

Utjecaj poboljšivača tla "Biosulfat plus" na kemijska svojstva tla, prinos i kvalitetu kukuruza

Lasić, Doria

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:250320>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**UTJECAJ POBOLJŠIVAČA TLA „BIOSULFAT
PLUS“ NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA, PRINOS
I KVALITETU KUKURUZA**

DIPLOMSKI RAD

Doria Lasić

Zagreb, rujan, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Agroekologija

**UTJECAJ POBOLJŠIVAČA TLA „BIOSULFAT
PLUS“ NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA, PRINOS
I KVALITETU KUKURUZA**

DIPLOMSKI RAD

Doria Lasić

Mentor:

prof. dr. sc. Lepomir Čoga

Zagreb, rujan, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Doria Lasić**, JMBAG 0178109453, rođena 23.03.1997. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

UTJECAJ POBOLJŠIVAČA TLA „BIOSULFAT PLUS“ NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA, PRINOS I KVALITETU KUKURUZA

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Doria Lasić**, JMBAG 0178109453, naslova

**UTJECAJ POBOLJŠIVAČA TLA „BIOSULFAT PLUS“ NA KEMIJSKA SVOJSTVA
TLA, PRINOS I KVALITETU KUKURUZA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana
_____ .

Povjerenstvo:

1. prof. dr. sc. Lepomir Čoga mentor
2. prof. dr. sc. Željko Jukić član
3. doc. dr. sc. Tomislav Karažija član

potpisi:

Sadržaj

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | UVOD | 1 |
| 1.1 | CILJ RADA..... | 2 |
| 2 | PREGLED LITERATURE | 3 |
| 2.1 | OTPADNE VODE..... | 3 |
| 2.1.1 | <i>Karakteristike otpadnih voda</i> | 4 |
| 2.1.2 | <i>Vrste otpadnih voda</i> | 6 |
| 2.2 | PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA | 8 |
| 2.2.1 | <i>Prethodni tretman</i> | 8 |
| 2.2.2 | <i>Primarni tretman</i> | 10 |
| 2.2.3 | <i>Sekundarni tretman</i> | 11 |
| 2.2.4 | <i>Tercijarni tretman</i> | 13 |
| 2.3 | MULJ OTPADNIH VODA | 15 |
| 2.3.1 | <i>Zbrinjavanje mulja otpadnih voda</i> | 15 |
| 2.3.2 | <i>Mulj otpadnih voda u poljoprivredi</i> | 20 |
| 3 | MATERIJALI I METODE | 23 |
| 3.1 | TERENSKA ISTRAŽIVANJA | 23 |
| 3.1.1 | <i>Postavljanje poljskog pokusa</i> | 23 |
| 3.1.2 | <i>Uzorkovanje tla i biljnog materijala</i> | 26 |
| 3.2 | ANALIZA UZORAKA U LABORATORIJU | 26 |
| 3.3 | ANALIZA POBOLJŠIVAČA BIOSULFAT PLUS..... | 27 |
| 4 | REZULTATI | 29 |
| 4.1 | KEMIJSKE ZNAČAJKE TLA | 29 |
| 4.1.1 | <i>Reakcija tla (pH)</i> | 29 |
| 4.1.2 | <i>Humus u tlu</i> | 31 |
| 4.1.3 | <i>Ukupni dušik</i> | 33 |
| 4.1.4 | <i>Amonijačni oblik dušika</i> | 35 |
| 4.1.5 | <i>Nitrati u tlu</i> | 36 |
| 4.1.6 | <i>Fiziološki aktivni fosfor u tlu</i> | 37 |
| 4.1.7 | <i>Fiziološki aktivni kalij u tlu</i> | 39 |
| 4.2 | TEŠKI METALI U TLU | 40 |
| 4.2.1 | <i>Željezo</i> | 40 |
| 4.2.2 | <i>Mangan</i> | 41 |
| 4.2.3 | <i>Cink</i> | 43 |
| 4.2.4 | <i>Bakar</i> | 44 |
| 4.2.5 | <i>Nikal</i> | 45 |
| 4.2.6 | <i>Molibden</i> | 47 |
| 4.2.7 | <i>Kobalt</i> | 47 |
| 4.2.8 | <i>Olovo</i> | 48 |
| 4.2.9 | <i>Krom</i> | 49 |
| 4.2.10 | <i>Kadmij</i> | 50 |
| 4.2.11 | <i>Arsen</i> | 51 |
| 4.2.12 | <i>Živa</i> | 53 |
| 4.3 | SADRŽAJ MAKROELEMENTATA U BILJNOM MATERIJALU | 53 |
| 4.3.1 | <i>Makroelementi u nadzemnom dijelu biljke</i> | 53 |
| 4.3.2 | <i>Makroelementi u zrnu kukuruza</i> | 54 |
| 4.4 | TEŠKI METALI U BILJCI | 54 |
| 4.4.1 | <i>Teški metali u biljnom materijalu</i> | 55 |
| 4.4.2 | <i>Teški metali u zrnu kukuruza</i> | 57 |
| 4.5 | KVALITETA ZRNA | 58 |
| 5 | RASPRAVA | 59 |
| 6 | ZAKLJUČAK | 62 |

| | |
|------------------|----|
| LITERATURA | 63 |
| ŽIVOTOPIS..... | 72 |

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Doria Lasić**, naslova

UTJECAJ POBOLJŠIVAČA TLA „BIOSULFAT PLUS“ NA KEMIJSKA SVOJSTVA TLA, PRINOS I KVALITETU KUKURUZA

Cilj istraživanja bio je utvrditi utjecaj poboljšivača tla „Biosulfat plus“ na kemijska svojstva tla, prinos i kvalitetu kukuruza. Pokus je postavljen po slučajnom bloknom rasporedu s osam varijanti u četiri ponavljanja: kontrola (bez gnojidbe), gnojidba mineralnim gnojivima (250 kg N/ha), „Biosulfat plus“ (150, 200 i 250 kg N/ha), kombinacija mineralne gnojidbe i „Biosulfata plus“ u odnosu 1:1 (150, 200 i 250 kg N/ha). Test kultura u pokusu bila je kukuruz, hibrid 0725 Pioneer. U svrhu utvrđivanja učinkovitosti „Biosulfata plus“ uzorci tla su uzeti tri puta tijekom vegetacije iz sloja 0-30 i 30-60 cm dubine (prije gnojidbe u fazi silaže i u berbi kukuruza za zrno), a uzorci biljnog materijala u fazi silaže (cijela biljka) i u berbi (zrno i nadzemni dio biljke). Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da je primjena poboljšivača „Biosulfat plus“ imala pozitivan utjecaj na prinos zrna i sadržaj proteina u zrnu kukuruza, bez štetnog utjecaja na kemijska svojstva tla i akumulaciju teških metala u tlu i biljnom materijalu.

Ključne riječi: mulj otpadnih voda, poboljšivač tla, kukuruz, proteini, teški metali

Summary

Of the master's thesis – student **Doria Lasić**, entitled

INFLUENCE OF WASTEWATER SLUDGE "BIOSULFATE PLUS" ON SOIL CHEMICAL PROPERTIES, YIELD AND QUALITY OF MAIZE

The aim of this research was to assess the effects of using wastewater sludge on the chemical properties of the soil, yield and quality of maize. The experiment was set up according to a random block arrangement with eight variants in four repetitions: control (without fertilization), fertilization with mineral fertilizers (250 kg N/ha), "Biosulfat plus" (150, 200 and 250 kg N/ha), a combination of mineral fertilization and "Biosulfat plus" in a 1:1 ratio (150, 200 and 250 kg N/ha). The test crop in the experiment was maize, hybrid 0725 Pioneer. To determine the effectiveness of "Biosulfat plus", soil samples were taken three times during the growing season from the soil layers 0-30 and 30-60 cm (before fertilizing in the silage phase and in the harvesting of maize for grain) and samples of plant material in the silage phase (whole plant) and in the harvest (grain and shoot). Based on the results, it can be concluded that application of the fertilizer "Biosulfat plus" had a positive effect on yield and protein content in maize grain, without a harmful effect on the chemical properties of the soil and the accumulation of heavy metals in the soil and plant material.

Keywords: wastewater sludge, fertilizer, maize, proteins, heavy metals

1 Uvod

Porast opće populacije ljudi i razvoj urbanih sredina dovode do većeg korištenja voda. Prilikom same uporabe voda u kućanstvima i ostalim infrastrukturama, u vodu dolaze razne organske i anorganske tvari koje dovode do degradacije kvalitete vode (Iticescu i sur. 2018.). Samim time, potreba za njenim pročišćavanjem je iz dana u dan sve veća. Sukladno tome, članice Europske Unije moraju slijediti načela Direktive EU (91/271/EEC) koja propisuje standarde kvalitete pročišćenih otpadnih voda. Pročišćavanje otpadnih voda je danas vrlo bitan aspekt modernog društva i očuvanja zdravlja ljudi i ekosustava. Njihovim pročišćavanjem nastaje mulj, čije zbrinjavanje danas predstavlja problem s obzirom da se on u mnogim postrojenjima smatra otpadom (Iticescu i sur. 2018.). Velike količine otpadnih voda i dobivenog mulja dovode u pitanje kvalitetu okoliša i njegovo očuvanje. Radi toga se nastoji pronaći ekološki sigurno rješenje za njihovo ne samo zbrinjavanje, već i iskorištavanje svojstava u korisne svrhe (Kalavrouziotis i Koukoulakis 2016.).

Mulj otpadnih voda je nastao kao konačan produkt pročišćene vode. To je koncentrirana suspenzija krute tvari, koje su ostale nakon što je proces pročišćavanja završen (US EPA 1993.). Jedno rješenje odlaganja otpadnog mulja se nalazi u njegovoj primjeni u poljoprivredi. Naime, mulj sadrži mnoge hranjive tvari koje mogu povoljno utjecati na kvalitetu tla i uzgajanih kultura (Vouk i sur. 2011.). Prvenstveno je to organska tvar bogata hranjivima, koja se može koristiti u svrhu ishrane bilja ali i kao poboljšivač tla. Organska tvar mulja može povoljno utjecati na kvalitetu tla, poboljšanje strukture tla, vodozračnih uvjeta u tlu, adsorpcije hranjiva i dr. (Vouk i sur. 2011.).

Jedan od faktora koji utječe na nesigurnost korištenja mulja otpadnih voda u poljoprivredi je njegov kemijski sastav koji ovisi o vrsti otpadnih voda i samom sustavu pročišćavanja (US EPA 1993.). Kako bi se mogao koristiti u poljoprivredne svrhe, komunalni mulj treba imati određene karakteristike koje ne smiju ugroziti i negativno utjecati na agroekosustav na kojim se primjenjuje (Vouk i sur. 2011.). S obzirom da je to proizvod nastao pročišćavanjem komunalnih voda, u njemu se mogu naći toksične i štetne tvari poput teških metala, patogena i organskih onečišćivača, koji su proizašli iz kućanstava i ostalih korisnika vode (Von Sperling 2007.). Zbog toga se posebno obraća pozornost na njihovu regulaciju i maksimalno pročišćavanje prije samog korištenja mulja. S obzirom na današnji razvoj uređaja za pročišćavanje vode, dobivena voda i mulj mogu biti visoke kvalitete te se ponovno koristiti (US EPA 1993.). Ovaj proces je vrlo značajan za budućnost zbrinjavanja otpada jer konačan produkt pročišćavanja otpadnih voda je u potpunosti primjenjiv na ekološki siguran način u svrhu poboljšanja kvalitete tla i uzgajanih kultura. Korištenje obrađenog mulja kao poboljšivača tla je puno jeftiniji ali i kvalitetniji način uporabe mulja otpadnih voda od njegova odlaganja na sanitarnim odlagalištima i spaljivanja, koji su najpopularniji načini zbrinjavanja mulja (Lamastra i sur. 2018.). "Biosulfat plus" je poboljšivač tla dobiven

pročišćavanjem otpadnih voda te se u ovom radu nastoji prikazati njegov utjecaj na prinos i kvalitetu kukuruza i kvalitetu tla na kojem se primjenjuje.

1.1 Cilj rada

Ciljevi rada su:

- utvrditi kemijske značajke tla (pH, % humusa, %N, Nmin, mg/100g tla P_2O_5 i K_2O) i ukupni sadržaj teških metala u tlu (Fe, Zn, Cu, Cd, Mn, Ni, Cr, Mo, As, Co, Hg) prije postavljanja pokusa
- utvrditi utjecaj poboljšivača tla "Biosulfat plus" na kemijska svojstva tla i sadržaj teških metala u tlu
- utvrditi utjecaj poboljšivača Biosulfat plus na prinos i kvalitetu kukuruza te na akumulaciju teških metala u biljci

2 Pregled literature

2.1 Otpadne vode

Pod pojmom otpadnih voda podrazumijevaju se sanitarne, industrijske i oborinske vode čiji se sadržaj razlikuje ovisno o vrsti i kvantiteti pojedinih supstanci (Vouk i sur. 2011.). Početak korištenja otpadnih voda na obradivim površinama započinje prije otprilike 150 godina na području zapadne Europe i Sjeverne Amerike. S obzirom da tada voda nije prolazila sustave pročišćavanja ubrzo je nastalo veliko onečišćenje, ne samo na lokaliziranim područjima korištenja nego i njezinim transportom putem rijeka što je dovelo do kontaminacije voda i tla (CFR 2018.). Tijekom godina dolazi do razvoja procesa u pročišćavanju i zbrinjavanju otpadnih voda te se znatno smanjuje njihov rizik za okoliš i zdravlje ljudi, a danas se one prikupljaju pomoću javne vanjske kanalizacijske mreže otpadne vode i dovode se do centralnog uređaja za njihovo pročišćavanje (CFR 2018.). Svakodnevne aktivnosti čovjeka uzrokuju unošenje raznih tvari u sustav za kanalizaciju, a neke od njih mogu biti štetne za zdravlje ljudi i okoliša. Zbog toga je nužno primjenjivati sustav za pročišćavanje otpadnih voda kako bi uklonio sve štetne tvari iz voda i omogućio njezino daljnje korištenje i vraćanje u ekosustav. Sastav otpadnih voda može jako varirati jer ovisi o mnogo faktora, a neki od njih su brojnost stanovnika, količina i kvaliteta ispuštenih industrijskih otpadnih voda, dotok oborinskih voda i dr. (Koivunen 2007.).

Generalno je poznat sastav tvari otpadnih voda, a radi lakšeg upravljanja kvalitete voda, mogu se podijeliti u sljedeće skupine (US EPA 1993.):

- organska tvar
- patogeni organizmi
- nutrijenti
- toksične tvari

Biorazgradiva organska tvar se pretežito sastoji od ugljikohidrata, ulja, masti i proteina, a ispuštanjem u prirodne sustave dolazi do velike potrošnje kisika za njihovu razgradnju (Koivunen 2007.). Najveće koncentracije nutrijenata u komunalnim otpadnim vodama zauzimaju dušični i fosforni spojevi, a zajedno s organskom tvari uzrokuju proces eutrofikacije u prirodnim vodama (Koivunen 2007.). Osim toga, otpadne vode u sebi sadrže toksične tvari kao što su to teški metali, organski onečišćivači (pesticidi, deterdženti, fenoli, cijanidi, masti, ulja i dr.) i patogeni organizmi te je zbog toga nužno provesti pročišćavanje prije ponovnog ispuštanja i korištenja (Akcin i sur. 2013.).

2.1.1 Karakteristike otpadnih voda

Svojstva otpadnih voda su mnogobrojna, a ovisno o njihovim sličnostima, dijelimo ih na fizikalne, kemijske i biološke karakteristike.

Fizikalne karakteristike

Mjeri se boja, temperatura, miris, zamućenost i čvrsta tvar. Karakteristična boja otpadnih voda je uglavnom siva, dok kod septičkog otpada prevladava tamno siva prema crnoj (Von Sperling 2007.). Osim toga, boja s vremenom tamni kada anaerobni uvjeti počnu prevladavati (Golconda 2016.). Karakterističan miris otpadnih voda nastaje zbog mikrobiološke razgradnje organske tvari, a intenzivniji je prilikom anaerobne razgradnje zbog nastanka sumporovodika (Akcin i sur. 2013.). Temperatura je indikator biološke aktivnosti, prilikom čega više temperature ukazuju na veće koncentracije mikroorganizama. Označava topljivost plinova, pri čemu otopljeni kisik direktno utječe na rad i rast mikroorganizama u otpadnim vodama. Zamućenost prikazuje količinu svjetlosti koja je apsorbirana ili odbijena od suspendiranog materijala u vodi i zbog toga može biti približan indikator količine suspendiranih čestica (Akcin i sur. 2013.). Često se mjeri i električna vodljivost (EC) koji predstavlja količinu otopljenih soli u vodi (Amoatey i Bani 2011.).

Premda čvrste tvari čine svega 0,1% ukupnog udjela u otpadnim vodama ipak su glavnim razlogom njihovog pročišćavanja (Von Sperling 2007.). Mogu se podijeliti na temelju više klasifikacija; prema veličini i obliku, kemijskim karakteristikama i taloženju. Prema veličini mogu biti suspendirane i otopljene čestice. Suspendirane čestice su veće čestice (promjer veći od 1 μm) koje se mogu odvojiti filteri papirom, dok su otopljene premale da bi se zadržale (promjer manji od 10^{-3} μm) (Von Sperling 2007.). Čestice koje su po veličini između suspendiranih i otopljenih čine koloidne čestice no njihova identifikacija je teža filtracijom. Prema kemijskim karakteristikama, dijele se na hlapljive (organska tvar) i fiksne; primjenom visokih temperatura (550°C), dolazi do oksidacije organske tvari i ona ishlapi, a ono što ostaje predstavlja inertnu, odnosno fiksnu tvar (Von Sperling 2007.). Prema sposobnosti taloženja, dijele se ovisno o mogućnosti čestica da se talože unutar sat vremena.

U analizi otpadnih voda najčešće se prikazuju vrijednosti ukupnih čvrstih tvari, koja predstavlja ukupnu količinu navedenih čestica, hlapljiva organska tvar, ukupne otopljene čvrste tvari i ukupne suspendirane čvrste tvari.

Kemijske karakteristike otpadnih voda

Podrazumijevaju mnoga kemijska svojstva otpadnih voda, a to su pH, EC, organska tvar, kisik u vodi, određeni kemijski spojevi, elementi i dr.

Vrijednost pH otpadne vode uglavnom je alkalna, no prilikom razgradnje organske tvari može doći do smanjenja vrijednosti pH (Golconda 2016.). Organska tvar u otpadnim vodama prema veličini i obliku može biti suspendirana i otopljena, a prema stupnju razgradnje inertna i biorazgradiva (Von Sperling 2007.). Indirektne metode izračuna količine organske tvari se mogu prikazati mjerenjem koncentracije kisika, dok direktne podrazumijevaju mjerenje organskog ugljika (Von Sperling 2007.).

Mikrobiološka razgradnja organske tvari u otpadnim vodama zahtjeva potrošnju kisika što dovodi do anaerobnih uvjeta i pada kvalitete vode. Iz tog razloga se mjerenjem količine potrošenog kisika u vodi može pretpostaviti koja se količina organske tvari nalazi u otpadnim vodama. Važan parametar u izračunu čini biokemijska potrošnja kisika (BPK) odnosno količina kisika potrebna za stabilizaciju organske tvari aerobnim mikrobiološkim procesima te se smatra indirektnim pokazateljem razgradive organske tvari (Golconda 2016.). S obzirom da potpuna oksidacija traje dugo vremena, u primjenu se uvodi BPK₅ koja označava vrijednost oksidacije organske tvari. Određuje se miješanjem s destiliranom vodom na 20°C u trajanju od 5 dana. Ovaj proces omogućuje smanjenje organske tvari i do 70% od početne vrijednosti. Nadalje, mjerenje kemijske potrošnje kisika (KPK) radi na sličnom principu kao i BPK no koristi se snažan oksidans kalijev dikromat u kiselom mediju kako bi se otkrila potrebna količina kisika za oksidaciju organske tvari (Von Sperling 2007.). Mjerenjem otopljenog kisika u otpadnim vodama se također može prikazati količina kisika dostupnog mikroorganizmima za razgradnju organske tvari (Akcin i sur. 2013.). Direktna metoda podrazumijeva mjerenje količine oslobođenog ugljičnog dioksida, a prikazuje se u obliku ukupne količine organskog ugljika.

Veće koncentracije dušika i fosfora mogu dovesti do ekoloških šteta poput eutrofikacije. Fosfor dolazi u obliku anorganskog i organskog oblika, dok dušik u otpadnim vodama dolazi u obliku amonijaka, nitrita i nitrata. Mikroorganizmi konzumiraju dušik i fosfor što uzrokuje smanjenje koncentracije kisika i stvaranja anaerobnih uvjeta štetnih za organizme poput riba u vodama (Akcin i sur. 2013.). Zbog toga je nužno određivanje dušičnih i fosfornih spojeva u otpadnim vodama i njihova daljnja obrada, a mjere se ukupni dušik, N_{min} (mineralni oblici dušika; amonijačni i nitratni dušik) i sadržaj fosfora (Amoatey i Bani 2011.).

U analizi kvalitete otpadnih voda mjeri se koncentracija klorida s obzirom da otpadne vode mogu imati veće količine koje mogu narušiti osmotski tlak između tla i biljke (Akcin i sur. 2013.). Osim toga, u sastavni dio otpadnih voda spadaju teški metali, masti i ulja, organski onečišćivači kao što su to organski halogenidi i dr.

Biološke karakteristike otpadnih voda

U otpadnim vodama se mogu nalaziti mnogi organizmi, a neki od njih su patogeni. Zbog toga je nužno napraviti analizu otpadnih voda, a mjeri se ukupna količina koliforma, prilikom čega su neki od njih fekalni koliformi te parazitski crvi i jajašca

(Amoatey i Bani 2011.). Organizmi u otpadnim vodama su mnogobrojni, a pripadaju skupinama bakterija, virusa, protozoa i helminta (Von Sperling 2007.). U skupinu fekalnih koliforma pripadaju bakterije koje se nalaze u probavnom sustavu ljudi i životinja, a najčešće su to grupe *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter* i *Citrobacter*.

2.1.2 Vrste otpadnih voda

Prema porijeklu i karakteru otpadne vode dijelimo na kućanske, industrijske i oborinske.

Kućanske otpadne vode

Kućanske otpadne vode su nastale prilikom korištenja voda u kućanstvima, trgovačkim i uslužnim djelatnostima, tvrtkama te institucijama koje pripadaju određenom lokalitetu (Amoatey i Bani 2011.). Njihov sastav čini 99.9% vode, no preostali dio čine tvari zbog kojih ove vode trebaju proći kroz sustav za pročišćavanje voda (Von Sperling 2007.).

Kod kućanskih otpadnih voda razlikujemo sivu i crnu vodu. Pod pojmom sive vode se smatra ona voda koja je nastala prilikom korištenja vode u perilicama za pranje rublja, za održavanje kupaonica i za pranje u kuhinji i sl. dok crna voda nastaje isključivo zagađenjem vode tjelesnim ekskrementima (Fahad i sur. 2019.). Koliko će se vode utrošiti ovisi o mnogim faktorima. U mjestima u kojima je voda manje dostupna i skuplja, potrošnje su niže. Što su veći gradovi, urbanizirane i industrijske zone, te veća ekonomska primanja, tamo ima i više potrošnje (Von Sperling 2007.). Kvaliteta kućanskih otpadnih voda je vidljiva u tablici 2.1.2.1. Čvrste tvari podrazumijevaju tjelesne ekskreme, hranu, wc papir, masti, ulja, metale, deterdžente, sapune, šljunak i dr., od čega 70% čine organska tvar, a 30% anorganska tvar (Akcin i sur. 2013.). Najčešći otopljeni plinovi u kućanskih vodama su hidrogen sulfid, metan i amonijak (produkti razgradnje organske tvari), te kisik, ugljični dioksid i dušik (Akcin i sur. 2013.).

Tablica 2.1.2.1. Kvaliteta kućanskih otpadnih voda

| Parametri | koncentracija |
|------------------------------------|---------------|
| ukupne čvrste tvari | 350-1350 mg/l |
| ukupne otopljene čestice | 200-900 mg/l |
| suspendirane čestice | 100-450 mg/l |
| ukupne količine organskog ugljika | 80-290 mg/l |
| Biokemijska potrošnja kisika (BPK) | 110-400 mg/l |
| Kemijska potrošnja kisika (KPK) | 250-1000 mg/l |

| | |
|---|---|
| ukupni dušik (Nuk) amonijak nitrati | 20-85 mg/l 20-50 mg/l 0-2 mg/l |
| fosfor (P) | 4-15 mg/l |
| masti i ulja | 50-150 mg/l |
| ukupni koliformi fekalni koliformi | 10 ⁷ -10 ¹⁰ org/100ml 10 ⁶ -10 ⁹ org/100ml |

izvor: Von Sperling (2007.), Fahrhad i sur. 2019.

Industrijske otpadne vode

Tip industrije te postupci i procesi unutar proizvodnje utječu i o tome koliko će u određenom industrijskom pogonu nastati otpadnih voda. Tako npr. dvije industrije s istim konačnim produktima mogu imati različite količine nastalih otpadnih voda (Jebin i sur. 2021.). Jedni od glavnih polutanata u industrijskim otpadnim vodama su teški metali, ulja, pesticidi, razne kemikalije i nusproizvodi proizvodnje i dr. (Jebin i sur. 2021.). Neki od najčešćih organskih onečišćivača su fenol, metil klorid, toluen, kloroform, tetrakloretilen, etilbenzen te mnogi dr. (Von Sperling 2007.). U ovu skupinu otpadnih voda pripadaju vode koje su nastale od raznih industrijskih postrojenja. Razlikuju se dvije vrste: biološki razgradive industrijske otpadne vode, najčešće porijeklom iz prehrambene industrije, se zbog svojeg sličnog sastava mogu miješati s kućanskim otpadnim vodama. Biološki nerazgradive otpadne vode u sebi sadrže tvari koje mogu biti štetne za kanalizacijski sustav te se zbog toga prije moraju pročititi. Pročišćavaju se korozivne, zapaljive i eksplozivne tvari (metanol, heksan, benzen i dr.), tvari koje negativno utječu na biološku razgradnju i tvari koje sprječavaju normalni rad i funkciju uređaja za pročišćavanje.

Oborinske otpadne vode

Oborinske vode donose iz atmosfere na zemljinu površinu otopljene tvari koje zajedno ulaze u kanalizacijski sustav i nastaju kao dio otpadnih voda (Von Sperling 2007.). Pod pojmom poljoprivrednih otpadnih voda se podrazumijevaju i oborine koje tlo nije uspjelo apsorbirati te su se zbog toga procijedile do podzemnih ili obližnjih površinskih voda (Jebin i sur. 2021.). Otpadne oborinske vode u gradovima mogu biti posebno onečišćene s obzirom na intenzitet onečišćenja gradova zbog prometa, industrije, sušnih razdoblja, trajanja i jačine oborina i dr. (Von Sperling 2007.). Kod oborinskih otpadnih voda jest karakteristično difuzno onečišćenje, tj. onečišćenje nastalo prilikom transporta onečišćivača s više raspršenih lokacija unutar regije i njihovo sakupljanje do kanalizacijskih sustava. To se dešava pogotovo kod oborina jačeg intenziteta koje svojim tokom prenose polutante (Von Sperling 2007.). Onečišćivače koje prenosi

oborinska voda mogu biti raznoliki, a neki od njih su pesticidi, teški metali, patogeni, plastika i dr. (Jebin i sur. 2021.).

2.2 Pročišćavanje otpadnih voda

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda se sastoji od više procesa i objekata čija je funkcija pročititi otpadne vode do zadovoljavajuće i propisane razine (Schröder i sur. 2001.). Postoje 3 glavne razine za pročišćavanje otpadnih voda; primarna, sekundarna i tercijarna obrada, a u nekim slučajevima primarnom prethodi prethodni tretman radi zaštite od oštećenja uređaja. Svaka od ovih razina djeluje i pročišćava otpadnu vodu od različitih polutanata, čime voda postaje sve čišća kako se kreće kroz sustav za pročišćavanje.

2.2.1 Prethodni tretman

U prethodnom tretmanu voda prolazi kroz sustav prosijavanja kako bi se uklonile velike krute čestice kao što su to tekstil, papir, plastika, guma, lišće, krpe i slično (Oakley 2018., Kardum 2008.). Uključuje sustave rešetaka i sita koje zadržavaju veće čestice od daljnjeg prolaska u sustav pročišćavanja (Koivunen 2007.). Rešetke uklanjaju veći materijal, nakon čega se finiji materijal odvaja pomoću sita. U sklopu primarnog tretmana, uklanjaju se pijesak, masti i ulja pomoću „pjeskolova“ i „mastolova“. Otpadna voda dolazi kanalizacijom do crpne stanice s pužnim crpkama, koje podižu vodu kako bi ona pomoću gravitacijskog toka mogla proći kroz navedeni mehanizam (Tušar 2007.).

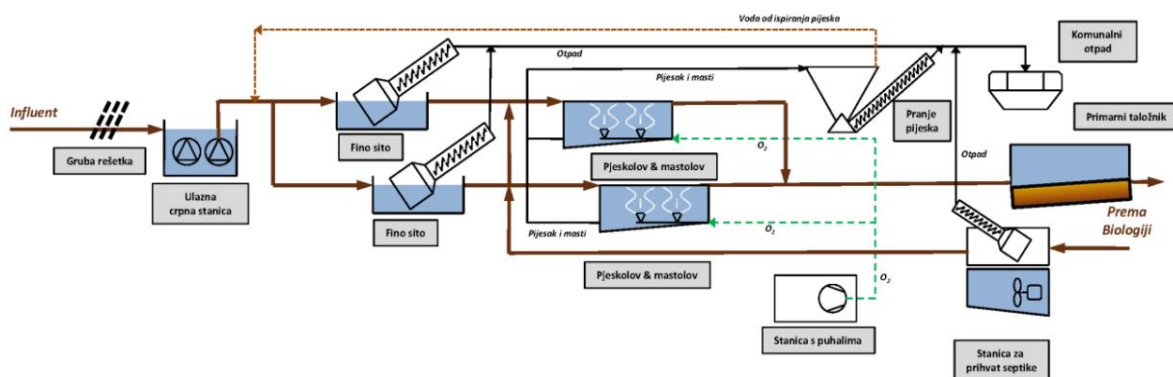
Prije crpnih stanica su postavljene rešetke i/ili sita čija je zadaća spriječiti ulazak većih predmeta koji bi mogli oštetiti daljnje mehanizme u sustavu pročišćavanja voda (Schröder i sur. 2001.). Rešetke se sastoje od paralelno postavljenih šipki, a ovisno o potrebama sustava, rešetke mogu biti različitih oblika (ravna, lučna, rotacijska) i razmaka (fine rešetke s razmakom 3-10 mm, srednje 10-25 mm i grube 25-100 mm), a osim toga mogu imati niz dodataka koje olakšavaju prihvat predmeta (Tušar 2007.). Ravna rešetka je nagnuta pod određenim kutom (najčešće 45°) sastoji od oslonca i roštilja, otpad se skuplja grabljama, a na dnu se može postaviti i posuda za dodatno prikupljanje otpada kada je ona postavljena pod većim kutovima. Kroz lučnu rešetku se procjeđuje voda s otpadom, koji se zadržava i prikuplja pomoću grablji. Rotacijska rešetka se temelji na odvajanju krutog materijala iz dubokih kanala. Rešetka se nalazi na dnu i zadržava materijal koji se odnosi grabljama, dok voda prelazi na drugu stranu. Grablje prenose zadržani materijal prema vrhu gdje se nalazi kontejner ili transportne trake za daljnje zbrinjavanje otpada (Schröder i sur. 2001.).

Sita se koriste također za uklanjanje finijih raspršenih i plutajućih čestica. Razlikuju se mikrosita s promjerom otvora manje od 1,5 mm te makrosita s 0,3-3 mm koja mogu ukloniti i do 80% suspendiranih čestica (Tušar 2007.). Uglavnom imaju oblik valjka koji se horizontalno kreće oko svoje osi, a razlikujemo tračno sito, spiralno sito i rešetka-

sito. Tračno sito se sastoji od sustava rotirajućih ploča koje se pomiču i prikupljaju otpad. Spiralno sito se nalazi djelomično uronjeno u vodu, pri čemu uronjeni dio zadržava čestice koje se spiralom prenose i odvajaju od ostatka.

Rešetka-sito je kombinacija rešetke i sita, pri čemu rešetka odvaja krupne čestice, a sito finije.

Nakon prikupljanja čestica, one i dalje sadrže određenu količinu vode pa se u sklopu rešetaka može pronaći i uređaj za ocjeđivanje viška vode od krutog materijala. Koriste se i kompaktori koji služe za smanjivanje volumena otpada, na taj način da se otpad oblikuje u brikete ili prolazi kroz pužni vijak, u svrhu lakšeg zbrinjavanja i prenošenja u daljnje procese obrade (Tušar 2007.). Kada ne postoji sustav grubih rešetaka, krupni otpad se može i usitnjavati pomoću usitnjivača no danas nije često u primjeni.



Slika 2.2.1.1. Procesi prethodnog tretmana

izvor: <http://www.gorica.hr/dokumenti/suo-procistac.pdf>

Nakon prosijavanja i rešetkanja, voda prolazi kroz pjeskolove koji uklanjaju lako taložive krutine poput pijeska, šljunka, zrna kave i dr. (Oakley 2018.). Zasniva se na procesima smanjenja toka vode ili uvođenjem centrifugalne sile kako bi se navedeni materijal lako odvojio od ostatka (Tušar 2007.). Razlikuje se više tipova pjeskolova; podužni, radijalni i aerirani pjeskolov (Tušar 2007.). Podužni pjeskolov pravokutna je oblika, sastoji se od barem dvije komore u kojima se osigurava stalna brzina protjecanja, dok se radijalni temelji na kružnom strujanju vode. U aerirani pjeskolov se upuhuje zrak s jedne strane što omogućuje kružno gibanje vode i taloženje čestica. Mehanički prikupljeni materijal se odvaja pomoću zgrtača i zbrinjava, a preostali dio otpadne vode se šalje do velikih spremnika gdje započinje primarna faza pročišćavanja.

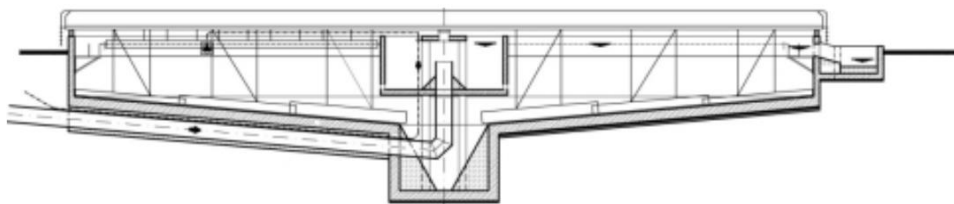
Mastolovi su uređaji koji služe za uklanjanje plutajućih čestica, kao što su ulja i masnoće (Schröder i sur. 2001.). Čestice koje imaju manju gustoću od vode plutaju na njenoj površini, a također postoji opcija upuhivanja mjehurića zraka pri čemu se oni lijepe na čestice veće gustoće kako bi isplivale na površinu (Tušar 2007.). Nečistoće se uklanjaju mehanički pomoću zgrtača, a mogu dolaziti i u kombinaciji s pjeskolovom.

2.2.2 Primarni tretman

Voda se pročišćuje mehanički i/ili kemijski prilikom čega se uklanja barem 20% BPK₅ (biološke potrošnje kisika nakon 5 dana), a ukupne suspendirane tvari za barem 50% (NN 26/2020.). U velikim primarnim taložnicama dolazi do sedimentacije težih čvrstih čestica dok lakše ostaju plutati na površini (Von Sperling 2007.). U ovoj fazi je moguće uklanjanje lakših plutajućih čestica, ulja i masti koji se lako odvajaju zgrtačima (Pescod 1992.).

Sediment nastao u sklopu ovog procesa se naziva primarni mulj, a najčešće je to organski materijal koji sadrži i do 80% organske tvari (Oakley 2018.). Nakon što sedimentacija završi, voda se odvaja od sedimentiranog mulja, poslije čega prelazi u sekundarnu fazu pročišćavanja. Spremnici sadrže zgrtače mulja čiji je zadatak sakupljanje sedimentiranih čestica te ih zasebno šalju do postrojenja za obradu mulja (Tušar 2007.). Organski dušik, fosfor i teški metali se također djelomično mogu odstraniti (Amoatey i Bani 2011.).

Prema obliku se dijele na pravokutnu, kružnu, vertikalnu taložnicu i dvokatni taložnik (Tušar 2007.). Pravokutnu taložnicu čini bazen ispod kojeg se nalazi jama sa sakupljenim muljem. Zgrtač istovremeno skuplja istaloženi mulj i plutajuće čestice te ih razvrstava u za to određena mjesta. Kružni taložnik (slika 2.2.2.1.) se temelji na dovođenju vode do središta i struji prema rubu što pospješuje taloženje mulja koji se prikuplja zgrtačem. Vertikalna taložnica ima oblik lijevka, pri čemu su donje stranice ukošene što uzrokuje taloženje mulja na dnu, dok se voda nalazi u sredini i uzdiže prema vrhu nakon čega se izlijeva iz taložnika. Dvokatni taložnik ima dvije komore, u gornjoj se nalazi taložnik s malim otvorom kroz koji izlazi mulj i taloži se u donju komoru.



Slika 2.2.2.1. Prikaz presjeka kružnog taložnika

izvor: Schröder R., Wolf T., Scharte G., Joormann D. (2001). Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba. Građevinar, 53 (04.), 211-232. <https://hrcak.srce.hr/12104> (pristupljeno 11.5.2022.).

U sklopu primarnog tretmana postoji mogućnost uklanjanja fosfora precipitacijom i dodatka koagulanta (poput aluminijeva sulfata, željezova (III) klorida) koji potiču stvaranje veće količine mulja, a samim time se i poboljšava uklanjanje organske tvari iz otpadnih voda (Von Sperling 2007.).

2.2.3 Sekundarni tretman

Sekundarna faza pročišćavanja podrazumijeva značajno smanjenje biološkog sadržaja unutar otpadnih voda i dolazi nakon primarnog tretmana. Njezin značaj je u uklanjanju otopljene i suspendirane organske tvari koja se nije mogla odvojiti pomoću prijašnjih tretmana (Von Sperling 2007.). Biološkim procesima se uklanja organski ugljik, smanjuje količina dušičnih spojeva i fosfora. Zasniva se na biološkim procesima uz pomoć mikroorganizama koji razgrađuju organsku tvar na jednostavnije produkte (CO_2 , NH_3 , i vodu) i stanično tkivo, a cijeli proces nalikuje onom koji se dešava u prirodnim vodenim staništima (Pescod 1992.). Uspješnost biološkog procesa ovisi o više faktora, kao što su to kvaliteta i sastav otpadne vode (sadržaj organske tvari, patogeni), pH, količina kisika, temperatura, retencija i dr., te je zato potrebno voditi monitoring kako bi se osigurali zadovoljavajući rezultati procesa (Koivunen 2007.). Sekundarna faza pročišćavanja se temelji na aerobnim i anaerobnim procesima razgradnje organske tvari, pri čemu mikroorganizmi iskorištavaju organsku tvar za izgradnju biomase, koja se u konačnici taloži i odvaja od ostatka vode.

Kod anaerobnih procesa razgradnju vrše mikroorganizmi bez prisustva kisika, a glavni produkti razgradnje su metan, ugljični dioksid, amonijak i sumporovodik, no stvaraju malu količinu mulja (Zia i sur. 2013.).

Povećanje koncentracije kisika pogoduje rastu i radu aerobnih mikroorganizama, a novonastala mikrobiološka tvar se odvaja od ostatka i naziva se sekundarni mulj (Pescod 1992.). Glavni zadatak jest razgradnja organske tvari unutar vode, a konstantno dovođenje kisika omogućuje rast i očuvanje korisnih baterija.

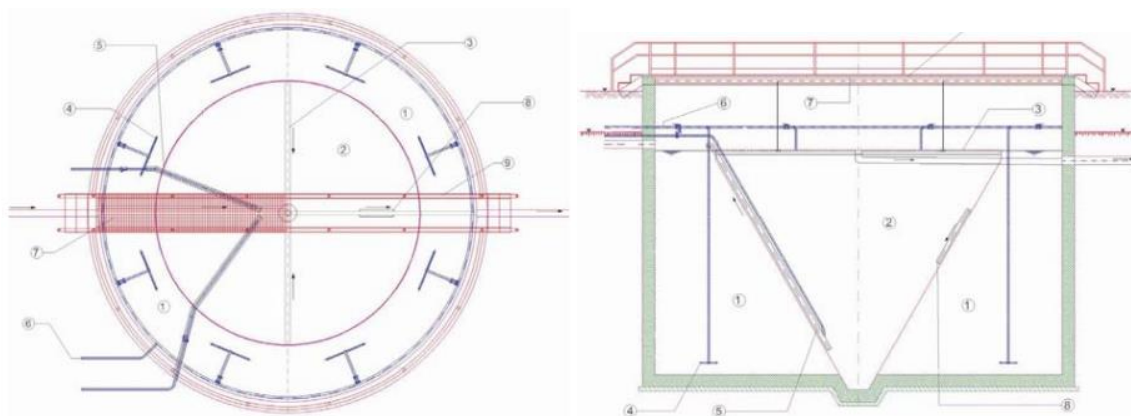
Aeracija se odvija u aeriranim spremnicima u koje se zrak upuhuje pomoću aeratora (Schroder i sur. 2001.). Aeratori se nalaze na površini spremnika pri čemu potiču difuziju kisika iz atmosfere, a uz njih postoje i difuzori koji upuhuju mjehuriće kisika na dnu (Zia i sur. 2013). Osim oksidacije organske tvari do ugljičnog dioksida, u ovim procesima dolazi i do nitrifikacije, pri čemu se amonijak pretvara do nitrata (Narayanan i Narayan 2019.). Denitrifikacija se može odviti u posebnim odjeljenjima gdje bakterije kisik iz nitrata uzimaju za svoje potrebe, te kao nusprodukt nastaje atmosferski dušik (Narayanan i Narayan 2019.). Sadržaj organske tvari je na kraju smanjen i do 95%, a pročišćena voda se s muljem dovodi do sekundarnog taložnika gdje se mulj odvaja sedimentacijom od vode (Kardum 2008.). Dio mulja se natrag vraća u biološki proces, a višak ide na daljnju obradu i zbrinjavanje.

Bazeni za stabilizaciju jesu umjetna vodna tijela; plitka i velika jezera/lagune, čija je namjena pročišćavanje otpadne vode kroz njenu interakciju sa suncem, algama i bakterijama. Otpadna voda se biološki očisti, a kao nusprodukt nastaje aktivni mulj koji se odvaja od ostatka vode (Tušar 2007.). Na ovaj način se stvara biološki sustav u kojem su alge, bakterije i sunčeva svjetlost u interakciji s komponentama otpadnog materijala, te se u konačnici eliminiraju štetne bakterije, biorazgradive organske tvari,

fosfor i kalij te čak do 99% BPK, odnosno biološke potrošnje kisika (Tharavathy i sur. 2019.). Razlikuju se više vrsta laguna; aerobna, fakultativno anaerobna, anaerobna i aerirana, pri čemu se u aeriranu upuhuje zrak, dok kod ostalih reakcije ponajviše ovise o dostupnosti otopljenog kisika koji dolazi iz atmosfere te o procesima fotosinteze (Tušar 2007.).

Biljni uređaji su također jedna od prirodnih tehnika pročišćavanja mulja, jer se temelje na interakcijama biljka i mikroorganizama s vodom. Na dno sustava se stavlja supstrat (najčešće kombinacija zemlje, pijeska i šljunka) na koji se sadi močvarna biljka poput trske ili šaša (Tušar 2007.). Mikroorganizmi koji se nalaze u sklopu biljnog korijenovog sustava i supstrata stvaraju tanki biofilm koji ima sposobnost adsorpcije, a sudjeluju i u procesu degradacije organske tvari (Stanković 2017.). Biljke koriste fosfor i dušik kao izvor hranjiva, a također imaju sposobnost bioremedijacije teških metala i onečišćenja (Stanković 2017.). Bazen u kojem se nalazi sustav je postavljen pod kutom, kako bi otpadna voda mogla gravitacijski teći i očistiti se pomoću bioloških, kemijskih i fizikalnih procesa (Tušar 2007.). Biljni uređaji su vrlo efikasni u pročišćavanju otpadnih voda, jeftiniji su od konvencionalnih uređaja za pročišćavanje voda, jednostavniji za održavanje, a mulj se može koristiti u obliku kompostiranog gnojiva (Tušar 2007.).

U biospremnike se može dodati i aktivni mulj, to jest kompleksna mješavina koja se sastoji od aerobnih i fakultativno anaerobnih mikroorganizama koji sudjeluju u biološkoj razgradnji otpadne vode uz konstantno dodavanje kisika (Tušar 2007.). Intenzivno dodavanje kisika u spremnik s otpadnom vodom uzrokuje stvaranje velike količine biomase mikroorganizama koji razgrađuju organsku tvar i ona se sedimentacijom odvaja od ostatka (Amoatey i Bani 2011.). Biospremnici (slika 2.2.3.1) se sastoje od dva glavna dijela; vanjski dio čini biološki bazen unutar kojeg se odvija aeracija, a unutarnji dio je sekundarna taložnica gdje se taloži mulj i odvaja od vode (Kardum 2008.). Nakon sedimentacije, dio dobivene istaložene mase pročišćenog mulja se natrag koristi u svrhu pročišćavanja otpadnih voda i povećanja broja mikroorganizama unutar navedenog procesa, a naziva se povratni mulj, dok se ostatak mulja odnosi dalje u proces zbrinjavanja mulja (Tušar i sur. 2009.). U sklopu aktivnog mulja se mogu dodati i kemikalije poput željeznih i aluminijevih soli koje dodatno pospješuju uklanjanje fosfata (Koivunen 2007.).



Slika 2.2.3.1. Tlocrt (lijevo) i presjek (desno) biospremnika s aktivnim muljem

Izvor: Kardum M. (2008). Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda na bazi aktivnog mulja. Građevinar, 60 (05.), 421-428. <https://hrcak.srce.hr/24787> (pristupljeno 10.5.2022.)

Proces biofiltracije podrazumijeva uzgoj mikroorganizama na određenom supstratu preko kojega se otpadne vode prelijevaju i pročišćavaju (Fahad i sur. 2019.). Funkcioniraju na sličan način kao i aktivni mulj, no koriste medij za rast mikroorganizama koji vrše degradaciju organske tvari. Mediji su najčešće tvari poput granula aktivnog ugljena, polimera, silikata ili slično na kojima rastu mikroorganizmi i stvaraju tanki biofilm (Narayanan i Narayan 2019.). Supstrati za rast mikroba moraju biti porozni kako bi omogućili kvalitetnu aeraciju radi uspješnosti navedenog procesa (Zia i sur. 2013.).

Rotirajući biološki disk se sastoji od djelomično potopljenih diskova s podlogom i okreću se oko svoje osi (Cortez i sur. 2013.). Okretanjem se mikroorganizmi naizmjenično izlažu s jedne strane atmosferi, a s druge otpadnim vodama. Mikrobi koriste kisik prilikom doticaja s atmosferom i okretajima, a organsku tvar uranjanjem diskova u otpadnu vodu (Williams 2011.). Okretanje diskova mora biti sporo kako bi se mogao razviti biofilm, a prilikom nakupljanja veće količine biomase, ona opada s diskova u otpadnu vodu gdje dolazi do sedimentacije i odvajanja (WRC 2016.),

2.2.4 Tercijarni tretman

U ovoj fazi se nastoji kemijskim i fizikalnim procesima povećati razina kvalitete prethodno pročišćene otpadne vode, kako bi se sigurno mogla dalje koristiti (Frankel 2020.). Unatoč tome što se u primarnom i sekundarnom tretmanu uklanja i do 95% organske tvari te do 99% mikroorganizama, voda i dalje može imati veću količinu patogena i nutrijenata te se zbog toga u nekim postrojenjima uvodi tercijarni tretman pročišćavanja (Koivunen 2007.). Sekundarni tretman uspije reducirati svega 55% dušika i 40% fosfora (Boeriu i sur. 2013.) te puštanje takve vode može ugroziti prirodne ekusustave pojavom eutrofikacije te kontaminacije patogenima. Ovaj tretman se koristi kako bi voda u konačnici bila sigurna za piće i korištenje u poljoprivredne svrhe, a uključuje procese koji uspješno uklanjaju dušik, fosfor, patogene, organsku tvar i teške metale (Amoatey i Bani 2011.).

Fizikalni postupci

Membranski uređaji djeluju na taj način da otpadna voda prolazi kroz polupropusne membrane koje su selektivne i propuštaju samo određene otopljene tvari dok se druge zadržavaju i odvajaju od ostatka vode (Tušar 2007.). Razvoj i uspješnost djelovanja ove tehnologije omogućuje korištenje membranskih uređaja bez primjene sekundarnog pročišćavanja. Mogu se koristiti i u kombinaciji s drugim dijelovima konvencionalnih uređaja za pročišćavanje voda, najčešće u sklopu aeracijskih uređaja (Tušar 2007.). Postoji više vrsta membrana, a najčešće se koriste membrane koje su pod utjecajem hidrauličkog tlaka (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza). Od navedenih postupaka, reverzna osmoza je najučinkovitija jer odvaja uz sve vrste kontaminanata (bakterije, organska tvar, masti i ulja i dr.) i monovalentne ione zbog stvaranja hidrostatskog tlaka koji je dovoljno velik da bi nadvladao osmotski (Obotey Ezugbe i Rathilal 2020.). Na membranama se zadržavaju odvojene tvari veće od pora, prilikom čega se ispiru pomoću vode pod tlakom, a radi sprječavanja većeg razmnožavanja bakterija, koristi se dezinfekcija UV zračenjem (Boeriu i sur. 2013.).

U tercijarnoj fazi se koriste niz filtera koji služe za uklanjanje zadnjih čestica koje se nisu uspjele ukloniti u prijašnjim fazama pročišćavanja. Filteri se uglavnom koriste kako bi izdvojili organsku tvar i suspendirane čestice, nakon čega slijedi dezinfekcija ili ispuštanje u prirodne vode (Koivunen 2007.). Pješčani filteri se sastoje od cjediljke ispunjene česticama pijeska kroz koju prolazi otpadna voda i na taj način se filtrira (Tušar 2007.). Osim toga, mogu se sastojati od antracita i aktivnog ugljena, te više razina i slojeva različitih karakteristika kroz koje voda prolazi (Koivunen 2007.).

Fizikalno-kemijski postupci

Uključuju adsorpciju, kemijsku koagulaciju, reverznu osmozu, ionizaciju i dr. Najčešće se koriste adsorpcija i kemijska koagulacija. Adsorpcija se temelji na adsorpciji čestica koje se uklanjaju na površini materijala kao što je to aktivni ugljen, koks, pepeo, troska i slično, a uklanjanje adsorbiranih čestica se vrši pomoću zagrijavanja ili ekstrakcije apsorbenta koji zadržava svoja početna svojstva (Boeriu i sur. 2013.). Kemijska koagulacija se najčešće koristi kod uklanjanja fosfora, pomoću željezova (III) klorida, aluminijeva sulfata, vapna u prahu (Boeriu i sur 2013.). Dodatkom navedenih tvari u otpadne vode, dolazi do kemijske reakcije s otopljenim tvarima i njihovog taloženja (Tušar 2007.).

Kemijski postupci

Djeluju na principu oštećenja bakterijskih struktura, kao što su to oštećenje stanične membrane, nukleinskih kiselina i enzima mikroorganizama i na taj način sprječavaju njihov daljnji rast i razvoj (Koivunen 2007.). Dezinfekcija se treba napraviti u slučaju daljnjeg korištenja mulja u poljoprivrednoj proizvodnji s obzirom da aerobna i anaerobna digestija ne mogu u potpunosti svesti količinu patogena na dopuštene

vrijednosti (Von Sperling 2007.). Prilikom korištenja kemijskih dezinficijensa treba paziti na vrijednosti pH vode, temperature i organskih spojeva koji mogu negativno reagirati s dodanim kemikalijama, a također postoji opasnost od mikrobne rezistencije (Koivunen 2007.).

Klorinacija je često korištena metoda sterilizacije zbog njezine jednostavne i učinkovite upotrebe (dezinfekcija do 99%), a koristi se u obliku elementarnog klora (Cl_2), natrijeva hipoklorita (NaOCl) i kalcijeva hipoklorita (Ca(OCl)_2) (Dodd 2012.). Kod neutralne i kisele pH reakcije, najčešće se koristi hipoklorna kiselina, a u alkaličnoj sredini hipokloritni ioni (Koivunen 2007.). Ona može biti opasna za ekosustave te je nakon toga potrebna deklorifikacija (Frankel 2020.). Neutralizacijom se nastoji dovesti do optimalne pH vrijednosti, pri čemu se dodaje kiselina ili baza, ovisno o potrebi (Tušar 2007.).

Alternativa dodatku kemikalijama jest i korištenje UV svjetlosti i ozona (Amoatey i Bani 2011.). UV zračenje koristi UV svjetla koja djeluju na taj način da oštećuju genetske strukture virusa i bakterija, no vrlo je bitno da se prije toga voda dobro pročisti od organske tvari koja bi mogla blokirati dovod svjetlosti i time smanjiti utjecaj ove metode (Frankel 2020.). Ova metoda omogućuje jednostavnu i ekološki sigurnu dezinfekciju jer ne nastaju i ne ostaju rezidue štetnih kemikalija, a primjena je vrlo učinkovita u suzbijanju štetnih organizama (Koivunen 2007.).

Korištenje ozona kao dezinfekta je jako učinkovito s obzirom da je ozon jako reaktivan i uništava većinu mikroorganizama, no mora se paziti na rezidualne ostatke s obzirom da može biti jako toksičan (WRC 2016.).

2.3 Mulj otpadnih voda

Mulj otpadnih voda mora proći kroz određene procese kako bi zadovoljio kriterije izgleda i sadržaja konačnog produkta (Pabsch i Wendland 2013.). Velike količine vode i organske tvari u mulju zahtijevaju njegovu daljnju obradu nakon što se odvoji od otpadnih voda (Gurjar i Tyagi 2017.).

2.3.1 Zbrinjavanje mulja otpadnih voda

Karakteristike mulja se mijenjaju ovisno u kojem se stadiju obrade i zbrinjavanja nalazi, a glavni procesi se mogu podijeliti na zgušnjavanje, stabilizaciju, dehidraciju i sušenje (Garg 2009.). Obzirom na nisku vrijednost suhe tvari svježeg mulja (3% ST), zbrinjavanje mulja otpadnih voda se koristi u svrhu smanjenja količine vode unutar mulja, a samim time i volumena kako bi se mulj što lakše dalje zbrinuo (Vouk i sur. 2015.). Stabilizacijom se uklanjaju patogeni, neugodni mirisi i potencijalno truljenje, smanjuje se volumen i pospješuje kasnije uklanjanje viška vode (Pabsch i Wendland 2013.).

Kao što je već navedeno, postoje i različiti oblici mulja otpadnih voda, ovisno o tome u kojem stadiju pročišćavanja su nastali. Primarni mulj je mulj dobiven sedimentacijom krutih čestica u primarnom taložniku, odnosno tijekom primarnog tretmana, dok je sekundarni (biološki mulj) nastao nakon sekundarnog tretmana biološkog pročišćavanja. Ovisno o vrsti obrade i zbrinjavanja mulja, njegove karakteristike variraju, a vidljive su u tablici 2.3.1.1.

Tablica 2.3.1.1. Količina i sadržaj mulja otpadnih voda s uređaja za pročišćavanje voda

| Vrsta mulja | Specifična količina*; (g TSS/(PE*d)) | Suha tvar; ST (%) | Hlapljiva organska tvar; VSS (%TSS) |
|-------------------------|---|----------------------|--|
| Primarni mulj | 45 | 2,5-9 | 60-75 |
| Biofiltracija mulja | 25 | 1-3 | 45-55 |
| Aktivni mulj | 35 | 0,5-2,5 | 65-75 |
| Aerobna stabilizacija | 50-55 | 1,5-4 | 40-65 |
| Anaerobna stabilizacija | 50 | 0,8-7 | 40-55 |

*specifična količina izražena u gramima (g) ukupne suspendirane krute tvari (TSS) prema ekvivalentu stanovnika (PE) po danu (d)

Izvor: Pabsch i Wendland (2013.), Vouk i sur. (2015.)

Sastav mulja se može podijeliti u dvije kategorije; organske i mineralne tvari, a njihova količina i karakteristike ovise prvenstveno o tretmanima kroz koje će mulj proći. Tako kod anaerobnih procesa, nastaje manje mulja s obzirom da je manja stopa rasta anaerobnih mikroorganizama, nego aerobnih u aerobnim procesima (Pabsch i Wendland 2013.). Osim što su ovi postupci nužni za higijensku ispravnost mulja, smanjivanjem količine vode olakšava se transport, skladištenje i zbrinjavanje mulja.

Stabilizacija

Stabilizacijom se smanjuje mogućnost daljnjeg truljenja mulja, neugodan miris i sveukupna masa mulja (Von Sperling 2007., Vouk i sur. 2015.). U procesu dolazi do stabilizacije biorazgradive organske tvari, a razlikuju se biološka kemijska i termalna stabilizacija (Adreoli i sur. 2007.). Biološka stabilizacija se temelji na razgradnji organske tvari pomoću mikrobiološke aktivnosti, kemijska dodatkom kemijskih spojeva koje pospješuju oksidaciju organske tvari, a termalna koristi toplinu za stabilizaciju tvari sklonih isparavanju (Adreoli i sur. 2007.). Biološka stabilizacija podrazumijeva postupke anaerobne i aerobne digestije te kompostiranja.

Anaerobna digestija podrazumijeva razgradnju organske i djelomično anorganske tvari bez prisustva kisika. To je jedan od najstarijih načina stabilizacije mulja otpadnih voda, prilikom čega su glavni produkti metan i ugljični dioksid koji ujedno služe i kao izvori energije za cjelokupni proces (Von Sperling 2007.). Reakcije se mogu podijeliti na 4 faze; hidroliza, acidogeneza (fermentacija), acetogeneza i metanogeneza (Pabsch i Wendland 2013.). Složene molekule se pretvaraju pomoću specifičnih skupina

bakterija do jednostavnijih spojeva; u hidrolizi i acidogenezi to vrše fermentativne bakterije, u acetogenezi acetogene, a u metanogenezi metanogene bakterije. Hidrolizom se kompleksnije čestice kao što su to proteini, ugljikohidrati i lipidi razgrađuju na jednostavnije spojeve aminokiselina, šećera i viših masnih kiselina. Acidogeneza ih dalje pretvara do hlapljivih masnih kiselina, alkohola, amonijaka i sulfida, nakon čega slijedi acetogeneza i nastanak octene kiseline, vodika i ugljičnog dioksida. Zadnji korak je metanogeneza gdje su konačni produkti ugljični dioksid i metan za što su potrebni uvjeti bez prisustva kisika i svjetla, pri čemu su digestori zagrijani na 37°C kod mezofilnih bakterija te 55°C u slučaju termofilnih mikroorganizama (Pabsch i Wendland 2013). Konačan proizvod sadrži biljna makrohranjiva i mikrohranjiva, pogotovo biljni pristupačan amonijačni oblik dušika koji se može odmah usvojiti (Šatvar i sur. 2019.). Dobitak ugljičnog dioksida i metana znači da je još uvijek dosta energije sačuvano u navedenim spojevima, što znači da je i sam dobitak mulja u konačnici manji nego kod aerobne stabilizacije, što je i vidljivo u tablici 2.3.1.1.

Kod aerobne stabilizacije, mikroorganizmi kao izvor energije koriste supstrat i kasnije svoju fitoplazmu, prilikom čega nastaju produkti ugljični dioksid, voda i amonijak (Pabsch i Wendland 2013.). Daljnjom razgradnjom, amonijak se reakcijom nitrifikacije oksidira do nitrata koji je vrlo povoljan kao biljno hranjivo. Ovaj proces je jednostavan, početna ulaganja su manja i koncentracija biološke potrošnje kisika (BPK) je niska (Garg 2009.). Tijekom aerobne stabilizacije se organska tvar smanjuje za pola od svoje prvobitne vrijednosti (Demirbas i sur. 2017.). Vrijeme zadržavanja pri temperaturama 20-25°C je 40-60 dana, dok kod termofilnih reakcija iznosi 6-8 dana (Pabsch i Wendland 2013).

Kompostiranje mulja podrazumijeva mikrobiološku razgradnju organske tvari, prilikom čega se eliminiraju štetni patogeni, a može se koristiti i u svrhu poboljšivača tla (Demirbas i sur. 2017.). Temelji se prvenstveno na djelovanju mezofilnih i termofilnih aerobnih mikroorganizama, a temperature mogu doseći i 80°C, nakon čega se smanjuju do 60°C (Andreoli i sur. 2007.). Prilikom kompostiranja se mora paziti na temperaturu i optimalnu vlagu, a dovod zraka mora biti stalan kako bi se osigurao maksimalan učinak i rad mikroorganizama. Da bi se sačuvao optimalan C-N odnos, mulju se dodaje strukturni materijal niske vlažnosti i visokog C-N omjera kao što su slama, lišće, miješani komunalni otpad i dr., a postotak suhe tvari iznosi 40-50% (Vouk i sur. 2015, Kučić-Grgić i sur. 2020.).

Alkalna stabilizacija se temelji se na povećanju pH vrijednosti iznad 12 dodatkom alkalnih spojeva poput vapna (Garg 2009.). Na taj način se stvaraju uvjeti koji su nepovoljni za rast i razvoj štetnih mikroorganizama. Prilikom korištenja u poljoprivrednoj proizvodnji, treba paziti na potencijalne promjene pH tla, a ukoliko vrijednost pH nije stalna, rast patogena može biti ponovno aktiviran, što može dovesti do kontaminacije (Pabsch i Wendland 2013.). Osim toga, ukoliko u supstratu postoji

veća količina NH_4 , visoke pH vrijednosti uzrokuju njegovu pretvorbu do NH_3 što uzrokuje neugodne mirise.

Pasterizacija se može primijeniti i na mulju otpadnih voda, a zahtjeva izlaganje mulja minimalno 30 minuta na 70°C , nakon čega se stavlja na hlađenje pod 4°C (Von Sperling 2007.). Na taj način se može eliminirati opasnost od patogena.

Zgušnjavanje

Zgušnjavanje je fizikalni proces kojim se nastoji smanjiti volumen vode (2-12% suhe tvari), a samim time i volumen mulja (Von Sperling 2007.; Pabsch i Wendland 2013.). Uglavnom dolazi prvi u procesu zbrinjavanja mulja, a provodi se kroz 3 postupka; gravitacijsko zgušnjavanje, zgušnjavanje isplivavanjem i mehaničkim zgušnjavanjem (Vouk i sur. 2015.). Gravitacijsko zgušnjavanje djeluje pomoću ugušćivača koji koristi spremnik kružnog oblika pri čemu se mulj stavlja u središte spremnika te dolazi do njegova zgusnuća i sedimentacije na dnu (Adreoli i sur. 2007.). Nakon sedimentacije, vertikalne rešetke prodiru kroz mulj, stvaraju vodi izlaz i potiču zgušnjavanje. Kod zgušnjavanja isplivavanjem se upuhuje zrak, a smanjenjem tlaka, zrak u obliku mjehurića kreće prema površini suspenzije i nosi sa sobom čestice mulja koje se uklanjaju (Adreoli i sur 2007.). Mehaničko zgušnjavanje uključuje korištenje centrifuge, gravitacijske trake i rotacijskog bubnja (Pabsch i Wendland 2013.). Ostatak mulja koji sada sadrži manju količinu vode se sakuplja i prenosi do sljedeće faze, najčešće stabilizacije (Von Sperling 2007.).

Dehidracija

Dehidracija omogućuje sadržaj suhe tvari do 35%, a nastoji se dodatno smanjiti količina vode i volumen mulja kako bi poprimio svojstva slična krutinama (Pabsch i Wendland 2013.). Može se koristiti više tehnika uklanjanja viška vode; prirodno i mehaničko. Prirodno se temelji na procesima evaporacije i perkolacije vode kroz mulj, dok se mehaničke temelje na procesima poput filtracije, centrifugalne sile i zbijanjem kako bi se ubrzao proces uklanjanja vode (Pabsch i Wendland 2013.). Dehidracija je važan proces u obradi mulja zbog toga što se uklanjanjem viška vode omogućuje lakši prijevoz i zbrinjavanje mulja, a u konačnici i lakšu primjenu na poljoprivrednim zemljištima (Von Sperling 2007.).

Prirodno uklanjanje vode se temelji na isparavanju i perkolaciji kao glavnim načinima uklanjanja vode (Von Sperling 2007.). Unatoč tomu što su jednostavne i jeftine, potrebno je dulje vremena da završi proces, kao i veće površine za njihovo upravljanje (Garg 2009.). Također, mulj se može odlagati na 200-300 cm debeli sloj kojeg sačinjavaju šljunak, krupni i sitni pijesak. Sustav funkcionira na taj način da dolazi do infiltracije vode kroz slojeve pijeska s jedne strane, te njenog isparavanja s druge strane. Na vrhu ostaje dehidrirani mulj. Ova tehnika je vrlo učinkovita, jednostavna i jeftina za korištenje, no za to je potrebna velika površina, zahtjevno fizičko uklanjanje

mulja, neugodni mirisi i ovisnost o promjenama klime na području. Najčešće se preporučuje za područja do 20 000 stanovnika, a gdje površina korištenja nije ograničena (Von Sperling 2007.).

Nadalje, na sličan princip funkcionira i biljni uređaj jer rast korijenja prorahljuje mulj i utječe na smanjenje sadržaja vode (Tušar 2007.). Ovaj proces se može ponavljati svakih par mjeseci kroz 2 do 5 godina pri čemu mulj u konačnici sadrži do 60% suhe tvari, a količina organske tvari, hranjiva i patogena je znatno smanjena (Tušar 2007., Pabsch i Wendland 2013.).

Mehaničko uklanjanje vode podrazumijeva razdvajanje mulja otpadnih voda na tekući i kruti dio, a temelje se na mehanizmima filtracije, centrifuge i zbijanja (Von Sperling 2007.). Ove metode su učinkovite i mogu povećati postotak suhe tvari i do 40%. (Pabsch i Wendland 2013.). Tlačna filtracija funkcionira na principu dovodenja mulja u komore s membranama, a provođenjem mulja pod određenim pritiskom membrane zadržavaju krute tvari, a propuštaju vodu na drugu stranu. Koriste se spiralne i trakaste preše te centrifuga. Trakasta preša je stroj koji provodi mulj kroz serpentinasto remenje i niza valjaka, koji uz veliki pritisak uklanjaju višak vlage (Garg 2009.). Spiralne prese sadrže cilindrične košare kroz koje se procjeđuje voda, dok se čestice mulja zadržavaju u košari. Mulj se nakon toga dovodi do sporohodne pužnice, a kontinuirano ocjeđivanje mulja se postiže povećanjem tlaka. Centrifugom se dobiva isti učinak postizanja suhe tvari, a radi na principu odvajanja vode od krute tvari pomoću pužnog prenosila. Konusnog je oblika što omogućuje podizanje i sušenje krutih čestica prije nego što se isprazni. Dobiva se mulj 20-30% suhe tvari, a za povećanje sadržaja suhe tvari do 50% i dobitkom krutog mulja dodati i vapno (Vouk i sur. 2011.).

Kondicioniranjem, to jest dodatkom kemikalija kao što su to koagulanti i polielektroliti se pospješuje agregaciju čvrstih čestica što pogoduje procesu dehidracije. Najčešći kondicioneri su aluminijev sulfat, željezov klorid, željezov (II) sulfat, željezov (III) sulfat i živo vapno (Von Sperling 2007.). Osim kemijskih kondicionera, postoje i fizikalni od kojih se zagrijavanje mulja najčešće koristi.

Sušenje i spaljivanje mulja

Sušenje mulja omogućuje smanjenje sadržaja vode na manje od 10%, pri čemu je tada mulj kompaktan i može se lako primijeniti kao fertilizator (Garg 2009.). Sušeni mulj se dobiva spaljivanjem u posebnim pećima na temperaturama od 200 do 400°C ili solarnom dehidracijom, to jest primjenom sunčeve energije, prilikom čega voda isparava (Vouk i sur. 2010.). Prednost u korištenju u poljoprivredne svrhe jest dobitak gnoja u obliku granula koje se lako skladište i prevoze, a primjenjuju se korištenjem strojeva za raspršivanje mineralnog gnojiva pri čemu miris samog gnojiva nije neugodan (Tedeschi i sur. 2012.). Spaljivanje mulja se može primijeniti zajedno s krutim gradskim otpadom no u poljoprivrednoj proizvodnji se ne može koristiti (Vouk i sur. 2015.).

2.3.2 Mulj otpadnih voda u poljoprivredi

Kvaliteta mulja otpadnih voda ovisi o karakteristikama otpadnih voda od kojih su nastale i o postupcima tijekom njenog pročišćavanja. U tablici 2.3.2.1. je vidljiva kvaliteta mulja prikupljena od više izvora.

Tablica 2.3.2.1. Kemijski sastav mulja otpadnih voda

| Hranjivo/svojstvo | mulj otpadnih voda |
|--|--------------------|
| pH | 6.47 - 7.6 |
| vlaga (%) | 21.5 - 24 |
| N-uk (% S.T.) | 2.5 - 5.6 |
| N-NH ₃ (%) | 0.18 |
| P ₂ O ₅ (% S.T.) | 0.58 - 3 |
| K ₂ O (% S.T.) | 0.4 - 4.53 |
| Ca (% S.T.) | 2.45 - 7.1 |
| Mg (% S.T.) | 0.57 - 0.9 |
| Fe (g/kg S.T.) | 1.7 - 3.15 |
| Mn (mg/kg S.T.) | 270-478 |

izvor: Beltran i sur. (2002.), Bozkurt i sur. (2007.), Kirchmann i sur. (2017.), Szymańska i sur. (2016.), Abdul Khalik i sur. (2017.), Theerthala (2018.)

Mulj u poljoprivredi prije korištenja mora proći proces stabilizacije, prilikom čega najveće prednosti kod skladištenja, raspodjeljivanja i učinkovitosti imaju kruti i sušeni mulj, dok je tekući mulj najzahtjevnije skladištiti (Vouk i sur. 2011).

Mulj se može koristiti i u obliku pepela nastalog čišćenjem dimnih plinova tijekom termičke obrade mulja, a mogućnost godišnje primjene lebdećeg pepela se ograničava na 10-15 t/ha poljoprivredne površine (Vouk i sur 2010., Tedeschi i sur. 2012.). Primjenom ECOCYCLING postupka mulj otpadnih voda se zajedno s krutim otpadom prerađuje; otpad se usitnjava i miješa s materijalom poput gline i vapna, a dobivena inertna tvar se može koristiti i u poljoprivrednoj proizvodnji (Tedeschi i sur. 2012.).

Sastav mulja otpadnih voda može znatno ograničiti njegovu primjenu u poljoprivredi, a ovisno o državi i njenim restrikcijama i pravilima, razlikuje se i mogućnost korištenja (Lamastra i sur. 2018.). Prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008.) postoje

uvjeti primjene mulja otpadnih voda, a neki od njih su: najveća dopuštena količina mulja koja se može primijeniti na poljoprivrednoj površini iznosi 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru, zabrana korištenja na travnjacima i pašnjacima za ispašu, na površinama uzgoja krmnog bilja najmanje 2 mjeseca prije žetve, u nasadima voća i povrća ne uključujući voćke, na tlu koje je u direktnom dodiru s voćem i povrćem i to najmanje 10 mjeseci prije berbe i žetve, na tlima gdje postoji rizik ispiranja mulja u površinske vode, kisela tla s vrijednošću pH ispod 5, krška polja, plitka ili skeletna krška tla, smrznuta tla, tla pokrivena snijegom ili vodom zasićena tla te u priobalnim i vodozaštitnim područjima. Analiza mulja treba se raditi minimalno svakih 6 mjeseci, a ukoliko postoje odskakanja vrijednosti unutar mulja, analize trebaju biti učestalije.

Jedan od faktora koji utječe na nesigurnost korištenja mulja otpadnih voda u poljoprivredi je taj da kemijski sastav vrlo ovisi o vrsti otpadnih voda i samom sustavu pročišćavanja. Zbog toga dolazi do variranja u kvaliteti fertilizatora, za razliku od mineralnog gnojiva čiji je sastav uvijek poznat i prilagođen biljnoj vrsti i uvjetima proizvodnje (US EPA 1993.). Nadalje, antropogeni ekosustavi, u koje spada i uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, su poznati po tome da imaju veću stopu stvaranja rezistentnih bakterija na antibiotike (Kalavrouziotis i Koukoulakis 2016.). Mulj istovremeno sadrži razne lijekove, organske spojeve i ksenobiotike zbog čega je potrebno provesti više istraživanja na temu korištenja mulja otpadnih voda u poljoprivredne svrhe i proučiti i njegove dugoročne posljedice. No ipak, sastav mulja otpadnih voda može se usporediti s organskim gnojivom kao što su to stajski gnoj i kompost, s obzirom da sadrži organsku tvar i biljna hranjiva (US EPA 1993.). Mulj može apsorbirati vodu, a također bi se mogao koristiti u nekim slučajevima i kao regulator pH tla što utječe na dostupnost i unos biljnih hranjiva (Iticescu i sur. 2018.). Korištenje mulja kao kondicionera tla može imati sličan učinak kao i organska gnojiva, kao što su to poboljšanje fizikalnih svojstava tla i organske tvari u tlu.

Interakcije biljaka s muljem mogu povoljno ali i negativno utjecati na potencijalno onečišćenje i rizike. Sadržaj teških metala u mulju otpadnih voda može dosta varirati. Veće i/ili nedopuštene količine u tlu mogu imati toksično djelovanje na biljku. Otpornost biljke na sadržaj teških metala i onečišćivača ovisi i o njezinoj sposobnosti remedijacije. Tako neke biljke poput suncokreta (*Helianthus annuus L.*), uljane repice (*Brassica napus L.*), topole (*Populus spp.*) i vrbe (*Salix spp.*) svojim mehanizmima unutar organa skladište teške metale i toksične spojeve i na taj način sprječavaju njihovo štetno djelovanje (Milčić i sur. 2019.). Koncentracija metala u mulju može negativno utjecati na mikrobiološki sastav tla i njihovu biološku masu; toksičnost metala može utjecati na aktivnost dušičnih bakterija i kvržičnih bakterija koje imaju mogućnost fiksacije dušika (Lamastra i sur. 2018.). Sadržaj teških metala u mulju vidljivi su u tablici 2.3.2.2.

Tablica 2.3.2.2. Teški metali u mulju otpadnih voda

| Teški metal | Mulj |
|--------------------|--------------|
| Zn (mg/kg) | 45.3 - 1205 |
| Cu (mg/kg) | 20.8 - 293.5 |
| Cd (mg/kg) | 0.14 - 3.5 |
| Pb (mg/kg) | 14 - 271 |
| Ni (mg/kg) | 22 - 87.07 |
| Cr (mg/kg) | 26 - 279 |
| Hg (mg/kg) | 0.81 - 2.3 |
| Mo (mg/kg) | 6.789 |
| Co (mg/kg) | 11.6 |

izvor: Beltran i sur. (2002.), Bozkurt i sur. (2007.), Kirchmann i sur. (2017.), Adamcova i sur. (2016.), Szymańska i sur. (2016.), Abdul Khalik i sur. (2017.), Kirchmann i sur. (2017.)

3 Materijali i metode

3.1 Terenska istraživanja

3.1.1 Postavljanje poljskog pokusa

Istraživanje utjecaja poboljšivača tla „Biosulfat plus“ na kemijska svojstva i biljno hranidbeni kapacitet tla te na prinos i kvalitetu kukuruza kao i na akumulaciju teških metala u tlu i biljci provedena su tijekom 2021. godine, na pokušalištu Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Preliminarno istraživanje je provedeno 23.9.2021. u svrhu određivanja osnovnih kemijskih i fizikalnih svojstava tla. Mehaničkom analizom tla (tablica 3.1.1.1.) je određeno da se radi o praškasto ilovastom tlu, gdje prevladavaju sitni i krupni prah te frakcija gline. Visoki udio praha uvjetuje nestabilnu strukturu tla, podložnom stvaranju pokorice i zbijanju. Podaci fizikalnih svojstava tla (tablica 3.1.1.2.) ukazuju na nepovoljan odnos mikropora i makropora s niskom vrijednosti ukupnog poroziteta na temelju kojih je određeno da tlo pripada slabo poroznom tlu s malim do vrlo malim kapacitetom tla za zrak. Posljedica u tlima s niskim vrijednostima ukupne poroznosti i kapaciteta tla za zrak je smanjena količina kisika što uzrokuje slabiji rast i razvoj uzgajane kulture.

Tablica 3.1.1.1. Mehanički sastav tla

| dubina (cm) | Mehanički sastav tla u Na-pirofosfatu | | | | | Teksturna oznaka |
|----------------|---------------------------------------|------------------|-------------|------------|--------|---------------------|
| | sadržaj čestica (promjer mm), % | | | | | |
| | krupni pijesak | sitni pijesak | krupni prah | sitni prah | gline | |
| | 2,0-0,2 | 0,2-0,063 | 0,063-0,02 | 0,02-0,002 | <0,002 | |
| 0-30 | 5,0 | 9,3 | 31,3 | 43,8 | 10,6 | PrI |
| 30-60 | 7,4 | 12,3 | 31,0 | 35,3 | 14,0 | PrI |

Tablica 3.1.1.2. Fizikalna svojstva tla (2019.)

| dubina cm | Mv | Kv | Kz | P | φ_v | $\varphi_{\check{c}}$ |
|--------------|------|------|-----|------|--------------|-----------------------|
| | vol% | | | | $g\ cm^{-3}$ | $g\ cm^{-3}$ |
| 15-20 | 32,1 | 35,7 | 7,0 | 42,7 | 1,53 | 2,68 |
| 40-45 | 34,7 | 37,0 | 3,8 | 40,8 | 1,59 | 2,69 |
| 70-75 | 38,7 | 39,5 | 2,6 | 42,2 | 1,56 | 2,70 |

Kemijski parametri tla (reakcija tla, sadržaj humusa i biljno hranidbeni kapacitet tla) su prikazani u tablici 3.1.1.3. Tlo pripada klasi kiselih i vrlo slabo do slabo humoznih tala. Opskrbljenost tla ukupnim dušikom je dobra u oraničnom (0-30 cm) i umjerena u podoraničnom sloju (30-60 cm) tla. Analizirano tlo je u oraničnom sloju dobro

opskrbljeno biljci pristupačnim fosforom i kalijem dok je u podoraničnom sloju opskrbljenost tla biljci pristupačnim fosforom vrlo slaba, a kalijem umjerena.

Tablica 3.1.1.3. Kemijska svojstva tla

| parametar | 0-30 cm | 30-60 cm |
|---|---------|----------|
| pH (H ₂ O) | 5,83 | 6,02 |
| pH (nKCl) | 4,53 | 4,93 |
| humus (%) | 1,57 | 0,92 |
| Nuk (%) | 0,14 | 0,08 |
| Nmin (kg/ha) | 20 | 17 |
| P ₂ O ₅ (mg/100g tla) | 18,4 | 5,1 |
| K ₂ O (% S.T.) | 24 | 13,2 |

Sadržaj teških metala (tablica 3.1.1.4.) u tlu je ispod dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19).

Tablica 3.1.1.4. Sadržaj teških metala u tlu

| Teški metal | Dubina uzorkovanja 0-30 cm | Dubina uzorkovanja 30-60 cm | MDK* |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
| Fe (mg/kg) | 4 683 | 50 764 | / |
| Zn (mg/kg) | 80,9 | 82,5 | 150 |
| Mn (mg/kg) | 1 441 | 1 689 | / |
| Cu (mg/kg) | 30,8 | 34,8 | 90 |
| Cd (mg/kg) | 0,83 | 0,79 | 1,5 |
| Pb (mg/kg) | 25,9 | 26,5 | 100 |
| Cr (mg/kg) | 52,3 | 49,8 | 80 |
| Ni (mg/kg) | 32,3 | 33,9 | 50 |
| Hg (mg/kg) | <0,01 | <0,01 | 1 |
| As (mg/kg) | 0,43 | 0,4 | 25 |
| Co (mg/kg) | 22,7 | 23,1 | 50 |

*MDK-maksimalno dopuštene količine

Gnojidbeni poljski pokus postavljen je po slučajnom bloknom rasporedu s 8 varijanti u 4 ponavljanja. Veličina pokusne parcele bila je 16,8 m² dok je test kultura u pokusu bila kukuruz, hibrid 0725 Pioneer. Na svakoj parceli posijano je 4 reda kukuruza s 30 biljaka u redu, s time da su vanjski redovi bili izolacijski, dok su unutarnja dva reda (60 biljaka) tvorila obračunsku parcelu.

Količine primijenjenog materijala po varijantama određene su temeljem ciljane količine kg N/ha, te sadržaja dušika u poboljšivaču kao i mineralnim gnojivima.

Oznake varijanata s opisom, primijenjene doze materijala te vrijeme primjene prikazani su u tablici 3.1.1.5. Predsjetvena gnojidba, odnosno apliciranje "Biosulfat plus", mineralnog gnojiva kao i njihovih kombinacija provedeno je 29.04.2021., nakon uzorkovanja tla, sukladno podacima navedenim u tablici 3.1.1.5. Sjetva kukuruza provedena je 29.04.2021., prva prihrana mineralnim gnojivom (KAN) i međuredna kultivacija provedena je 01.06.2021., dok je druga prihrana mineralnim gnojivom (KAN) i međuredna kultivacija provedena 10.06.2021. godine.

Tablica 3.1.1.5. Varijante pokusa

| Varijanta | kg N/ha | kg/ha | Izvor i količina (N) | primjena |
|--|--|--------|--------------------------------------|--------------|
| VAR 1 Kontrola | 0 | - | - | - |
| VAR 2 Mineralno gnojivo | 250 | 300 | NPK 7-20-30 21 kg N/ha | predsjetveno |
| | | | NPK 15-15-15 45 kg N/ha | predsjetveno |
| | | | KAN 82 kg N/ha | 1. prihrana |
| | | | KAN 82 kg N/ha | 2. prihrana |
| VAR 3 Biosulfat plus | 150 | 12 264 | Biosulfat plus 130 kg N/ha | predsjetveno |
| VAR 4 Biosulfat plus | 200 | 16 980 | Biosulfat plus 180 kg N/ha | predsjetveno |
| VAR 5 Biosulfat plus | 250 | 21 698 | Biosulfat plus 230 kg N/ha | predsjetveno |
| VAR 6 Biosulfat plus + min. gnojivo (1:1 N) | 150 (Biosulfat plus i mineralno gnojivo u omjeru 1:1 N) | 6 132 | Biosulfat plus 65 kg N/ha | predsjetveno |
| | | 300 | NPK 15-15-15 45 kg N/ha | predsjetveno |
| | | 75 | KAN 20 kg N/ha | prihrana |
| VAR 7 Biosulfat plus + min. gnojivo | 200 (Biosulfat plus i mineralno gnojivo u omjeru 1:1 N) | 8 490 | Biosulfat plus 90 kg N/ha | predsjetveno |
| | | 300 | NPK 15-15-15 45 kg N/ha | predsjetveno |
| | | 170 | KAN 45 kg N/ha | prihrana |
| VAR 8 Biosulfat plus + min. gnojivo | 250 (Biosulfat plus i mineralno gnojivo u omjeru 1:1 N) | 10 849 | Biosulfat plus 115 kg N/ha | predsjetveno |
| | | 300 | NPK 15-15-15 45 kg N/ha | predsjetveno |
| | | 260 | KAN 70 kg N/ha | prihrana |

Test kultura u pokusu je bio hibrid kukuruza P0725 Pioneer, tvrtke Corteva agriscience. Prema strukturi i obliku zrna pripada tvrdom zubanu, a prema FAO klasifikaciji se nalazi u skupini 570 (Corteva 2020.). Koristi se za silažu, ranog je porasta i ima dobru toleranciju na sušu. Sjetva je provedena 29.04.2021. pomoću pneumatske sijačice s razmakom od 70 cm između redova i 18,5 cm unutar reda (gustoća sklopa 70 000 biljaka/ha).

3.1.2 Uzorkovanje tla i biljnog materijala

Prosječni uzorci tla za kemijsku analizu su uzeti tri puta iz oraničnog sloja (0-30 cm) i podoraničnog sloja (30-60 cm) prije postavljanja pokusa 29.04.2021., u fazi voštane zriobe 31.08.2021. i u berbi 4.10.2021., dok je uzorkovanje biljnog materijala provedeno u fazi voštane zriobe (cijela biljka) i u berbi (zrno i nadzemni dio biljke kukuruza). Uzorci su dostavljeni i analizirani u Analitičkom laboratoriju Zavoda za ishranu bilja na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Mjerenje mase klipova i nadzemnog dijela biljaka određeni su na pokušalištu za vrijeme berbe dok su masa zrna i masa oklaska te vlaga zrna određeni u laboratoriju. Za potrebe određivanja mase klipova, zrna i nadzemnog dijela biljaka, uzete su sve biljke iz dva unutarnja reda u svakoj parceli (2. i 3. red).

3.2 Analiza uzoraka u laboratoriju

Analiza uzoraka tla i biljnog materijala su provedeni u Analitičkom laboratoriju Zavoda za ishranu bilja Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta.

Zrakosuhi uzorci su samljeveni i homogenizirani te su analizirani metodama: Reakcija tla (pH) u suspenziji s vodom u omjeru 1:2,5 (aktivna kiselost) i u suspenziji tla s 1 M KCl (izmjenjiva kiselost) je dobivena elektrometrijski, kombiniranom elektrodom na pH-metru MA5730, HRN ISO 10390:2004. Količina humusa je izračunata po Tjurinu (JDPZ, 1966); fiziološki aktivnog fosfora i kalija po Egner-Riehem-Domingo (Egner i sur., 1960) pri čemu je ekstrakcija tla izvršena amonij laktatom, nakon ekstrakcije koncentracija fosfora u ekstraktu određena je spektrofotometrijski, dok je kalij određen plamenofotometrijski; ukupni fosfor razaranjem uzorka zlatotopkom te određivanje optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), HRN ISO 22036:2008; ukupni dušik prilagođenom Kjeldahlovom metodom, HRN ISO 11261:2004; ukupni mangan, željezo, cink, bakar, teški metali pomoću digestije zlatotopkom, određivanje mikroelemenata AAS-om, HRN ISO11047:2004. Mehanički sastav je određen metodom prosijavanja i sedimentacije u Na-pirofosfatu (Škorić, 1982).

Biljni materijal je osušen na 105°C, samljeven i homogeniziran nakon čega su određeni slijedeći podaci:

Ukupni dušik je određen metodom po Kjeldahlu (AOAC, 2015); fosfor, kalij, željezo, mangan, cink, bakar i teški metali su provedeni kroz digestiju s koncentriranom HNO₃ i HClO₄ (uređaj MILESTONE 1200 Mega Microwave Digester), fosfor je određen spektrofotometrijom, kalij plamenfotometrijom, a željezo, mangan, cink, bakar i teški metali atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

3.3 Analiza poboljšivača Biosulfat plus

“Biosulfat plus” je poboljšivač tla tvrtke Mondo Pulito d.o.o. Uzorci su dostavljeni u dvije velike vreće od kojih je napravljen prosječan uzorak. Poboljšivač tla “Biosulfat plus” nastao je obradom mulja iz uređaja za obradu urbanih voda. Prije primjene u pokusu materijal je analiziran u Analitičkom laboratoriju Zavoda za ishranu bilja, a rezultati kemijskih analiza prikazani su u tablici 3.3.1. Analiza predmetnog materijala na ukupnu količinu organskih onečišćujućih tvari u tlu - policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) i polikloriranih bifenila (PCB) provedene su u laboratoriju Eurofins Croatiakontrola u Zagrebu, a sve utvrđene vrijednosti bile su ispod maksimalno dopuštenih količina propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19).

Prema dobivenim rezultatima kemijske analize (tablica 3.3.1.) utvrđena je dobra opskrbljenost makroelementima, dušikom (1,76% N/S.T.) i fosforom (2,60% P₂O₅/S.T.), dok je opskrbljenost kalijem slaba (0,03% K₂O/S.T.). Opskrbljenost kalcijem (22,58% Ca/S.T.) i sumporom (32,17% SO₃/S.T.) je vrlo bogata, a magnezijem je slaba (0,54% Mg/S.T.). Što se tiče opskrbljenosti mikroelemenata, željezom je bogato opskrbljen (17,48g Fe/kg S.T.), dok je manganom (197 mg Mn/kg S.T.) dobro opskrbljen.

Osim analize biljnih hranjiva, elektrometrijom je dobivena vrijednost pH od 11,63 koja odgovara alkalnoj reakciji, a udio vlage je iznosio 39,1% i dobiven je gravimetrijom. Postotak suhe tvari u prosječnom uzorku je iznosio 60,19%.

Tablica 3.3.1. Rezultati kemijske analize “Biosulfat plus”

| svojstvo | metoda | srednja vrijednost |
|--|---------------------------------|--------------------|
| pH | elektrometrija | 11,63 |
| H ₂ O (105°C) (%) | gravimetrija | 39,1 |
| S.T. (105°C) (%) | gravimetrija | 60,19 |
| E.C. (10%) (ms/cm) | konduktometrija | 6,94 |
| N-uk (% S.T.) | metoda po Kjeldahlu | 1,76 |
| N-NH ₃ (%) | metoda po Bremneru | 0,03 |
| N-NO ₃ (%) | metoda po Bremneru | 0,03 |
| P ₂ O ₅ (% S.T.) | zlatotopka (spektrofotometrija) | 2,60 |

| | | |
|---------------------------|--------------------------------|-------|
| K ₂ O (% S.T.) | zlatotopka (plamenfotometrija) | 0,03 |
| Ca (% S.T.) | zlatotopka (AAS) | 22,58 |
| Mg (% S.T.) | zlatotopka (AAS) | 0,54 |
| SO ₃ (% S.T.) | gravimetrija | 32,17 |
| Fe (g/kg S.T.) | zlatotopka (AAS) | 17,48 |
| Mn (mg/kg S.T.) | zlatotopka (AAS) | 197 |

Nadalje, vrijednosti teških metala u mulju su određene Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008). Vrijednosti arsena, molibdena i kobalta nisu navedena u pravilniku no u svrhu ovog istraživanja su uključena unutar analize teških metala. Cink i bakar, iako pripadaju teškim metalima, također su esencijalni mikroelementi biljaka. U tablici 3.3.2. su prikazani rezultati kemijske analize teških metala u poboljšivaču. Izvješće navodi da se u uzorku nalaze količine koje odgovaraju dobroj opskrbljenosti poboljšivača bakrom (111 mg Cu/kg S.T.) i cinkom (190 mg Zn/kg S.T.), te se nalaze ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti. Iz tablice 3.3.2. je vidljivo da se svi teški metali nalaze unutar dopuštenih vrijednosti.

Tablica 3.3.2. Rezultati kemijske analize teških metala u proizvodu "Biosulfat plus"

| teški metali | metoda | srednja vrijednost | dopuštene vrijednosti |
|---------------------|------------------|---------------------------|------------------------------|
| Zn (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 190 | 2000 |
| Cu (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 111 | 600 |
| Cd (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 0,289 | 5 |
| Pb (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 6,58 | 500 |
| Ni (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 4,28 | 80 |
| Cr (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 78,7 | 500 |
| Hg (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 0,091 | 5 |
| As (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 1,21 | / |
| Mo (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | <1,0 | / |
| Co (mg/kg) | zlatotopka (AAS) | 7,22 | / |

4 Rezultati

4.1 Kemijske značajke tla

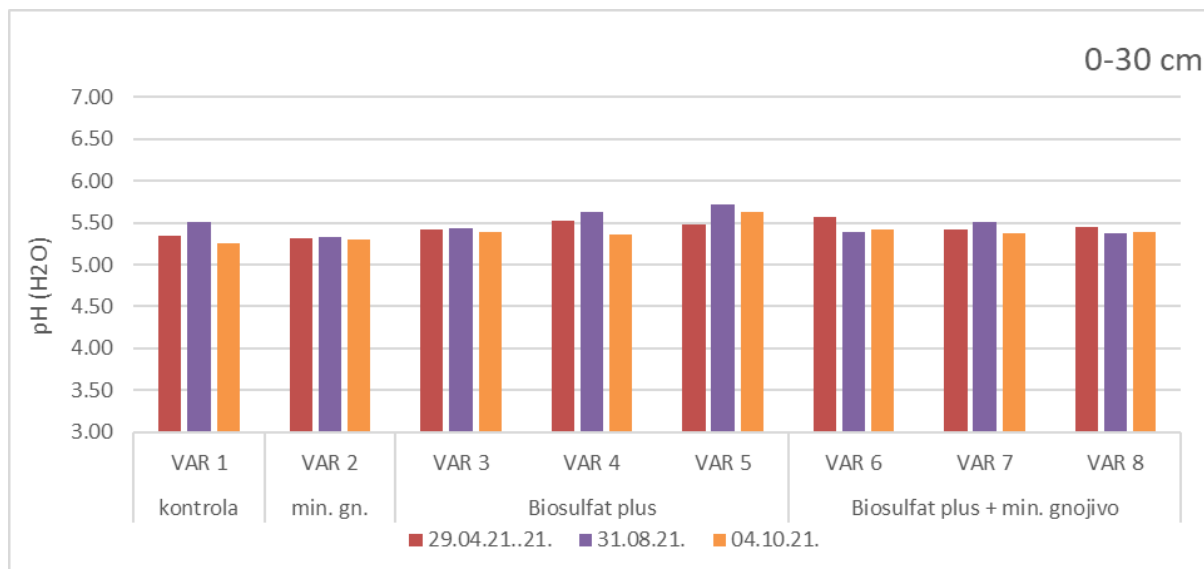
4.1.1 Reakcija tla (pH)

Reakcija tla je prikazana kao pH vrijednost koja je definirana negativnim logaritmom koncentracije slobodnih vodikovih iona (Vukadinović i Vukadinović 2016). Prikazuje se na skali u rasponu od 0 do 14, a 7 predstavlja neutralnu reakciju. Vrijednosti pH niže od 7 ukazuju na kiselu reakciju, a više na alkalnu. Vodikovi ioni su nosioci kisele, a hidroksidni ioni bazične reakcije, te ovisno o njihovoj koncentraciji nastaju razni uvjeti u tlu. Reakcija tla utječe na topivost i pristupačnost biljnih hraniva u tlu, prilikom čega u kiselj sredini biljka lakše prima anione, a u alkalnoj katione. S obzirom da se vodikovi atomi u tlu vežu na više načina razlikujemo aktivnu, supstitucijsku i hidrolitičku kiselost (Vukadinović i Vukadinović 2016.), a u svrhu ovog istraživanja su mjerene aktivna i supstitucijska. Za većinu kultura, uključujući i ratarske kulture, optimalna reakcija tla kreće se u rasponu od slabo kisele do neutralne reakcije (pH KCl 5,5-7,0).

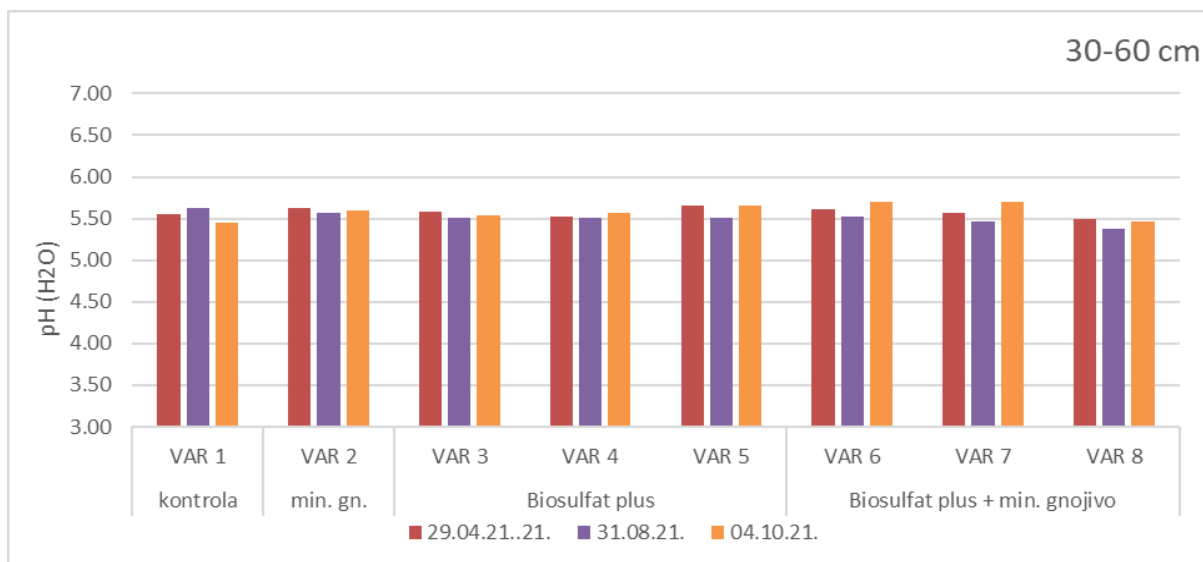
Aktivna kiselost

Aktivna kiselost predstavlja količinu vodikovih iona koji se nalaze u vodenoj otopini tla (Vukadinović i Vukadinović 2016.).

Temeljem dobivenih podataka (graf 4.1.1.1. i graf 4.1.1.2.) može se zaključiti da nije došlo do značajnih razlika u vrijednostima aktivne kiselosti između varijanata u pokusu kao ni između uzorkovanja.



Graf 4.1.1.1. Vrijednosti aktivne kiselosti tla na dubini 0-30 cm

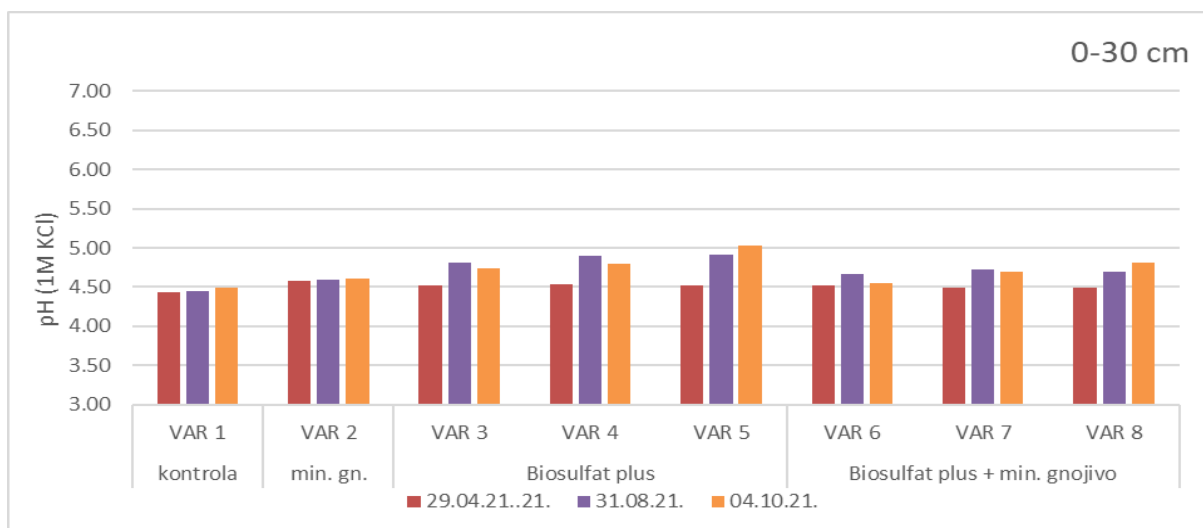


Graf 4.1.1.2. Vrijednosti aktivne kiselosti tla na dubini 30-60 cm

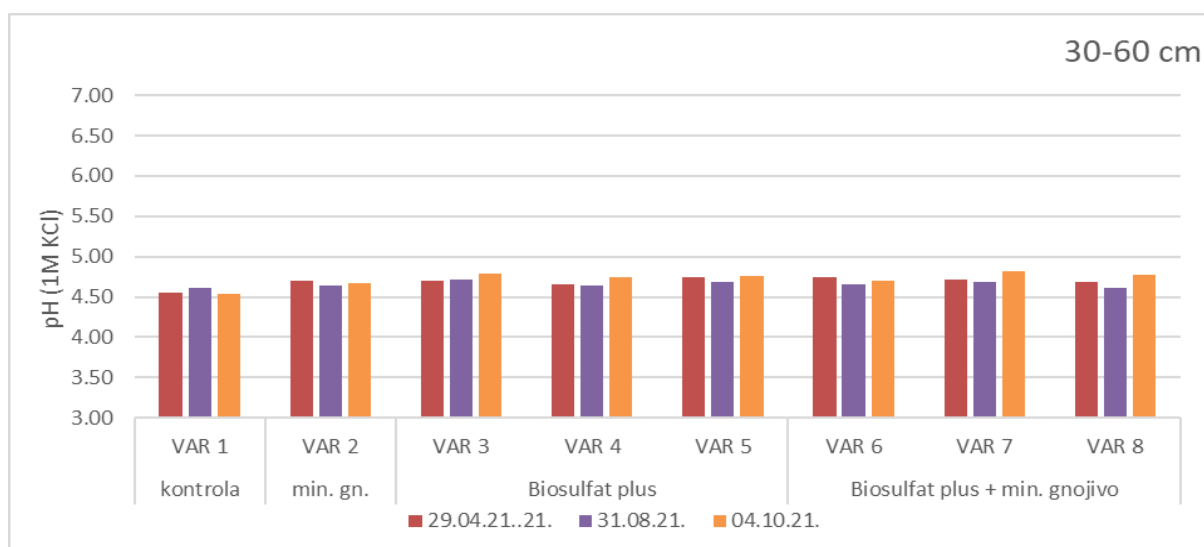
Supstitucijska kiselost

Supstitucijska kiselost se određuje zamjenom slabije vezanih vodikovih iona adsorpcijskog kompleksa tla te djelomično aluminijevih i željezovih iona s kationima neutralnih soli (Vukadinović i Vukadinović 2016.).

Tijekom provedbe istraživanja nisu utvrđene značajne razlike između varijanata i uzrokovanja. U oraničnom sloju tla (grafikon 4.1.1.3.) utvrđeno je blago povećanje pH vrijednosti tla u odnosu na početno stanje kod svih varijanata osim kontrolne varijante (VAR 1) i varijante tretirane mineralnim gnojem (VAR 2). Najveća povećanja zabilježena su kod varijante tretirane najvećom količinom Biosulfat plus (250 kg N/ha).



Graf 4.1.1.3. Vrijednosti supstitucijske kiselosti tla na dubini 0-30 cm



Graf 4.1.1.4. Vrijednosti supstitucijske kiselosti tla na dubini 30-60 cm

Prema Thunu (tablica 4.1.1.1.) svi uzorci tla pripadaju klasi kiselih tala, osim uzoraka kontrolne varijante koji pripadaju klasi jako kiselih tala.

Tablica 4.1.1.1. Reakcija tla u odnosu na vrijednosti pH u 1 M KCl prema Thunu

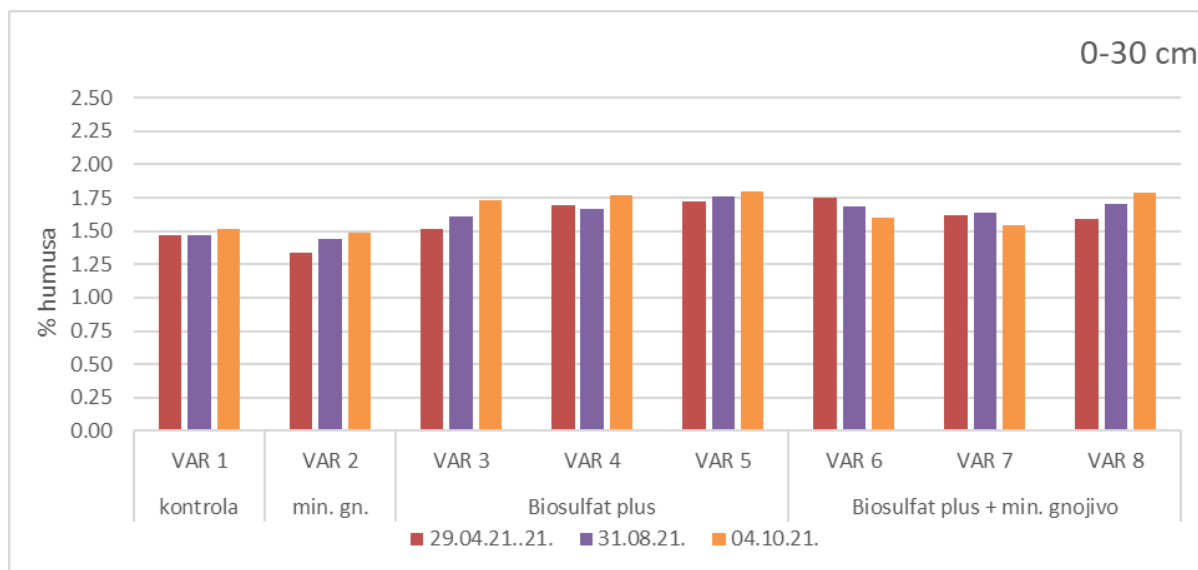
| pH (M KCl) | Reakcija tla |
|------------|---------------------|
| <4,5 | jako kisela |
| 4,5-5,5 | Kisela |
| 5,5-6,5 | slabo kisela |
| 6,5-7,2 | praktički neutralna |
| >7,2 | bazična (alkalna) |

4.1.2 Humus u tlu

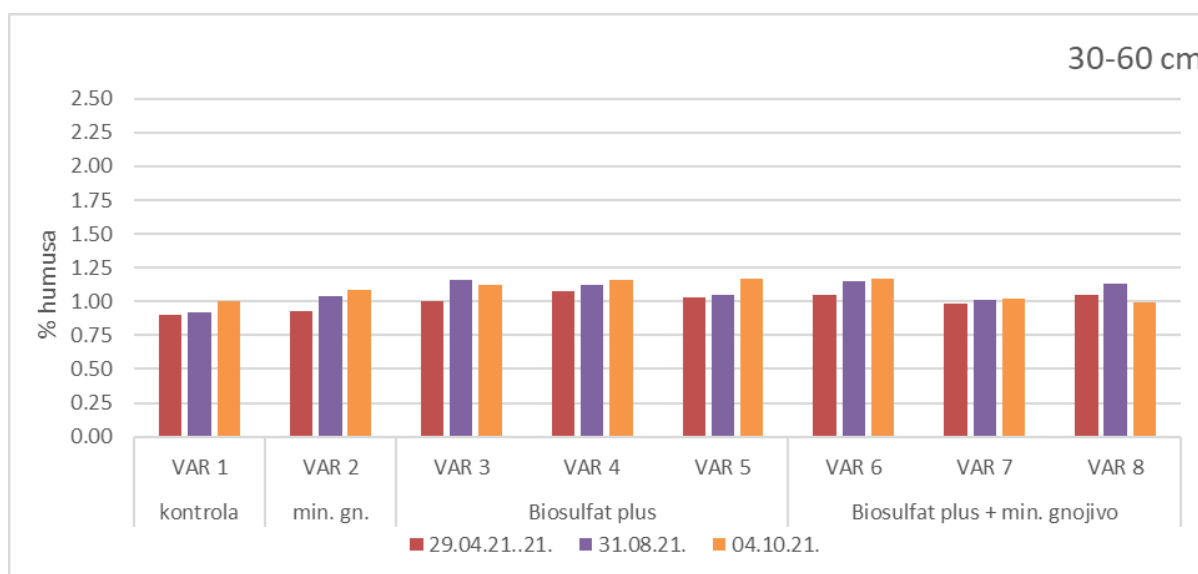
Humus je sastavni dio adsorpcijskog kompleksa tla. Unatoč tome što organske tvari ima jako malo u usporedbi s mineralnim dijelom tla, njezin značaj je vrlo bitan. Humus nastaje u procesu humifikacije, razgradnjom organske tvari, a sastav mu je heterogen. Organska tvar u tlu utječe na poboljšanje stabilnosti strukturnih agregata, retenciju vlage u tlu, poboljšanje vodozračnih odnosa u tlu, adsorpciju i pristupačnost biljnih hraniva, dobar je regulator pH u tlu i dr. (Baldock i Nelson 2000.).

Grafikoni 4.1.2.1. i 4.1.2.2. prikazuju vrijednosti udjela humusa. Blagi porast količine humusa u tlu tijekom vegetacije u odnosu na kontrolu (VAR 1) kao i varijantu tretiranu mineralnim gnojivom (VAR 2), utvrđen je na varijantama tretiranim Biosulfatom plus

(VAR 3, VAR 4, VAR 5) te kombinacijama Biosulfata plus s mineralnom gnojibom (VAR 6, VAR 7, VAR 8).



Graf 4.1.2.1. Vrijednosti udjela humusa u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.1.2.2. Vrijednosti udjela humusa u tlu na dubini 30-60 cm

U usporedbi s graničnim vrijednostima po Gračaninu (tablica 4.1.2.1.) utvrđene vrijednosti humusa na početku i kraju istraživanja nisu se značajnije mijenjale i spadaju u klasu slabo humoznih tala u oraničnom sloju, odnosno vrlo slabo do slabo humoznih tala u podoraničnom sloju 30-60 cm dubine (grafikoni 4.1.2.1. i 4.1.2.2.).

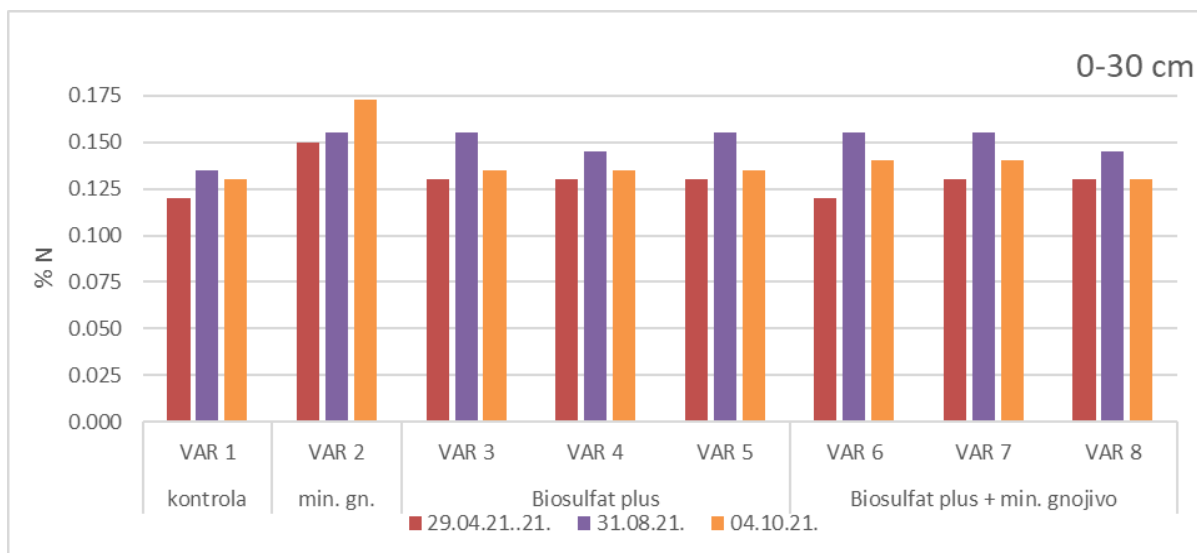
Tablica 4.1.2.1. Interpretacijske vrijednosti za udio humusa u tlu prema Gračaninu

| w(humusa) / % | vrsta tla |
|----------------|--------------------|
| <1 | vrlo slabo humozno |
| 1-3 | slabo humozno |
| 3-5 | dosta humozno |
| 5-10 | jako humozno |
| >10 | vrlo jako humozno |

4.1.3 Ukupni dušik

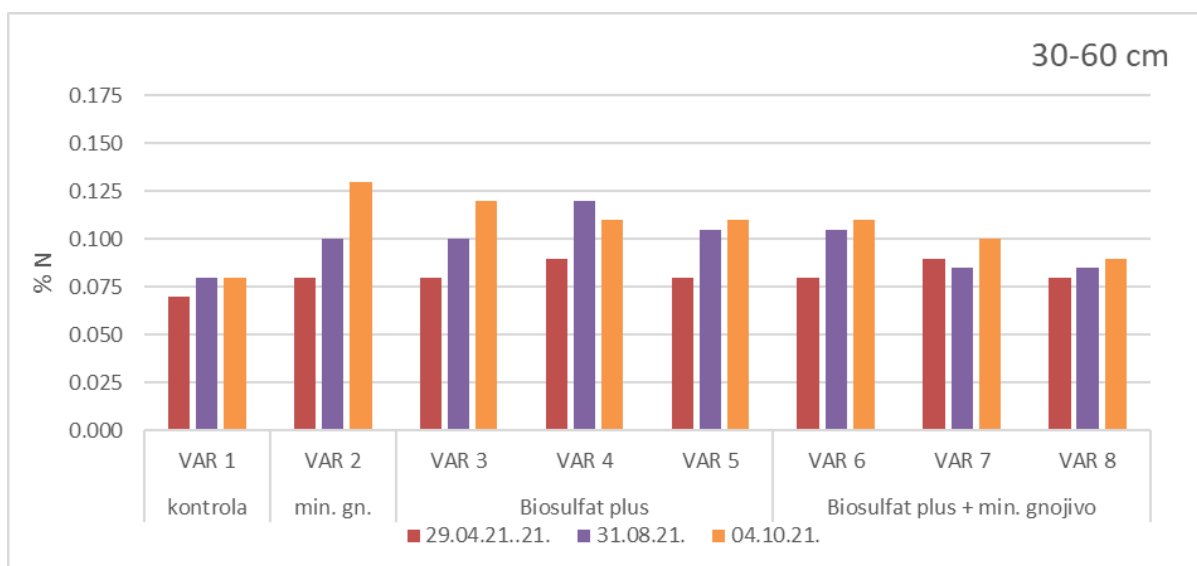
Najveći dio dušika u tlu se nalazi u organskom i biljci nepristupačnom obliku. Biljka može usvajati dušik u obliku amonijačnog i nitratnog iona. Ioni NH_4^+ mogu biti vezani na adsorpcijskom kompleksu tla i u vodenoj otopini tla, dok se nitrati nalaze samo u vodenoj otopini tla te su iz tog razloga skloni ispiranju. Osim toga, dušik se iz tla gubi volatilizacijom i iznošenjem prinosima što dodatno otežava opskrbljenost tla ovim biljnim hranivom. Dušik je esencijalni makroelement biljaka te je nužno provođenje gnojidbe kako bi se osigurala dovoljna količina za ishranu uzgajane kulture.

U grafu 4.1.3.1. je razvidno da je najveće vrijednosti ukupnog dušika imala varijanta tretirana mineralnim gnojivom (VAR 2). U usporedbi s kontrolnom varijantom (VAR 1) utvrđen je blagi porast vrijednosti kod varijanata tretiranih Biosulfat plus (VAR 2, VAR 3, VAR 4) i kombinacijom Biosulfat plus i mineralnog gnojiva u omjeru 1:1 (VAR 6, VAR 7 i VAR 8).



Graf 4.1.3.1. Vrijednosti ukupnog dušika u tlu na dubini 0-30 cm

S obzirom da se 95-98% dušika u tlu nalazi u organskoj tvari (humusu), očekivano je da količina ukupnog dušika dubinom opada. Utvrđene vrijednosti ukupnog dušika kretale su se u rasponu 0,12% - 0,17% N u oraničnom (grafikon 4.1.3.1.), te 0,07% - 0,13% N u podoraničnom sloju tla (grafikon 4.1.3.2.). Kao i u oraničnom sloju tla, u podoraničnom sloju je u usporedbi s kontrolom uočen trend rasta količine ukupnog dušika kod svih varijanata.



Graf 4.1.3.2. Vrijednosti ukupnog dušika u tlu na dubini 30-60 cm

Temeljem rezultata kemijskih analiza (grafikoni 4.1.3.1. i 4.1.3.2.) razvidno je da razina ukupnog dušika na svim varijantama spada u kategoriju dobre opskrbljenosti (prema Woltmannu) u oraničnom sloju 0-30 cm dubine, te umjerene opskrbljenosti u podoraničnom sloju 0-30 cm dubine.

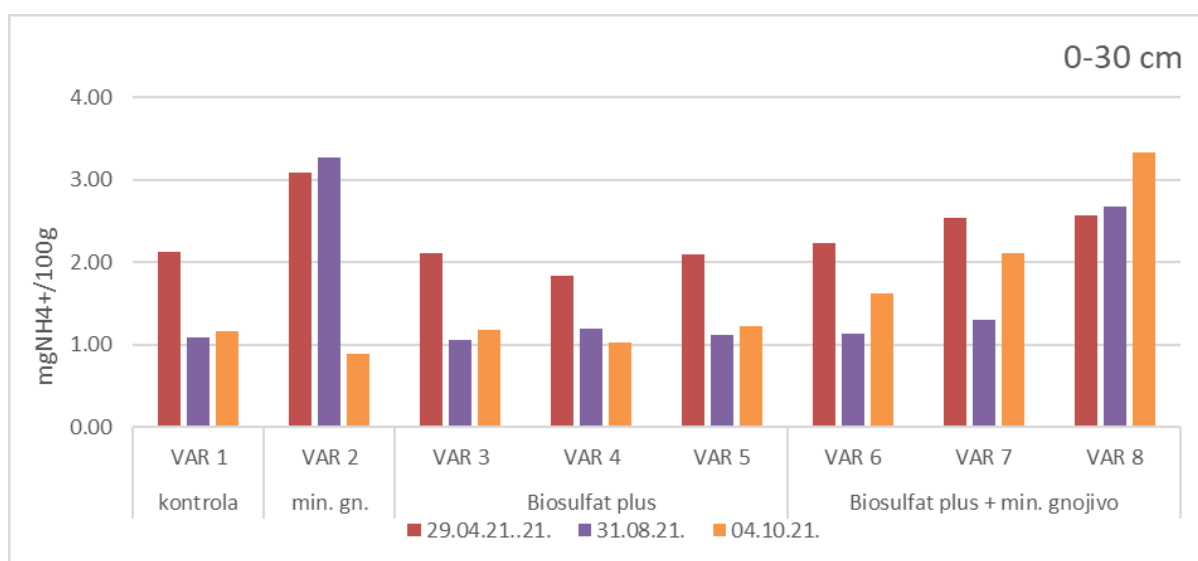
Tablica 4.1.3.1. Opskrbljenost tla ukupnim dušikom prema Woltmannu

| %N u tlu | vrsta tla |
|----------|-------------------------|
| <0,06 | slabo opskrbljeno |
| 0,07-0,1 | umjereno opskrbljeno |
| 0,11-0,2 | dobro opskrbljeno |
| 0,21-0,3 | bogato opskrbljeno |
| >0,3 | vrlo bogato opskrbljeno |

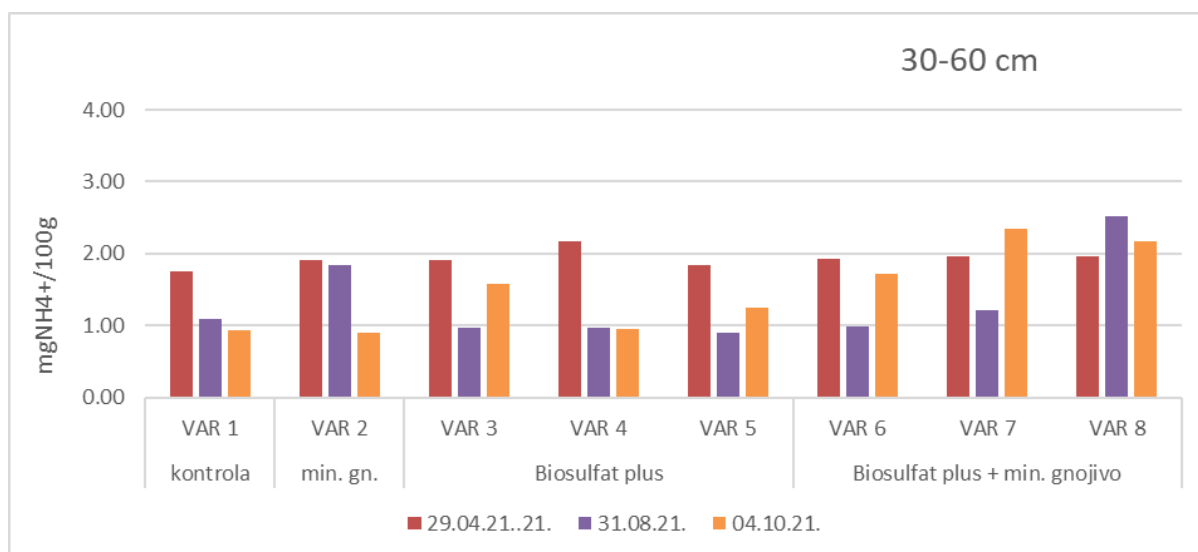
4.1.4 Amonijačni oblik dušika

Amonijačni ion u tlu nastaje u procesu mineralizacije organskog dušika. Točnije nastaje u procesu amonifikacije, pri čemu se složenije aminokiseline razlažu na amonijak. Ovom procesu pogoduje uzak C:N odnos (<20), više temperature tla, povoljni vodozračni odnosi u tlu, pH i dr. (Čoga i Slunjski 2018.).

Iz grafikona 4.1.4.1. i 4.1.4.2. je vidljivo da je kod većine varijanata došlo do pada vrijednosti amonijačnog oblika dušika u usporedbi s prvim mjerenjem, što je povezano s povoljnim uvjetima za nitrifikaciju. Najmanje vrijednosti u oraničnom sloju tla (4.1.4.1.) su utvrđene kod varijante tretirane mineralnim gnojivom (VAR2), a najveće kod varijanata tretiranih kombinacijom Biosulfat plus i mineralnim gnojivom u omjeru 1:1 (VAR 6, VAR 7 i VAR 8). Sličan trend je izmjeren i u podoraničnom sloju tla (grafikon 4.1.4.2.) gdje su varijante kombinirane gnojidbe Biosulfat plus i mineralnog gnojiva u omjeru 1:1 imale najveće izmjerene količine amonijačnog oblika dušika.



Graf 4.1.4.1. Vrijednosti NH_4^+ u tlu na dubini 0-30 cm

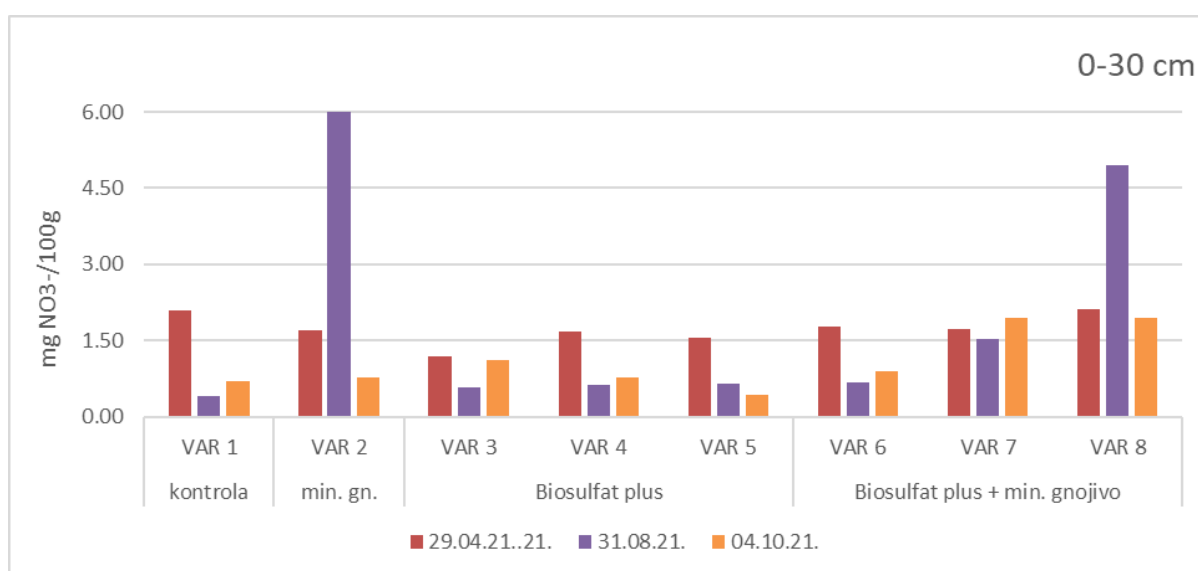


Graf 4.1.4.2. Vrijednosti NH₄⁺ u tlu na dubini 30-60 cm

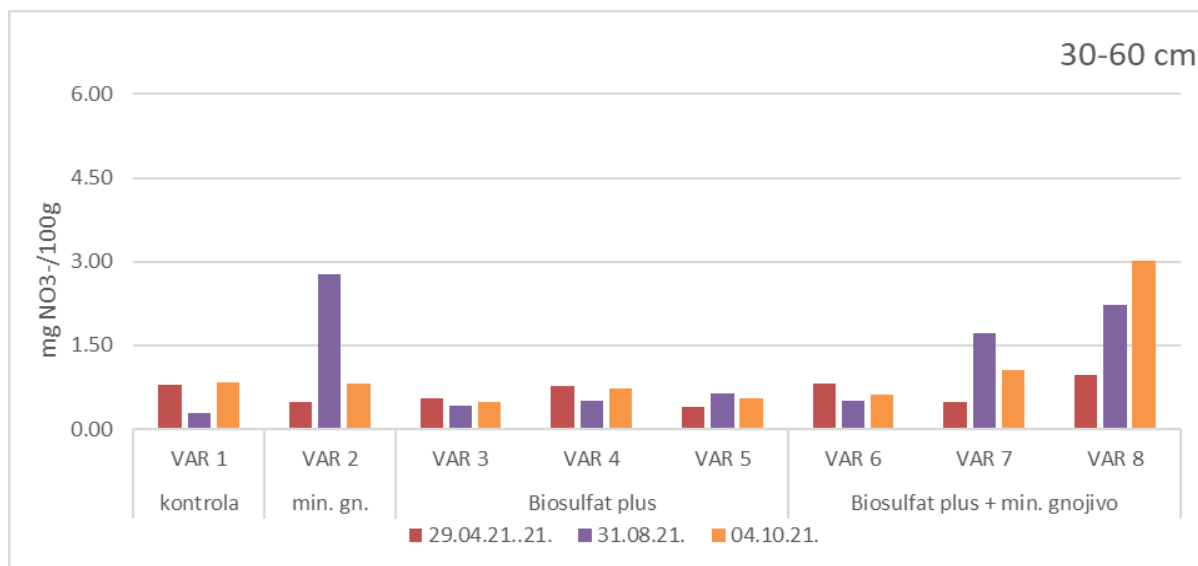
4.1.5 Nitrati u tlu

Nitrati nastaju procesom nitrifikacije, odnosno oksidacije amonijaka do nitrata. Za taj proces su vrlo značajni nitrifikatori, odnosno bakterije koje sudjeluju u procesu oksidacije amonijaka do nitrita i nitrata, kao što su to Nitrosomonas i Nitrobacter. Faktori koji utječu na ovaj proces su također C:N odnos, kako ne bi došlo do konkurencije biljaka i mikroorganizama za dušikom, pH vrijednosti, temperatura tla i dr. (Čoga i Slunjski 2018.).

Iz grafikona 4.1.5.1. i 4.1.5.2. razvidno je da je najveći porast nitratsnog oblika dušika utvrđen na varijantama tretiranim sa mineralnim gnojivom (VAR 2) i varijanti VAR 8 tretiranoj Biosulfatom plus i mineralnim gnojivima (250 kg N/ha).



Graf 4.1.5.1. Vrijednosti NO₃⁻ u tlu na dubini 0-30 cm

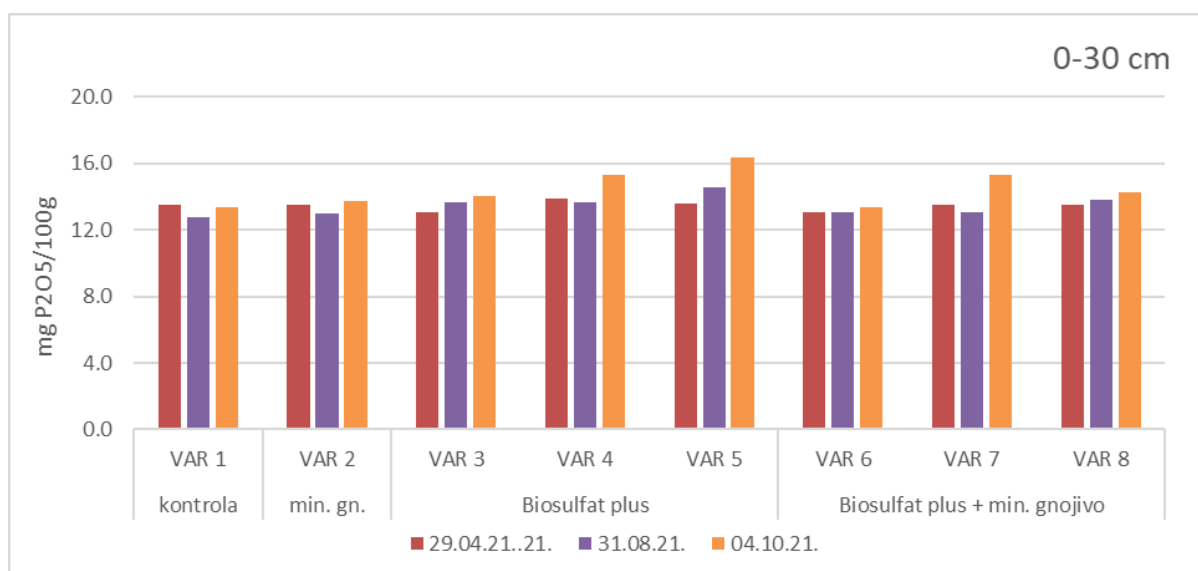


Graf 4.1.5.2. Vrijednosti NO₃⁻ u tlu na dubini 30-60 cm

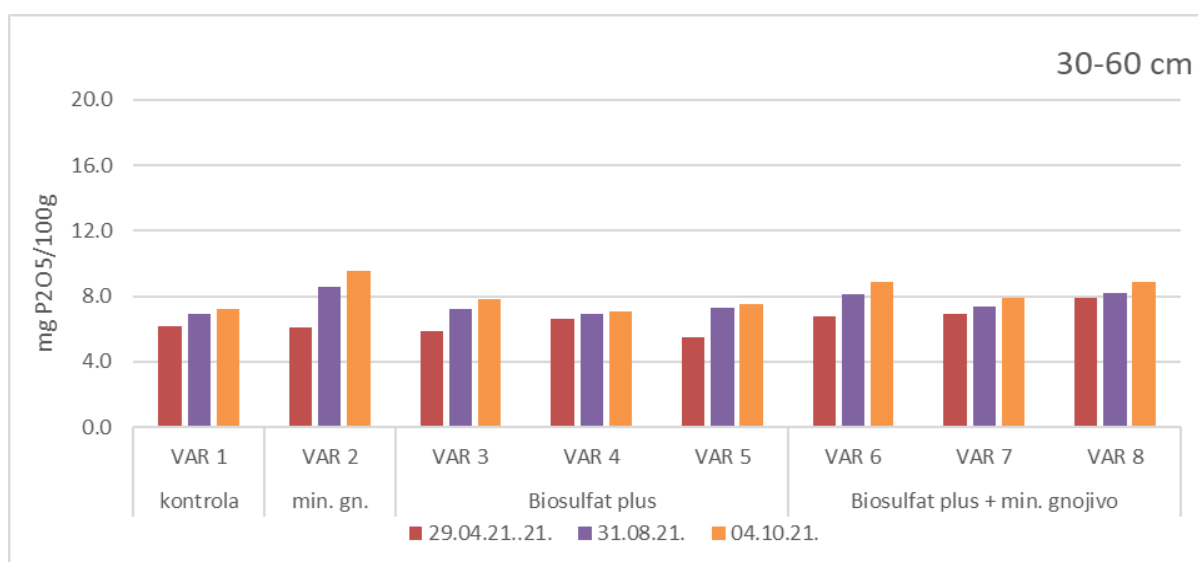
4.1.6 Fiziološki aktivni fosfor u tlu

Fosfor u tlu se nalazi u anorganskom i organskom obliku. Organski oblik fosfora nastaje prilikom razgradnje organske tvari u tlu. Anorganski oblik se nalazi vezan u mineralima (fosfati kalcija, željeza, aluminija), na adsorpcijskom kompleksu i u vodenoj otopini tla (Čoga i Slunjski 2018.). Problem pristupačnosti fosfata je taj da se fosfor brzo pretvara u biljci teško pristupačne oblike. U kiselim tlima, prelazi u aluminijeve i željezne fosfate, dok je u karbonatnim tlima unutar kalcijevih fosfata. Zbog toga njegova pristupačnost ovisi o pH vrijednosti. Fosfatni ioni također mogu biti imobilizirani u mineralima gline i u mikrobiološkoj masi što dodatno pogoršava njihovu dostupnost. Zbog toga je vrlo bitno pratiti opskrbljenost tla fosforom s obzirom da je on esencijalni biljni makroelement.

U grafovima 4.1.6.1. i 4.1.6.2. razvidno je da nije došlo do značajnog povećanja fosfata između varijanata i uzorkovanja. Ipak, najveća povećanja vrijednosti su izmjerena u oraničnom sloju (4.13.) kod varijanata tretiranih s 200 i 250 kg N/ha Biosulfat plus (VAR 4 i VAR 5), te kod varijante tretirane s 200kg N/ha Biosulfat plus i mineralnim gnojivima (VAR 7). U podoraničnom sloju (graf 4.1.6.2.) uočen je blagi porast vrijednosti fiziološki aktivnog fosfora na varijanti tretiranoj mineralnim gnojivom (VAR 2).



Graf 4.1.6.1. Vrijednosti fosfata u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.1.6.2. Vrijednosti fosfata u tlu na dubini 30-60 cm

U usporedbi s graničnim vrijednostima za Al metodu (tablica 4.1.6.1.) može se zaključiti da je tlo umjereno opskrbljeno fiziološki aktivnim fosforom u oraničnom sloju tla (graf 4.1.6.1.) i slabo opskrbljeno u podoraničnom sloju tla (graf 4.1.6.2.), bez značajnih razlika između varijanata i vremena uzrokovanja.

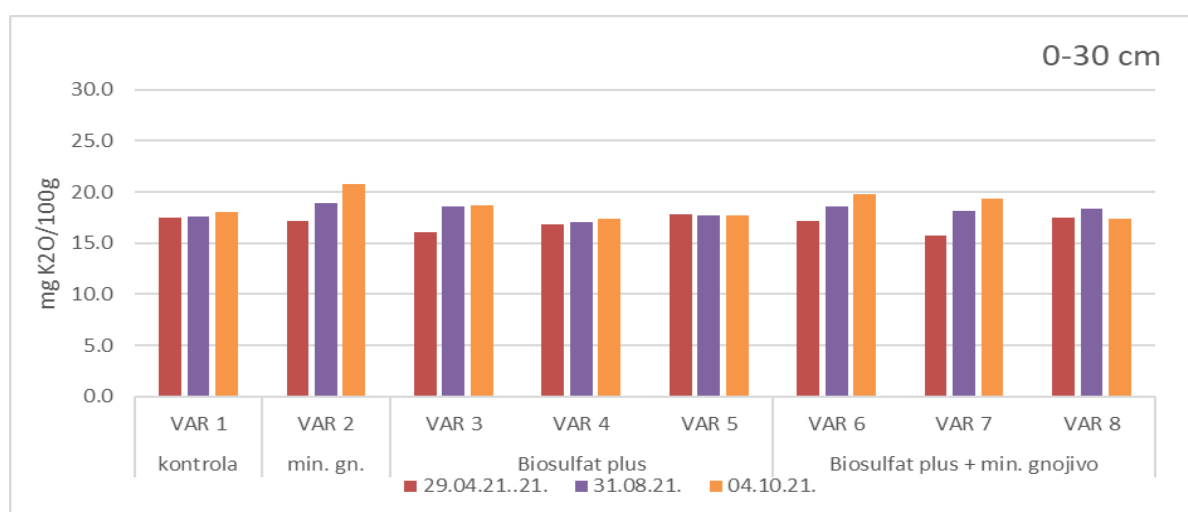
Tablica 4.1.6.1. Klasifikacija tala prema sadržaju fosfora i kalija (AL-metoda)

| oznaka | mg P ₂ O ₅ i K ₂ O/100 g tla | Vrsta tla |
|--------|---|---------------------------|
| A | < 5,0 | vrlo slaba opskrbljenost |
| B | 5,1 – 10,0 | slaba opskrbljenost |
| C | 10,1 – 20,0 | umjerena opskrbljenost |
| D | 20,1 – 30,0 | dobra opskrbljenost |
| E | 30,1 – 40,0 | bogata opskrbljenost |
| F | > 40,1 | vrlo bogata opskrbljenost |

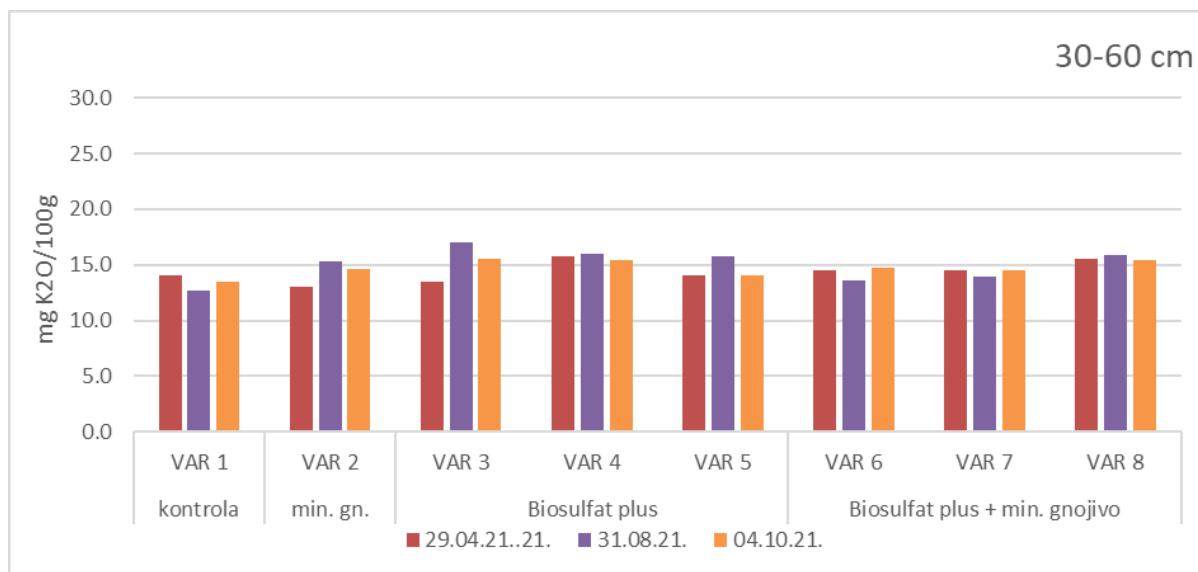
4.1.7 Fiziološki aktivni kalij u tlu

Količina kalija u tlu i njegova dostupnost biljci ovisi o tipu tla. Kalij u tlu se nalazi u otopini tla, na adsorpcijskom kompleksu tla, u mineralima (npr. feldspat, leucit) i u međulameralnim prostorima gline (Čoga i Slunjski 2018.). Sukladno tome, u glinenim tlima je veća opskrbljenost kalijem. Kalij koji se nalazi u međulameralnim prostorima gline se može osloboditi prilikom bubrenja gline u doticaju s vodom, prilikom čega na njegovo mjesto dolaze drugi ioni. Ukoliko u tlu nema dovoljno vode, dolazi do njegove fiksacije i postaje nedostupan biljkama. Zato veliku ulogu imaju vlaga tla, mineralni sastav tla, tip gline i pH.

Temeljem dobivenih rezultata (grafikoni 4.1.7.1. i 4.1.7.2.) može se zaključiti da nisu utvrđene značajne razlike između količina fiziološki aktivnog kalija po varijantama kao ni vremenu uzorkovanja. Opskrbljenost tla biljci pristupačnim kalijem (tablica 4.1.6.1.), uz nešto niže vrijednosti u sloju tla 30-60 cm dubine, je umjerena u oraničnom i podoraničnom sloju tla, neovisno o varijantama i terminu uzorkovanja.



Graf 4.1.7.1. Vrijednosti kalijevih iona u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.1.7.2. Vrijednosti kalijevih iona u tlu na dubini 30-60 cm

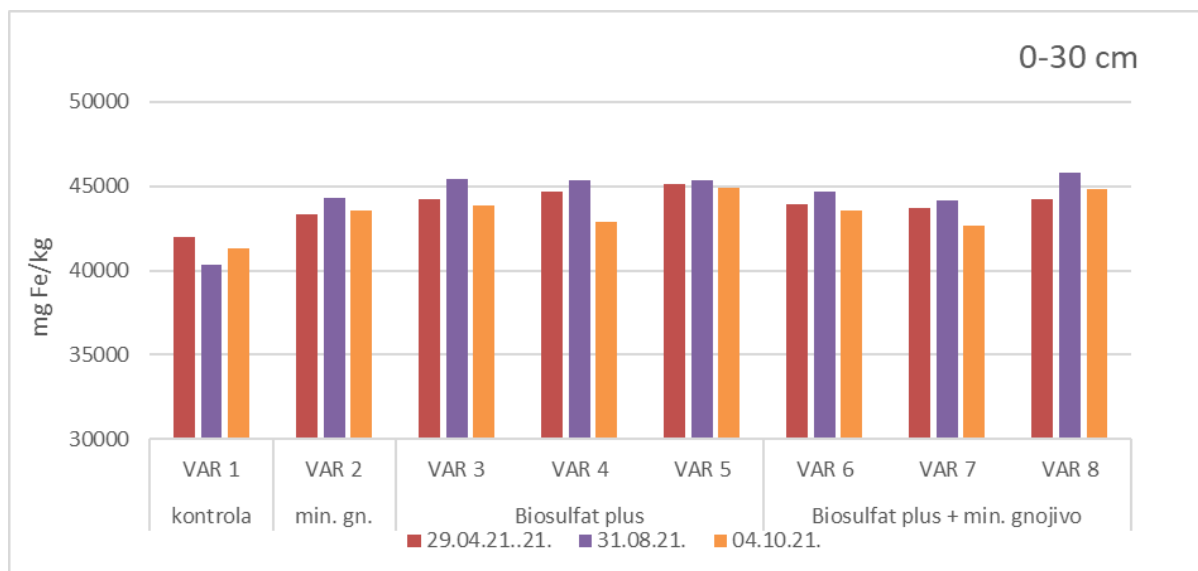
4.2 Teški metali u tlu

Teški metali u tlu u određenim količinama mogu biti toksični i štetni za biljke, ljude i životinje. Zajednička značajka svih teških metala je njihova neograničena akumulacija u biosferi. U lanac ishrane ulaze preko biljke ili vode za piće, što znači da barijera biljka-tlo propušta previše teških metala, naročito kadmija i cinka te nedovoljno štiti ljude i životinje od toksičnog djelovanja. Potencijalni izvori onečišćenja su brojni (ispušni plinovi, blizina topionica cinka, rad prljavih industrija, primjena otpadnih muljeva, gnojidba tla fosforim gnojivima, primjena zaštitnih sredstava i dr.). To su metali čija je gustoća veća od 5 g/cm^3 . Zbog toga postoje granične vrijednosti količina koje smiju biti prisutne u tlu, a određene su Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019). S obzirom na koji način utječu na biljnu ishranu, možemo ih podijeliti na mikroelemente (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo i Ni) i toksične elemente (Cd, Hg, Cr, Pb). Mikroelementi su potrebni za normalan rast i razvoj biljke, ali u određenim količinama mogu imati toksičan učinak, dok toksični elementi nemaju nikakvu biološku funkciju i utječu toksično na biljku.

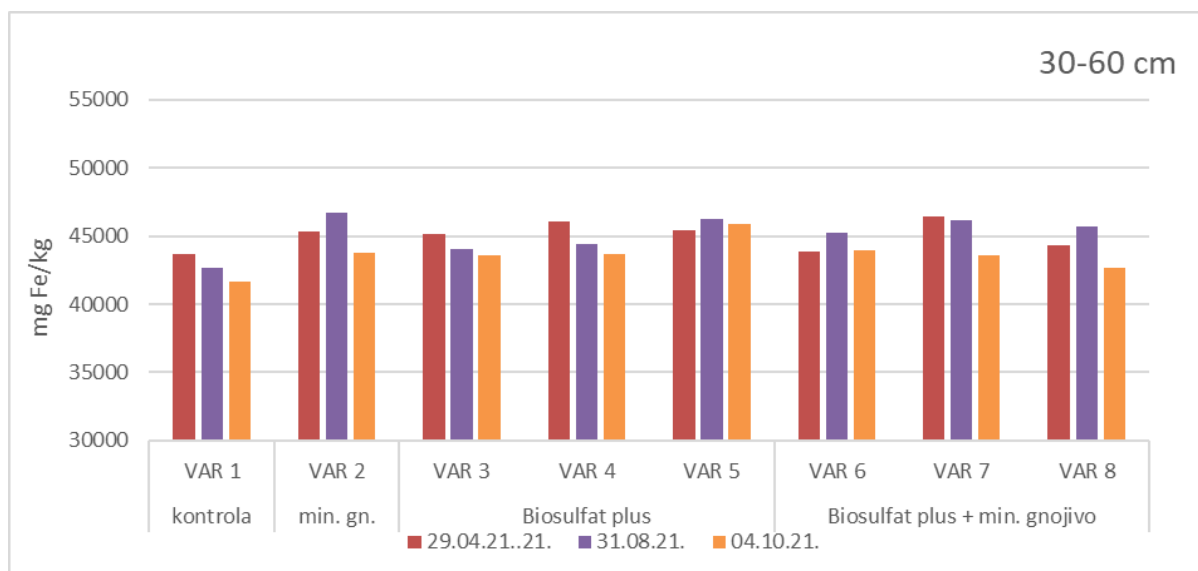
4.2.1 Željezo

Unatoč tome što je željezo esencijalni biljni mikroelement, u većim količinama može negativno djelovati na rast i razvoj biljaka. Željezo u tlu se nalazi u vodenj otopini tla, na adsorpcijskom kompleksu, stvara helate i nalazi se u primarnim i sekundarnim mineralima tla poput biotita, olivina, vermikulita, hidroksida i drugih (Čoga i Slunjski 2018.). U alkalnim tlima je biljci teško dostupan, dok u kiselim tlima dolazi do njegove mobilizacije što može prouzrokovati štetne učinke na biljku i svojstva tla. Njegovim nakupljanjem i ispiranjem dolazi do oglejavanja, tj. stvaranja nepropusnih slojeva tla.

Iz grafikona 4.2.1.1. i 4.2.1.2. je razvidno da su najniže vrijednosti željeza u slojevima 0-30 i 30-60 cm dubine, u sva tri uzorkovanja utvrđene na kontrolnoj varijanti. Najveće vrijednosti u zadnjem mjerjenju su izmjerene kod primjene 250 kg N/ha Biosulfat plus (VAR 5) i 250 kg N/ha kombinacije poboljšivača i mineralnih gnojiva u omjeru 1:1 (VAR 8).



Graf 4.2.1.1. Vrijednosti željeza u tlu na dubini 0-30 cm



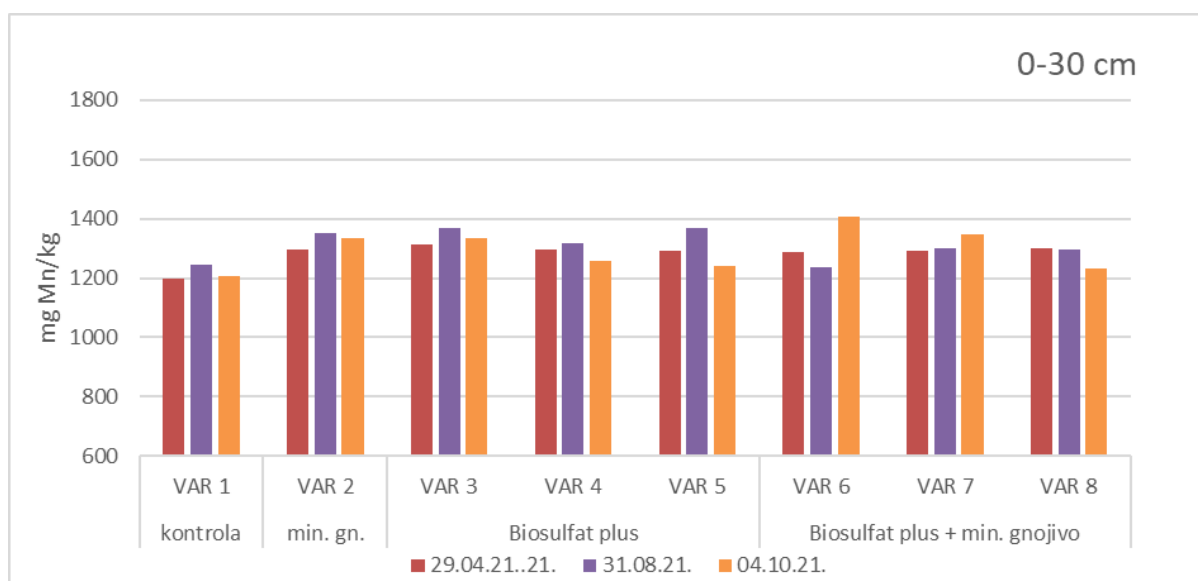
Graf 4.2.1.2. Vrijednosti željeza u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.2 Mangan

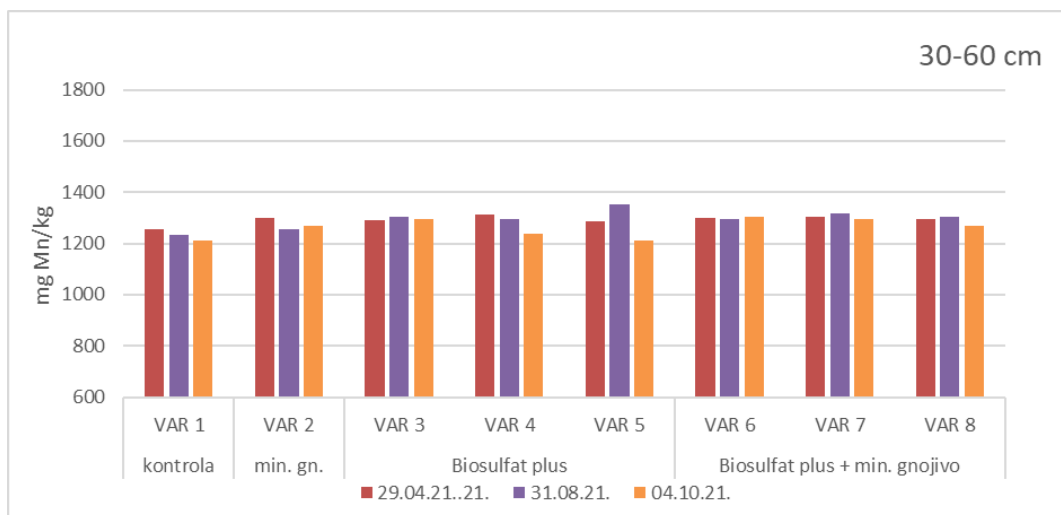
Mangan u tlu dolazi kao slobodni ion, vezan na adsorpcijskom kompleksu tla i u kristalnoj rešetci minerala. Biljni je esencijalni mikroelement, a biljka ga prima u obliku Mn^{2+} , dok su ostali oblici Mn^{3+} i Mn^{4+} nepristupačni (Hong i sur. 2010.). Stoga veliki utjecaj ima količina kisika u tlu, jer redukcijom viševalentnih Mn spojeva dolazi do

stvaranja Mn^{2+} iona. U manje prozračnim i vlažnim tlima dolazi do mikrobiološke aktivnosti pri čemu se oslobađa mangan iz MgO , koji dolazi u niže slojeve i zajedno sa željezom stvara nepropusne horizonte unutar tla (Schulte i Kelling 1999.). Mangan je mobilan samo u kiselom reducirajućem okolišu, gdje može biti toksičan za rast i razvoj biljaka. Aktivira mnoge reakcije koje potiču stvaranje enzima u metabolizmu biljaka. U kiselim tlima, u kojima su povoljniji uvjeti za redukciju ravnoteža između Mn-spojeva pomaknuta je prema Mn^{2+} obliku, zato u kiselim tlima nema opasnosti od nedostatka ovog elementa. Za biljku je značajan jer je dio enzimskog kompleksa (OEC) koji sudjeluje u stvaranju kisika unutar fotosustava II (Alejandro i sur. 2020.).

Iz grafikona 4.2.2.1. i 4.2.2.2. je vidljivo da su najniže vrijednosti željeza u sloju 0-30 cm i 30-60 cm dubine, u sva tri uzorkovanja utvrđene na kontrolnoj varijanti. U sloju tla 0-30 cm (graf 4.2.2.1.) kombinirana gnojidba 150 kg N/ha Biosulfat plus i mineralnih gnojiva (VAR 6) je imala najveći porast u odnosu na prvo mjerenje, dok kod ostalih varijanata nisu uočene značajnije promjene. Na dubini 30-60 cm (graf 4.2.2.2.) najveći pad vrijednosti je imala varijanta gnojena s 250 kg N/ha Biosulfat plus (VAR5-250 kg N/ha) te je time postigla istu vrijednost kao i kontrola.



Graf 4.2.2.1. Vrijednosti mangana u tlu na dubini 0-30 cm

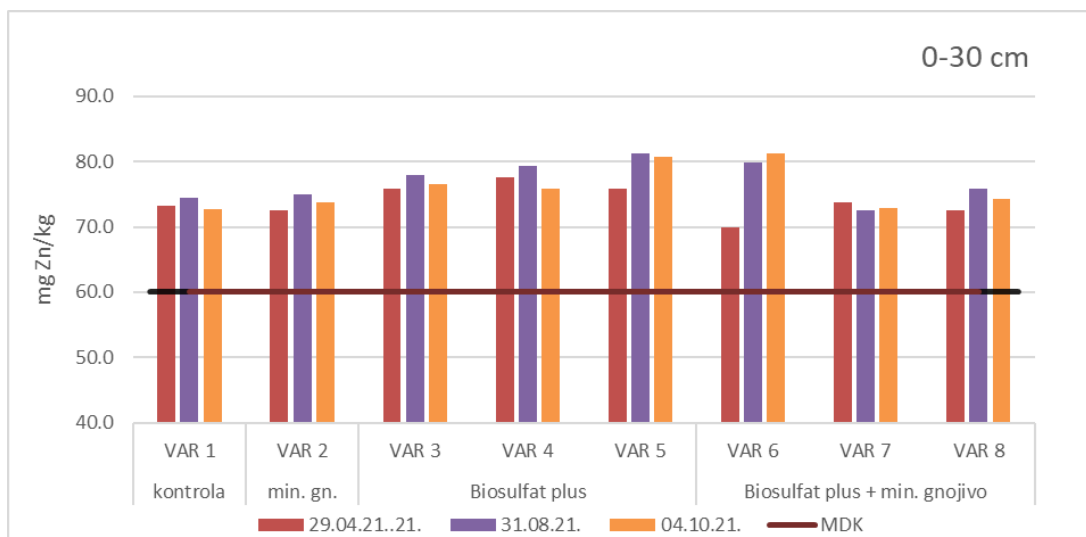


Graf 4.2.2.2. Vrijednosti mangana u tlu na dubini 30-60 cm

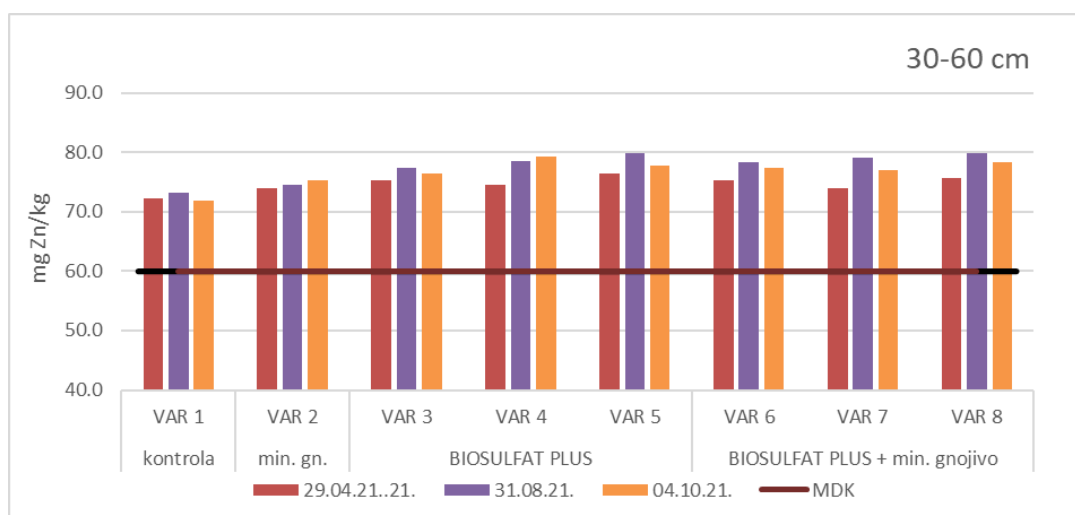
4.2.3 Cink

Cink u tlu dolazi u vodenoj otopini tla, na adsorpcijskom kompleksu tla, u primarnim mineralima i mineralima gline (Alloway 2008.). Problem s cinkom uglavnom se promatra kroz prizmu nedostatka cinka jer se suvišak cinka u prirodnim uvjetima rijetko javlja, osim na nekim kiselim tlima i rudištima. Najveći utjecaj na pristupačnost cinka ima reakcija tla i redoks-potencijal. Pristupačnost cinka opada s povećanjem reakcije (pH) tla, a na pristupačnost utječe i koncentracija drugih iona, posebno fosfatnog. Biljni je esencijalni mikroelement, a najviše ga ima u kiselim tlima jer u neutralnim tlima bogatima fosforom dolazi do njegove fiksacije, dok se u alkalnim fiksira s kalcijevim bikarbonatom (Čoga i Slunjski 2018.). Sudjeluje u fotosintezi, sintezi proteina, utječe na toleranciju na sušu i bolesti, dio je strukture membrana i dr. (Noulas i sur. 2018.).

Utvrđene količine cinka kretale su se u rasponu od 69,9-81,3 mg Zn/kg tla u oraničnom sloju (4.2.3.1.) te 72,3-79,3 mg Zn/kg u podoraničnom sloju tla (graf 4.2.3.2.) i bile su nešto veće od maksimalno dopuštenih količina propisanih Pravilnikom (NN 71/19). Iz grafikona 4.2.3.1. se može zaključiti kako je u odnosu na kontrolnu varijantu u oraničnom sloju tla (0-30 cm dubine), ovisno o primijenjenoj dozi, došlo do blagog porasta koncentracije Zn na varijantama tretiranim Biosulfatom plus. Maksimalno dopuštena količina (MDK) cinka propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 60 mg Zn/kg tla.



Graf 4.2.3.1. Vrijednosti cinka u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.2.3.2. Vrijednosti cinka u tlu na dubini 30-60 cm

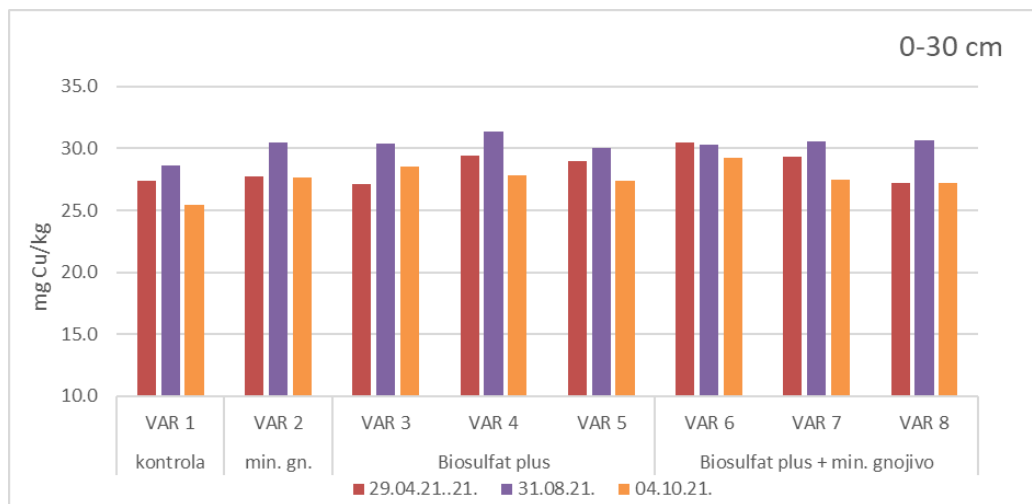
4.2.4 Bakar

Bakar u tlu se može pronaći u otopini tla, vezan na adsorpcijskom kompleksu i unutar kristalne rešetke primarnih i sekundarnih minerala gdje ga ima najviše (Mengel i sur. 2021.). Na adsorpcijskom kompleksu se fiksira za organsku tvar, pa u tlima bogatim organskom tvari može doći do njegovog manjka, pogotovo u tlima s više od 8% organske tvari (TFI 2015.). Za biljke je koristan jer sudjeluje u fotosintezi, staničnom disanju, sintezi lignina, polena i dr. (TFI 2015.).

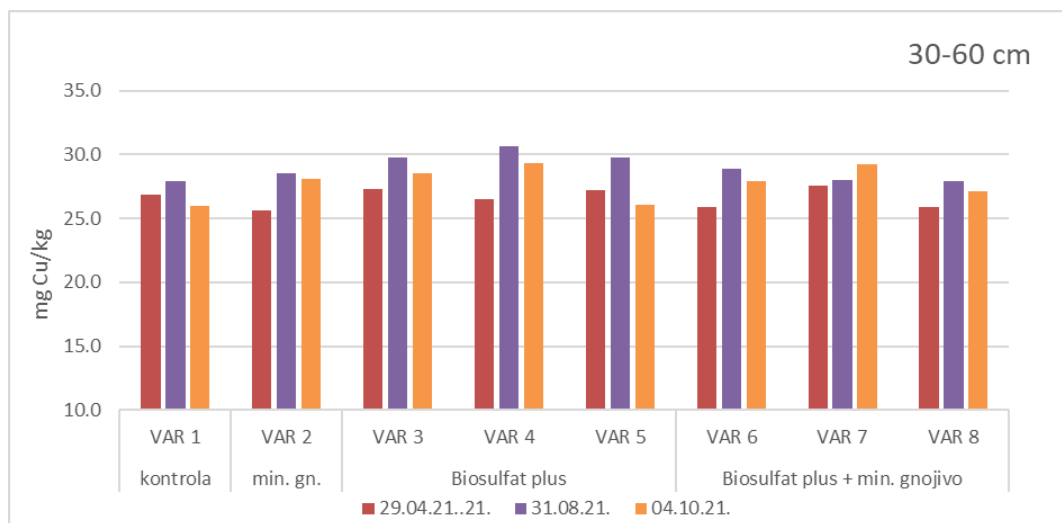
Količine bakra utvrđene u oraničnom (0-30 cm) i podoraničnom sloju tla (30-60 cm) prikazane su u grafikona 4.2.4.1. i 4.2.4.2. Iz grafikona je vidljivo da su nešto veće vrijednosti bakra utvrđene u drugom i trećem uzorkovanju tla u odnosu na početno

uzorkovanje, dok značajnije razlike u koncentraciji bakra u tlu između varijanata nisu utvrđene.

Utvrđene količine bakra u oraničnom i podoraničnom sloju tla kretale su se u rasponu 25,4-31,4 mg Cu/kg tla, što je puno manje od maksimalno dopuštene količine (MDK) bakra propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) koja za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 60 mg Cu/kg tla.



Graf 4.2.4.1. Vrijednosti bakra u tlu na dubini 0-30 cm



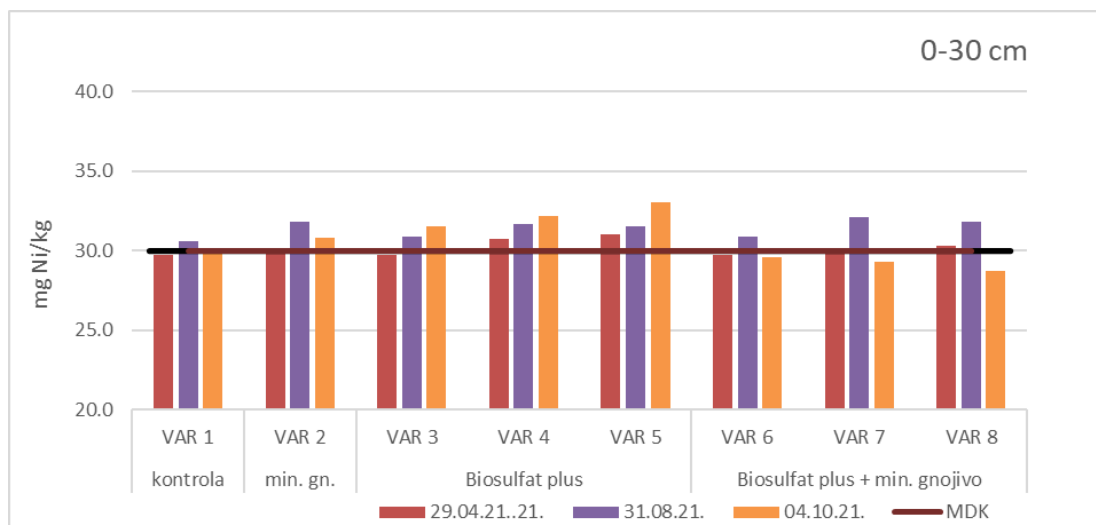
Graf 4.2.4.2. Vrijednosti bakra u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.5 Nikal

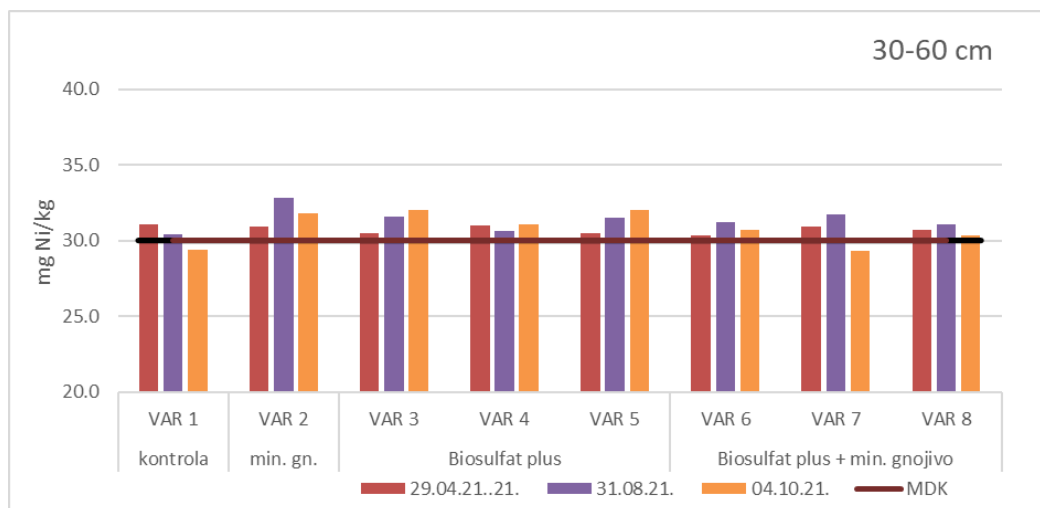
U tlu ga uglavnom nalazimo zbog antropogenog učinka, a veće količine mogu biti toksične za biljku. Sklon je adsorpciji na mineralima gline i stvaranju Fe i Al spojeva. Zbog toga je njegova pristupačnost veća kod niže pH vrijednosti, dok alkalni uvjeti smanjuju njegovu dostupnost (Jakubus i Graczyk 2020.). Feromagnezijski minerali se razmjerno lako troše pa nikal u tlima može biti mobiliziran kiselim kišama. Mnoge Ni-komponente su relativno topive kod pH < 6,5, a netopive kod pH > 6,7. Nadalje, ono

što je također od iznimnog značaja za pristupačnost Ni je činjenica da primjena fosfornih gnojiva može povećati pristupačnost Ni za razliku od kalcijevih i kalijevih gnojiva koja smanjuju njegovu dostupnost. Nikal je biljni mikroelement koji u tragovima ima važnu ulogu u procesima viših biljaka, a sudjeluje u procesima fiksacije dušika, metabolizmu ureje, klijanju sjemena i dr. (Dalton i sur. 1988.). Međutim, njegova uloga u životinjskom i ljudskom organizmu još uvijek nije potpuno razjašnjena. Ono što je sigurno da je riječ o elementu koji je toksičan za biljke i životinje izložene koncentracijama višima od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene.

Utvrđene količine nikla u oraničnom (0-30 cm) i podoraničnom sloju tla (30-60 cm) nalazile su se u rasponu 28,7-33,0 mg Ni/kg tla. Maksimalno dopuštena količina (MDK) nikla propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 30 mg Ni/kg tla. Tijekom istraživanja nisu utvrđene značajnije razlike u koncentraciji nikla po varijantama ili vremenu uzorkovanja (grafikoni 4.2.5.1.i 4.2.5.2.), što ukazuje na činjenicu da primijenjeni materijal u gnojidbenom pokusu nije imao negativan utjecaj na povećanje koncentracije nikla u tlu. Također je primjena kombinacije Biosulfat plus i mineralnih gnojiva utjecala na smanjenje vrijednosti koncentracije nikla u zadnjem mjerenju prilikom čega su vrijednosti bile ispod maksimalno dopuštenih u oraničnom sloju tla.



Graf 4.2.5.1. Vrijednosti nikla u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.2.5.2. Vrijednosti nikla u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.6 Molibden

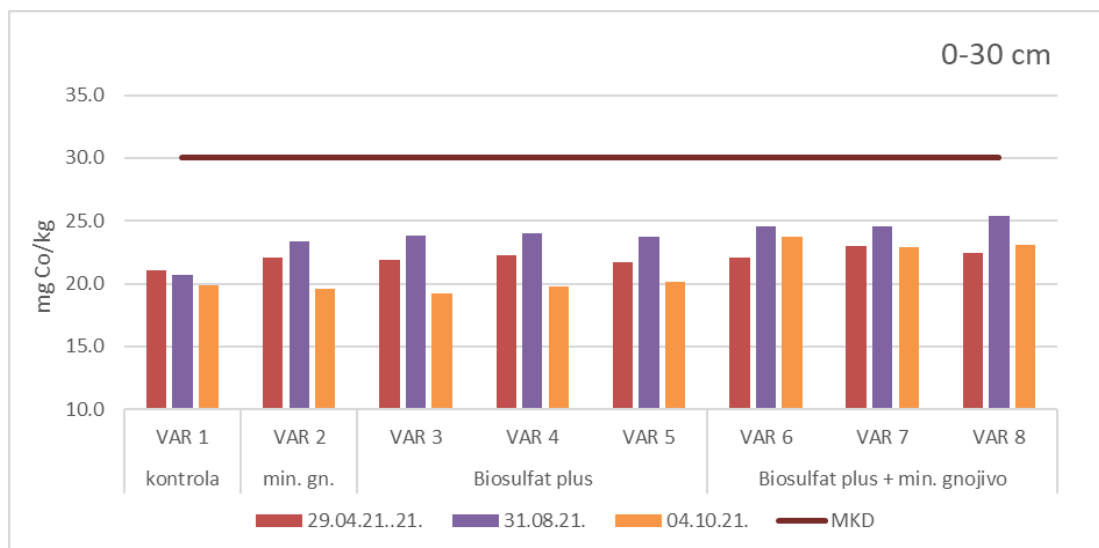
Molibden je također biljni mikroelement koji u većim količinama može imati toksične učinke. U tlu se nalazi u otopini tla, adsorpcijskom kompleksu tla i u mineralima (olivin, molibdenit), a biljka ga prima u obliku MoO_4^- (Kaiser i sur. 2005.). Molibden je za razliku od ostalih mikroelemenata, teško pristupačan u kiselim tlima zbog fiksacije na adsorpcijski kompleks tla (Čoga i Slunjski 2018). Za biljke je važan jer sudjeluje u usvajanju nitrata, a kod leguminoza i u fiksaciji atmosferskog dušika (Weir 2004.).

Maksimalno dopuštena količina (MDK) molibdena propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 15 mg Mo/kg tla, a u ovom istraživanju niti jedna varijante nije imala vrijednosti veće od 0,1 mg/kg.

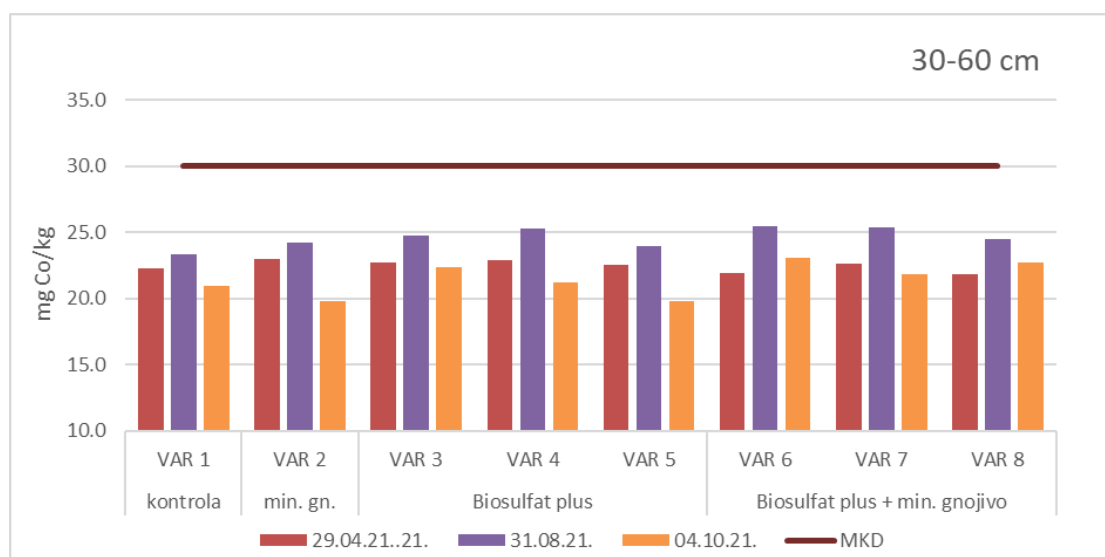
4.2.7 Kobalt

Kobalt pripada elementima u tragovima, a u većim količinama može biti toksičan za biljku. Vrlo je bitan za leguminoze s obzirom da je sastavni dio vitamina B_{12} koji sudjeluje u procesu fiksacije dušika (Hu i sur. 2021.). Kobalt u tlu nalazimo u obliku Co_2^+ i Co_3^+ iona, a njihova pristupačnost je usko povezana s pH vrijednosti tla (Kosiorek i Wyszowski 2020.).

Maksimalno dopuštena količina (MDK) kobalta propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 30 mg Co/kg tla. Tijekom istraživanja nije utvrđeno prekoračenje maksimalno dopuštenih količina, kao ni značajnije razlike u koncentraciji kobalta po varijantama ili vremenu uzorkovanja (grafikoni 4.2.7.1. i 4.2.7.2.). Nešto veće koncentracije kobalta u oraničnom sloju tla (grafikon 4.2.7.1.) su imale varijante kombinacije Biosulfat plus i mineralnog gnojiva (VAR 6, VAR 7 i VAR 8), dok je kod varijanata s Biosulfat plus koncentracija kobalta rasla ovisno o povećanju doze poboljšivača.



Graf 4.2.7.1. Vrijednosti kobalta u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.2.7.2. Vrijednosti kobalta u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.8 Olovo

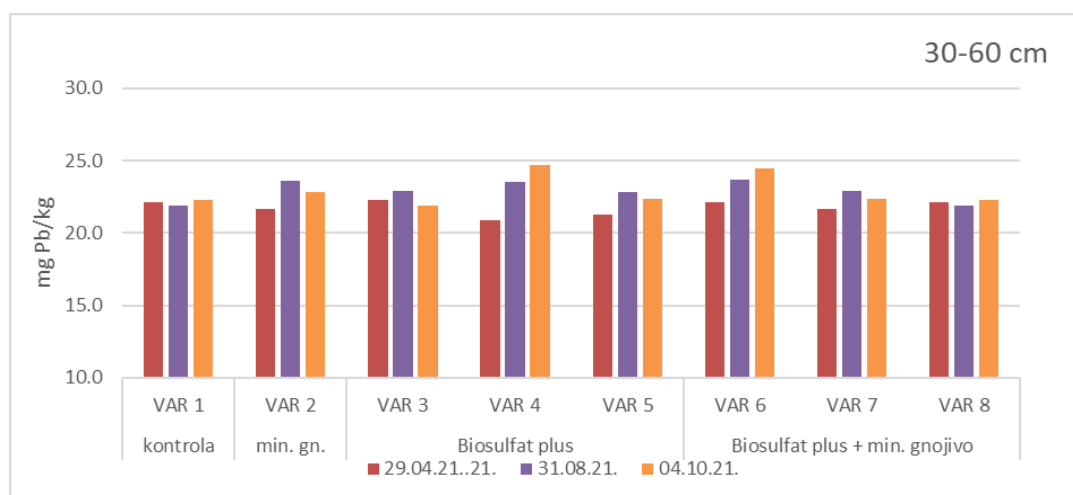
Olovo je visoko toksični element u tlu. U tlu je često fiksiran sa sulfidima u obliku minerala poput galenita (Martín i sur. 2014.). Ne nalazi se u biljnom sastavu i nije esencijalni element.

Niti jedna varijanta nije prelazila maksimalno dopuštene količine (MDK) olova propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 (50 mg Pb/kg tla). Tijekom istraživanja kod većine varijanata nisu utvrđene značajnije razlike u koncentraciji olova po varijantama ili vremenu uzorkovanja (grafikoni 4.2.8.1. i 4.2.8.2.). U oraničnom sloju (graf 4.2.8.1.) je VAR5 (varijanta tretirana s 250 kg N/ha Biosulfat plus) imala najveće povećanje vrijednosti, pri čemu su vrijednosti olova rasle ovisno o primijenjenoj dozi poboljšivača, dok je u

podoraničnom sloju (graf 4.2.8.2.) najveće vrijednosti imala varijanta VAR 4 (200 kg N/ha Biosulfat plus) .



Graf 4.2.8.1. Vrijednosti olova u tlu na dubini 0-30 cm



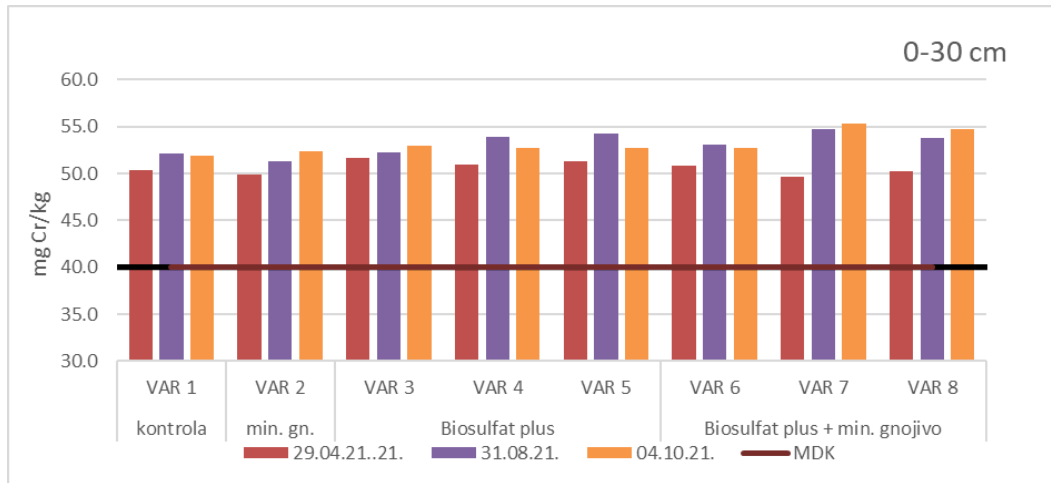
Graf 4.2.8.2. Vrijednosti olova u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.9 Krom

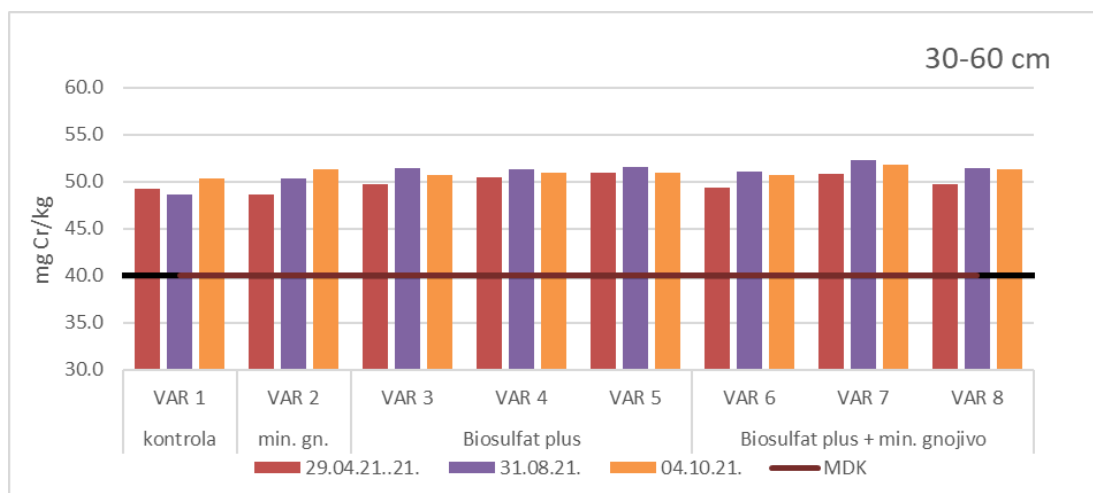
Koncentracije kroma u tlu ponajviše ovise o antropogenom izvorima vezanima uz krom. Nije esencijalan za biljni rast i razvoj, a u određenim količinama može biti jako toksičan. Simptomi toksičnosti se vide u obliku inhibicije rasta, fotosinteze, usvajanja biljnih hranjiva, peroksidacije lipida i dr. (Shahid i sur. 2017.). U tlu se nalazi u više oksidativnih stanja, no jedna od manje toksičnih oblika je krom (III) koji može biti vezan za minerale gline i organomineralni kompleks tla (Ertani i sur. 2017.).

Utvrđene količine kroma u oraničnom (grafikon 4.2.9.1.) sloju tla kretale su se u rasponu 49,7-54,7 mg Cr/kg dok su u podoraničnom sloju (grafikon 4.2.9.2.) bile nešto niže, a raspon vrijednosti bio je od 48,7-52,3 mg Cr/kg. Temeljem dobivenih podataka

može se zaključiti kako nije bilo značajnijih razlika u koncentraciji kroma između varijanata kao ni u vremenu uzorkovanja. Maksimalno dopuštena količina (MDK) kroma propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 40 mg Cr/kg tla.



Graf 4.2.9.1. Vrijednosti kroma u tlu na dubini 0-30 cm



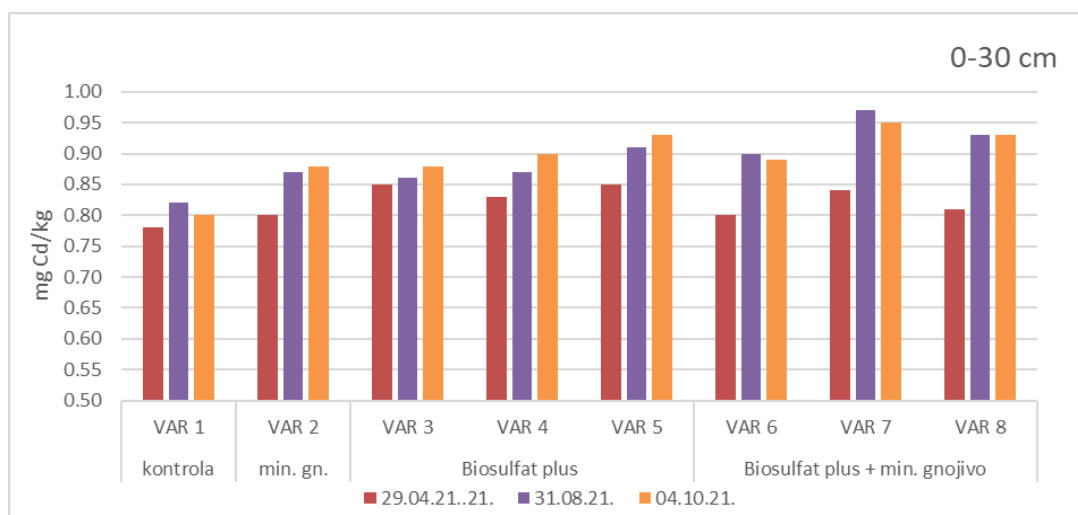
Graf 4.2.9.2. Vrijednosti kroma u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.10 Kadmij

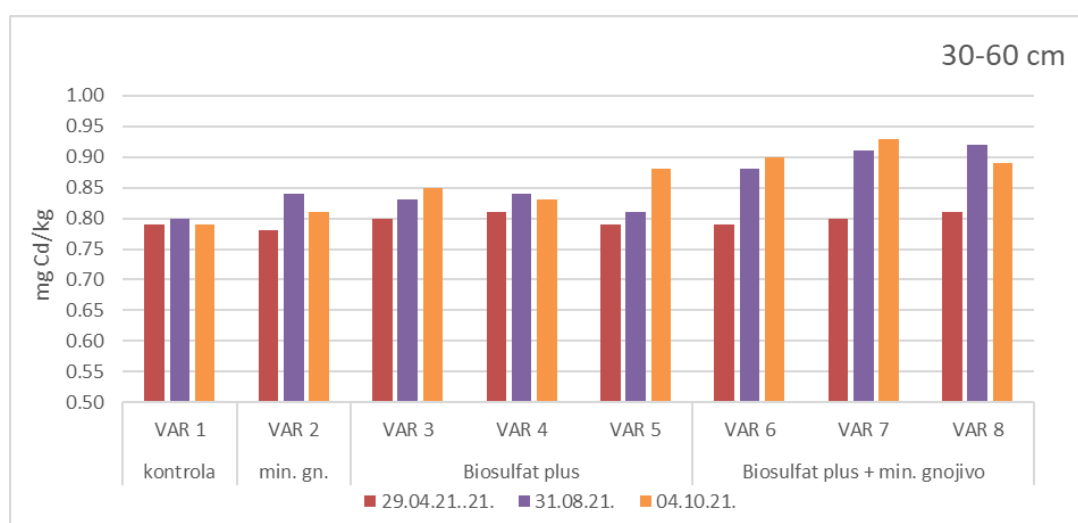
Kadmij u tlu je najčešće povezan s antropogenom aktivnošću, kao rezultat industrije i korištenja štetnih tvari i fertilizatora (Kubier i sur. 2019.). U odnosu na ostale teške metale u tlu, njegova mobilnost je najveća; može se vezati za organomineralni kompleks tla, mineralne gline, a osim toga može biti u vodenoj otopini tla povezan s anionima (Kubier i sur. 2019.). Kadmij može biti jako toksičan za biljku jer oštećuje mitohondrij, kloroplast, uzrokuje peroksidaciju lipida, teže usvajanje hraniva i dr. (Zeng i sur. 2020.).

Utvrđene količine kadmija u oraničnom (grafikon 4.2.10.1.) i podoraničnom sloju tla (grafikon 4.2.10.2.) kretale su se u rasponu od 0,78 do 0,97 mg Cd/kg. Nešto veće

vrijednosti Cd utvrđene su na varijantama na kojima je bio primijenjen Biosulfat plus ili Biosulfat plus u kombinaciji s mineralnim gnojivom u odnosu na kontrolnu varijantu. Maksimalno dopuštena količina (MDK) kadmija propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 1 mg Cd/kg tla. Temeljem dobivenih vrijednosti razvidno je kako je koncentracija kadmija u oba sloja tla (0-30 cm i 30-60 cm) ispod MDK propisane Pravilnikom.



Graf 4.2.10.1. Vrijednosti kadmija u tlu na dubini 0-30 cm



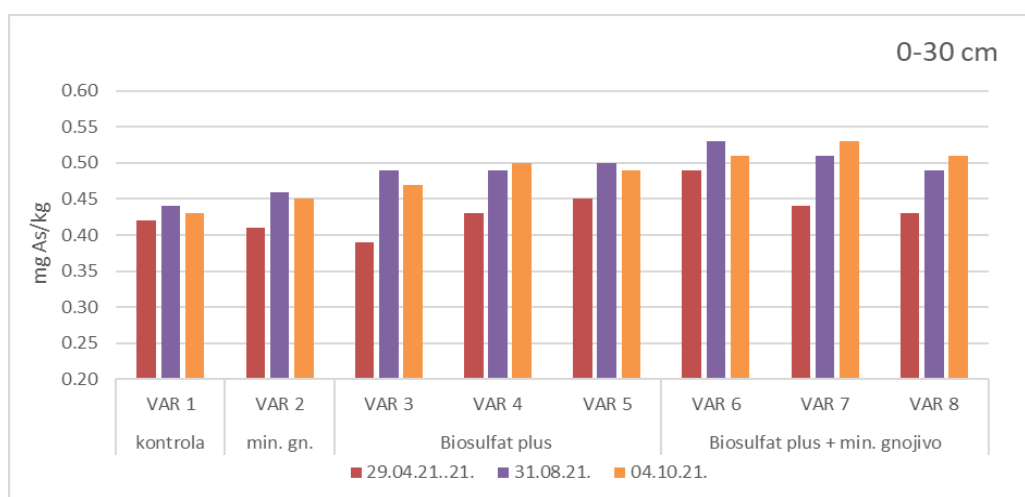
Graf 4.2.10.2. Vrijednosti kadmija u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.11 Arsen

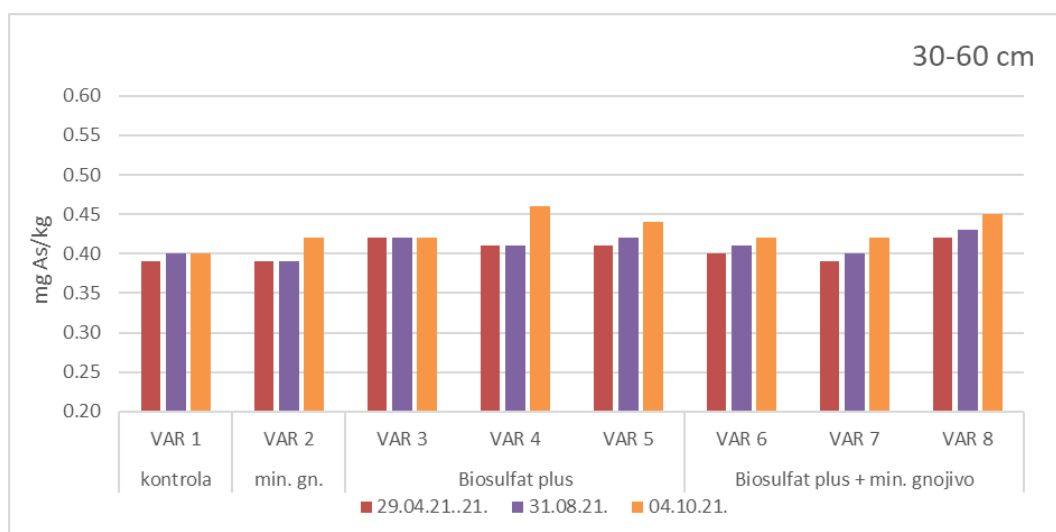
Arsen u tlu se nalazi u prirodnom obliku minerala (arsenolit, realgar) i u spojevima antropogenog djelovanja (aluminijevi, željezni i magnezijevi oksidi) i na taj način biljkama nije lako dostupan (ATSDR 2007.). Nastanak redukcijskih uvjeta (promjena pH vrijednosti, temperatura, oksidoredukcijski potencijal i dr.) u tlu dovodi do njegove mobilnosti i tada on postaje toksičan za biljku (ATSDR 2007.). Osim reakcije tla značajan utjecaj na pristupačnost As ima i organska tvar u tlu. U tlima s većom

količinom humusa njegove koncentracije su značajno niže u odnosu na slabo humozna tla. Fitotoksičnost se javlja u vidu inhibicije rasta, oštećenje klorofila, teže usvajanje hraniva i dr. (Moreno-Jiménez i sur. 2012.).

Utvrđene količine arsena u oraničnom (grafikon 4.2.11.1.) sloju tla kretale su se u rasponu od 0,39-0,53 mg As/kg tla dok su u podoraničnom sloju (grafikon 4.2.11.2.) vrijednosti bile nešto niže, s rasponom od 0,39-0,46 mg As/kg tla. Nešto veće vrijednosti As u oraničnom sloju tla utvrđene su na varijantama na kojima je bio primijenjen Biosulfat plus ili Biosulfat plus u kombinaciji s mineralnim gnojivom u odnosu na kontrolnu varijantu. Maksimalno dopuštena količina (MDK) arsena propisana Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 iznosi 15 mg As/kg tla. Temeljem utvrđenih vrijednosti razvidno je kako je koncentracija arsena u oba sloja tla (0-30 cm i 30-60 cm) bila daleko ispod MDK propisanih Pravilnikom.



Graf 4.2.11.1. Vrijednosti arsena u tlu na dubini 0-30 cm



Graf 4.2.11.2. Vrijednosti arsena u tlu na dubini 30-60 cm

4.2.12 Živa

Živa je visokotoksični element, a najveće količine žive u tlu su nastale djelovanjem čovjeka. S obzirom na brojnost oksidativnih stanja žive u tlu i njihovih mogućnosti stvaranja kompleksa s raznim spojevima, živa u tlu se može nalaziti u raznim oblicima. Nalazi se unutar soli i minerala (HgS, HgCl₂), a može stvarati komplekse s organskim spojevima (O'Connor i sur. 2019.).

Utvrđene vrijednosti žive na svim varijantama i u svim uzorkovanjima su bile ispod granice detekcije (<0,01 mg Hg/kg), a samim time i značajno manje od maksimalno dopuštene količine žive propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) za pH tla u 1M KCl-u <5 koja iznosi 0,5 mg/kg.

4.3 Sadržaj makroelemenata u biljnom materijalu

Sadržaj makroelemenata dobivenih analizom biljnog materijala prikazani su u tablicama 4.3.1.1. i 4.3.2.1.

4.3.1 Makroelementi u nadzemnom dijelu biljke

Vrijednosti makroelemenata u nadzemnom dijelu biljke (tablica 4.3.1.1.) su kod većine varijanata bile veće u fazi siliranja nego u berbi. U usporedbi s kontrolom (VAR 1) sve varijante tretirane poboljšivačem Biosulfat plus i kombinacijom poboljšivača s mineralnim gnojivima su imale veće vrijednosti svih makroelemenata u obje faze uzorkovanja. Količine dušika su se kretale u rasponu od 0,67 – 1,01% N/ST u fazi siliranja i 1,49 – 2,49% N/ST u berbi, prilikom čega su najmanje vrijednosti izmjerene kod kontrole (VAR 1), a najveće na varijanti gnojenoj mineralnim gnojivom (VAR 2). Jedino je fosfor imao manje ili neznačajno primjetne razlike između dva uzorkovanja, prilikom čega je kontrola (VAR 1) imala najniže vrijednosti. Vrijednosti fosfora su se kretale u rasponu od 0,15 – 0,22% P/ST u fazi siliranja, a u berbi 0,16 – 0,19% P/ST. Najniže koncentracije kalija u oba uzorkovanja su izmjerene kod kontrole (1,35% K/ST u fazi siliranja i 2,02% K/ST u berbi), dok su najveće kod varijante tretirane s 250 kg N/ha Biosulfat plus (VAR 5) u fazi siliranja, te VAR 7 (200 kg N/ha kombinacije poboljšivača i mineralnih gnojiva) u berbi. Vrijednosti kalcija su se kretale u rasponu od 0,21 – 0,31% Ca/kg ST u fazi siliranja, te 0,30 – 0,36% Ca/kg ST u berbi, a magnezija 0,10 – 0,12 % Mg/kg ST u fazi siliranja i 0,12 – 0,16 % Mg/kg ST.

Tablica 4.3.1.1. Makroelementi u nadzemnom dijelu biljke

| VARIJANTE | | Dušik (% N/ ST) | | Fosfor (% P/ST) | | Kalij (% K/ST) | | Kalcij (% Ca/kg ST) | | Magnezij (% Mg/ST) | |
|------------------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|-------------------|-------|------------------------|-------|-----------------------|-------|
| | | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba |
| Kontrola | VAR 1 | 0,67 | 1,49 | 0,16 | 0,16 | 1,35 | 2,02 | 0,21 | 0,30 | 0,10 | 0,12 |
| min. gnojivo | VAR 2 | 1,01 | 2,49 | 0,22 | 0,19 | 1,51 | 2,18 | 0,26 | 0,33 | 0,11 | 0,13 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 0,67 | 1,53 | 0,15 | 0,17 | 1,61 | 2,25 | 0,25 | 0,31 | 0,12 | 0,15 |
| | VAR 4 | 0,75 | 1,72 | 0,18 | 0,18 | 1,60 | 2,15 | 0,29 | 0,33 | 0,11 | 0,15 |
| | VAR 5 | 0,81 | 2,02 | 0,18 | 0,18 | 1,85 | 2,13 | 0,31 | 0,30 | 0,13 | 0,13 |
| Biosulfat plus + min.gnojivo | VAR 6 | 0,74 | 1,72 | 0,17 | 0,17 | 1,60 | 2,09 | 0,23 | 0,30 | 0,11 | 0,14 |
| | VAR 7 | 0,96 | 1,79 | 0,18 | 0,19 | 1,46 | 2,46 | 0,24 | 0,36 | 0,11 | 0,14 |
| | VAR 8 | 0,89 | 2,20 | 0,17 | 0,19 | 1,58 | 2,34 | 0,27 | 0,35 | 0,12 | 0,16 |

4.3.2 Makroelementi u zrnu kukuruza

U usporedbi s kontrolom (VAR 1) sve varijante tretirane Biosulfat plus su imale veće vrijednosti makroelemenata u zrnu kukuruza što je vidljivo u tablici 4.3.2.1. Sadržaj dušika i kalcija je povećanjem količine Biosulfata plus te poboljšivača s mineralnim gnojivima rastao. Najveće vrijednosti svih elemenata, osim kalcija, su izmjerene kod VAR8, odnosno primjene 250kg N/ha Biosulfat plus i mineralnog gnojiva u omjeru 1:1 (1,4% N/ST, 0,41% P/ST, 0,46% K/ST i 0,132% Mg/ST). Biosulfat plus je povoljno utjecao na vrijednosti kalcija u zrnu kukuruza, gdje je varijanta tretirana s 250 kg N/ha (VAR 5) imala najveće izmjerene vrijednosti (0,0025% Ca/ST) .

Tablica 4.3.2.1. Makroelementi u zrnu kukuruza

| VARIJANTE | | Dušik (% N/ ST) | Fosfor (% P/ST) | Kalij (% K/ST) | Kalcij (% Ca/ ST) | Magnezij (% Mg/ST) |
|------------------------------|-------|--------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| Kontrola | VAR 1 | 1,17 | 0,32 | 0,38 | 0,0017 | 0,100 |
| min. Gnojivo | VAR 2 | 1,59 | 0,33 | 0,44 | 0,0020 | 0,106 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 1,25 | 0,36 | 0,41 | 0,0019 | 0,102 |
| | VAR 4 | 1,32 | 0,38 | 0,40 | 0,0023 | 0,111 |
| | VAR 5 | 1,34 | 0,35 | 0,39 | 0,0025 | 0,111 |
| Biosulfat plus + min.gnojivo | VAR 6 | 1,39 | 0,36 | 0,41 | 0,0018 | 0,106 |
| | VAR 7 | 1,40 | 0,38 | 0,42 | 0,0020 | 0,115 |
| | VAR 8 | 1,45 | 0,41 | 0,46 | 0,0020 | 0,132 |

4.4 Teški metali u biljci

Uzrokovanje biljnog materijala provedeno je 2 puta tijekom trajanja istraživanja, u fazi siliranja i u berbi.

4.4.1 Teški metali u biljnom materijalu

Tablice 4.4.1.1., 4.4.1.2. i 4.4.1.3. prikazuju sadržaj teških metala u biljnom materijalu. Kod svih varijanata je u berbi uočen porast vrijednosti elemenata željeza, cinka, bakra i mangana u usporedbi s fazom siliranja (tablica 4.4.1.1.). Jedino je kod VAR5 i VAR6 došlo do smanjenja količine željeza tijekom uzorkovanja u berbi.

Najniže vrijednosti željeza u fazi siliranja i u berbi je imala varijanta s mineralnim gnojivom (204 mg Fe/kg ST; 257 mg Fe/kg ST), dok su najviše imale varijante tretirane Biosulfat plus; VAR5 (250kgN/ha) u fazi siliranja (319 mg Fe/kg ST), te VAR4 (200kgN/ha) za vrijeme berbe (326 mg Fe/kg ST).

Vrijednosti cinka su u nadzemnom dijelu kod kontrole (20,9 mg Zn/kg ST) i mineralnog gnojiva (22 mg Zn/kg ST) su bile puno manje u odnosu na ostale u berbi. Najveće količine i povećanje vrijednosti u berbi su izmjerene kod varijanata tretiranih Biosulfat plus; VAR5 (38,6 mg Mn/kg ST) i VAR4 (30,4 mg Mn/kg ST).

Vidljivo najniže vrijednosti mangana i porast manji od 1mg/kg ST su imale kontrolna varijanta (42,2 mg Mn/kg ST) i varijanta tretirana mineralnim gnojivom (43,7 mg Mn/kg ST). Varijante tretirane većim količinama Biosulfat plus, VAR4 i VAR5 su imale najveće vrijednosti u berbi (52,6 mg Mn/kg ST i 54 mg Mn/kg ST), dok je u fazi siliranja imala VAR5 (47,2 mg Mn/kg ST).

Najniže vrijednosti bakra tijekom siliranja (2,592 mg Cu/kg ST) i berbi (2,96 2mg Cu/kg ST) je imala kontrola (VAR1). Najveće vrijednosti u berbi je imala VAR7 (4,56 mg Cu/kg ST), dok je kod VAR8 uočen najveći porast vrijednosti i to za 1,2mg Cu/kg ST.

Tablica 4.4.1.1. Teški metali (Fe, Zn, Mn, Cu) u biljnom materijalu

| VARIJANTE | | Željezo (mg Fe/kg ST) | | Cink (mg Zn/kg ST) | | Mangan (mg Cu/kg ST) | | Bakar (mg Mn/kg ST) | |
|---|-------|--------------------------|-------|-----------------------|-------|-------------------------|-------|------------------------|-------|
| | | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba |
| Kontrola | VAR 1 | 252 | 272 | 20,0 | 20,9 | 41,8 | 42,2 | 2,59 | 2,96 |
| min. Gnojivo | VAR 2 | 204 | 257 | 19,8 | 22,0 | 42,8 | 43,7 | 3,06 | 4,18 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 275 | 304 | 20,5 | 24,7 | 45,6 | 49,0 | 2,86 | 3,54 |
| | VAR 4 | 272 | 326 | 20,4 | 28,6 | 46,6 | 52,6 | 3,54 | 4,19 |
| | VAR 5 | 319 | 287 | 20,1 | 30,4 | 47,2 | 54,0 | 3,29 | 3,94 |
| Biosulfat plus + min.gnojivo | VAR 6 | 278 | 250 | 19,9 | 22,9 | 44,0 | 46,1 | 3,30 | 4,15 |
| | VAR 7 | 245 | 281 | 19,9 | 26,5 | 46,1 | 49,1 | 3,54 | 4,56 |
| | VAR 8 | 259 | 294 | 21,0 | 26,9 | 47,0 | 49,2 | 3,33 | 4,52 |

Količine olova (tablica 4.4.1.2.) u biljnom materijalu nisu se značajnije razlikovale. Ono što se može primijetiti je porastom količine poboljšivača Biosulfat plus, raste i povećanje vrijednosti u berbi u odnosu na fazu siliranja. Tako su varijante s najvećom količinom gnojiva (VAR5 i VAR8) imale najveći porast vrijednosti olova i to za 0,1 mg

Pb/kg ST. Najmanje vrijednosti i gotovo nikakva promjena je uočena kod kontrole te VAR2 i VAR3.

Najniže vrijednosti kadmija (tablica 4.4.1.2.) u fazi siliranja (0,177 mg Cd/kg ST) i berbe (0,234 mg Cd/kg ST) je imala varijanta tretirana najmanjom količinom poboljšivača Biosulfat plus (VAR3). Najveće vrijednosti su imale varijante s kombiniranom gnojidbom Biosulfata plus i mineralnog gnojiva (VAR6, VAR7 i VAR8).

Kod svih varijanata je uočena veća vrijednost nikla u fazi siliranja. Najveće vrijednosti nikla u fazi siliranja je imala VAR4 (2,87 mg Ni/kg ST), dok je u berbi imala VAR5 (2,11 mg Ni/kg ST). Nadalje, VAR7 je imala najniže vrijednosti u fazi siliranja (2,27 mg Ni/kg ST), a u berbi VAR8 (1,65 mg Ni/kg ST).

Varijante tretirane većom količinom Biosulfat plus su imale i najveće vrijednosti kroma (VAR4 i VAR5) u oba mjerenja. U fazi siliranja vrijednosti su iznosile 3,47 mg Cr/kg ST, dok su u berbi iznosile oko 3,8 mg Cr/kg ST. Najniže vrijednosti u fazi siliranja (2,5mg Cr/kg ST) i u berbi (2,62 mg Cr/kg ST) je imala kontrola (VAR1).

Tablica 4.4.1.2. Teški metali (Pb, Cd, Ni, Cr) u biljnom materijalu

| VARIJANTE | | Olovo (mg Pb/kg ST) | | Kadmij (mg Cd/kg ST) | | Nikal (mg Ni/kg ST) | | Krom (mg Cr/kg ST) | |
|---|-------|------------------------|-------|-------------------------|-------|------------------------|-------|-----------------------|-------|
| | | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba |
| Kontrola | VAR 1 | 0,051 | 0,052 | 0,178 | 0,265 | 2,30 | 1,69 | 2,50 | 2,62 |
| min. Gnojivo | VAR 2 | 0,052 | 0,050 | 0,179 | 0,258 | 2,74 | 2,02 | 2,64 | 2,71 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 0,051 | 0,050 | 0,177 | 0,234 | 2,51 | 1,97 | 3,36 | 3,63 |
| | VAR 4 | 0,054 | 0,061 | 0,194 | 0,263 | 2,87 | 1,93 | 3,47 | 3,82 |
| | VAR 5 | 0,055 | 0,065 | 0,213 | 0,274 | 2,54 | 2,11 | 3,47 | 3,79 |
| Biosulfat plus + min.gnojivo | VAR 6 | 0,057 | 0,061 | 0,232 | 0,289 | 2,41 | 1,87 | 2,83 | 3,34 |
| | VAR 7 | 0,057 | 0,061 | 0,230 | 0,293 | 2,27 | 1,76 | 2,72 | 3,41 |
| | VAR 8 | 0,062 | 0,073 | 0,220 | 0,271 | 2,71 | 1,65 | 2,94 | 3,57 |

Kod svih varijanata, količine molibdena i kobalta u biljnom materijalu su manje u uzrokovanju provedenom za vrijeme berbe (tablica 4.4.1.3.). Najmanje vrijednosti molibdena su imale kontrola, VAR3 i VAR4; u fazi siliranja 0,71-0,73 mg Mo/kg ST, a u berbi 0,6-0,62 mg Mo/kg ST. Mineralno gnojivo je za vrijeme siliranja imalo najveće vrijednosti Mo (0,95 mg Mo/kg ST), a u berbi varijante koje su gnojene kombiniranim gnojivima VAR6, VAR7 i VAR8 (0,73-0,77 mg Mo/kg ST).

Najviše vrijednosti kobalta su izmjerene kod VAR3 (0,094 mg Co/kg ST u fazi siliranja, 0,072 mg Co/kg ST u berbi), a najmanje kod kontrole u fazi siliranja (0,079 mg Co/kg ST), te na varijantama koje su gnojene mineralnim gnojivima u berbi (0,056 mg Co/kg ST).

Vrijednosti žive i arsena u svim tretiranim varijantama su bile ispod granice detekcije 0,01mg/kg ST.

Tablica 4.4.1.3. Teški metali (Mo, Co, Hg, As) u biljnom materijalu

| VARIJANTE | | Molibden (mg Mo/kg ST) | | Kobalt (mg Co/kg ST) | | Živa (mg Hg/kg ST) | | Arsen (mgAs /kg ST) | |
|---|-------|---------------------------|-------|-------------------------|-------|-----------------------|-------|------------------------|-------|
| | | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba | Siliranje | Berba |
| Kontrola | VAR 1 | 0,73 | 0,60 | 0,079 | 0,066 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| min. Gnojivo | VAR 2 | 0,95 | 0,67 | 0,081 | 0,056 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 0,71 | 0,61 | 0,094 | 0,072 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| | VAR 4 | 0,72 | 0,62 | 0,093 | 0,068 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| | VAR 5 | 0,80 | 0,66 | 0,090 | 0,069 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Biosulfat plus + min.gnojivo | VAR 6 | 0,84 | 0,73 | 0,082 | 0,061 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| | VAR 7 | 0,86 | 0,79 | 0,084 | 0,067 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| | VAR 8 | 0,90 | 0,77 | 0,093 | 0,069 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |

4.4.2 Teški metali u zrnu kukuruza

Sadržaj teških metala u zrnu kukuruza navedeni su u tablici 4.4.2.1. Najveće količine željeza u zrnu utvrđene su kod kontrole (25,6 mg Fe/kg ST) i kod VAR8 (22,3 Mg Fe/kg ST). Ostale varijante imaju manje od 20 mg Fe/kg ST pri čemu su najmanje vrijednosti izmjerene kod varijante tretirane mineralnim gnojivom VAR2 (18 mg Fe/kg ST). Količine cinka u zrnu su kod većine varijanata bile približno iste (17,4-17,8 mg Zn/kg ST), osim kod VAR8 čija je vrijednost bila nešto veća (19 mg Zn/kg ST). Najmanje vrijednosti mangana je imala kontrola (6,18 mg Mn/kg ST), dok je najveće imala VAR8 (8,1 mg Mn/kg ST). Kod bakra su se vrijednosti kretale 2,08-2,34 mg Cu/kg ST, pri čemu je VAR 5 imala najveću, a VAR 4 najmanju izmjerenu količinu. Najviše olova u zrnu su imale varijanta s Biosulfat plus VAR 4 (0,047 mg Pb/kg ST) i mineralnim gnojivom VAR 2 (0,046 mg Pb/kg ST), a najmanje varijante VAR6 i VAR7 (0,03 mg Pb/kg ST) kojima su primijenjeni Biosulfat plus i mineralna gnojiva u odnosu 50:50. Krom u zrnu je iznosio 0,15-0,23 mg Cr/kg ST; a najmanje vrijednosti su uočene kod varijanata s kombinacijom Biosulfat plus i mineralnog gnojiva.

Vrijednosti žive arsena, kroma, molibdena i kobalta u svim tretiranim varijantama su bile ispod granice detekcije 0,01mg/kg ST.

Tablica 4.4.2.1. Sadržaj teških metala u zrnu kukuruza

| VARIJANTE | | Željezo (mg/kgST) | Cink (mg/kgST) | Mangan (mg/kgST) | Bakar (mg/kgST) | Olovo (mg/kgST) | Krom (mg/kgST) |
|-----------------------|-------|----------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Kontrola | VAR 1 | 25,6 | 17,8 | 6,18 | 2,33 | 0,039 | 0,23 |
| min. Gnojivo | VAR 2 | 18,0 | 17,4 | 6,65 | 2,31 | 0,046 | 0,22 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 18,8 | 17,6 | 6,95 | 2,19 | 0,034 | 0,21 |
| | VAR 4 | 19,9 | 17,6 | 6,88 | 2,34 | 0,047 | 0,23 |
| | VAR 5 | 18,5 | 17,7 | 7,03 | 2,08 | 0,034 | 0,21 |
| Biosulfat plus | VAR 6 | 19,9 | 17,5 | 7,25 | 2,17 | 0,030 | 0,17 |

| | | | | | | | |
|--------------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| + min.gnojivo | VAR 7 | 19,2 | 17,6 | 7,43 | 2,17 | 0,030 | 0,15 |
| | VAR 8 | 22,3 | 19,0 | 8,1 | 2,22 | 0,040 | 0,16 |

4.5 Kvaliteta zrna

Kvaliteta zrna se može prikazati u vidu prinosa, postotnog udjela proteina u zrnu i vlazi zrna. Sadržaj proteina u zrnu je vrlo promjenjiv i ovisi o mnogo faktora kao što su to klima, agrotehničke mjere, vrsta gnojiva, genotip i dr. (Grbeša 2016.). Najveći postotak proteina se nalazi unutar klice (do 20% ukupnog proteina), a najznačajniji proteini su zein i glutelin. Rodnost se mjeri prinosom zrna pri vlazi od 14% (Hrgović 2007.). Kukuruz se bere pri vlazi od 22% kako bi se umanjile opasnosti od mehaničkog oštećenja zrna, a treba se paziti i da prilikom skladištenja ne prelazi 15% radi bolesti i štetočina (Grbeša 2016.).

U tablici 4.5.1. vidljivo je da su najveći prinosi zrna zabilježeni kod varijante gnojene mineralnim gnojivom (VAR 2) i 250 kg N/ha kombinacije mineralnog gnojiva s Biosulfat plus (VAR 8), a iznosio je 13,1 t/ha, dok su najniži zabilježeni kod kontrole (7,5 t/ha). Sličan trend je uočen kod sadržaja proteina, prilikom čega je kontrola imala najmanje vrijednosti (5,59%), a varijante tretirane mineralnim gnojivom (VAR 2) i kombinacijom 200 i 250 kg N/ha Biosulfata plus i mineralnog gnojiva u omjeru 1:1 najveće.

Vrijednosti prirodne vlage su iznosile 20,5-23,3 %, pri čemu su sve varijante kombinacije mineralnog gnojiva i Biosulfat plus imale niže vrijednosti, a najnižu je imala VAR 8 (250kgN/ha). Najveće vrijednosti prirodne vlage zrna su izmjerene kod kontrole (VAR1) i varijante tretirane najmanjom količinom Biosulfat plus (VAR3).

Tablica 4.5.1. Kvaliteta zrna kukuruza (14% vlage zrna) i prirodna vlaga u berbi

| VARIJANTE | | PRINOS ZRNA (t/ha) | %PROTEINA | NATURALNA VLAGA ZRNA U BERBI (%) |
|---|-------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|
| Kontrola | VAR 1 | 7,5 | 5,59 | 23,3 |
| min. Gnojivo | VAR 2 | 13,1 | 7,73 | 22,8 |
| Biosulfat plus | VAR 3 | 9,9 | 6,25 | 23,2 |
| | VAR 4 | 10,3 | 6,38 | 22,3 |
| | VAR 5 | 10,6 | 7,17 | 21,3 |
| Biosulfat plus + min.gnojivo | VAR 6 | 11,2 | 6,81 | 21,6 |
| | VAR 7 | 12,0 | 7,51 | 20,7 |
| | VAR 8 | 13,1 | 7,44 | 20,5 |

5 Rasprava

Primjena poboljšivača Biosulfat plus je utjecala na kemijske značajke tla i dostupnost biljnih hranjiva. Vrijednosti pH aktivne kiselosti tla su kod svih varijanata neznajno smanjene, no supstitucijska kiselost u oraničnom sloju je porasla ovisno o primijenjenim dozama poboljšivača i kombinacije poboljšivača s mineralnim gnojivom. Nasuprot tome, Karažija i sur. (2021.) navode kako je primjena mulja izrazito alkalne reakcije (pH 12,05) uzrokovala smanjenje vrijednosti pH tla. Slične rezultate dobili su i Beltran i sur. (2002.), primjenom mulja alkalne reakcije (pH 7,9) gdje je pH tla u oraničnom sloju imala niže vrijednosti, proporcionalne s povećanjem količine primijenjenog mulja. Sniženje reakcije tla prilikom aplikacije mulja otpadnih voda su izmjerili i Bozkut i sur. (2004.), Abdul Khaliq i sur. (2017.), te Cakir i Cimrin (2020.).

Poboljšivač Biosulfat plus imao je povoljan utjecaj na povećanje količine organske tvari, a vrijednosti su rasle ovisno o povećanju količine primijenjenog mulja. Sve varijante s poboljšivačem Biosulfat plus, kao i njegove kombinacije s mineralnim gnojivom u omjeru 1:1 su imale veće vrijednosti organske tvari u odnosu na kontrolu i varijantu tretiranu mineralnim gnojivom. Povećanje organske tvari (humusa) su također izmjerili Cakir i Cimrin (2020.), Voća i sur. (2021.) i Karažija i sur. (2021.). Mulj otpadnih voda je povoljno utjecao i na povećanje količine huminskih kiselina (Beltran i sur. 2002.) i organskog ugljika u tlu (Abdul Khaliq i sur. (2017.)).

Povećanje ukupnog dušika u tlu je izmjereno kod svih varijanata tretiranih Biosulfatom plus i kombinacijom mineralnog gnojiva s poboljšivačem, no najveće količine je imala varijanta gnojena mineralnim gnojivom (VAR 2). Povećanje ukupnog dušika su izmjerili i Abdul Khaliq i sur. (2017.) prilikom čega je ono bilo veće od primjene isključivo mineralnog gnojiva, no predmetni mulj je sadržavao veći postotak ukupnog dušika (2,6-2,8%) nego Biosulfat plus (1,76%). Koncentracije amonijačnog i nitratnog oblika dušika u tlu su bile najveće kod varijante tretirane mineralnim gnojivom te varijanata s kombinacijom mineralnog gnojiva i poboljšivača Biosulfat plus u omjeru 1:1, dok su varijante s Biosulfatom plus imale slične vrijednosti kao i kontrola. Sadržaj fosfata u tlu u oraničnom sloju tla je rastao ovisno o primijenjenoj količini Biosulfata plus, što je i očekivano s obzirom na bogatu opskrbljenost poboljšivača fosforom. S obzirom na slabu opskrbljenost mulja kalijem, vrijednosti se nisu značajno mijenjale, no najveći rast je uočen primjenom mineralnog gnojiva i kombinacije mineralnog gnojiva s poboljšivačem u omjeru 1:1. Karažija i sur. (2021.) navode kako je primjena mulja bogato opskrbljenog dušikom (4% N/ST) i fosforom (3,89% P₂O₅/ST) i slaba kalijem (0,61% K₂O/ST) dovela do povećanja mineralnih oblika dušika, dok su se vrijednosti kalija i fosfora u tlu smanjile. Povećanjem doza mulja, vrijednosti pojedinih hranjiva ovisno o istraživanjima se razlikuju; Beltran i sur. (2002.) navode povećanje vrijednosti fosfora i kalija, dok je kod drugog istraživanja (Voća i sur. 2021.) izmjereno smanjenje fosfora i povećanje kalija.

U usporedbi s kontrolom, koncentracije teških metala u oraničnom sloju tla su bile veće, no većina je bila unutar maksimalno dopuštenih vrijednosti. Koncentracije cinka i nikla su bile iznad dopuštenih vrijednosti kod svih mjerenja, dok su varijante kombinirane gnojidbe Biosulfat plus i mineralnog gnojiva imale dozvoljene količine nikla u zadnjem mjerenju. Ovisno o povećanju količine poboljšivača Biosulfat plus, rasle su i vrijednosti nikla, olova, kadmija u oraničnom sloju. Dobiveni rezultati povećanja teških metala su u skladu s dosadašnjim istraživanjima. Povećanje većine teških metala u oraničnom sloju su zabilježili Karažija i sur. (2021.), pogotovo kadmija i kobalta čije su vrijednosti bile značajno veće u oraničnom sloju. Bozkurt i sur. (2006.) navode kako je povećanjem količine mulja rasla i koncentracija svih teških metala (osim kroma i mangana), a pogotovo kadmija, bakra, olova i cinka. Autor navodi kako je povećana pristupačnost teških metala povezana s pojačanom mikrobiološkom aktivnošću i stvaranju organskih kiselina prilikom razgradnje organske tvari u mulju. Povećanje teških metala (kadmij, bakar, olovo i cink) ovisno o povećanju doza mulja su zabilježili Bai i sur. (2017.), dok Abdul Khaliq i sur. (2017.) navode povećanje svih teških metala u tlu, prilikom čega su vrijednosti bile unutar maksimalno dopuštenih količina.

Primjenom poboljšivača Biosulfat plus, koncentracije većine teških metala u biljnom materijalu su bile nešto veće nego kod ostalih varijanata. Primjena poboljšivača je utjecala na veće količine željeza, cinka, mangana i kroma nego u ostalim varijantama, dok su kombinirana gnojidba poboljšivača i mineralnog gnojiva imale najveće vrijednosti molibdena, olova, kadmija i bakra. Koncentracije željeza, cinka, mangana, olova, kadmija i molibdena su rasle ovisno o dodanim količinama mulja. Unatoč povećanjima, nisu uočene značajne razlike u biljnom materijalu između varijanata niti u zrnu kukuruza. Povećanje koncentracije bakra, olova i cinka u biljnom materijalu ovisno o količini dodanog mulja su zabilježili Bozkurt i sur. (2006.), prilikom čega nisu izmjerene značajnije promjene u zrnu kukuruza. Bai i sur. (2017.) također navode povećan unos teških metala kadmija, bakra, nikla, olova i cinka u biljnom materijalu kukuruza, no ono se također nije odrazilo negativno na prinos i kvalitetu zrna.

Biosulfat plus je povoljno utjecao na sadržaj makroelemenata u biljnom materijalu kukuruza. U usporedbi s kontrolom, sve varijante tretirane poboljšivačem Biosulfat plus, kao i kombinacije Biosulfat plus i mineralnih gnojiva su imale povećane vrijednosti dušika, fosfora, kalija, kalcija i magnezija u biljnom materijalu. Bozkurt i sur. (2007.) navode kako je primjena mulja otpadnih voda povećala sadržaj dušika u zrnu i nadzemnom dijelu biljke, a vrijednosti su bile proporcionalne povećanjem doze mulja. U usporedbi s varijantama tretiranim mineralnim gnojivom, u navedenom pokusu je jedino najveća količina (1,036 t N/ha) mulja imala veće zabilježene vrijednosti dušika. Nadalje, Beltran i sur. (2002.) navode kako je varijanta tretirana mineralnim gnojivom imala veći sadržaj fosfora, kalija i kalcija od varijante gnojene muljem otpadnih voda.

Poboljšivač Biosulfat plus je imao povoljne učinke na postotni udio proteina i prinos zrna kukuruza, koji su rasli ovisno o povećanjima doza mulja. Povećanje prinosa i

proteina u varijantama tretiranim poboljšivačem je usko povezano s povećanjem sadržaja makroelemenata u biljnom materijalu, posebice dušika koji direktno utječe na kvalitetu i količinu prinosa te je gradivni element proteina u biljkama. Najveći sadržaj proteina je imala varijanta tretirana mineralnim gnojivom, a kombinacija mineralnog gnojiva s poboljšivačem je imala njoj najbližije vrijednosti (6,81-7,51%). Kombinacija Biosulfat plus s mineralnim gnojivom je dala nešto bolje prinose u odnosu s varijantama s poboljšivačem, prilikom čega je najveća doza kombinirane gnojidbe Biosulfata plus i mineralnog gnojiva (250kgN/ha) imala iste prinose (13,1 t/ha) kao i primjena isključivo mineralnog gnojiva. Slične rezultate su imali i Bozkurt i sur. (2006.); korištene su tri varijante mulja (256,613 i 1026 kg N/ha) i 2 varijante mineralnog gnojiva (80 i 160 kg N/ha) pri čemu je prinos je rastao ovisno o povećanju doza mulja (12t/ha;13t/ha; 16.8t/ha), a tek najveće količine primijenjenog mulja su imale isti prinos kao i mineralno gnojivo. Manji prinosi u odnosu na mineralno gnojivo mogu biti rezultat spore mineralizacije organske tvari u mulju. To bi značilo kako mulj otpadnih voda može imati i rezidualno djelovanje, na što su ukazali i Szymanska i sur. (2016.); mulj otpadnih voda je imao povoljan učinak na prinos zrna kukuruza dvije godine nakon njegove primjene, prilikom čega su prinosi bili veći za vrijeme suše u usporedbi s mineralnim gnojivom. Kombinacija mineralnog gnojiva (350kg/ha ureje) i kompostiranog mulja (8 i 12t/ha) je dala veće prinose (12,8 i 14 t/ha) u usporedbi sa samo mineralnim gnojivom (800kg/ha NPK 15-15-15 + 350kg/ha ureje) s prinosom od 11,4 t/ha (Beltran i sur. 2002.). Vlaga zrna prilikom berbe kukuruza nije značajno promijenjena, no uočen je trend pada ovisno o povećanju doza Biosulfat plus i kombinacije poboljšivača s mineralnim gnojivom. Primjena tekućeg i krutog mulja otpadnih voda i njihove kombinacije s mineralnim gnojivom je također uzrokovala povećanje prinosa kukuruza u usporedbi s kontrolom, prilikom čega nisu uočene značajne promjene u vlazi zrna (Šatvar i sur. 2019.).

6 Zaključak

Temeljem provedenih terenskih i laboratorijskih istraživanja učinkovitosti Biosulfata na biljno hranidbeni kapacitet tla, sadržaj teških metala i organskih onečišćujućih tvari u tlu kao i na mineralni sastav i sadržaj teških metala u biljnom materijalu te na prinos i kvalitetu zrna kukuruza mogu se izvesti sljedeći zaključci:

-primjena Biosulfata imala je pozitivan učinak na prinos zrna kukuruza kao i na povećanje sadržaja proteina u zrnu

-uspoređujući utjecaj različitih doza Biosulfata na količinu i dinamiku dušika u nadzemnom dijelu biljke, utvrđen je porast količine dušika na svim varijantama tretiranim Biosulfatom ili Biosulfatom u kombinaciji s mineralnim gnojivom u omjeru 50:50 u odnosu na kontrolnu varijantu, u oba uzorkovanja (faza osam listova i berba). Također, utvrđen je i porast količine dušika u zrnu kukuruza na varijantama tretiranim Biosulfatom ili Biosulfatom u kombinaciji s mineralnim gnojivom u omjeru 50:50.

-nije utvrđen negativan učinak Biosulfata na kemijska svojstva tla kao niti na biljno hranidbeni kapacitet tla

-nije utvrđen značajan porast koncentracije teških metala u nadzemnom dijelu biljke kao niti u zrnu kukuruza na varijantama tretiranim Biosulfatom ili Biosulfatom u kombinaciji s mineralnim gnojivom u omjeru 50:50.

Literatura

1. Abdul Khaliq S.J., Al-Busaidi A., Ahmed M., Al-Wardy M., Agrama H., Choudri B.S. (2017.). The effect of municipal sewage sludge on the quality of soil and crops. *Int J Recycl Org Waste Agricult* **6**, 289–299 (2017).
<https://doi.org/10.1007/s40093-017-0176-4> (pristupljeno 18.4.2022.)
2. Adamcova D., Vaverková M.D., Broušková E. (2016.). The toxicity of two types of sewage sludge from wastewater treatment plant for plants. *Journal of Ecological Engineering* Volume 17, Issue 2, Apr. 2016, pages 33–37 DOI: 10.12911/22998993/62283. <http://www.jeeng.net/THE-TOXICITY-OF-TWO-TYPES-OF-SEWAGE-SLUDGE-FROM-WASTEWATER-TREATMENT-PLANT-FOR-PLANTS-IN-CZECH-REPUBLIC,62283,0,2.html> (pristupljeno 15.4.2022.)
3. Adreoli C.V., Von Sperling M., Fernandes F. (2007.). Vol 6 : Sludge treatment and disposal. U: Biological wastewater treatment series. IWA Publishing, London.
<https://www.iwapublishing.com/sites/default/files/ebooks/9781780402130.pdf>
4. ATSDR (2007.). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. DOI: 10.15620/cdc:11481
<https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=22&tid=3> (pristupljeno 18.4.2022.)
5. Akcin G., Alp O., Gulyas H., Büst B. (2013.). Characteristic, analytic and sampling of wastewater. https://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/wbt/emwater/documents/lesson_a1.pdf (pristupljeno 7.3.2022.)
6. Alejandro S., Höller S., Meier B., Peiter E. (2020.). Manganese in Plants from : Acquisition to Subcellular Allocation.
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2020.00300/full> (pristupljeno 25.5.2022.)
7. Alloway B.J. (2008.). Zinc in Soils and crop nutrition. 2nd Edition. IZA and IFA, Brussels, Belgium and Paris, France. 14-22.
[https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1795058](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1795058) (pristupljeno 4.6.2022.)
8. Amoatey P., Bani R. (2011). Wastewater Management.
https://www.researchgate.net/publication/221911472_Wastewater_Management (pristupljeno 20.5.2022.)
9. Bai Y.C., Zuo W.G., Zhao H.T. et al. (2017.). Distribution of heavy metals in maize and mudflat saline soil amended by sewage sludge. *J Soils Sediments* **17**, 1565–1578. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1630-z>

10. Baldock J., Nelson P. (2000). Soil organic matter. DOI: 10.1038/194324b0. <https://www.researchgate.net/publication/236877874> Soil organic matter (pristupljeno 28.6.2022.)
11. Beltran E., Beringola L., & Delgado M.D.M., Martín J. Hornedo R., Porcel C., Miguel Á. (2002). Sewage sludge compost fertilizer effect on maize yield and soil heavy metal concentration. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 18. <https://www.researchgate.net/publication/26475173> Sewage sludge compost fertilizer effect on maize yield and soil heavy metal concentration (pristupljeno 24.5.2022.)
12. Boeriu L.M., Cirstolovean L.L., Fratu M., Nastac C. (2013.). The tertiary treatment stage of wastewater. *CIBv 2013 - Vol. 6 (55) Special Issue No. 1* (<http://aspekt.unitbv.ro/jspui/bitstream/123456789/1594/1/01%20boeriu.pdf>)
13. Bozkurt M.A., Akdeniz H., Keskin B., Yilmaz I.H. (2006) Possibilities of using sewage sludge as nitrogen fertilizer for maize, *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 56:2, 143-149, DOI: [10.1080/0906471051003113](https://doi.org/10.1080/0906471051003113) <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/0906471051003113> (pristupljeno 18.5.2022.)
14. Çakir H., Çimrin K. (2020). The Effect of Sewage Sludge Applications on the Growth of Maize (*Zea mays* L.) and Some Soil Properties. 23. 321-327. DOI:10.18016/ksutarimdoga.vi.565751. <https://www.researchgate.net/publication/340412766> The Effect of Sewage Sludge Applications on the Growth of Maize *Zea mays* L and Some Soil Properties (pristupljeno 28.5.2022.)
15. CFR (2018.). Code of Federal Regulations. Standards for the use or disposal of sewage sludge. u: Protection of Environment. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2018-title40-vol32/xml/CFR-2018-title40-vol32-part503.xml> (pristupljeno 10.4.2022.).
16. Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M. (2013). Bioreactors: Rotating Biological Contactors. DOI: 10.1002/9780470054581.eib650. <https://www.researchgate.net/publication/278310670> Bioreactors Rotating Biological Contactors (pristupljeno 20.6.2022.)
17. Čoga L., Slunjski S. (2018.). Dijagnostika tla u ishrani bilja. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
18. Dalton D.A., Russell S.A., Evans H.J. (1988.). Nickel as a micronutrient element for plants. *Biofactors*. 1988 Jan;1(1):11-6. PMID: 3076427. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3076427/> (pristupljeno 28.5.2022.)
19. Demirbas A., Edris G., Alalayah M.W. (2017). Sludge production from municipal wastewater treatment in sewage treatment plant. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 39.

- [10.1080/15567036.2017.1283551.https://www.researchgate.net/publication/316172618](https://www.researchgate.net/publication/316172618) Sludge production from municipal wastewater treatment in sewage treatment plant (pristupljeno 22.5.2022.)
20. Dodd M.C. (2012). Potential Impacts of Disinfection Processes on Elimination and Deactivation of Antibiotic Resistance Genes during Water and Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 1754-1771. DOI:10.1039/c2em00006g
21. Ertani A., Mietto A., Borin M., Nardi S. (2017.). Chromium in Agricultural Soils and Crops: A Review. *Water Air Soil Pollut* 228, 190. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3356-y> (pristupljeno 18.4.2022.)
22. Fahad A., Radin Mohamed R.M.S., Saphira M., Radhi B., Al-Sahari M.. (2019). Wastewater and its Treatment Techniques: An Ample Review. *Indian Journal of Science and Technology*. 12.(25):13. DOI: 10.17485/ijst/2019/v12i25/146059. <https://www.researchgate.net/publication/335218787> Wastewater and its Treatment Techniques An Ample Review (pristupljeno 9.3.2022.).
23. Frankel T. (2020.). What is a tertiary treatment and how does it work. <https://www.ssiaeration.com/what-is-tertiary-wastewater-treatment/#gref> (pristupljeno 20.5.2022.)
24. Garg N.K.(2009.). Multicriteria Assessment of Alternative Sludge Disposal Methods. https://www.esru.strath.ac.uk/Documents/MSc_2009/Garg.pdf (pristupljeno 28.4.2022.)
25. Golconda Z. (2016). Characteristics of sewage and treatment required. <https://www.researchgate.net/publication/292407057> CHARACTERISTICS OF SEWAGE AND TREATMENT REQUIRED (pristupljeno 22.5.2022.)
26. Grbeša D. (2016). Hranidbena svojstva kukuruza. Zagreb, Bc institut.
27. Gurjar B.R., Tyagi V.K. (2017). Treatment of sludge. u : *Sludge Management*. CRC Press. <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/9781315375137-4> (pristupljeno 22.4.2022.)
28. Hong E., Ketterings Q., McBrid M. (2010.). Manganese. u: *Agronomy fact sheet series*. <http://nmsp.cals.cornell.edu/> (pristupljeno 28.4.2022.)
29. Hrgović S. (2007). Osnove agrotehnike proizvodnje kukuruza (*Zea mays*). *Glasnik Zaštite Bilja*, 30 (3), 48-61. <https://hrcak.srce.hr/164127> (pristupljeno 28.5.2022.)
30. Hu X., Wei X., Ling J., Chen J. (2021) Cobalt: An Essential Micronutrient for Plant Growth? *Front. Plant Sci.* 12:768523. doi: 10.3389/fpls.2021.768523. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2021.768523/full> (pristupljeno

18.5.2022.)

31. Iticescu C., Georgescu P.L., Murariu G., Circiumaru A., Timofti M. (2018). The characteristics of sewage sludge used on agricultural lands. AIP Conference Proceedings 2022. doi : 10.1063/1.5060681. [online] <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.5060681> (pristupljeno 21. travnja 2022.)
32. Jakubus M., Graczyk M. (2020.). Availability of Nickel in Soil Evaluated by Various Chemical Extractants and Plant Accumulation. Agronomy 2020, 10(11), 1805; <https://doi.org/10.3390/agronomy10111805> (pristupljeno 28.5.2022.)
33. Jebin A., Abhijeet T., Arun G. (2021.) CHAPTER 1: Industrial Wastewater and Its Toxic Effects , u : Biological Treatment of Industrial Wastewater, 1-14. DOI: 10.1039/9781839165399-00001. <https://pubs.rsc.org/en/content/chapterhtml/2021/bk9781839162794-00001?isbn=978-1-83916-279-4&sercode=bk> (pristupljeno 5.6.2022.)
34. Kaiser B.N., Gridley K.L., Ngaire Brady J., Phillips T., Tyerman S.D. (2005). The role of molybdenum in agricultural plant production. Ann Bot. 2005 Oct;96(5):745-54. DOI: 10.1093/aob/mci226. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4247040/> (pristupljeno 28.5.2022.)
35. Kalavrouziotis I., Koukoulakis P. (2016). Wastewater and Sludge Reuse Management in Agriculture. doi: 10.6092/issn.2281-4485/6303. [online] <https://eqa.unibo.it/article/view/6303/6076> (pristupljeno 26. ožujka 2022.)
36. Karažija T., Leto J., Vidaković B., Bilandžija N., Voća N., Poljak M. (2021). Utjecaj primjene komunalnog mulja na kemijska svojstva tla i prinos trave *Miscantus x giganteus* // Zbornik radova / Rozman, Vlatka ; Antunović, Zvonko (ur.). Vodice: VIN Grafika, 2021. str. 96-101 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
37. Kardum M. (2008). Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda na bazi aktivnog mulja. Građevinar, 60 (05.), 421-428. <https://hrcak.srce.hr/24787> (pristupljeno 10.5.2022.)
38. Katalog 2020. (2020.). Corteva agriscience. https://www.pioneer.com/CMRoot/International/Croatia Intl/images/Katalog_2020.pdf
39. Kirchmann H., Börjesson G., Kätterer T., Cohen Y. (2017.) From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. Ambio 46, 143–154. <https://doi.org/10.1007/s13280-016-0816-3> (pristupljeno 14.4.2022.)
40. Koivunen J. (2007.). Effects of Conventional Treatment, Tertiary Treatment and Disinfection Processes on Hygienic and Physico-Chemical Quality of Municipal Wastewaters. Kuopio University Publications C. Natural and

Environmental Sciences. <https://core.ac.uk/download/pdf/15167197.pdf>
(pristupljeno 5.4.2022.)

41. Kosiorek M., Wyszowski M. (2020,). Remediation of Cobalt-Contaminated Soil Using Manure, Clay, Charcoal, Zeolite, Calcium Oxide, Main Crop (*Hordeum vulgare* L.), and After-Crop (*Synapis alba* L.). *Minerals* 10(5):429. DOI:10.3390/min10050429
https://www.researchgate.net/publication/341308387_Remediation_of_Cobalt-Contaminated_Soil_Using_Manure_Clay_Charcoal_Zeolite_Calcium_Oxide_Main_Crop_Hordeum_vulgare_L_and_After-Crop_Synapis_alba_L
(pristupljeno 18.4.2022.)
42. Kubier A., Wilkin R.T., Pichler T. (2019.). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, Volume 108. DOI:10.1016/j.apgeochem.2019.104388.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292719301805>
(pristupljeno 22.4.2022.)
43. Kučić Grgić D., Bera L., Miloloža M., Cvetnić M., Ignjatić Zokić T., Miletić B., Leko T., Ocelić Bulatović V. (2020). Obrada aktivnog mulja s uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda procesom kompostiranja. *Hrvatske vode* 28, br. 111 : 1-8. <https://hrcak.srce.hr/237058>
44. Lamastra L., Suciú N.A., Trevisan M. (2018.). Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 5, 10 (2018). doi : 10.1186/s40538-018-0122-3.
<https://chembioagro.springeropen.com/articles/10.1186/s40538-018-0122-3#citeas> (pristupljeno 9.6.2022.)
45. Martín F., Simón M., García I., Romero A., González V. (2014). Pollution of Pb in Soils Affected by Pyrite Tailings: Influence of Soil Properties. In (Ed.), *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/57270>
46. Mengel K., Kirkby E.A., Kosegarten H., Appel, T. (2001). *Soil Copper*. U: *Principles of Plant Nutrition*. Springer, Dordrecht. DOI: 10.1007/978-94-010-1009-2_16. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-010-1009-2_16#citeas (pristupljeno 28.4.2022.)
47. Milčić N., Blažević Z.F., Vuković Domanovac M. (2019.). Fitoremedijacija – pregled stanja i perspektiva, *Kem. Ind.* 68 (9-10) (2019) 447–456.
<https://hrcak.srce.hr/file/328367> (pristupljeno 5.5.2022.).
48. Moreno-Jiménez E., Esteban E., Peñalosa J.M. (2012). The fate of arsenic in soil-plant systems. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 215, 1-37. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22057929/> (pristupljeno 18.4.2022.)
49. Narayanan C.M., Narayan V. (2019.). Biological wastewater treatment and bioreactor design: a review. *Sustain Environ Res* 29, 33. DOI:

10.1186/s42834-019-0036-1.
<https://sustainenvironres.biomedcentral.com/articles/10.1186/s42834-019-0036-1#citeas> (pristupljeno 28.5.2022.)

50. Noulas C., Tziouvalekas M., Karyotis T. (2018). Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. Volume 49. 252-260. DOI: [org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009](https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0946672X17308386> (pristupljeno 28.4.2022.)
51. Oakley S. (2018). Preliminary Treatment and Primary Settling. u : J.B. Rose and B. Jiménez-Cisneros (eds), *Water and Sanitation for the 21st Century: Health and Microbiological Aspects of Excreta and Wastewater Management (Global Water Pathogen Project)*. (J.R. Mihelcic and M.E. Verbyla (eds), Part 4: Management Of Risk from Excreta and Wastewater - Section: Sanitation System Technologies, Pathogen Reduction in Sewered System Technologies), Michigan State University, E. Lansing, MI, UNESCO.
<https://doi.org/10.14321/waterpathogens.60> (pristupljeno 10.5.2022.)
52. Obotey Ezugbe E., Rathilal S. (2020.) *Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review*. *Membranes (Basel)*. DOI: 10.3390/membranes10050089
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7281250/> (pristupljeno 2.5.2022.)
53. O'Connor D., Hou D., Ok Y.S., Mulder J., Duan L., Wu Q., Wang S., Tack F.M.G., Rinklebe J.(2019.). Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review, *Environment International*. Volume 126.747-761. DOI: 10.1016/j.envint.2019.03.019.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412018327806>. (pristupljeno 18.3.2022.)
54. Pabsch H., Wendland C. (2013.). *Sewage sludge treatment*. Institute of Wastewater Management. Hamburg University of Technology. https://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/wbt/emwater/documents/lesson_b5 (pristupljeno 20.5.2022.)
55. Pescod M.B. (1992.) *Wastewater treatment and use in agriculture*. u: FAO irrigation and drainage paper 47.
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.470.8910&rep=rep1&type=pdf> (pristupljeno 3.4.2022.)
56. Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi. (2008). *Narodne novine*, br. 38/2008.
https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_38_1307.html
57. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2020.). *Narodne novine*, broj 26/2020. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html (pristupljeno 20.5. 2022.)

58. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. (2019). Narodne novine, br. 71/2019 . https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html
59. Schröder R., Wolf T., Scharte G., Joormann D. (2001). Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba. Građevinar, 53 (04.), 211-232. <https://hrcak.srce.hr/12104> (pristupljeno 11.5.2022.)
60. Schulte E.E., Kelling K.A. (1999.). Soil and Applied Manganese. <http://corn.agronomy.wisc.edu> (pristupljeno 28.5.2022.)
61. Shahid M., Shamsad S., Rafiq M., Khalid S., Bibi I., Niazi N.K., Dumat C., Rashid M.I. (2017.). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review, Chemosphere, Volume 178.513-533. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.074.
62. Stanković D. (2017). Biljni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda. Građevinar, 69 (08.), 639-652. <https://doi.org/10.14256/JCE.2062.2017>
63. Szymanska G., Sulewska H., Smiatacz K. (2016.). Response of Maize (Zea mays L.) Grown for Grain After the Application of Sewage Sludge. Journal of Central European Agriculture. 17(1). 139-153. DOI: 10.5513/JCEA01/17.1.1682. <https://jcea.agr.hr/en/issues/article/1682> (pristupljeno 14.4.2022.)
64. Šatvar M., Jukić Ž., Slunjski S., Stipić Z., Čoga L. (2019) Maize yield affected by different organic and mineral fertilization // Proceedings Zbornik radova / Mioč, Boro; Širić, Ivan (ur.).Vodice: Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, Hrvatska, 2019. str. 31-35 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
65. Tedeschi S., Malus D., Vouk, D. (2012). Konačna obrada mulja otpadnih voda grada Zagreba. Građevinar, 64 (02.), 133-139. DOI : 10.14256/JCE.642.2011 <https://hrcak.srce.hr/80403>
66. Tharavathy N.C., Krishnamoorthy M., Hosetti B.B. (2014). Oxidation Pond: A Tool for Wastewater Treatment. <https://www.rroij.com/open-access/oxidation-pond-a-tool-for-wastewater-treatment.php?aid=34151> (pristupljeno 5.5.2022.)
67. Theerthala A. (2018). Influence of Sewage sludge. <https://www.researchgate.net/publication/324561344> Influence of Sewage sludge (pristupljeno 18.4.2022.)
68. TFI (2015.). The fertilizer institute. Essential elements : Zinc. <https://www.tfi.org/sites/default/files/tfi-zinc.pdf> (pristupljeno 28.4.2022.)
69. Tušar B. (2007). Uređaj za pročišćavanje. <https://www.pmf.unizg.hr/images/50017753/uredjaji%201.pdf> (pristupljeno 2.5.2022.)

70. Tušar B., Pavić A., Tadeschi S. (2009.). Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda u Zagrebu (CUPOVZ). Hrvatske vode 69/70, 241-250. <https://www.voda.hr/hr/centralni-uredaj-za-prociscavanje-otpadnih-voda-u-zagrebu-cupovz> (pristupljeno 2.4.2022.)
71. US EPA (1993.). United States Environmental Protection Agency. EnviroAtlas. Municipal Wastewater and Sludge Treatment. <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/mstr-ch3.pdf> (pristupljeno 7.3.2022.).
72. Voća N., Leto J., Karažija T., Bilandžija N., Peter A., Kutnjak H., Šurić J., Poljak M. (2021) Energy Properties and Biomass Yield of Miscanthus x Giganteus Fertilized by Municipal Sewage Sludge // Molecules, 26 (2021), 14; 4371, 16 doi:10.3390/molecules26144371 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
73. Von Sperling M. (2007.). Vol 1 : Sludge treatment and disposal. U: Biological wastewater treatment series. IWA Publishing, London. <https://www.iwapublishing.com/sites/default/files/ebooks/9781780402086.pdf>
74. Vouk D., Malus D., Tedeschi S. (2011.). Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Građevinar, 63 (04.), 341-349. <https://hrcak.srce.hr/file/100860> (pristupljeno 9.5.2022.)
75. Vouk D., Nakić D., Štirmer N., Serdar M. (2015.). Korištenje mulja s uređaja za pročišćavanje u betonskoj industriji. Glasnik Hrvatskog društva za zaštitu voda (0000-0000) 11 (2015), 30; 35-41. http://www.grad.hr/rescue/materijali/1-radionica/PRIRUCNIK_Koristenje-mulja-s-UPOV-u-betonskoj-industriji.pdf
76. Vukadinović V., Vukadinović V. (2016.). Tlo, gnojidba i prinos.
77. Water research commission. (2016.). Wastewater treatment technologies - A basic guide. https://www.pseau.org/outils/ouvrages/wrc_wastewater_treatment_technologies_a_basic_guide_2016.pdf (pristupljeno 10.5.2022.)
78. Weir R.G. (2004.). Molybdenum deficiency in plants. https://www.dpi.nsw.gov.au/_data/assets/pdf_file/0007/166399/molybdenum.pdf (pristupljeno 7.4.2022.)
79. Williams S.E. (2011.). Reconsidering rotating biological contractors as an option for municipal wastewater treatment. <http://www.walker-process.com/pdf/ReconsideringRotatingBiologicalContractors.pdf> (pristupljeno 2.5.2022.)
80. Zeng X., Xu H., Lu J., Chen Q., Li W., Tang J., Ma L. (2020.). The Immobilization of Soil Cadmium by the Combined Amendment of Bacteria and Hydroxyapatite. Sci Rep 10, 2189. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58259-1> (pristupljeno 18.4.2022.)

81. Zia S., Graham D., Dolfing J. (2013). Wastewater Treatment: Biological. DOI: 10.1201/9781003045045-61.
https://www.researchgate.net/publication/234167418_Wastewater_Treatment_Biological/citation/download (pristupljeno 25.5.2022.)

Životopis

Doria Lasić je rođena u Zagrebu, 23.03.1997. Srednjoškolsko obrazovanje (2012.-2016.) je polazila u općoj gimnaziji Antuna Gustava Matoša u Samoboru te nakon toga upisuje preddiplomski sveučilišni studij Agroekologije na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Završila je preddiplomski sveučilišni studij Agroekologije u rujnu 2019. te iste godine upisuje diplomski studij Agroekologija - usmjerenje Agroekologija, na Agronomskom fakultetu u Sveučilišta Zagrebu. Akademске godine 2017./2018. dodijeljena joj je državna STEM stipendija Ministarstva znanosti i obrazovanja za izvrsnost. Aktivno se služi u razumijevanju, govoru i pisanju engleskog (C1 – iskusni korisnik) i njemačkog jezika (B1 – samostalni korisnik). Dobro poznaje rad na računalu, korištenje MS Office paketa, interneta.