Zaključak.....	34
7. Literatura	35
Životopis	42

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Elle Krizman**, naslova

PRIMJENA MULJA IZ PROČISTAČA OTPADNIH VODA U UZGOJU ENERGETSKE KULTURE VIRĐINIJSKI SLJEZ

Porastom svjetske populacije posljedično je povećana potrošnja globalne energije zbog čega se sve više teži korištenju obnovljivih izvora energije. Biomasa kao jedna od glavnih obnovljivih izvora uključuje biomasu energetskih kultura te mulj nastao pročišćavanjem otpadnih voda. Biomasa energetskih kultura, poput virdžinijskog sljeza (*Sida hermaphrodita* L.), izdvaja se mogućnošću uzgoja na tlima lošije kvalitete uz visok prinos suhe tvari, dok mulj nastao pročišćavanjem otpadnih voda predstavlja gnojivo koje se može koristiti pri uzgoju energetskih kultura bez rizika prodora štetnih tvari u okoliš. Pravilnicima o primjeni mulja iz pročištača otpadnih voda određena je količina otpadnog mulja koja se smije koristiti na jednom hektaru poljoprivrednog zemljišta od 1,66 t/ha suhe tvari. Cilj rada bio je istražiti utjecaj aplikacije različitih količina otpadnog mulja na energetska svojstva virdžinijskog sljeza. Utvrdilo se da primjena većih količina otpadnog mulja od količine propisane Pravilnikom (1,66 t/ha) ne utječe negativno na energetska svojstva virdžinijskog sljeza. Primjenom većih količina otpadnog mulja rješava se problem zbrinjavanja istog te se omogućuje proizvodnja obnovljivog izvora energije.

Ključne riječi: biomasa, otpadni mulj, energetske kulture, virdžinijski sljez

Summary

Of the master's thesis – student **Ella Krizman**, entitled

APPLICATION OF SEWAGE SLUDGE FROM WASTEWATER TREATMENT PLANT IN CULTIVATION OF ENERGY CROP VIRGINIA MALLOW

The increase in the world's population has consequently increased the consumption of global energy, which is why there is an increasing tendency to use renewable energy sources. Biomass, as one of the main renewable sources, includes biomass of energy crops and sewage sludge created by wastewater treatment plant. The biomass of energy crops, such as Virginia mallow (*Sida hermaphrodita* L.), is distinguished by the possibility of cultivation on soils of poorer quality with a high yield of dry matter, while the sewage sludge represents fertilizer for the cultivation of energy crops without the risk of harmful substances affecting the environment. Croatian regulations on the application of sewage sludge set the amount of sewage sludge that may be used on one hectare of agricultural land at 1.66 t/ha of dry matter. The aim of the study was to investigate whether the application of different quantities of sewage sludge affects the energy properties of Virginia mallow. It was found that the application of larger amounts of sewage sludge than the amount allowed by the Regulation (1.66 t/ha) does not have a negative effect on the energy properties of the Virginian mallow. By applying larger amounts of sewage sludge, the problem of its disposal is solved and the production of a renewable energy source is enabled.

Key words: biomass, sewage sludge, energy crops, Virginia mallow

1. Uvod

Porastom ljudske populacije javlja se sve veća potrošnja energije. Kao glavni izvor energije koriste se fosilna goriva zbog čega usporedno raste i emisija stakleničkih plinova koja pridonosi globalnom zatopljenju i klimatskim promjenama. Istodobno, upotrebom vode iz raznih vodoopskrbnih sustava dolazi do promjene fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava što rezultira nastajanjem otpadnih voda (Tušar, 2010). Kako bi se otpadne vode mogle ponovno upotrijebiti, potrebno ih je pročititi. U postupcima pročišćavanja otpadnih voda dolazi do stvaranja mnogih nusproizvoda, a jedan od njih je otpadni mulj (Vouk i sur., 2016). Mulj iz pročišćavača otpadnih voda heterogena je smjesa "otpada" s kojom se mora pravilno gospodariti (Voća i sur., 2021). Zbrinjavanje otpadnog mulja predstavlja ozbiljan globalni problem zbog sadržaja teških metala i drugih potencijalno štetnih tvari što iziskuje dodatne procese obrade. S druge strane, otpadni mulj sadrži velike količine biorazgradivog materijala zbog kojih ima veliki potencijal za iskorištenje u raznim proizvodnim svrhama (Plantak, 2016). Jedan od načina iskorištavanja organske tvari iz otpadnog mulja jest u poljoprivredi kao poboljšivač tla (Vouk i sur., 2016). Kako bi otpadni mulj bio siguran za korištenje bez opasnosti za okoliš, potrebno je kontinuirano pratiti fizikalna, kemijska i biološka svojstva mulja. Također, potrebno je pratiti prisutnost određenih kemijskih tvari koje ne smiju prelaziti granice određene Direktivom 86/278/EEZ i Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) kada se mulj koristi u poljoprivredi (Iticescu i sur., 2021). U navedenom pravilniku određena je najviša dopuštena količina otpadnog mulja koja se može koristiti na jednom hektaru poljoprivrednog zemljišta od 1,66 t/ha suhe tvari (NN 38/2008). Također, u istom pravilniku određen je dopušteni sadržaj teških metala u suhoj tvari otpadnog mulja, koji je znatno niži od razina dopuštenih u Direktivi 86/278/EEZ. Unatoč tim ograničenjima, energetske kulture, odnosno kulture koje se uzgajaju u svrhu dobivanja energije, pružaju mogućnost korištenja otpadnog mulja kao gnojiva u velikim razmjerima, bez mogućnosti prodora štetnih tvari u okoliš (Voća i sur., 2021). Navedene kulture predstavljaju obnovljiv izvor energije iz kojeg se mogu dobiti svi korisni oblici energije (električna, toplinska i mehanička) te pružaju mogućnost uzgoja na tlima lošije kvalitete (Šegon i sur., 2014). Energetske kulture imaju visoke zahtjeve za hranjivima, što zajedno s velikom apsorbirajućom površinom njihovog korijena rezultira apsorpcijom hranjiva sadržanih u otpadnom mulju i ne uzrokuje probleme okoliša (Antonkiewicz i sur., 2016). Primjena otpadnog mulja na spomenutim kulturama alternativni je oblik recikliranja hranjiva, materijala i organske tvari iz otpada (Voća i sur., 2021). Nadalje, neki od autora navode da korištenje otpadnog mulja pri uzgoju kultura koje nisu namijenjene prehrani ljudi i hranidbi životinja ima pozitivan učinak na biološka, fizikalna i kemijska svojstva profila tla (Voća i sur., 2021; Kacprzak i sur., 2017). Antonkiewicz i sur. (2016) ističu da energetske kulture mogu dati puno veće prinose biomase nakon primjene otpadnog mulja. Jedna od energetskih kultura je virdžinijski sljez, koji pruža mogućnost zbrinjavanja otpadnog mulja. Isto tako i ispunjenje europskih kriterija za smanjenje emisije stakleničkih plinova te proizvodnju obnovljivih izvora energije.

1.1. Cilj rada

Cilj rada je istražiti energetska svojstva virdžinijskog sljeza tretiranog različitim količinama mulja iz pročišćavača otpadnih voda i to: 0 t/ha (kontrola), propisanom količinom od 1,66 t/ha suhe tvari prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08), te dvostrukom i trostrukom količinom od 3,32 i 6,64 t/ha suhe tvari u odnosu na propisanu.

2. Pregled literature

2.1. Obnovljivi izvori energije

Energija je jedna od najosnovnijih ljudskih potreba, a danas se smatra jednim od najvažnijih pokazatelja gospodarskog i društvenog razvoja (Unal i Alibas, 2007). Porastom svjetske populacije višestruko se povećala i potrošnja globalne energije, a očekuju se daljnja povećanja potrošnje (Šegon i sur., 2014). Perea-Moreno i sur. (2019) navode kako su početkom 1990-ih gradovi trošili manje od polovice ukupno proizvedene energije, dok se trenutno koriste dvije trećine svjetske energije, što znači da potrošnja energije raste brže od globalnog udjela stanovništva. Kao glavni izvor energije koriste se fosilna goriva, no potreba za smanjenjem emisije stakleničkih plinova, visoka cijena i ograničeni izvori fosilnih izvora učinili su obnovljive izvore atraktivnima na svjetskom energetsom tržištu (Ellabban i sur., 2014; Panwar i sur., 2011). Prema Zakonu o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 138/21) „energija iz obnovljivih izvora” ili „obnovljiva energija” označava energiju dobivenu iz obnovljivih nefosilnih izvora. Ona uključuje energiju vjetra, solarnu energiju (toplinska i fotonaponska), geotermalnu energiju, energiju iz okoliša te energiju plime i oseke. Isto tako, uključuje i drugu energiju oceana, hidroenergiju, biomasu, plin dobiven od otpada, plin dobiven iz uređaja za obradu otpadnih voda te bioplin. Mnoge zemlje donose zakone za povećanje potrošnje obnovljivih izvora energije pri čemu je Europska unija (EU) dugi niz godina jedan od svjetskih lidera u promicanju obnovljive energije unutar učinkovitog biogospodarstva (Izvešće Europske komisije, 2018). Biogospodarstvo uključuje sve sustave i sektore koji se oslanjaju na biološke resurse, njihove funkcije i principe (Ministarstvo znanosti i obrazovanja i AMPEU, 2020). EU nastoji promijeniti odnose u energetici dajući prednost obnovljivoj energiji kroz važeće zakone i aktivno provođenje programa poticaja (Barčić i sur., 2020). Kao jedna od članica EU, Hrvatska je prihvatila europski klimatsko-energetski paket, koji uključuje Direktivu 2009/28/EZ o podupiranju upotrebe energije iz obnovljivih izvora. Na stranicama Fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost navodi se plan povećanja proizvodnje energije iz obnovljivih izvora, veća energetska učinkovitost i smanjenje emisije stakleničkih plinova. Nastavno na navedeni plan, u Hrvatskoj se planira povećanje potrošnje energije iz obnovljivih izvora s trenutnih 31% na barem 32% (s potencijalnim povećanjem do 36,3%), a za razdoblje do 2050. godine taj bi se udio trebao povećati na 65% (Eurostat, 2022; Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, 2022).

2.2. Biomasa kao obnovljivi izvor energije

Jedan od glavnih obnovljivih izvora energije je biomasa, čija će potražnja prema procjenama nastaviti ubrzano rasti i u narednim godinama (Šegon i sur., 2014; Slepetyš i sur., 2012). Održiva proizvodnja biomase smanjuje otpad te predstavlja stup socioekonomskog rasta koji se temelji na bioekonomiji (Dubis i sur., 2020). Prema Direktivi 2009/72/EZ, biomasa se definira kao "biorazgradiv dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla), šumarstva i s njima povezanih proizvodnih djelatnosti (uključujući ribarstvo i akvakulturu) te biorazgradiv dio industrijskog i komunalnog otpada". Predstavlja obnovljivi oblik energije iz kojeg se mogu dobiti svi korisni oblici energije (električna, toplinska i mehanička) (Šegon i sur., 2014). Također, pogodna je za manipulaciju (dorada, skladištenje, transport) čime se omogućava ravnomjerna proizvodnja tijekom cijele godine, što nije slučaj kod konvencionalnih izvora energije. Prema klasifikaciji poljoprivredne biomase, u biomasu se ubraja i ona dobivena uzgojem brzorastućih kultura za proizvodnju energije, odnosno energetske kulture. Primarni je cilj uzgoja energetske kulture proizvodnja što veće količine biomase po jedinici površine (Bilandžija i sur., 2017). Isti autori navode razliku između jednogodišnjih energetske kulture (koje traju jednu vegetacijsku sezonu) i višegodišnjih energetske kulture (koje traju više vegetacijskih sezona). Istraživanja su pokazala da, u usporedbi s jednogodišnjim energetske kulture, višegodišnje su energetske kulture održivija opcija (Sutherlin i sur., 2019; Cumplido–Marin i sur., 2020). Najvažnije jednogodišnje i višegodišnje energetske kulture za proizvodnju biogoriva u Hrvatskoj prikazane su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Jednogodišnje i višegodišnje energetske kulture za proizvodnju biogoriva u Hrvatskoj

Jednogodišnje energetske kulture	Višegodišnje energetske kulture
kukuruz za zrno i silažni kukuruz (<i>Zea mays</i>)	miskantus (<i>Miscanthus x giganteus</i>)
uljana repica (<i>Brassica napus</i> subsp. <i>oleifera</i>)	divovska trska (<i>Arundo donax</i>)
šećerna repa (<i>Beta vulgaris</i> subsp. <i>vulgaris</i> var. <i>altissima</i>)	blještac (<i>Phalaris arundinacea</i>)
konoplja (<i>Cannabis sativa</i>)	virdžinijski sljez (<i>Sida hermaphrodita</i>)
sirak (<i>Sorgum bicolor</i>)	

Energetske se kulture odlikuju izuzetnom prilagodljivošću pri uzgoju u različitim agroekološkim uvjetima, s mogućnošću uzgoja na tlima lošije kvalitete te visokim prinosom suhe tvari po jedinici površine (prosječno 10-20 t/ha). Također, izdvajaju se i izuzetnom otpornošću na bolesti i štetnike (tretiranje pesticidima samo u godini sijanja/sadnje po potrebi), malim zahtjevima za gojdbom te visokom ogrjevnom vrijednošću (17 do 19 MJ/kg) (Matin i sur., 2018). S obzirom na to da se mogu uzgajati na marginalnim tlima, izbjegava se kolizija proizvodnje hrane i energije. Također, biomasa energetske kulture definira se kao CO₂ neutralni energent jer rezultati njezina izgaranja ne utječu na povećanje atmosferskog CO₂ zbog usvajanja CO₂ tijekom fotosinteze (Cherubini i sur., 2011). Biomasa energetske kulture najčešće se koristi kao sirovina za izravno izgaranje. Isto tako, koristi se i u pećima na kruta goriva za proizvodnju toplinske energije te u kogeneracijskim sustavima za proizvodnju električne i toplinske energije (Krička i sur., 2006). Također se može koristiti i za proizvodnju tekućih biogoriva (bioetanol, biodizel) te za proizvodnju bioplina (Krička i sur., 2006; Šegon i sur., 2014).

2.3. Virdžinijski sljez (*Sida hermaphrodita* L.)

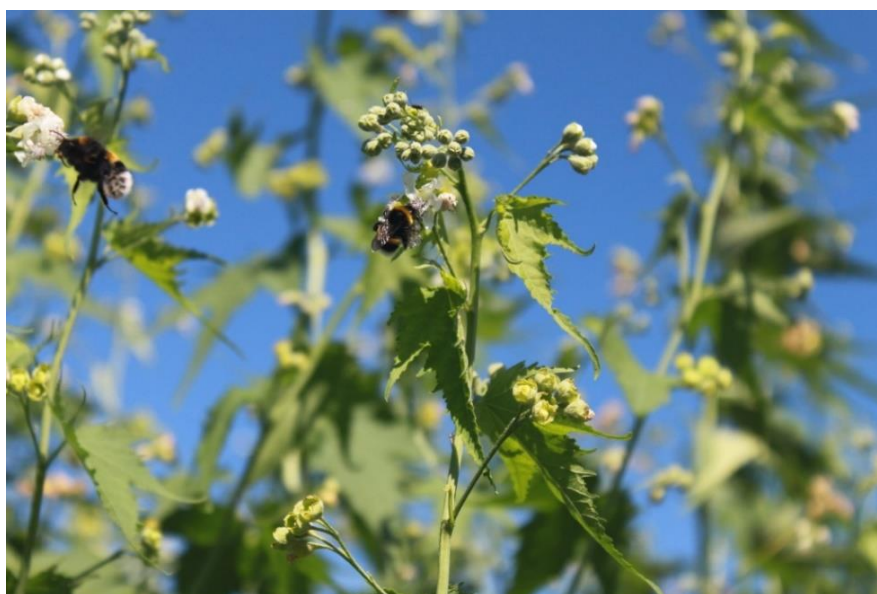
Virdžinijski sljez (*Sida hermaphrodita* L.) (slika 2.1.), u literaturi poznat još i pod nazivima Virginia fanpetals te Virginia mallow (Cumplido-Marin i sur., 2020). Pripada porodici sljezovki (*Malvaceae*) pa odavde i referenca na sljez u jednom od svojih naziva (Nahm i Morhart, 2018). Prirodno je proširen u prerijama Sjeverne Amerike, a u Europu je uveden u 20. stoljeću na područja Poljske i Ukrajine (Kasprzyk i sur., 2013; Kurucz i sur., 2014).



Slika 2.1. *Sida hermaphrodita* L.

Izvor: Josip Leto, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet

Virdžinijski sljez višegodišnja je kultura koja doseže prosječnu visinu od 3 m (Krička i sur., 2017). Njegova je stabljika početkom vegetacije zeljasta i obrasla dlačicama, a kasnije postupno odrvenjava i gubi dlačice (Krička i sur., 2017). Listovi virdžinijskog sljeza dugi su i šiljasti, a plojka lista je dugom peteljkom vezana za stabljiku (slika 2.2.). Cvat je paštitač i smješten je na vrhu biljke (slika 2.2.) (Kasprzyk i sur., 2013). Cvatnja virdžinijskog sljeza karakteristična je za razdoblje od kolovoza do listopada ili do pojave prvog jačeg mraza (Krička i sur., 2017). Plod je "kalavac" sastavljen od 5 do 12 merikarpa, a u svakom od njih nalazi se po jedna sjemenka. Korijen se sastoji od puno jakih, mesnatih glavnih korijena i postranog žiličastog korijenja, koji prodiru u dublje slojeve tla pa je time virdžinijski sljez atraktivan za uzgoj na relativno suhim tlima (500 - 600 mm godišnjih oborina), u čemu je u prednosti pred ostalim energetske kulture (Borkowska i Wardzinska, 2003).



Slika 2.2. Gornji dio stabljike virdžinijskog sljeza

(Izvor: Josip Leto, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet)

Krička i sur. (2017) navode da virdžinijski sljez ima vrlo niske zahtjeve prema tlu, koji su znatno niži od zahtjeva većine energetske kulture te se zbog toga pojavljuje na širokom rasponu tala. Ovu kulturu najčešće pronalazimo na otvorenim, vlažnim, sunčanim do djelomično zasjenjenim staništima, uz ceste i željezničke pruge, na rubovima šuma te u blizini potoka i rijeka (Borkowska i Wardzinska, 2003). Populacije su pronađene i na poplavnim područjima koja su vjerojatno plavljena svake godine, no učestale poplave mogu uništiti nasad (Cumplido – Marin i sur., 2020). Također, širok raspon pH vrijednosti (5,4 - 7,5) i mogućnost uzgoja na tlima s niskim udjelom organske tvari omogućuju mu uzgoj na padinama, erodiranim područjima, zemljištima koja su isključena iz poljoprivredne upotrebe, na kemijski onečišćenim područjima i na odlagalištima (Borkowska i Wardzinska, 2003; Cumplido – Marin i sur., 2020).

Ova kultura pruža mogućnost rekultivacije degradiranih i onečišćenih tala (bez poteškoća rasta na takvim tlima), gdje se usprkos nepovoljnim uvjetima može proizvesti preko

10 t ST/ha godišnje (Krička i sur., 2017). Mehmood i sur. (2017) navode prinos virdžinijskog sljeza na marginalnom tlu od 9 do 20 t ST/ha. Veliki mu korijenov sustav u marginalnim tlima omogućuje učinkovito korištenje ograničenih hranjiva i vode, a podzemne stabljike (rizomi) pohranjuju asimilate te time virdžinijski sljez postaje jako konkurentna (prodorna) biljka nakon godine zasnivanja, odnosno u drugoj godini rasta (Borkowska i Molas, 2012). Krička i sur. (2017) navode kako su potrebe za gnojidbe vrlo niske, osobito u godini zasnivanja nasada. Isti autori predlažu gnojidbu N-P-K po hektaru od 90 kg N, 30 - 90 kg P₂O₅ i 80 - 150 kg K₂O nakon prve godine uzgoja. Također, istraživanja su pokazala da korištenje obrađenog otpadnog mulja povećava prinos biomase i olakšava uzgoj virdžinijskog sljeza i na vrlo siromašnim tlima (Romanowska-Duda i sur., 2009).

Nadalje, virdžinijski sljez vrlo je tolerantna kultura, otporna je na ekstremne tipove kontinentalne klime, a posebice na zimske uvjete (Kurucz i sur., 2014). Primjerice, tolerira zime bez snijega s temperaturama nižim od -20 °C. Otporan je i na privremene sušne ljetne uvjete (bez problema može izdržati temperature do 35 °C), ukoliko je godišnja razina padalina minimalno 400 – 500 mm (Nahm i Morhart, 2018; Borkowska i Molas, 2012). Ako je manje od 400 - 500 mm oborina godišnje, suša će prouzrokovati značajno smanjeni prinos (Cumplido – Marin i sur., 2020). Jednom zasađen, virdžinijski sljez može biti produktivan tijekom rotacije od 10 ili više godina, a neki autori sugeriraju da može ostati visoko produktivan 15 - 20 godina (Cumplido-Marín i sur., 2020). Zasnivanje nasada moguće je sijanjem sjemena te sadnjom rizoma ili prijesadnica (Nahm i Morhart 2018). Velike biljke mogu proizvesti nekoliko tisuća sjemenki, no klijavost sjemena bez predtretmana poprilično je niska (5 - 10%) (Antonowicz, 2005). Sjeme se sije tijekom zime, a mladice izbijaju iz tla u ožujku, kada je tlo još uvijek hladno i proljetni korovi još nisu jaki (Krička i sur., 2017). U kontinentalnom dijelu Hrvatske faza intenzivnog vegetativnog rasta završava krajem svibnja i tijekom lipnja te tada započinje generativna faza. Na kraju vegetacijskog razdoblja u listopadu, dio vegetativnog dijela biljke odumire, a dio preživljava te se priprema se za prezimljavanje. Hranjiva iz nadzemnih biljnih dijelova spuštaju se u podzemne stabljike (rizome) i korijen te se tu se čuvaju za idući porast u proljeće (Leto, 2019).

Virdžinijski se sljez koristi kao vlaknasta, stočna hrana i medonosna biljka, kao sirovina za proizvodnju celuloze i papira te u farmaceutskoj industriji (Pszczolkowska i sur., 2012). Još se može koristiti za sadnju na degradiranim terenima i deponijima te za zaštitu na erozivnim obroncima (Borkowska i Styk, 2006). Ovisno o gustoći sklopa, načinu podizanja nasada, tlu i vremenskim prilikama, prosječni prinosi virdžinijskog sljeza, počevši već od druge godine uzgoja, mogu doseći 12 - 20 t/ha suhe tvari (Borkowska i Molas, 2012). Ogrjevna vrijednost biljke kreće se oko 15 - 17 MJ/kg suhe tvari (Jablanowski i sur., 2020). Uzevši u obzir visoki potencijal prinosa i mogućnost višestrukog ponovnog rasta nakon žetve, trenutno se najviše istraživanja provodi na ovoj kulturi kao izvoru biomase za proizvodnju goriva druge generacije (Molas i sur., 2018). Za razliku od prve generacije goriva, za koju se kao glavna sirovina koriste prehrambene kulture, za proizvodnju goriva druge generacije kao glavna sirovina koristi se lignocelulozna biomasa (Antizar-Ladislao i Turrión-Gómez, 2008). Molas i sur. (2018) sugeriraju da se biomasa virdžinijskog sljeza može koristiti za proizvodnju visokokvalitetnih peleta i etanola druge generacije te može zadovoljiti gotovo 99% zahtjeva europskih standarda za biogoriva.

3. Mulj iz pročištača otpadnih voda

Zbog porasta stanovništva, urbanizacije i industrijalizacije, proizvodnja otpadnih voda značajno je porasla. Kako bi se poboljšala kvaliteta prirodnih vodnih sustava, otpadne vode (industrijske, sanitarne, oborinske) prije ispuštanja u okoliš moraju se pročititi jer sadrže različite količine i vrste otpadnih tvari (Vouk i sur., 2011). Pročišćavanje otpadnih voda tehnološki je proces kojim se u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda pročišćuju gradske procesne/komunalne otpadne vode, vode iz industrijskih pogona te otpadne vode iz drugih sustava (Tušar, 2010). Prilikom pročišćavanja otpadnih voda stvara se niz nusproizvoda koje je nužno skupiti i obraditi prije no što ih se kontrolirano odloži (Vouk i sur., 2011). Glavnim nusproizvodom smatra se otpadni mulj, koji je ujedno glavni tehnološki i ekonomski problem na uređajima za pročišćavanje (Tušar, 2010). Otpadni je mulj mješavina organskih i anorganskih tvari raspršenih u vodi, a može sadržavati patogene mikroorganizme, parazite, viruse te brojne potencijalno toksične spojeve i elemente (Kuzik, 2017). Kakvoća vode te postupak pročišćavanja otpadnih voda uvelike utječu na količinu izdvojenog otpadnog mulja. Naime, što je stupanj pročišćavanja otpadnih voda potpuniji, to su i količine izdvojenog otpadnog mulja veće (Tušar, 2010). Prema Eurostatu (2022), u Hrvatskoj se godišnje proizvodi oko 20.650 t ST otpadnog mulja pročišćavanjem otpadnih voda, a predviđa se da će se ta količina utrostručiti u narednom desetljeću (Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, 2019). Nadalje, Vouk i sur. (2017) navode da u Hrvatskoj svaka osoba dnevno proizvede oko 50 do 55 grama suhe tvari otpadnog mulja po ekvivalent stanovniku (g ST/ES dan). U Hrvatskoj se proizvodi značajna količina otpadnog mulja koju ne prati odgovarajući sustav gospodarenja muljem, a primjetno je i odsustvo osnovnih strateških usmjerenja za isti. Načela i pristupi gospodarenja muljem s UPOV-a regulirani su Okvirnom direktivom o vodama (2000/60/EC) te Direktivom o otpadu (2008/98/EZ) Europskog parlamenta i Vijeća (Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, 2019). Prema pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15), otpadni mulj s masom biorazgradivih komponenti većom od 35% te vrijednošću ukupnog organskog ugljika većom od 5% suhe tvari, zabranjeno je odlagati. Također, prema Zakonu o vodama NN 66/19, mulj nastao u postupku pročišćavanja otpadnih voda zabranjeno je odlagati u vode. Osim zabrane odlaganja mulja u vode, važno je spomenuti i da se on ne smije odlagati na odlagališta iz nekoliko razloga: najprije zbog gubitka vrijednih resursa mulja (hranjiva, organske tvari, energije i slično), a zatim zbog štetnih emisija u okoliš te ograničenih kapaciteta odlagališta predviđenih za reciklarni otpad (Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, 2019).

3.1. Sastav sirovog mulja

Prema Tušar (2010) sastav sirovog mulja ovisi o vrsti otpadne vode i procesu kojim se pročišćava. Prema istoj autorici, tijekom pročišćavanja gradskih otpadnih voda nastaju primarni, biološki i terciarni mulj. Primarni se mulj od prethodnog ili primarnog taložnika odvaja nakon prvog stupnja pročišćavanja. Sastoji se od anorganskih tvari (pijesak, glina, karbonati i kovinski oksidi), lako razgradivih organskih tvari (bjelančevine, masti, ugljikohidrati), teško razgradivih organskih tvari (različita vlakna, guma i sl.), kao i živih organizama (bakterije, virusi, paraziti i sl.) (Tušar, 2004). Biološki se mulj izdvaja iz biološkog reaktora procesima aerobne ili anaerobne razgradnje otopljenih organskih tvari (Plantak, 2016). Sastoji se od žive mase bakterija i njihovih ostataka, a njegova količina ovisi o procesu pročišćavanja otpadnih voda, starosti mulja, dovodu zraka i sl. (Tušar, 2010). Tercijarni se mulj izdvaja tijekom trećeg stupnja pročišćavanja, kada je u procesima pročišćavanja otpadnih voda izdvojena terciarna faza (Tušar, 2004). Ovisno o primijenjenom postupku, njegov sastav čine reakcije dodatnih kemikalija s otpadnom vodom i sadržajem otpadnih voda tijekom koagulacije te adsorbenata sa sastojcima adsorbiranim iz otpadne vode, algi i sl. (Tušar, 2010).

3.2. Obrada i stabilizacija mulja

Procesi obrade otpadnog mulja veoma su različiti. Moguće ih je kombinirati na razne načine, ovisno o načinu iskorištavanja mulja i veličini uređaja za pročišćavanje te su praćeni brojnim direktivama EU. Otpadni mulj nastao pročišćavanjem otpadnih voda nema uvijek isti sadržaj zbog čega je najprije potrebno provesti analizu sadržaja. Nakon ispitivanja otpadnog mulja određuje se tehnološki postupak obrade (Tušar, 2010). Temeljni ciljevi obrade otpadnog mulja su smanjenje volumena i nadziranje razgradnje otpadne tvari kako bi se pri konačnom odlaganju spriječili neželjeni utjecaji na okoliš (Vouk i sur., 2015). To je omogućeno procesima odvajanja vode, zgušnjavanja i sušenja. Kao pripremni postupak zgušnjavanja čvrste tvari i odvajanja vode koristi se kondicioniranje mulja. Pri tomu, razlikuje se kemijsko i toplinsko kondicioniranje mulja. Kod kemijskog kondicioniranja mulja najprije se različite kemikalije dodaju mulju, a zatim se primjenjuju mehaničke operacije centrifugiranja, vakuumske filtracije i filterne preše kako bi se voda izdvojila iz njega (Tušar, 2010). Kod toplinskog kondicioniranja mulja razlikuje se kondicioniranje mulja zamrzavanjem i topljenjem, kondicioniranje mulja zagrijavanjem te kondicioniranje dodavanjem inertnih tvari (npr. pepeo) (Plantak, 2016). Proces zgušnjavanja mulja najjednostavniji je fizikalni proces kojim se uklanja voda iz mulja, a time se ujedno i smanjuje količina njegova obujma. Postiže se gravitacijskim procesima taloženja ili isplivavanja, pri čemu se muljevi s krutinama veće gustoće podvrgavaju postupku taloženja, a muljevi s lakšim česticama postupku isplivavanja (Tušar, 2004). Nadalje, stabilizacija mulja iznimno je važan postupak kojim je moguće smanjiti ili spriječiti daljnju razgradnju mulja. Njome se ujedno pospješuje izdvajanje vode iz mulja, smanjuje se broj patogenih mikroorganizama te se uklanjaju neugodni mirisi. Mogući su kemijski, toplinski i biološki postupci stabilizacije mulja (Tušar, 2010).

3.3. Primjena u poljoprivredi

Danas je na raspolaganju velik broj različitih tehnoloških mogućnosti obrade i gospodarenja muljem. Neki od načina iskorištavanja otpadnog mulja su proizvodnja energije, proizvodnja briketa, u betonskoj industriji, građevinarstvu, pri izgradnji prometnica i u poljoprivredne svrhe (Stojanov, 2021). Prema dostupnim podacima, samo oko 10% otpadnog mulja koristi se u poljoprivredi dok se preostali mulj uglavnom odlaže na odlagališta ili se izvozi u druge zemlje (Voća i sur., 2021). Pri odabiru metode zbrinjavanja otpadnog mulja moraju se uzeti u obzir sljedeći aspekti: utjecaj na okoliš (uključujući zdravlje ljudi), ekonomski troškovi i problem javne percepcije (osobito miris mulja) (Iticescu i sur., 2021).

Zbog sadržaja hranjivih tvari mulj se najčešće koristi u poljoprivredi kao poboljšivač tla. Iticescu i sur. (2021) analizirali su muljeve iz pročištača otpadnih voda te zaključili da sadrže značajne količine hranjiva koja im daju svojstva organskih gnojiva. Stoga jedno od ispravnih rješenja zbrinjavanja mulja iz UPOV-a upravo je korištenje u poljoprivredi. Vouk i sur. (2011) navode postotni omjer triju elemenata najbitnijih za ishranu biljaka u mulju iz UPOV-a u iznosu od oko 3 - 7% ST dušika, 2 - 7% ST fosfora i 1,5% ST kalija. U istraživanju Hudcove i sur. (2019) postotni omjer triju elemenata iznosio je 9,76% dušika, 2,68% fosfora i 0,27% kalija u suhoj tvari. Organske tvari u mulju razgrađuju se do anorganskih i ugrađuju u humusne i glinaste čestice tla te postaju dostupne biljkama za rast (Vouk i sur., 2011). U prvoj godini nakon primjene mulja, raspoloživa vrijednost dušika je oko 50%, a fosfora od 40% do 80% (Hudcova i sur., 2019). Organska tvar iz otpadnog mulja pridonosi poboljšanju strukture tla, prozračivanju tla te istodobno omogućuje zadržavanje većeg postotka vlage u tlu. Otpadni mulj sadrži i mikroelemente poput bakra, cinka, mangana, nikla, željeza i dr. (Vouk i sur., 2011). Iako su hranjiva neophodna za rast biljaka, pri prekomjernoj primjeni (osobito dušikom i fosforom) mogu se nakupljati u tlu te mogu onečistiti površinske i podzemne vode. Osim teških metala, otpadni mulj može sadržavati mikroorganizme, viruse ili druge patogene koji predstavljaju moguću opasnost za zdravlje ljudi i životinja te opasnost za kvalitetu ekosustava, u slučaju da se koristi kao gnojivo (Iticescu i sur., 2021). Iz tog razloga, korištenje otpadnog mulja u poljoprivredi definirano je strogim propisima i smjernicama. Unutar EU, korištenje otpadnog mulja regulirano je uglavnom ograničenjima na teške metale (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) navedeno u Direktivi 86/278/EEZ. Cilj Direktive bio je potaknuti sigurnu uporabu otpadnog mulja u poljoprivredi, kako bi se spriječili štetni učinci na tlo i prijenos na biljke, životinje i ljude. Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) u potpunosti provodi odredbe Direktive 86/278/EEZ, primjenjivoj u svim zemljama EU. Prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz pročištača otpadnih voda, dopušteni sadržaj teških metala je za kadmij 5 mg/kg, živu 5 mg/kg, nikal 80 mg/kg, olovo 500 mg/kg, krom 500 mg/kg, bakar 600 mg/kg i cink 2000 mg/kg. Dopušteni sadržaj teških metala u suhoj tvari mulja utvrđen Pravilnikom znatno je niži od razina dopuštenih Direktivom. U slučaju kadmija, Pravilnikom je određena najveća koncentracija od 5 mg/kg, dok je Direktivom dopušteno 40 mg/kg ST mulja, što znači da je vrijednost utvrđena Pravilnikom osam puta manja od one dopuštene Direktivom. Pravilnik utvrđuje graničnu vrijednost za bakar tri puta nižu, za nikal i živu pet puta nižu, za cink dva puta nižu i za olovo više od dva puta nižu. Također, Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje

otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008), godišnje je dopušteno koristiti najviše 1,66 t ST/ha poljoprivrednog tla neovisno o vrsti poljoprivredne proizvodnje. Također, prema Direktivi 86/278/EEZ, obrađeni se mulj ne smije upotrebljavati: 1) na pašnjacima i travnjacima namijenjenima za ispašu stoke ili površinama na kojima se uzgaja krmno bilje, ako će se krmno bilje brati prije isteka određenog vremenskog razdoblja, 2) na nasadima voća i povrća u rastu, uz iznimku voćaka i 3) na tlu namijenjenom uzgoju voća i povrća koje je obično u izravnom dodiru s tlom i koje se obično jede sirovo, u razdoblju od 10 mjeseci prije te za vrijeme berbe ili žetve.

Primjena otpadnog mulja na energetske kulture alternativni je oblik recikliranja hranjiva iz otpada. Otpadni mulj potencijalni je izvor teških metala u tlu, koji se djelomično mogu ukloniti uzgojem energetskih kultura zbog njihova fitoremedijacijskog učinka (Antonkiewicz i sur., 2016). Energetske kulture mogu dati znatno veće prinose biomase nakon primjene mulja, a korištenjem otpadnog mulja u poljoprivredi ujedno se smanjuje i pritisak na odlagališta otpada. Mulj iz UPOV-a posebno se preporučuje kod uzgoja energetskih kultura s visokim zahtjevima prema hranjivima, gdje mulj može učinkovito zamijeniti mineralna gnojiva. Velika površina korijenovog sustava omogućuje apsorpciju velikih količina teških metala, čime se isključuje ili smanjuje rizik od onečišćenja podzemnih voda (Antonkiewicz i sur., 2016). Ova metoda gospodarenja muljem vrlo je učinkovita jer promiče cirkularnu ekonomiju hranjiva iz organskog otpada, a može se primijeniti uz relativno niske troškove (Voća i sur., 2020). Jedna od energetskih kultura s visokim zahtjevima prema hranjivima jest virdžinijski sljez, koji je pokazao pozitivne rezultate pri gnojenju muljem iz UPOV-a. U Poljskoj su Antonkiewicz i sur. (2018) utvrdili povećanje prinosa virdžinijskog sljeza s 8 t/ha na 14,8 t/ha primjenom 60 t ST/ha mulja. Zaključili su da virdžinijski sljez učinkovito koristi hranjiva iz otpadnog mulja, a otpadni mu mulj olakšava uzgoj na vrlo siromašnim tlima.

4. Materijali i metode

U istraživanju je korištena biomasa energetske kulture virdžinijski sljez, tretiranog različitim količinama mulja iz pročištača otpadnih voda. Uzorci su uzgojeni na pokušalištu Maksimir; prikupljeni su u proljetnom roku žetve, točnije u ožujku 2019. godine. Virdžinijski sljez bio je tretiran sljedećim količinama mulja: kontrola (bez primjene mulja), 1,66 t/ha ST; 3,32 t/ha ST i 6,64 t/ha ST, a po svakom uzorku provedene su analize u 3 ponavljanja. Analize su provedene u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Podaci su obrađeni u statističkom programu SAS i međusobno uspoređeni s literaturnim navodima.

4.1. Agroekološki i lokacijski uvjeti

Pokusno polje smješteno je na površini pokušališta Maksimir (45° 49' 25.9" S 16° 01' 49.1" I) u istočnom dijelu grada Zagreba, na nadmorskoj visini od 123 m. U tablici 4.1. prikazane su srednje mjesečne temperature (°C), a u tablici 4.2. prikazane su mjesečne količine oborina (mm) izmjerene na postaji Zagreb Maksimir (DHMZ, 2022).

Tablica 4.1. Srednja mjesečna temperatura (°C) (suhi termometar) za postaju Zagreb Maksimir

	Siječanj	Veljača	Ožujak	Travanj	Svibanj	Lipanj
2017.	-3,2	5,2	10	12,4	17,7	22,5
2018.	5,2	0,2	5,2	16,1	19,4	21,4
2019.	1,5	4,8	9,5	12,4	13,7	23,8
	Srpanj	Kolovoz	Rujan	Listopad	Studeni	Prosinac
2017.	24	23,7	15,4	11,9	7,3	4
2018.	22,5	23,7	17,7	13,7	7,9	2,8
2019.	22,9	23,5	17,3	13,2	9,2	4,6

Izvor: DHMZ, 2022

Tablica 4.2. Mjesečna količina oborine (mm) za postaju Zagreb Maksimir

	Siječanj	Veljača	Ožujak	Travanj	Svibanj	Lipanj
2017.	34,3	41,4	19,8	44,3	35,2	107,8
2018.	56,7	87,5	72,2	65,8	68,7	127,8
2019.	35,8	25,1	36,8	81,1	147,7	70,8
	Srpanj	Kolovoz	Rujan	Listopad	Studeni	Prosinac
2017.	58	39,1	239,6	72	113,2	92,3
2018.	85,2	40,7	59	88,6	80,4	21
2019.	76,8	56,7	150,1	42,3	179,2	98,1

Izvor: DHMZ, 2022

4.2. Analiza tla

Provedena su mehanička (tablica 4.4.) i osnovna kemijska analiza tla (tablica 4.3.), u prosječnim uzorcima tla (prije aplikacije mulja). Analize su provedene u laboratoriju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za ishranu bilja. Temeljem rezultata provedenih analiza utvrđeno je da se radi o euterično smeđem tlu.

Tablica 4.3. 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	7,3	10,7	37,2	37,2	7,6	Prl
30-60	4,0	9,2	35,2	39,3	12,3	Prl

Tablica 4.4. Osnovna kemijska svojstva tla u prosječnim uzorcima

Dubina (cm)	pH		humus	N	NO ₃	NH ₄	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	Soli	E.C.
	H ₂ O	mKCl	(%)		(mg/100 g)		AL- (mg/100 g)		(mg/kg)	(%)	(mS/cm)
0-30	7,79	6,83	1,61	0,13	0,63	0,83	22,5	14,9	69,9	0,011	0,035
30-60	8,10	6,91	1,27	0,11	0,62	1,02	12,8	12,3	55,3	0,010	0,034

4.3. Karakteristike korištenog otpadnog mulja

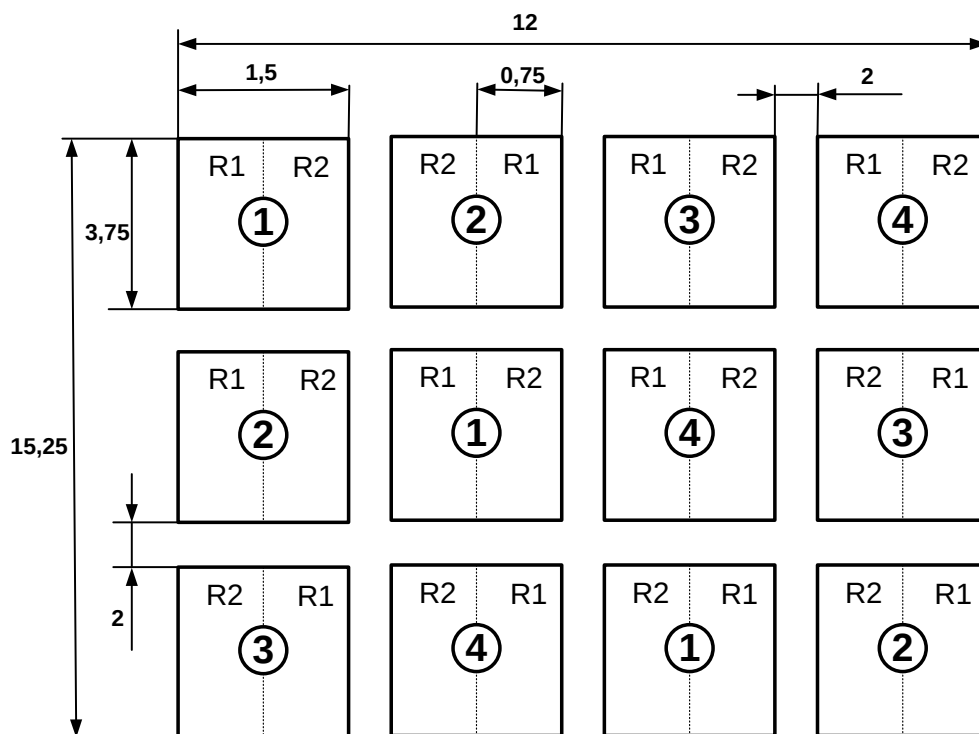
U ovom je istraživanju korišten otpadni mulj prikupljen s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Zagrebu i okolici. Prije aplikacije na tlo, mulj je podvrgnut laboratorijskoj analizi te je pročišćen i stabiliziran.

4.4. Pokusno polje

Pokusno polje virdžinijskog sljeza zasijano je u svibnju 2017. godine. Isječak topografske karte s položajem pokusnog polja Maksimir prikazan je na slici 4.1. Ukupna površina pokusnog polja iznosi 183 m² (15,25 m x 12 m). Ono je podijeljeno na 12 parcela postavljenih po shemi split plot, s ukupnom površinom parcela od 67,5 m² (3,75 m x 1,5 m), dok je razmak između parcela i repeticija 2 m. Pokusno polje pognojeno je muljem iz pročistača otpadnih voda po shemi split plot u 3 ponavljanja, s primjenom otpadnog mulja u 4 različite doze. Shematski prikaz pokusnih parcela virdžinijskog sljeza za obje vegetacijske sezone prikazan je na Slici 4.2.



Slika 4.1. Isječak topografske karte s položajem pokusnog polja Maksimir
(Izvor: <https://www.google.com/maps/@45.8238074,16.0301289,300m/data=!3m1!1e3!5m1!1e4>)



Slika 4.2. Shematski prikaz pokusnih parcela virdžinijskog sljeza za obje vegetacijske sezone

4.5. Utvrđivanje energetskeg sastava biomase

Gornja ogrjevna vrijednost (HHV) određena je standardnom metodom ISO HRN EN 14918:2010, u adijabatskom kalorimetru (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka) (slika 4.3.). Adijabatski kalorimetar radi na principu razlike temperature uslijed izgaranja uzorka u bombi napunjenoj kisikom. U kvarcnu posudicu odvagano je 0,5 g do 1,0 g uzorka te je zatim posudica stavljena u kalorimetrijsku bombu koja se potom napunila kisikom pod tlakom od 30 bara. Ispunjena i zabrtvljena bomba stavljena je u kalorimetar koji se puni vodom. Gornja ogrjevna vrijednost dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa, a donja ogrjevna vrijednost (LHV) dobivena je računski. Formula za izračun donje ogrjevnosti glase:

$$H_d \text{ (J/kg)} = H_g \text{ (J/kg)} - \{2441.80 \cdot \text{(J/kg)} [8.936^{**} \times H \text{ (\%)}]\} / 100$$

Pri čemu je: * Energija potrebna za isparavanje vode

** Odnos molekularne mase između H_2O i H_2



Slika 4.3. Adijabatski kalorimetar

Određivanje početnog udjela vode, odnosno sadržaja suhe tvari, provedeno je sušenjem uzoraka biomase u laboratorijskoj sušnici (slika 4.4.) (Mettler UF 55 plus, Njemačka) na 60 °C tijekom 48 sati. Nakon žetve virdžinijskog sljeza, biomasa je usitnjena te su uzeti uzorci od po 1 g (u tri ponavljanja) i stavljeni u laboratorijsku sušnicu na sušenje. Nakon sušenja, posudice su stavljene u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Zatim su uzorci izvagani na analitičkoj vagi, sadržaj suhe tvari određen je na temelju razlike u masi posudica prije i nakon sušenja, sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18134-2:2017.



Slika 4.4. Laboratorijska sušnica

Određivanje sadržaja pepela provedeno je izgaranjem uzoraka biomase virdžinijskog sljeza u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka) na temperaturi od 550 °C do konstantne mase. Ponajprije je odvagano oko 1 gram uzorka (slika 4.5.) u porculanski lončić, koji se nakon toga stavio u mufolnu peć, a postupak je ponavljen u tri ponavljanja za svaki uzorak. Sadržaj pepela u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije izgaranja (slika 4.6.), sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015.



Slika 4.5. Osušeni uzorci biomase virdžinijskog sljeza



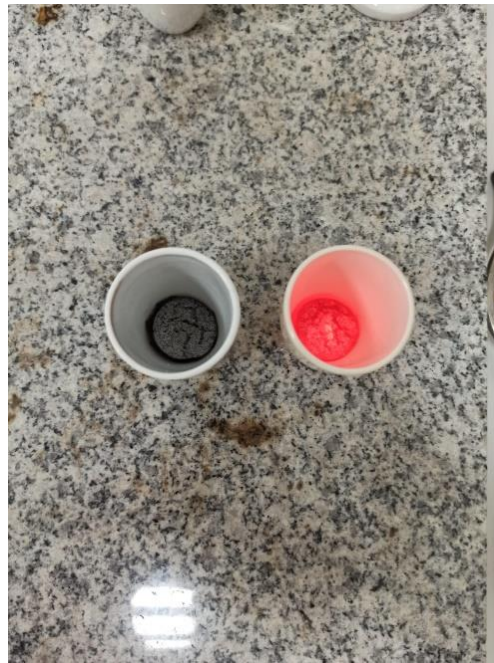
Slika 4.6. Posudice sa pepelom nakon izgaranja u mufolnoj peći

Određivanje sadržaja koksa provedeno je izgaranjem uzorka biomase virdžinijskog sljeza u mufolnoj peći pri temperaturi od 900 °C. U trajanju od 5 minuta (pri navedenoj temperaturi) dolazi do izgaranja gorivih i hlapivih tvari, a zaostaje koks (slika 4.8.). Postupak je proveden na način da je prvo u porculanske posudice odvagano oko 1 g uzorka te su zatim

posudice stavljene u mufolnu peć (Nabertherm, SAD) (slika 4.7.). Nakon izgaranja, uzorci su premješteni u eksikator kako bi se ohladili. Sadržaj koksa određen je utvrđivanjem razlike u masi prije i nakon izgaranja, sukladno standardnoj metodi ISO EN HRN 15148:2009.



Slika 4.7. Stavljanje uzoraka u mufolnu peć



Slika 4.8. Posudice sa koksom nakon izgaranja u mufolnoj peći

Udio fiksiranog ugljika određen je računski sukladno standardnoj metodi EN 15148:2009. Formula za određivanje fiksiranog ugljika glasi:

$$\text{Fiksirani ugljik (\%)} = \text{koks (\%)} - \text{pepeo (\%)}$$

Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora određen je metodom suhog spaljivanja na CHNS analizatoru (slika 4.10.) sukladno metodama za ugljik, vodik i dušik (HRN EN 15104:2011) te sumpor (HRN EN 15289:2011). Postupak je proveden spaljivanjem uzorka uz prisutnost volfram (VI) oksida (katalizator), u struji kisika na 1150 °C. Uzorci su pripremljeni na način da je prvotno odvojena jedna folija, zatim oblikovana lađica (od folije) u koju je odvagano 150 mg volfram (VI) oksida te 50 mg uzorka (slika 4.9.). Nakon toga, lađica je zapakirana i odvagana je točna masa uzorka (ne računajući masu folije i masu volframa (VI) oksida). Pripremljeni uzorci spremljeni su u slobodne ćelije spremnika za uzorke te zatim položeni u *carousel* i analiza je pokrenuta. Nakon završene analize, iščitani su rezultati za svaki pojedini uzorak, a količina kisika određena je računski.



Slika 4.9. Priprema uzoraka
za CHNS analizu



Slika 4.10. CHNS analizator

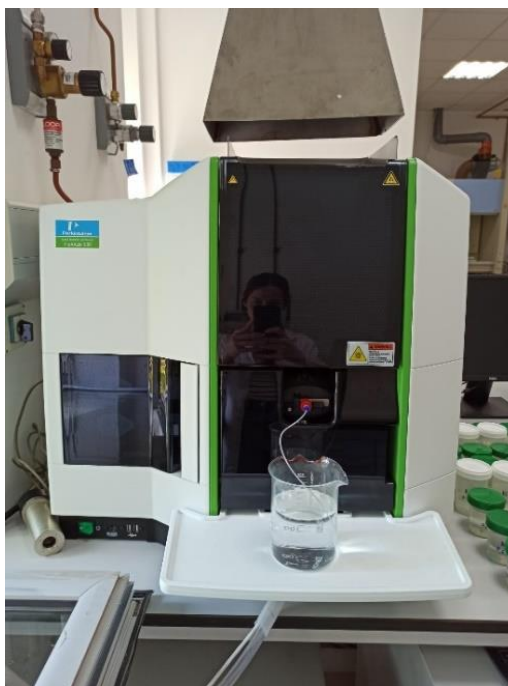
Postotak hlapivih tvari određen je računski, prema sljedećim formulama:

$$\text{Sagorive tvari (\%)} = 100 - \text{Sadržaj pepela (\%)} - \text{Sadržaj vode (\%)}$$

$$\text{Hlapive tvari (\%)} = \text{Sagorive tvari (\%)} - \text{Fiksirani ugljik (\%)}$$

Postotak hlapive tvari određen je sukladno metodi EN 15148:2009.

Od mikroelemenata utvrđen je udio natrija (Na), bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), nikla (Ni) i cinka (Zn), od makroelemenata udio kalija (K), kalcija (Ca) i magnezija (Mg) te od teških metala udio kadmija (Cd), kroma (Cr), olova (Pb) i žive (Hg). Uzorci za analizu pripremljeni su izgaranjem u mikrovalnoj peći (HRN EN ISO 16967:2015, HRN EN 16968:2015), a analiza mikro i makro elemenata provedena je na atomskom apsorpcijskom spektrometru (slika 4.11.).



4.11. Atomski apsorpcijski spektrometar

Udio celuloze, hemiceluloze i lignina (NREL/TP-510-42618) određen je uz pomoć uređaja za analizu vlakana (ANKOM 2000 Fiber Analyzer). Prvo je u filter vrećice odvagano 0,5 g uzorka, zatim su vrećice zatvorene uz pomoć topline i stavljene u uređaj za analizu vlakana. Ovisno o vrsti analiziranih vlakna, u uređaj se ulijeva detergent (kiseli za ADF ili neutralni na NDF). Nakon završetka postupka u uređaju, vrećice su sušene u laboratorijskoj sušnici na 102 °C u trajanju od 2 do 4 sata. Nakon sušenja, filter vrećice su stavljene u sklopive vrećice za sušenje te je iz njih istisnut ostatak zraka. U vrećicama za sušenje uzorak je ostao do hlađenja na sobnu temperaturu, a zatim su filter vrećice izvađene i izvagane. Da bi se izračunao ADL vrećice se nakon analize ADF natapaju u kiselini 4 sata, potom ispiru u vodi pa ponovno suše i važu. Potom se iz dobivenih vrijednosti, računski dobiva udio celuloze, hemiceluloze i lignina prema slijedećim formulama:

$$\% ADL/ADF/NDF = \frac{100 \times (m_3 - (m_1 \times m_4))}{m_2},$$

% celuloze= ADF- ADL,

% hemiceluloze= NDF – ADF,

% lignina=ADL

Pri čemu je: *NDF*- neutralna vlakna, *ADF*- kisela vlakna, *ADL*- udio lignina, *m1*- masa filter vrećice, *m2*- masa uzorka, *m3*- masa osušene filter vrećice sa uzorkom i *m4*- masa prazne kontrolne filter vrećice

5. Rezultati i rasprava

Laboratorijskim analizama utvrđene su važnije karakteristike biomase virdžinijskog sljeza koje određuju kvalitetu biomase i utječu na daljnje iskorištavanje, a to su: ogrjevna vrijednost (gornja i donja), energetske karakteristike (udio suhe tvari, pepeo, fiksirani ugljik, koks, hlapive tvari), elementarni sastav (dušik, ugljik, vodik, kisik, sumpor), makroelementi (kalij, kalcij i magnezij), mikroelementi (natrij, bakar, željezo, mangan, nikal i cink), teški metali (kadmij, krom, olovo, živa) te lignocelulozni sastav.

5.1. Ogrjevna vrijednost

Kvaliteta biomase može biti promatrana kroz kalorijsku vrijednost po jedinici mase, a razlikuju se gornja i donja ogrjevnost. Prema Martin i sur. (2018) gornja ogrjevna vrijednost (HHV) predstavlja količinu toplinske energije dostupne prilikom potpune oksidacije goriva kada se iskorištava i toplina kondenzacije vodene pare koja nastaje prilikom izgaranja. Isti su autori definirali donju ogrjevnost (LHV) kao količinu toplinske energije koja se oslobađa prilikom potpune oksidacije goriva kada se odbija toplina kondenzacije vodene pare sadržane u otpadnom plinu. Kod toga se oslobađa tzv. latentna toplina koja neće biti iskorištena. Donja ogrjevna vrijednost jedan je od osnovnih parametara za procjenu kvalitete biomase te je uvijek manja od gornje ogrjevnosti (Bilandžija, 2014).

Tablica 5.1. Prikaz gornje i donje ogrjevnosti virdžinijskog sljeza

	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
T1 (kontrola)	17,29±0,33 ^a	15,95±0,31 ^a
T2 (1,66 t/ha ST)	17,12±0,17 ^a	15,76±0,16 ^a
T3 (3,32 t/ha ST)	17,36±0,28 ^a	16,02±0,28 ^a
T4 (6,64 t/ha ST)	17,26±0,32 ^a	15,91±0,32 ^a
Srednja vrijednost	17,26	15,91
Signifikantnost	ns	ns

HHV- gornja ogrjevna vrijednost, LHV- donja ogrjevna vrijednost. Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. ns-nesignifikantno

U istraživanju Stolarskog i sur. (2014) gornja ogrjevna vrijednost biomase virdžinijskog sljeza kretala se od 18,71 MJ/kg (žetva u rujnu) do 18,80 MJ/kg (žetvu u siječnju); u istraživanju Jablonowskog i sur. (2016) vrijednost je iznosila 19,41 MJ/kg, a kod Kričke i sur. (2017) ona je iznosila 18,13 MJ/kg. U ovom se istraživanju gornja ogrjevna vrijednost kretala od 17,12

MJ/kg do 17,36 MJ/kg, odnosno u prosjeku 17,26 MJ/kg (Tablica 5.1). Gornja ogrjevna vrijednost niža je u odnosu na literaturne podatke, a različiti tretmani gnojidbe nisu statistički značajno utjecali na gornju ogrjevnju vrijednost biomase virdžinijskog sljeza.

Bilandžija i sur. (2017) navode prosječnu donju ogrjevnju vrijednost virdžinijskog sljeza u iznosu od 17,85 MJ/kg, a Krička i sur. (2017) 16,8 MJ/kg te Jablonowski i sur. (2017) 18,29 MJ/kg. U ovom se istraživanju donja ogrjevna vrijednost kretala od 15,76 MJ/kg do 16,02 MJ/kg, u prosjeku. Donja ogrjevna vrijednost niža je u odnosu na literaturne podatke, a različiti tretmani gnojidbe nisu statistički značajno utjecali na donju ogrjevnju vrijednost biomase virdžinijskog sljeza.

5.2. Energetske karakteristike biomase

U tablici 5.2. prikazane su srednje vrijednosti energetske karakteristike biomase virdžinijskog sljeza u odnosu na različitu aplikaciju otpadnog mulja.

Tablica 5.2. Prikaz srednjih vrijednosti određivanih energetske karakteristike u biomasi virdžinijskog sljeza

	Suha tvar (%)	Pepeo (%)	Fiksirani ugljik (%)	Koks (%)	Hlapive tvari (%)
T1 (kontrola)	76,88±2,97 ^b	2,65±0,49 ^a	7,89±0,69 ^a	10,33±1,06 ^a	81,92±1,25 ^{ab}
T2 (1,66 t/ha ST)	80,56±0,91 ^a	3±0,13 ^a	7,93±0,66 ^a	10,74±0,59 ^a	82,87±1,01 ^b
T3 (3,32 t/ha ST)	79,92±0,57 ^a	2,98±0,36 ^a	8,04±0,55 ^a	10,83±0,26 ^a	82,38±1,36 ^{ab}
T4 (6,64 t/ha ST)	80,26±0,76 ^a	2,76±0,57 ^a	8,65±0,94 ^a	11,19±0,63 ^a	81,23±1,43 ^a
Srednja vrijednost	79,41	2,85	8,13	10,77	82,1
Signifikantnost	**	ns	ns	ns	***

Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. Signifikantnost: *** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$ i nesigifikantno (ns). Sve su vrijednosti izražene na suhu tvar.

Udio suhe tvari (ST), iz kojeg se izračunava udio vode, jedan je od ključnih parametara koji određuje goriva svojstva biomase. On utječe na ogrjevnju vrijednost, učinkovitost izgaranja te temperaturu pri kojoj dolazi do izgaranja (Oberberger i Thek, 2004; Parmar, 2017). Visoki sadržaj vode u biomasi smanjuje ogrjevnju vrijednost i učinkovitost izgaranja biomase (Hodgson i sur., 2010). Na udio ST utjecaj ima vrijeme žetve pa se tako odgađanjem žetve s jeseni na proljeće smanjuje udio vode i povećava udio ST te je izgaranje pritom učinkovitije. Osim rokova žetve, na sadržaj vode znatno mogu utjecati i agroekološki uvjeti lokacije na kojoj se kultura uzgaja (Bilandžija i sur., 2018). Stolarski i sur. (2014) navode udio vode od 42,76% u biomasi virdžinijskog sljeza koji je požet u studenom (odnosno 57,24% ST), dok je za travanjku žetvu utvrđen udio vode od 17,99% (82,01% ST). U istraživanju Jablonowskog i sur. (2017), udio vode iznosio je 12% za žetvu u siječnju (odnosno 88% ST), dok je u

istraživanju Bilandžije i sur. (2018) udio vode u proljetnoj žetvi iznosio 18,64% (81,36% ST). Najniži udio vode zabilježen je u istraživanju Krička i sur. (2017) u iznosu od 7,22% za žetvu u veljači (92,78% ST). U ovom istraživanju sadržaj ST virdžinijskog sljeza kretao se od 76,88% do 80,56%, tj. prosječno 79,4% (tablica 5.2.). Dakle, prosječni udio vode iznosio je 20,6%. Literaturni podaci navode više vrijednosti udjela ST za proljetnu žetvu u odnosu na dobivene vrijednosti. Nadalje, različiti gnojidbeni tretmani statistički su signifikantno utjecali na sadržaj ST u biomasi virdžinijskog sljeza. Najniži udio ST virdžinijskog sljeza zabilježen je kod kontrole, odnosno u tretmanu bez primjene otpadnog mulja, a najviši udio je zabilježen kod tretmana u količini od 1,66 t/ha. Usporedbom s drugim energetske kulture, u kojima je udio vode u biomasi miskantusa iznosio 12,49%, divovske trske od 9,01% (Krička i sur., 2017) i drvene biomase 20% (McKendry, 2002), može se zaključiti da je virdžinijski sljez u razini drugih važnijih sirovina za proizvodnju energije.

Prema Jurišić i sur. (2017), pepeo kao negoriva tvar predstavlja nepoželjni ostatak koji ostaje nakon izgaranja goriva, a u biomasi je poželjan u što manjem udjelu kako bi iskoristivost bila što veća. Krička i sur. (2014) navode da su goriva s nižim udjelom pepela bolja prilikom termičkog iskorištavanja zato što manje količine pepela olakšavaju njegov transport, skladištenje, iskorištenje i odlaganje. U istraživanju Stolarskog i sur. (2013), udio pepela kretao se od 2,36% do 3,09%, u istraživanju Šiaudinis i sur. (2013) iznosio je 6,07%, dok je u istraživanju Jablanowskog i sur. (2017) udio pepela iznosio 2,84%. Krička i sur. (2017) navode udio pepela u iznosu od 2,84%, a Bilandžija i sur. (2018) bilježe najmanji udio pepela u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 1,94%. U ovom istraživanju vrijednost udjela pepela kretala se od 2,65% do 3% te su dobiveni rezultati u skladu s literaturnim navodima (tablica 5.2.). Uspoređujući s drugim energetske kulture, gdje McKendry (2002) navodi sadržaj pepela drva 1%, a Krička i sur. (2017) navode sadržaj pepela divovske trske 3,56% i miskantusa 1,2%. Može se reći da biomasa virdžinijskog sljeza pokazuje značajan potencijal prilikom korištenja u energetske svrhe. Također, vidljivo je da gnojidbeni tretmani nisu statistički značajno utjecali na sadržaj pepela te je moguća primjena veće količine otpadnog mulja.

Prema Peter i sur. (2019) fiksirani je ugljik količina vezanog ugljika u biomasi putem fotosinteze, odnosno kruti ostatak koji nastaje gorenjem. Fiksirani se ugljik najvećim dijelom sastoji od ugljika, ali sadrži i određene količine kisika, vodika, dušika i sumpora (Stojanov, 2021). Većim sadržajem fiksiranog ugljika povećava se ogrjevna vrijednost biomase, a samim time povećava se kvaliteta iste (McKendry, 2002). Udio fiksiranog ugljika u biomasi virdžinijskog sljeza u ovom se istraživanju kretao od 7,89% do 8,65% (tablica 5.2.). Bilandžija i sur. (2018) navode prosječni udio fiksiranog ugljika u iznosu od 4,94%, Krička i sur. (2017) 5,09%, a Howaniec i Smolinski (2010) navode najveću vrijednost od 17,14%. Dakle, dobiveni udio fiksiranog ugljika ovog istraživanja u skladu je s literaturnim navodima. Također, vidljivo je da je udio fiksiranog ugljika statistički ostao nepromijenjen te nema značajne razlike između kontrole i različitih tretmana gnojidbe u istraživanoj biomasi. Valja spomenuti da su se vrijednosti fiksiranog ugljika kod divljeg prosa u istraživanju Montenera i sur. (2016) kretale od 11,38% do 18,20%, dok Krička i sur. (2017) navode vrijednosti od 10,01% za miskantus te 11,37% za divovsku trsku. Uzevši u obzir navedene rezultate i rezultate virdžinijskog sljeza iz aspekta fiksiranog dušika, može se zaključiti da su spomenute kulture bolje za korištenje u energetske svrhe u odnosu na virdžinijski sljez.

Koks predstavlja sekundarni ugljen, odnosno ostatak suhe destilacije te je izuzetno povoljna komponenta biomase (Voća i sur., 2018; Garcia i sur., 2012; Jurišić i sur., 2017). Dakle, biomasa je kvalitetnija što je udio koksa veći (Krička, 2010). U istraživanju Kričke i sur. (2017) on je iznosio 7,85%, a u istraživanju Howaniec i Smolinskog (2011) zabilježen je udio koksa od 17,14%. U ovom se istraživanju sadržaj koksa kretao od 10,33% do 11,19% (tablica 5.2.). Dobiveni udjeli koksa u skladu su sa literaturnim navodima. Nadalje, ako se dobiveni udio koksa uspoređi s onim dobivenim u biomasi divovske trske u iznosu od 13,18% (Krička i sur. (2017), biomase miskantusa u iznosu od 15,74% do 17,21% (Bilandžija i sur., 2014) i biomase divljeg prosa u iznosu od 14,71% do 15,61% (Matin, 2019), može se zaključiti da biomasa virdžinijskog sljeza ima neznatno niži sadržaj koksa. Također, nema statistički značajnih razlika u podacima za biomasu virdžinijskog sljeza uzgojenog na tretiranim i netretiranim područjima.

Hlapive su tvari komponente biomase, oslobođene prilikom zagrijavanja biomase na visokim temperaturama (Khan i sur., 2009; Jakšić, 2019). Ako je sadržaj hlapivih tvari u gorivu prevelik, dolazi do naglog oslobađanja energije pri znatno nižim temperaturama u odnosu na goriva s manjim sadržajem hlapivih tvari, stoga takva goriva imaju manju energetsku vrijednost. Uz lakše naglo oslobađanje energije valja spomenuti i laku zapaljivost biomase u gorivima s većim sadržajem hlapivih tvari (Garcia i sur., 2012). Iz tog je razloga poželjno da je njihov udio u biomasi što manji (Van Loo i Koppejan, 2008; Vassilev i sur., 2010; Bilandžija, 2015). Howaniec i Smolinski (2010) navode udio hlapive tvari u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 71,47%, a Stolarski i sur. (2013) u iznosu od 78,49%. Bilandžija i sur. (2018) navode prosječni udio hlapive tvari od 86,78%, dok Krička i sur. (2017) navode udio od 84,9%. U ovom se istraživanju udio hlapive tvari kretao između 81,23% i 81,92%, u prosjeku 82,1% (tablica 5.2.). Udio hlapive tvari u skladu je s literaturnim podacima, a različiti tretmani gnojidbe statistički su značajno utjecali na njihov udio u biomasi virdžinijskog sljeza. Nadalje, Krička i sur. (2017) navode udio hlapivih tvari za divovsku trsku 76,06%, miskantus 88,76%, a Kumar i Ghosh (2018) navode udio za drvenu biomasu od 82%. Usporedbom navedenih podataka sa istraživanom biomasom virdžinijskog sljeza vidljivo je da je udio hlapive tvari u biomasi virdžinijskog sljeza u razini s drugim važnijim sirovinama.

5.3. Elementarni sastav

Tablica 5.3. Prikaz srednjih vrijednosti elementarnog sastava virdžinijskog sljeza

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
T1 (kontrola)	51,72±0,22 ^a	6,16±0,12 ^{ab}	0,18±0,04 ^a	0,06±0,02 ^a	41,88±0,31 ^a
T2 (1,66 t/ha ST)	51,57±0,26 ^a	6,23±0,04 ^b	0,18±0,01 ^a	0,05±0 ^a	41,96±0,25 ^a
T3 (3,32 t/ha ST)	51,28±0,52 ^a	6,15±0,04 ^a	0,17±0,03 ^a	0,08±0,04 ^a	42,32±0,55 ^a
T4 (6,64 t/ha ST)	51,44±0,39 ^a	6,19±0,02 ^{ab}	0,21±0,06 ^a	0,06±0 ^a	42,11±0,35 ^a
Srednja vrijednost	51,50	6,18	0,86	0,06	42,07
Signifikantnost	ns	***	ns	ns	ns

Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. Signifikantnost: *** $p < 0,001$ i nesignifikantno (ns). Sve su vrijednosti izražene na suhu tvar.

Ugljik kao osnovni i najvažniji element svih vrsta goriva predstavlja važnu komponentu biomase zato što visina njegova udjela u biomasi utječe na njezinu energetska kvalitetu. Što je veći njegov udio ugljika to će i kvaliteta biomase biti veća, stoga je ugljik veoma poželjno svojstvo u biomasi (Oberberger i Thek, 2004; Vassilev i sur., 2010; Bilandžija, 2015). U istraživanju Stolarskog i sur. (2014), udio ugljika u biomasi virdžinijskog sljeza kretao se od 46,08% do 48,89%; Kron i sur. (2017) navode udio ugljika u iznosu od 42,56%, Šiaudinis i sur. (2015) navode udio od 45,4%, dok Stolarski i sur. (2013) navode udio od 48,44%. U istraživanju Bilandžije i sur. (2018) vrijednost ugljika kretala se od 46,79% do 50,08%, odnosno prosječni udio ugljika iznosio je 43,03%. U ovom se istraživanju vrijednost ugljika kretala od 51,28% do 51,72% (tablica 5.3.), što je u odnosu na literaturne podatke viša vrijednost, a to znači da je istraživana biomasa virdžinijskog sljeza iz aspekta udjela ugljika kvalitetnija sirovina za iskorištavanje u energetske svrhe. Clarke i sur. (2011) navode da je udio ugljika kod drvene biomase od 47,8% do 50,1%, a kod sirka 45,8%. Krička sur. (2017) navode udio ugljika za biomasu divovske trske u iznosu od 45,67%, dok je ona za miskantus 48%. U odnosu na udio ugljika drugih važnijih sirovina, virdžinijski sljez bolja je sirovina za iskorištavanje u energetske svrhe. Nadalje, primijećeno je da tretmani gnojidbe nisu značajno utjecali na sadržaj ugljika u biomasi virdžinijskog sljeza.

Vodik je, uz ugljik, osnovna komponenta gorive tvari svakog goriva, a većim sadržajem vodika poboljšava se kvaliteta samog energenta (Oberberger i Thek, 2004; Voća, 2009; Vassilev i sur., 2010; Bilandžija, 2015). Stolarski i sur. (2014) navode vrijednost vodika od 5,46% do 5,80% za različite termine žetve. Kron i sur. (2017) navode srednju vrijednost vodika od 6,06%, Šiaudinis i sur. (2015) 5,61%, dok Stolarski i sur. (2013) navode vrijednost od 5,38%. Prosječna vrijednost vodika u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) iznosila je 5,47%, a kod Kričke i sur. (2017) 6,10%. U ovom istraživanju udio vodika kretao se od 6,15% do 6,23%, u prosjeku 6,18% (tablica 5.3.). Dobivene vrijednosti više su u odnosu na literaturne podatke te je prema sadržaju vodika istraživana biomasa virdžinijskog sljeza kvalitetnije gorivo. Uspoređujući s drugim kulturama, McKendry (2002) navodi udio vodika kod kod drvene

biomase od 6,3%, kod stabljike ječma u iznosu od 6,1%, kod stabljike pšenice od 5,5%, a Clarke i sur. (2011) donose vrijednosti vodika kod drvene biomase od 5,8% do 6,0%, stabljike ječma od 5,3%, sirka od 5,3% i miskantusa od 5,8%. Literaturni podaci pokazuju kako je udio vodika u biomasi virdžinijskog sljeza viši u odnosu na udio kod ostalih energetske kulture te je stoga virdžinijski sljez prema udjelu vodika kvalitetnija sirovina u odnosu na navedene sirovine. Uspoređujući različite tretmane gnojide, možemo zaključiti da su tretmani gnojide statistički značajno utjecali na sadržaj vodika u biomasi virdžinijskog sljeza. Najviši udio vodika zabilježen je kod primjene otpadnog mulja u iznosu od 1,66 t/ha, dok je najniži udio zabilježen kod primjene otpadnog mulja u iznosu od 3,32 t/ha.

Budući da dušik ne sudjeluje u procesu izgaranja, ogrjevna se vrijednost smanjuje većim udjelom dušika u biomasi. Tijekom izgaranja biomase dio se dušika spaja s kisikom tvoreći dušične spojeve (NO_x), koji imaju loš utjecaj na okoliš (Garcia i sur., 2012). Udio dušika navode različiti autori, pa tako Howaniec i Smolinski (2011) navode udio dušika od 0,01%, Šiaudinis i sur. (2015) 0,75%, Krička i sur. (2017) 0,65%. Vrijednost sadržaja dušika virdžinijskog sljeza u ovom se istraživanju kretala od 0,17% do 0,21%, odnosno u prosjeku 0,19% (tablica 5.3.). Rezultati ovog istraživanja pokazali su niske vrijednosti dušika, a one su niže u odnosu na literaturne podatke, što znači da je ispitivana biomasa virdžinijskog sljeza prema udjelu dušika kvalitetnija sirovina. Nastavno na navedene vrijednosti dušika, važno je istaknuti da su Vassilev i sur. (2010) utvrdili najmanji udio dušika od 0,1% kod drva, dok kod divljeg prosa on iznosi 0,7%. Krička i sur. (2017) navode vrijednosti dušika za biomasu divovske trske u iznosu od 0,74% te za biomasu miskantusa 0,23%. Prema sadržaju dušika virdžinijski je sljez u razini drugih važnijih sirovina korištenih u energetske svrhe. Isto tako, usporedbom različitih tretmana gnojide i sadržaja dušika, uočeno je da nema statistički značajne razlike, što pak ukazuje na mogućnost primjene veće količine otpadnog mulja od propisane količine u iznosu od 1,66 t/ha ST bez štetnog utjecaja na okoliš.

Uzevši u obzir činjenicu da sumpor prilikom izgaranja formira plinovite komponente (sumpor dioksid (SO_2) i sumpor trioksid (SO_3), važno je da njegov udio u korištenom energentu bude što niži iz ekoloških razloga (McKendry, 2002; Van Loo i Koppejan, 2008; Vassilev i sur., 2010; Bilandžija, 2015). Howaniec i Smolinski (2011) navode udio sumpora u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 0,04%, Šiaudinis i sur. (2015) 0,17%, Krička i sur. (2017) 0,23%, Stolarski i sur. (2014) navode udio sumpora od 0,023% do 0,038%, dok Kron i sur. (2017) navode udio od 0,13%. U ovom se istraživanju udio sumpora kretao od 0,05% do 0,08%, u prosjeku 0,06% (tablica 5.3.). Literaturni podaci pokazuju niže više vrijednosti u odnosu na dobivene vrijednosti. Nadalje, Clarke i sur. (2011) navode udio sumpora od 0,1% kod kukuruza, sirka, stabljike ječma i pšenice te drvene biomase, dok Krička (2017) navodi udio sumpora od 0,29% za divovsku trsku i 0,18% za miskantus, što je više u odnosu na dobivene rezultate, pa se može zaključiti kako je virdžinijski sljez bolja sirovina gledajući s aspekta sadržaja sumpora. Isto tako, vidljivo je da nema značajne razlike između različitih tretmana gnojide i sadržaja sumpora u biomasi virdžinijskog sljeza.

Nadalje, prisutnost kisika u gorivu nikako nije poželjna. Naime velike količine kisika smanjuju ogrjevnju vrijednost goriva zbog mogućnosti zamjenjivanja dijela kisika iz zraka, koji je neophodan u procesu izgaranja (Oberberger i Thek, 2004; Vassilev i sur., 2010; Hodgson i

sur., 2010; Bilandžija, 2015). Šiaudinis i sur. (2015) navode udio kisika u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 41,94%, Kron i sur. (2017) 49,86%, a Bilandžija i sur. (2017) u iznosu od 42,95%. U ovom istraživanju vrijednost kisika kretala se od 41,88% do 42,32%, odnosno prosječna vrijednost kisika iznosila je 42,07% (tablica 5.3.). Može se zaključiti da su dobiveni rezultati nešto niži u odnosu na literaturne navode te da sadržaj kisika u biomasi virdžinijskog sljeza korištenog u ovom istraživanju također daje svojstvo kvalitetnije sirovine. Nadalje, Clarke i sur. (2011) navode udio kisika kod drugih važnijih sirovina, primjerice kod kukuruza je sadržaj kisika iznosio 48,9%, kod sirka 42,3%, kod stabljike ječma 41%, kod stabljike pšenice 44,5% a kod drvene biomase kretao se od 41,4% do 45,4%. Krička i sur. (2017) navode udio kisika u biomasi miskantusa u iznosu od 45,34 % i divovske trske od 47,13%. Usporedbom dobivenih udjela kisika istraživane biomase s ostalim sirovinama koje se koriste u energetske svrhe, vidljivo je da je i prema sadržaju kisika biomasa virdžinijskog sljeza bolja sirovina. Također, nema statistički značajne razlike između različitih tretmana gnojidbe i sadržaja kisika u biomasi virdžinijskog sljeza.

5.4. Mikro i makroelementi

Kvaliteta biomase ključna je za njezinu iskoristivost i usko je povezana s udjelom raznih mikro i makroelemenata (Krčka i sur., 2017). Osim utjecaja na iskoristivost i kvalitetu biomase, udio mikro i makroelemenata (poput bakra, željeza, kalija, natrija, kalcija, itd.) ima značajan utjecaj na parametre procesa izgaranja te prema Bilandžiji i sur. (2018) on može uzrokovati probleme u pećima za izgaranje, uključujući pojavu korozije, prljavštine i šljaku. Nastavno na negativni utjecaj mikro i makroelemenata, Cassida i sur. (2005) ističu da je njihov udio poželjan u što manjem postotku, ne samo zbog utjecaja na kvalitetu biomase, nego i radi krajnjeg, ekološki prihvatljivog zbrinjavanja pepela nakon izgaranja. Naime, utvrđeni mikroelementi poput bakra (Cu), cinka (Zn), mangana (Mn), natrija (Na), nikla (Ni) i željeza (Fe), uz prisutnost makroelemenata poput kalcija (Ca), kalija (K) i magnezija (Mg) čine sastav pepela nastalog neposredno nakon procesa izgaranja. Sastav ovih elemenata u biomasi pod utjecajem je brojnih čimbenika, primjerice genetički određenih svojstava, okolišnih uvjeta, karakteristika tla (plodnost, pH), vremenskih uvjeta te sastava primijenjenog gnojiva (Krička i sur., 2017). Znanje o sastavu različitih elemenata u biomasi može biti korisno prilikom odabira metode kojom se biomasa pretvara u energiju, a Bilandžija i sur. (2018) predlažu da omjere pojedinih elemenata treba proučavati pojedinačno te u njihovom međusobnom odnosu.

Tablica 5.4. Prikaz vrijednosti makroelemenata u biomasi virdžinijskog sljeza

	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
T1 (kontrola)	1626,72±481,97 ^a	3075,94±231,82 ^a	650,69±192,79 ^a
T2 (1,66 t/ha ST)	1969,64±341,83 ^{ab}	3996,78±597,52 ^{bc}	787,86±136,73 ^{ab}
T3 (3,32 t/ha ST)	1654,33±131,98 ^a	3362,67±237,25 ^{ab}	661,73±52,79 ^a
T4 (6,64 t/ha ST)	2239,19±559,55 ^b	4656,69±1187,94 ^c	895,68±223,82 ^b
Srednja vrijednost	1872,47	3773,02	748,99
Signifikantnost	***	***	***

Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. Signifikantnost: *** $p < 0,001$ i nesigifikantno (ns). Sve su vrijednosti izražene na suhu tvar.

Kalij, kao jedan od navedenih makroelemenata, u kombinaciji s klorom i sumporom sudjeluje u pojavi korozije te tijekom izgaranja djelomično hlapi formirajući sulfate i otpuštajući klor. Dakle, što je udio kalija u gorivu manji, to je gorivo kvalitetnije (Masia i sur., 2007; Van Loo i Koppejan, 2008). U istraživanju Kričke i sur. (2017) udio kalija iznosio je 956,9 mg/kg, dok Borkowska i Lipinski (2007) navode udio kalija od 3870 mg/kg. Monti i sur. (2008) navode udio kalija od 6774 mg/kg, a Bilandžija i sur. (2018) 11,340 mg/kg. U ovom istraživanju udio kalija kretao se od 1626,72 mg/kg do 2239,19 mg/kg (tablica 5.4.). Dobivene vrijednosti niže su u odnosu na literaturne podatke, osim u odnosu na podatke dobivene u istraživanju Kričke i suradnika. Različitim tretmanima gnojidbe sadržaj kalija u biomasi virdžinijskog sljeza statistički se signifikantno promijenio.

Kalcij zbog reakcije sa silicijem i kalijem utječe na pojavu šljake u ložištima, ali isto tako poveća li se njegov udio to može utjecati suprotno – niža je mogućnost pojave šljake. Nižim udjelom kalcija ujedno se snižava i točka tališta (Monti i sur., 2008; Bläsing i Müller, 2010; Bilandžija, 2015). Borkowska i Lipinski (2007) navode udio kalcija u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 7290 mg/kg, Bilandžija i sur. (2007) 7569 mg/kg, Monti i sur. (2008) navode 3325 mg/kg te Krička i sur. (2017) 3222 mg/kg. U ovom istraživanju udio kalcija kretao se od 3075,94 do 4656,69 mg/kg (tablica 5.4.). Dobivene vrijednosti u skladu su s literaturnim podacima. Također, kao i kod kalija sadržaja se kalcija tretmanima gnojidbe signifikantno promijenio.

Nadalje, različiti autori navode da magnezij kao alkalni element vrlo lako tvori mješavinu dviju ili više krutih faza koje pri tome snižavaju točku tališta te obično povećavaju temperaturu taljenja pepela (Porbatzki i sur., 2011). Krička i sur. (2017) navode udio magnezija u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 494,7 mg/kg, Bilandžija i sur. (2018) navode udio od 500,1 mg/kg, Borkowska i Lipinski (2007) navode udio od 560 mg/kg, a Monti i sur. (2008) bilježe najviši udio magnezija u iznosu od 1260 mg/kg. U ovom istraživanju udio magnezija kretao se od 650,69 mg/kg do 895,68 mg/kg (tablica 5.4.). Udio magnezija u skladu je s

literaturnim navodima te je vidljivo da se primjenom mulja u različitim količinama statistički signifikantno promijenio udio magnezija u biomasi virdžinijskog sljeza.

Udio kalija, kalcija i magnezija nije se proporcionalno povećao s primjenom veće količine otpadnog mulja pa se ne može zaključiti da je na povećanje udjela navedenih elemenata u biomasi isključivo utjecala primjena veće količine otpadnog mulja.

U tablici 5.5. prikazan je udio mikroelemenata u biomasi virdžinijskog sljeza.

Tablica 5.5. Prikaz vrijednosti mikroelemenata u biomasi virdžinijskog sljeza

	Na (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Mn (mg/kg)
T1 (kontrola)	23,66±1,78 ^a	35,52±2,4 ^a	5,55±6,18 ^b	6,77±0,93 ^{ab}	0,16±0,02 ^a	23,66±1,78 ^a
T2 (1,66 t/ha ST)	30,74±4,6b ^c	44,49±4,67 ^{ab}	1,8±0,27 ^{ab}	8,93±1,2 ^{bc}	0,16±0,03 ^a	30,74±4,6b ^c
T3 (3,32 t/ha ST)	25,87±1,83 ^{ab}	38,96±2,87 ^a	1,37±0,08 ^a	6,17±0,68 ^a	0,15±0,02 ^a	25,87±1,83 ^{ab}
T4 (6,64 t/ha ST)	35,82±9,14 ^c	53,66±13,64 ^b	2,34±0,71 ^{ab}	10,74±3,5 ^c	0,16±0,01 ^a	35,82±9,14 ^c
Srednja vrijednost	29,02	43,16	2,77	8,15	0,16	29,02
Signifikantnost	***	***	***	***	ns	***

Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. Signifikantnost: *** $p < 0,001$ i nesigifikantno (ns). Sve su vrijednosti izražene na suhu tvar.

Natrij, kao i kalcij, zbog reakcije s kalijem i silicijem utječe na pojavu šljake u ložištima. Također, kombinacija natrija s klorom i sumporom dovodi do pojave korozije, a tijekom izgaranja natrij djelomično hlapi pri čemu se formuliraju sulfati i otpušta se klor. Stoga je gorivo kvalitetnije što je manji udio natrija prisutan u njemu (Khan i sur., 2009; Bilandžija, 2015). Borkowska i Lipinski (2007) navode udio natrija u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 90 mg/kg, Bilandžija i sur. (2018) navode udio od 20,73 mg/kg, Monti i sur. (2008) navode udio od 2174 mg/kg. U ovom istraživanju udio se natrija kretao od 23,66 do 35,82 mg/kg (tablica 5.5.). Dobivene vrijednosti u skladu su s literaturnim podacima. Nadalje, vidljivo je da se sadržaj natrija također statistički signifikantno promijenio primjenom različitih tretmana gnojidbe.

Udio se željeza u ovom istraživanju kretao od 35,52 mg/kg do 53,66 mg/kg (tablica 5.5.), dok se u istraživanju Bilandžije i sur. (2018) on kretao od 48,87 mg/kg do 75,39 mg/kg. Dobiveni udio željeza u skladu je s literaturnim navodom. Nadalje, zabilježena je statistički signifikantna promjena udjela željeza u biomasi virdžinijskog sljeza primjenom različitih gnojidbenih tretmana.

U ovom istraživanju sadržaj se bakra kretao od 1,37 mg/kg do 5,55 mg/kg (tablica 5.5.). Jablonowski i sur. (2017) navode udio bakra u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 2,25 mg/kg do 2,09 mg/kg, Wierzbowska i sur. (2016) navode udio od 1,9 mg/kg do 2,67 mg/kg. Dobivena vrijednost od 5,55 mg/kg u kontrolnoj fazi viša je u odnosu na literaturne podatke, a u ostalim tretmanima udio bakra u skladu je s literaturnim navodima. Različiti gnojidbeni

tretmani statistički su značajno utjecali na udio bakra u biomasi virdžinijskog sljeza. Najviši udio bakra zabilježen je u kontrolnoj fazi, a to upućuje na fitoremedijacijski učinak virdžinijskog sljeza. Pritom je najveći učinak zabilježen kod tretmana (T4), kod kojeg je primijenjena najveća količina otpadnog mulja. Samim time, može se zaključiti da je iz aspekta bakra moguća primjena veće količine otpadnog mulja od zakonski propisanih normi.

Udio cinka se u ovom istraživanju kretao od 6,17 mg/kg do 10,74 mg/kg (tablica 5.5.). Wierzbowska i sur. (2016) navode prosječni sadržaj cinka u biomasi virdžinijskog sljeza od 17,66 mg/kg za biomasu tretiranu peletiranim muljem i 21,21 mg/kg za biomasu tretiranu mokrim muljem. Dobiveni rezultati u ovom istraživanju niži su u odnosu na literaturni navod. Nadalje, kao i kod udjela željeza, zabilježena je signifikantna promjena udjela cinka u biomasi virdžinijskog sljeza primjenom različitih gnojidbenih tretmana.

Sadržaj nikla u biomasi virdžinijskog sljeza u ovom istraživanju se kretao od 0,15 mg/kg do 0,16 mg/kg (tablica 5.5.). Bilandžija i sur. (2018) navode udio od 6,72 mg/kg, a Wierzbowska i sur. (2016) navode prosječnu vrijednost u iznosu od 16,44 mg/kg za peletirani mulj i 13,58 mg/kg za gnojidbu mokrim muljem. Dobiveni rezultati u ovom istraživanju niži su u odnosu na literaturne podatke. Različiti tretmani gnojidbe nisu signifikantno utjecali na sadržaj nikla u biomasi virdžinijskog sljeza te je iz aspekta sadržaja nikla moguća primjena veće količina otpadnog mulja.

Udio mangana se u ovom istraživanju kretao od 23,66 do 35,82 mg/kg (tablica 5.5.). Wierzbowska i sur. (2016) navode udio mangana u netretiranoj biomasi virdžinijskog sljeza (kontrola) u iznosu od 51,7 mg/kg, a u prosjeku 63,77 mg/kg za biomasu tretiranu peletiranim muljem i 71,42 mg/kg za biomasu tretiranu mokrim muljem. Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju niže su u odnosu na literaturne podatke. Također, vidljivo je da se primjenom različitih gnojidbenih tretmana statistički signifikantno povećao udio mangana u biomasi virdžinijskog sljeza.

Budući da se primjenom veće količine mulja nije proporcionalno povećao i sadržaj natrija, željeza, bakra, cinka i mangana u biomasi virdžinijskog sljeza, nezahvalno je zaključiti kako se njihov sadržaj povećao samo zbog primjene veće količine otpadnog mulja. Također, vidljivo je da su unatoč primjeni različitih tretmana gnojidbe udjeli navedenih metala niži ili su u skladu s literaturnim podacima.

5.5. Teški metali

U tablici 5.6. prikazane su vrijednosti teških metala u biomasi virdžinijskog sljeza.

Tablica 5.6. Prikaz vrijednosti teških metala u biomasi virdžinijskog sljeza

	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)
T1 (kontrola)	0,53±0,09 ^a	0,74±0,05 ^{ab}	0,02±0 ^{ab}	0,003±0,0007
T2 (1,66 t/ha ST)	0,69±0,1 ^{ab}	0,86±0,15 ^c	0,03±0,01 ^c	0,005±0,0019
T3 (3,32 t/ha ST)	0,51±0,07 ^a	0,7±0,05 ^a	0,02±0 ^a	0,003±0,0007
T4 (6,64 t/ha ST)	0,83±0,28 ^b	0,81±0,04 ^{bc}	0,03±0 ^{bc}	0,004±0,0005
Srednja vrijednost	0,64	0,78	0,03	0,004
Signifikantnost	***	***	***	***

Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. Signifikantnost: *** $p < 0,001$ i nesigifikantno (ns). Sve su vrijednosti izražene na suhu tvar.

Krom, olovo, kadmij i živa pripadaju skupini teških metala i kao takvi predstavljaju nepoželjnu komponentu u sastavu biomase te je poželjna njihova što niža koncentracija (Vassilev i sur., 2010; Krička i sur., 2017).

Sadržaj kroma se u ovom istraživanju kretao od 0,51 mg/kg do 0,83 mg/kg, odnosno u prosjeku od 0,64 mg/kg (tablica 5.6.). Bilandžija i sur. (2018) navode sadržaj kroma u biomasi virdžinijskog sljeza u iznosu od 4,73 mg/kg, a Wierzbowska i sur. (2016) navode prosječnu vrijednost u iznosu od 5,14 mg/kg za gnojdbu peletiranim muljem i 2,97 mg/kg za gnojdbu mokrim muljem. Dobivene vrijednosti ovog istraživanja također su niže u odnosu na literaturne podatke. Različiti gnojdbeni tretmani statistički su signifikantno utjecali na sadržaj kroma u biomasi virdžinijskog sljeza.

U ovom istraživanju udio olova u biomasi virdžinijskog sljeza kretao se od 0,7 mg/kg do 0,86 mg/kg (tablica 5.6.). U istraživanju Jablonowskog i sur. (2016) on se kretao od 0,28 mg/kg do 0,34 mg/kg, pa su dobivene vrijednosti više su u odnosu na literaturni navod. Također, različiti tretmani gnojdbje signifikantno su utjecali na sadržaj olova u biomasi virdžinijskog sljeza.

Udio kadmija u biomasi virdžinijskog sljeza se kretao od 0,02 do 0,03 mg/kg (tablica 5.6.) Jablonowski i sur. (2016) navode udio kadmija u iznosu od 0,38 do 0,44 mg/kg, a Wierzbowska i sur. (2016) navode prosječni udio kadmija 0,167 mg/kg kod primjene peletiranog mulja i 0,221 mg/kg kod primjene mokrog mulja. Udio kadmija dobiven u ovom istraživanju niži je u odnosu na literaturne podatke. Gnojdbeni tretmani statistički su značajno utjecali na sadržaj kadmija u biomasi virdžinijskog sljeza.

Sadržaj žive u ovom se istraživanju kretao od 0,03 mg/kg do 0,05 mg/kg (tablica 5.6.), dok je u istraživanju Jablonowskog i sur. (2016) on također bio manji od 0,1 mg/kg. Različiti

gnojidbeni tretmani statistički su signifikantno utjecali na sadržaj žive u biomasi virdžinijskog sljeza.

Vidljivo je da se primjenom veće količine otpadnog mulja nije proporcionalno povećao i sadržaj teških metala u biomasi virdžinijskog sljeza. Stoga, ne može se zaključiti kako se sadržaj teških metala povećao samo zbog primjene veće količine otpadnog mulja. Usprkos primjeni različitih tretmana gnojidbe, udjeli su navedenih metala niži ili su u skladu s literaturnim podacima. Iznimku predstavlja sadržaj olova kod kojeg je zabilježen viši udio u odnosu na literaturni navod.

5.6. Lignocelulozni sastav

Lignocelulozna biomasa sastoji se od celuloze (40 - 50 %), hemiceluloze (25 - 35%) i lignina (15 - 20%), a sadržaj navedenih komponenta uvjetovan je vrstom biomase (Gray i sur., 2006; Bilandžija i sur., 2018). Lignin predstavlja ključnu komponentu stanične stijenke biljke, a biomasa s višim sadržajem lignina ima višu ogrjevnju vrijednost te je pogodnija za proizvodnju električne i toplinske energije izravnim izgaranjem (Hodgson i sur., 2010; McKendry 2002). Celuloza i hemiceluloza imaju veći sadržaj kisika u odnosu na lignin pa imaju i nižu ogrjevnju vrijednost u odnosu na lignin (Lewandowski i sur., 2003). U istraživanju Bilandžije i sur. (2018) udio lignina u biomasi virdžinijskog sljeza kretao se od 19,88 % do 25,45 %, hemiceluloze 27,33% do 30,1% i celuloze 39,03% do 45,04%. Krička i sur. (2017) navode iduće vrijednosti: za lignin 26,38 %, hemicelulozu 27,21% i celulozu 40,12%, a Wróblewska i sur. (2009) navode vrijednosti za lignin 26,0 %, hemicelulozu 17,1% i celulozu 41,0%. U ovom istraživanju udio lignina kretao se od 15,91% do 17,97%, hemiceluloze 19,33% do 21,17% i celuloze 54,45% do 56,46% (tablica 5.7.). Udio lignina niži je u odnosu na literaturne podatke, udio hemiceluloze u skladu je s literaturnim podacima, a udio celuloze viši je u odnosu na literaturne podatke. Nadalje, različiti gnojidbeni tretmani statistički su značajno utjecali su na udio hemiceluloze i lignina. Sadržaj lignina smanjio se primjenom gnojidbenih tretmana, dok se sadržaj hemiceluloze povećao. Manji udio lignina može predstavljati problem prilikom izravnog izgaranja, dok veći udio hemiceluloze pozitivno utječe na svojstva biomase namijenjenoj za proizvodnju tekućih biogoriva. Stoga, na temelju lignoceluloznog sastava može se zaključiti da je virdžinijski sljez najpogodniji za proizvodnju tekućih biogoriva. Uspoređujući s drugim kulturama, Krička i sur. (2017) navode udjele lignina od 33,65%, hemiceluloze od 12,94% i celuloze od 43,56% za biomasu divovske trske, a udio lignina od 28,39%, hemiceluloze od 19,30% i celuloze od 49,27% za biomasu miskantusa. Cai i sur. (2017) navode udjele lignina od 15,5% do 16,3%, hemiceluloze 26,2% do 28,7% i celuloze od 50,8% do 53,3% za drvenu sječku, dok za pšeničnu slamu navode udjele lignina od 12% do 16%, hemiceluloze od 23% do 30% te celuloze od 35% do 39%. Vidljivo je da je virdžinijski sljez prema lignoceluloznom sastavu u rangi drugih važnijih sirovina korištenih u proizvodnji energije.

Tablica 5.7. Prikaz vrijednosti lignoceluloznog sastava biomase virdžinijskog sljeza

	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)
T1 (kontrola)	56,12±0,96 ^a	19,7±2,06 ^{ab}	17,97±0,82 ^b
T2 (1,66 t/ha ST)	54,45±0,96 ^a	21,17±0,46 ^b	16,51±0,83 ^a
T3 (3,32 t/ha ST)	56,46±1,38 ^a	19,33±1,78 ^a	15,91±1,02 ^a
T4 (6,64 t/ha ST)	54,84±2,65 ^a	20,2±0,83 ^{ab}	16,77±0,83 ^a
Srednja vrijednost	55,47	20,1	16,79
Signifikantnost	ns	***	***

Vrijednosti označene istim slovom statistički se značajno ne razlikuju uz $p < 0,05$. Signifikantnost: *** $p < 0,001$, i nesignifikantno (ns). Sve su vrijednosti izražene na suhu tvar.

6. Zaključak

U ovom istraživanju, primjenom različitih tretmana gnojidbe otpadnim muljem pri uzgoju virdžinijskog sljeza, statistički se signifikantno promijenio udio suhe tvari, vodika te hlapive tvari. Isto se tako statistički signifikantno promijenio i udio mikroelemenata – natrija, željeza, bakra, cinka i mangana, udio svih makroelemenata – kalija, kalcija i magnezija te udio svih teških metala - kroma, olova, kadmija i žive. S obzirom na to da se udio navedenih tvari i elemenata nije proporcionalno promijenio primjenom veće količine otpadnog mulja, ne može se zaključiti da je primjena veće količine otpadnog mulja glavni uzrok promjene udjela istih. Unatoč signifikantnim razlikama, udio tvari i elemenata i dalje je u skladu s podacima navedenim u drugim literaturnim navodima. Kod primjera bakra uočen je fitoremedijacijski učinak virdžinijskog sljeza te je potvrđena mogućnost primjene veće količine otpadnog mulja. Nadalje, različiti tretmani gnojidbe također su utjecali na sadržaj hemiceluloze i lignina te nije uočena proporcionalna promjena sadržaja u odnosu na aplikaciju otpadnog mulja. Veći udio hemiceluloze u biomasi sugerira da je virdžinijski sljez najpogodniji za proizvodnju tekućih biogoriva.

Može se zaključiti, temeljem jednogodišnjih istraživanja, da primjena većih količina otpadnog mulja (od količine propisane Pravilnikom (1,66 t/ha)) nije utjecala negativno na energetska svojstva virdžinijskog sljeza.

7. Literatura

1. Antizar-Ladislao B., Turrion-Gomez J. L. (2008). Second-generation biofuels and local bioenergy systems. Wiley InterScience. Biofuels, Bioprod. Bioref 2(5), 455–469. doi:10.1002/bbb.97
2. Antonkiewicz J., Kołodziej B., Jolanta Bielińska E. (2016). The use of reed canary grass and giant miscanthus in the phytoremediation of municipal sewage sludge. Environmental Science and Pollution Research volume 23, pages 9505–9517
3. Antonkiewicz, J., Kołodziej B., Bielinska, E.J., Glen-karolczyk, K. (2018). The use of macroelements from municipal sewage sludge by the multiflora Rose and the Virginia fanpetals. J. Ecol. Eng. 9, 1–13.
4. Antonowicz J. (2005). Potencjał energetyczny ślazuwca pensylwańskiego (Energy potential of the Virginia mallow), „AURA”, 3, 7–9.
5. Barčić A. P., Grošelj P., Oblak L., Motik D. , Kaputa V., Glavonjić B., Bego M., Perić I. (2020). Possibilities of Increasing Renewable Energy in Croatia, Slovenia and Slovakia – Wood Pellets. Drvna industrija 71 (4) 395-402 (2020). doi: 10.5552/drvind.2020.2024
6. Bilandžija N. (2014). Perspektiva i potencijal korištenja kulture *Miscanthus X Giganteus* u Republici Hrvatskoj, Inženjerstvo okoliša vol.1/No.2
7. Bilandžija N. (2015). Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
8. Bilandžija N., Krička T., Matin A., Leto J., Grubor M. (2018). Effect of Harvest Season on the Fuel Properties of *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby Biomass as Solid Biofuel. Energies 11, 3398.
9. Bilandžija N., Leto J., Fabijanić G., Sito S., Smiljanović I. (2017). Tehnike žetve poljoprivrednih energetskih kultura, Glasnik zaštite bilja 2017, Suvremena mehanizacija i poljoprivreda, br. 4/2017, 112-119
10. Bläsing M., Müller M. (2010). Mass spectrometric investigations on the release of inorganic species during gasification and combustion of Rhenish lignite. Fuel, 89, 2417–2424.
11. Borkowska H., Lipinski W. (2007). The content of selected elements in the biomass of several species of energy plants. Acta Agrophys. 2007, 10, 287–292.
12. Borkowska H., Molas R. (2012). Two extremely different crops, *Salix* and *Sida*, as sources of renewable bioenergy. Biomass Bioenergy 2012;36:234e40.
13. Borkowska H., Styk B. (2006). Virginia fanpetals (*Sida hermaphrodita* Rusby) - cultivation and use. WAR, Lublin, 69.
14. Borkowska H., Wardzinska K. (2003). Some effects of *Sida hermaphrodita* R. cultivation on sewage sludge. Polish Journal of Environmental Studies, 12 (1), 119-122.
15. Cai J., He Y., Yu X., Banks S. W., Yang Y., Zhang X., Yu Y., Liu R., Bridgwater A. V. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76(), 309–322. doi:10.1016/j.rser.2017.03.072

16. Cassida K. A., Muir J. P., Hussey M. A., Read J. C., Venuto B. C., Ocumpaugh W. R. (2005). Biofuel component concentrations and yields of switchgrass in South central US environments. *Crop Science*, 45: 682 – 692.
17. Cherubini F., Peters G.P., Berntsen T., Stromman A.H. i Hertwich E. (2011). CO₂ emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *Bioenergy* 3 (5), 413–426. doi:10.1111/j.1757-1707.2011.01102.x
18. Clarke S., Eng P., Preto F. (2011). Biomass Burn Characteristics, Factsheet, ISSN 1989-712X, 11–033.
19. Cumplido-Marin L., Graves A.R., Burgess P.J., Morhart C., Paris P., Jablonowski N. D., Facciotto G., Bury M., Martens R., Nahm R. (2020). Two Novel Energy Crops: *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. State of Knowledge. *Agronomy* 2020, 10, 928. doi:10.3390/agronomy10070928
20. DHMZ - Državni hidrometeorološki zavod. Dostupno na: https://meteo.hr/klima.php?section=klima_pracenje¶m=srednja_temperatura&Grad=zm_sred&Godina=2022. Pristup- 25.8.2022.
21. Direktiva 2008/98/EZ Europskog parlamenta i vijeća o otpadu i stavljanju izvan snage određenih direktiva. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=en>. Pristup- 11.5.2022.
22. Direktiva 2009/28/EZ Europskog parlamenta i vijeća o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora te o izmjeni i kasnijem stavljanju izvan snage. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=HU>. Pristup- 10.5.2022.
23. Direktiva 2009/72/EZ Europskog parlamenta i vijeća o zajedničkim pravilima za unutarnje tržište električne energije i stavljanju izvan snage Direktive 2003/54/EZ. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0072&from=DE>. Pristup- 18.5.2022.
24. Direktiva 86/278/EEZ o zaštiti okoliša, posebno tla, kod upotrebe mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:l28088&from=HR>. Pristup- 20.5.2022.
25. Dubis B., Jankowski K. J., Załuski D., Sokolski M. (2020). The effect of sewage sludge fertilization on the biomass yield of giant miscanthus and the energy balance of the production process. *Energy* 206. 118189. doi: 10.1016/j.energy.2020.118189
26. Ellabban O., Haitham A. R., Blaabjerg F. (2014). Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748–764. doi:10.1016/j.rser.2014.07.113
27. EN 15148:2009 (2009). Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter. European Committee for Standardization.
28. Eurostat (2022). Renewable energy statistics. Dostupno na: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics. Pristup: 7.6. 2022.
29. Eurostat (2022). Sewage Sludge Production and Disposal. Dostupno na: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?lang=en&dataset=env_ww_spd – za 2019.

30. Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitosti (2022). Obnovljivi izvori energije. Dostupno na: <https://www.fzoeu.hr/hr/obnovljivi-izvori-energije/7573>. Pristup- 2.4.2022.
31. García R., Pizarro C., Lavín A.G., Bueno J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresour. Technol.*, 103: 249-258.
32. Gray K. A., Zhao L., Emptage M. (2006). *Bioethanol. Curr Opin Chem Biol.* 10:141-146
33. 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? *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 6185–6191.
34. Howaniec N., Smoliński A. (2011). Steam gasification of energy crops of high cultivation potential in Poland to hydrogen-rich gas. *Int. J. Hydrogen. Energy*, 36, 2038-2043.
35. HRN EN 14918:2010 (2010): Solid biofuels - Determination of calorific value. European Committee for Standardization.
36. HRN EN 15104:2011 (2011): Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen -- Instrumental methods. European Committee for Standardization.
37. HRN EN 15289:2011 (2011): Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine. European Committee for Standardization.
38. HRN EN ISO 18122:2015 (2015): Solid biofuels -- Determination of ash content. European Committee for Standardization.
39. HRN EN ISO 18134-2:2017 (2017): Solid biofuels — Determination of moisture content. Oven dry method. European Committee for Standardization.
40. Hudcová H., Vymazal J., Rozkošný M. (2019). Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. *Soil & Water Res.*, 14: 104–120. <https://doi.org/10.17221/36/2018-SWR>
41. Iticescu C., Georgescu P. L., Arseni M., Rosu A., Timofti M., Carp, G., Cioca, L. I. (2021). Optimal Solutions for the Use of Sewage Sludge on Agricultural Lands. *Water* 13, 585. <https://doi.org/10.3390/w13050585>
42. Izvješće Europske komisije (2018): A sustainable Bioeconomy for Europe: Strengthening the connection between economy, society and the environment. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0673&from=EN>. Pristup- 3.4.2022.
43. Jablonowski N. D., Kollmann T., Nabel M., Damm T., Klose H., Müller M., Bläsing M., Seebold S., Krafft S., Kuperjans I. (2017). Valorization of Sida (Sida hermaphrodita) biomass for multiple energy purposes. *GCB Bioenergy* 9, 202–214.
44. Jakšić K. (2019). Usporedba teorijskih i empirijskih ogrjevnih vrijednosti maskantusa. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2019.
45. Jurišić V., Voća N., Bilandžija N., Krička T., Antonović A., Grubor M., Matin A., Kontek M. (2017). Pirolitička svojstva važnijih energetskih kultura u RH. 52. Hrvatski i 12. Međunarodni simpozij agronoma, Dubrovnik, Hrvatska. 651-655
46. Kacprzak M., Neczaj E., Fijałkowski K., Grobelak A., Grosser A., Worwag M., Rorat A., Brattebo H., Almas A., Ram Singh B. (2017). Sewage sludge disposal strategies for

- sustainable development. *Environmental Research*, Volume 156, July 2017, Pages 39-46.
47. Kasprzyk A., Leszczuk A., Domaciuk M., Szczuka E. (2013). Stem morphology of the *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby (Malvaceae). *Modern Phytomorphology*, 4, 25.
 48. Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel processing technology*, 90: 21 – 50.
 49. Krička T., Grubor M., Jurišić V., Leto J. , Voća N., Bilandžija N., Matin A. (2017). Nova energetska kultura *Sida hermaphrodita* u Republici Hrvatskoj. Pregledni rad, Glasnik zaštite bilja 5/2017. 44-49.str.
 50. Krička T., Matin A., Bilandžija N., Jurišić V., Antonović A., Voća N. i Grubor M. (2017). Biomass valorisation of *Arundo donax* L., *Miscanthus × giganteus* and *Sida hermaphrodita* for biofuel production (2017) *Int. Agrophys.*, 2017, 31, 575- 581. doi: 10.1515/intag-2016-0085
 51. Krička T., Voća N., Jukić Ž., Janušić V. i Matin A. (2006). Iskustva u proizvodnji i iskorištavanju obnovljivih izvora energije u europskoj uniji. *Krmiva* 48, Zagreb, 1; 49-54. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/file/6054>.
 52. Krička, T., Kiš, D., Jurišić, V., Bilandžija, N., Matin, A., Voća, N. (2014). Ostaci poljoprivredne proizvodnje kao visokovrijedni “zeleni” energent u istočnoj Hrvatskoj. *Hrvatska Akademija znanosti i umjetnosti - Zagreb. Zbornik radova Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije*, 143 – 152.
 53. Kron I., Porvaz P., Králová-Hricinová A., Tóth Š., Sarvaš J. i Polák, M. (2017). Green harvests of three perennial energy crops and their chemical composition. *IJAER* 3, 2870–2883.
 54. Kumar S. i Ghosh P. (2018) Sustainable bio-energy potential of perennial energy grass from reclaimed coalmine spoil (marginal sites) of India, *Renewable Energy* Vol.123 pp.475-485 ref.35
 55. Kurucz E., Antal G., Gábor F.M., Popp, J. (2014). Cost-effective mass propagation of *Virginia fanpetals* (*Sida hermaphrodita* (L.) Rusby) from seeds. *Environ. Eng. Manag. J.* 2014, 13, 2845–2852.
 56. Kuzik M. (2017). Usporedba kvaliteta otpadnih muljeva s uređaja za pročišćavanje . otpadnih voda. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet.
 57. Leto J. (2019). Virdžinijski sljez – zanimljiv energetski usjev (2). *Gospodarski list* br. 17. Dostupno na: <https://gospodarski.hr/rubrike/virdzinijski-sljez-zanimljiv-energetski-usjev-2/> Pristupljeno: 13.5.2022.
 58. Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Andersson B., Basch G., Christian D.G., Jorgensen U., Jones M.B., Riche A.B., Schwarz K.U. i Tayebi K. (2003). Environment and harvest time affect the combustion qualities of *Miscanthus* genotypes. *Agron. J.* 95, 1274–1280.
 59. Masia A.A.T., Buhre B. J. P., Gupta R. P. i Wall T. F. (2007). Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Process. Technol.*, 88, 1071–1081.
 60. Matin A., Krička T., Grubor M., Leto J., Bilandžija N., Voća N., Jurišić V., Zmaić K., Kiš D. i Kopilović I. (2018). Iskoristivost posliježetvenih ostataka za proizvodnju zelene

- energije. Priručnik. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek.
61. Matin B. (2019). Energetske karakteristike biomase divljeg prosa (*Panicum virgatum* L.) u odnosu na različite rokove žetve. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
 62. McKendry P. (2002). Energy production from biomass: Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 37–46.
 63. Mehmood M. A., Ibrahim M., Rashid U., Nawaz M., Ali S., Hussain A., Gull M. (2017). Biomass production for bioenergy using marginal lands. *Sustain. Prod. Consum.* 9, 3–21.
 64. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike (2019): Integrirani nacionalni energetske i klimatski plan za Republiku Hrvatsku za razdoblje od 2021. do 2030. godine. Dostupno na: https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA%20ZA%20ENERGETIKU/Strategije,%20planovi%20i%20programi/hr%20necp/Integrirani%20nacionalni%20energetski%20i%20klimatski%20plan%20Republike%20Hrvatske%20%20_final.pdf. Pristup-5.4.2022.
 65. Ministarstvo znanosti i obrazovanja i AMPEU (2020): Hrana, biogospodarstvo, prirodni resursi, poljoprivreda i okoliš. Dostupno na: <https://www.obzoreuropa.hr/struktura-drugi-stup/hrana-biogospodarstvo-prirodni-resursi-poljoprivreda-i-okolis>. Pristup-5.4.2022.
 66. Molas R., Borkowska H., Kupczyk A., Osiak J. (2018). Virginia Fanpetals (*Sida*) Biomass Can be Used to Produce High-Quality Bioenergy. *Agron. J.* 110:1–6. doi:10.2134/agronj2018.01.0044
 67. Montero G., Coronado M. A., Torres R., Jaramillo B. E., García C., Stoytcheva M., Vázquez A. M., León J. A., Lambert A. A., Valenzuela E. (2016). Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico. *Energy*. 109: 612-619.
 68. Monti A., Di Virgiliob N., Venturia G. (2008). Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass Bioenergy* 2008, 32, 216–223.
 69. Nahm M., Morhart C. (2018). Virginia mallow (*Sida hermaphrodita* (L.) Rusby) as perennial multipurpose crop: biomass yields, energetic valorization, utilization potentials, and management perspectives. *GCB Bioenergy*. DOI: 10.1111/gcbb.12501
 70. Narodne novine (2008). Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi- Članak 8., NN 38/2008. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_38_1307.html
 71. Narodne novine (2015). Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15). Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_10_114_2184.html
 72. Narodne novine (2019). Zakonu o vodama (NN 66/19). Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_66_1285.html
 73. Narodne novine (2021). Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 138/21). Dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/827/Zakon-o-obnovljivim-izvorima-energije-i-visokou%C4%8Dinkovitoj-kogeneraciji>. Pristup-5.4.2022.

74. Obernberger I., Thek G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion. *Biomass Bioenergy* 27, 653–669.
75. Panwar N.L., Kaushik S. C., Kothari S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(3), 1513–1524. doi:10.1016/j.rser.2010.11.037
76. Parmar K. (2017). Biomass—An Overview on Composition Characteristics and Properties. *IRA-JAS* 2017, 7, 42–51.
77. Perea-Moreno M., Samerón-Manzano E., Perea-Moreno A. (2019). Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends. *Sustainability* 11, 863; doi:10.3390/su11030863
78. Peter A., Dujmović Purgar D., Bukarica I., Grubor M., Voća N. (2019). Korištenje biomase invazivne biljne vrste cigansko perje (*Asclepias syriaca* L.) u proizvodnji energije. 54. Hrvatski i 14. Međunarodni simpozij agronoma, Vodice, Hrvatska. 593–597.
79. Plantak I. (2016). Gospodarenje otpadnim muljem. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. Varaždin.
80. Pszczółkowska A., Romanowska-Duda Z., Pszczółkowski W., Grzesik M. i Wysokińska Z. (2012). Biomass Production of Selected Energy Plants: Economic Analysis and Logistic Strategies, *Comparative Economic Research* 3(15), 77-103. DOI10.2478/v10103-012-0018-6
81. Romanowska-Duda Z. B., Grzesik M., Piotrowski K. (2009). Ecological Utilization of Sewage Sludge in Production of Virginia Fanpetals (*Sida hermaphrodita* Rusby): Biomass as the Source of Renewable Energy. *GRAFIMA Publishers, D. Gounari*, 62–68, Thessaloniki, vol. III, p. 1261–1266.
82. Slepetyš J., Kadziulienė Z., Sarunaite L., Tilvikiene V., Kryzeviciene A. (2012). Biomass potential of plants grown for bioenergy production. *Renewable Energy and Energy Efficiency*, 66-72.
83. Stojanov B. (2021). Primjena mulja iz pročištača otpadnih voda u uzgoju miskantusa za energetske svrhe. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
84. Stolarski M. J., Krzyzaniak M., Śnieg M., Słomska E., Piórkowski M., Filipkowski R. (2014). Thermophysical and chemical properties of perennial energy crops depending on harvest period. *Int. Agrophys.* 28, 201–211
85. Stolarski M. J., Szczukowski S., Tworkowski J., Krzyzaniak M., Gulczynski P., Mleczek M. (2013). Comparison of quality and production cost of briquettes made from agricultural and forest origin biomass. *Renew. Energy* 2013, 57, 20–26.
86. Sutherlin C. E., Brunzell N. A., Oliveira G., Crews T. E., DeHaan L. R., Vico G. (2019). Contrasting Physiological and Environmental Controls of Evapotranspiration over Kernza Perennial Crop, Annual Crops, and C4 and Mixed C3/C4 Grasslands. *Sustainability* 11, 1640; doi:10.3390/su11061640
87. Šegon V., Šimek T., Oradini D., Marchetti M. (2014). Priručnik za učinkovito korištenje biomase. Hrvatski šumarski institut, str 4-12.
88. Šiaudinis G., Jasinskas A., Šarauskis E., Steponavičius D., Karčauskienė D., Liaudanskienė I. (2015). The assessment of Virginia mallow (*Sida hermaphrodita*

- Rusby) and cup plant (*Silphium perfoliatum* L.) productivity, physico-mechanical properties and energy expenses. *Energy* 93, 606-612
89. Tušar B. (2004). Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode sa zakonskom regulativom. Zagreb: Croatia knjiga. str 78-89.
 90. Tušar B. (2010). Pročišćavanje otpadnih voda. Zagreb: Kigen d.o.o./Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu. str. 273-315.
 91. Unal H., Alibas K. (2007). Agricultural Residues as Biomass Energy, *Energy Sources, Part B. Economics, Planning and Policy*, 2: 123 - 140.
 92. Van Loo, S., Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. Earthscan: London, UK, ISBN 9781844072491
 93. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89: 913 – 933.
 94. Voća N. (2009). Energetska iskoristivost biomase i biogoriva u poljoprivredi 1. Interna skripta Zavoda za Poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport. Agronomski fakultet, Zagreb.
 95. Voća N., Krička T., Peter A., Grubor M., Matin A., Jurišić V. (2018). Energetska iskoristivost kore i sjemenke nara. 53. Hrvatski i 13. Međunarodni simpozij agronoma, Vodice, Hrvatska. 535-539
 96. Voća N., Leto J., Karažija T., Bilandžija N., Peter A., Kutnjak H., Šurić J. i Poljak M. (2021). Energy Properties and Biomass Yield of *Miscanthus x Giganteus* Fertilized by Municipal Sewage Sludge. *Molecules* 26, 4371. <https://doi.org/10.3390/molecules26144371>
 97. Vouk D., Malus D., Tedeschi S. (2011). Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, *Građevinar*, Vol. 63 No. 04., pp. 341-349.
 98. Vouk D., Nakic D., Siljeg M. (2017). Sewage sludge disposal routes: Case study - North Adriatic region in Croatia. IWA. Dostupno na: [https://www.researchgate.net/publication/321579280 Sewage sludge disposal routes Case study - North Adriatic region in Croatia/citations](https://www.researchgate.net/publication/321579280_Sewage_sludge_disposal_routes_Case_study_-_North_Adriatic_region_in_Croatia/citations). Pristup- 23.6.2022.
 99. Vouk D., Nakić D., Štirmer N., Serdar M. (2015). Korištenje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u betonskoj industriji. Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet. Zagreb. str. 1-39.
 100. Vouk D., Serdar M., Nakić D., Anić-Vučinić A. (2016). Korištenje mulja s UPOV-a u proizvodnji cementnog morta i betona. Pregledni rad. *Građevinar* 3/2016. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/file/230032> Pristup- 23.6.2022.
 101. Wierzbowska J., Sienkiewicz S., Krzebietke S., Sternik P. (2016). Content of selected heavy metals in soil and in Virginia mallow (*Sida hermaphrodita*) fertilised with sewage sludge. *J. Elem.*, 21(1): 247-258. DOI: 10.5601/jelem.2015.20.3.975
 102. Wróblewska H., Komorowicz M., Pawłowski J., Cichy, W. (2009). Chemical and energetical properties of selected lignocellulosic raw materials. *Folia For. Pol.* 40, 67–78.

Životopis

Ella Krizman rođena je 2. siječnja 1998. godine u Varaždinu. Pohađala je Drugu gimnaziju u Varaždinu (prirodoslovno matematički smjer) i završila je 2016. godine. Iste godine upisala je preddiplomski studij na Agronomskom fakultetu u Zagrebu, smjer ekološka poljoprivreda. Preddiplomski studij završila je 2019. godine te iste godine upisala diplomski studij smjera Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi. Na posljednjoj godini studija sudjelovala je na Erasmus+ studijskom boravaku u Češku, na „Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Agrobiological Sciences, Food and Natural Resources“. Nakon semestra provedenog u Češkoj odradila je Erasmus+ stručnu praksu na Institutu Jean - Pierre Bourgin u Versaillesu u Francuskoj. Aktivno se koristi engleskim jezikom u govoru i pismu te programskim paketom „Microsoft Office“.