

Geokemijske karakteristike otpadnog mulja

Pavić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:373088>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ivan Pavić

Geokemijske karakteristike otpadnog mulja

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ivan Pavić

Geokemijske karakteristike otpadnog mulja

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistar/magistra geologije

Mentori:

doc. dr. sc. Hana Fajković

doc. dr. sc. Željka Fiket

Zagreb, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

DIPLOMSKI RAD

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE OTPADNOG MULJA

IVAN PAVIĆ

Rad je izrađen u sklopu diplomskog studija Geologije zaštite okoliša na Geološkom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb.

SAŽETAK: Otpadni mulj predstavlja nusprodukt procesa pročišćavanja otpadnih voda u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). Nastali mulj predstavlja potencijalni ekološki problem prilikom zbrinjavanja na poljoprivrednim tlima, te je cilj struke naći optimalni način zbrinjavanja otpadnog mulja uz minimalni rizik za okoliš. Količine nastalog mulja rastu proširenjem postojećih i izgradnjom novih UPOV-a, čime se stvara sve veći pritisak na okoliš. U ovom radu uzorci mulja prikupljeni su na UPOV-ima Velika Gorica, Karlovac i Sisak, te su na njima provedene geokemijske analize. Primjenom sekvencijske ekstrakcije utvrđen je kemijski sastav mulja u svakoj fazi BCR protokola. Udio teških metala u mulju u skladu je sa zakonskim propisima kada se mulj koristi kao gnojivo u poljoprivredi. Rezultati dobiveni primjenom geokemijskih analiza na uzorcima tri različita mulja ukazali su na njihov različiti sastav ovisno o ulaznom mediju (otpadnoj vodi) na uređaj za pročišćavanje. Osim ulaznog medija, kvaliteta i sastav mulja ovisi o stupnju pročišćavanja otpadne vode koji se primjenjuje na pojedinom uređaju.

KLJUČNE RIJEČI: otpadni mulj, BCR protokol, teški metali, zbrinjavanje otpadnog mulja

RAD SADRŽI: 65 + V stranica, 24 slika, 12 tablica, 60 literaturna navoda

JEZIK IZVORNICA: hrvatski

RAD JE POHRANJEN U: Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

MENTORI: doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

doc. dr. sc. Željka Fiket, viši znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

OCJENJIVAČI: doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

doc. dr. sc. Željka Fiket, viši znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

DATUM OBRANE DIPLOMSKOG RADA: 28. siječanj 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

MASTER THESIS

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF WASTE SLUDGE

IVAN PAVIĆ

Thesis completed at the Department of Geology, Faculty of Science
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

SUMMARY: Sewage sludge is a by-product of the wastewater treatment process at wastewater treatment plants (WWTPs). The sludge produced potentially poses an environmental problem when disposed of on agricultural soils, and the goal of the profession is to find the optimal way to dispose of sewage sludge with minimal environmental hazard. The amount of sewage sludge produced is increasing with the number of new sewage treatment plants being built, which is increasingly polluting the environment. Sludge samples were collected at the Velika Gorica, Karlovac and Sisak and geochemical analyses were carried out. Using sequential extraction according to the BCR protocol, the chemical composition of the sludge was determined. The level of heavy metals in the sludge complies with the legal requirements for sewage sludge used in agriculture. Other analyses of the sludge samples showed that the composition of the sludge can vary depending on the source, i.e. the incoming wastewater at the treatment plant. Apart from the input medium, the quality and composition of the sludge depend on the degree of purification of the wastewater in that treatment plant.

KEY WORDS: Waste sludge, BCR protocol, heavy metals, waste sludge disposal

THESIS CONTAINS: 65 + V pages, 24 figures, 12 tables, 60 references

ORIGINAL IN: Croatian

THESIS DEPOSITED IN: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

SUPERVISORS: Hana Fajković, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

Željka Fiket, Ph.D. Adjunct Assistant Professor, senior research associate,
IRB, Zagreb

REVIEWERS: Hana Fajković, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

Željka Fiket, Ph.D. Adjunct Assistant Professor, senior research associate,
IRB, Zagreb

Kristina Pikelj, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

PRESENTATION DATE: January 28th, 2022

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici, doc.dr.sc. Hani Fajković na pruženoj prilici za rad na vrlo bitnoj i novoj temi, te svoj pruženoj potpori tijekom nastanka ovog rada. Zahvaljujem se i mentorici doc.dr.sc. Željki Fiket na ukazivanje bitnih stvari za poboljšanje rada, te na svim ostalim savjetima tijekom izrade rada.

... dipl.inž. Štefci Kampić na pomoći i savjetima u laboratorijskoj analizi

... i svima ostalima, i bližnjima i daljnjima, koji su pružali bezuvjetnu potporu i podršku tijekom izrade diplomskog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Europski trendovi zbrinjavanja mulja.....	3
1.2. Zbrinjavanje mulja u poljoprivredi.....	5
1.3. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV)	8
1.4. Zakonska regulativa.....	12
2. METODE	15
2.1. Priprema uzoraka za analizu.....	15
2.2. Određivanje pH mulja	17
2.2.1. Postupak određivanja pH	18
2.3. Određivanje udjela karbonatne komponente u mulju.....	19
2.3.1. Postupak određivanja karbonatne komponente	20
2.4. Određivanje udjela organske tvari u mulju žarenjem.....	21
2.4.1. Postupak određivanja udjela organske tvari u mulju	21
2.5. Određivanje kapaciteta izmjene kationa (KIK).....	22
2.5.1. Postupak određivanja KIK-a pomoću bakrovog etilendiaminskog kompleksa	22
2.6. Rendgenska difrakcijska analiza	24
2.6.1. Postupak pripreme uzorka za rendgensku difrakcijsku analizu:.....	25
2.7. Granulometrijska analiza.....	26
2.7.1. Postupak pripreme uzorka za granulometrijsku analizu	26
2.8. Sekvencijska ekstrakcijska kemijska analiza po BCR protokolu.....	27
2.8.1. Postupak pripreme uzorka za analizu po BCR protokolu:.....	27
3. REZULTATI.....	33
3.1. pH reakcije mulja.....	33
3.2. Udio karbonatne komponente u mulju	34
3.3. Udio organske tvari u mulju	35
3.4. Kapaciteta izmjene kationa (KIK).....	36
3.5. Rendgenska difrakcijska analiza	37
3.6. Granulometrijski sastav	40
3.7. BCR protokol.....	42
4. RASPRAVA.....	45

5. ZAKLJUČAK	53
6. LITERATURA.....	54
7. POPIS SLIKA	60
8. POPIS TABLICA.....	62
9. PRILOG	63

1. UVOD

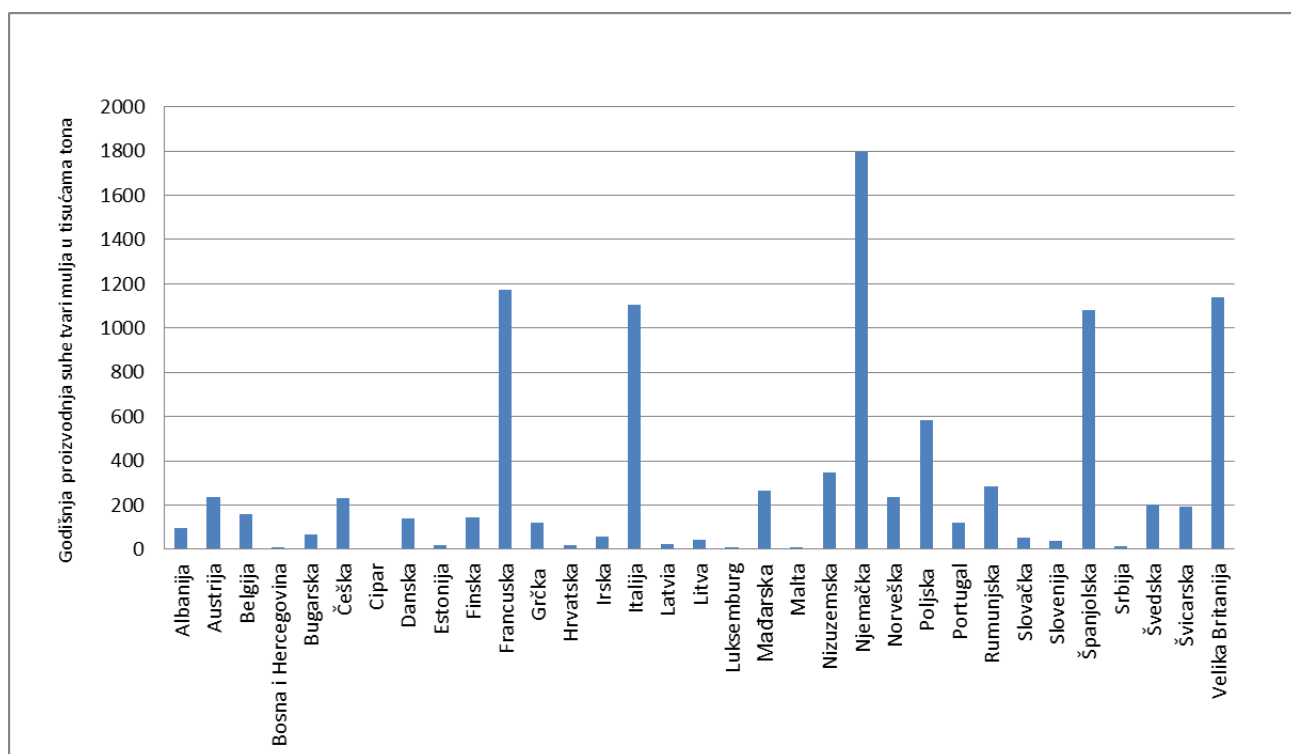
U posljednjih 30-ak godina nastali mulj u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), odnosno nusprodukt pročišćavanja otpadne vode, nailazi na sve veći interes kako znanstvene tako i šire javnosti radi pronalaska optimalnog načina zbrinjavanja. Mulj predstavlja skup organskih i anorganskih spojeva u čijem sastavu mogu biti potencijalni uzročnici bolesti (patogeni organizmi) i teški metali. Struka se koncentrirala na zadovoljavanje kriterija učinkovitosti pročišćavanja otpadne vode, bez pronalaska konačnog rješenja zbrinjavanja mulja nastalog procesom pročišćavanja otpadne vode. Trend izgradnje UPOV-a raste, čime se količina otpadne vode zbrinute na UPOV-ima povećava, a posljedično utječe na porast novonastalog otpadnog mulja što stvara sve veći pritisak na okoliš. Pronalazak optimalnog rješenja zbrinjavanja mulja u skladu sa zaštitom i očuvanjem okoliša prioritet je u sljedećem desetljeću. Na svjetskoj razini svaki čovjek dnevno proizvede od 35 do 85 g ST mulja/ES-dan (suha tvar/ekvivalent stanovnika) (JAMSHIDI i sur., 2010), dok u Hrvatskoj prema dostupnim podacima sa UPOV-a količina mulja koju proizvede pojedinac se kreće od 50 do 55 g ST/ES-dan (VOUK i sur., 2015). Prikladno odlaganje mulja sa UPOV-a skup je i ekološki osjetljiv postupak s kojim se muče gotovo sve razvijene zemlje. Troškovi obrade i zbrinjavanja mulja iznose približno 50 % ukupnih troškova poslovanja UPOV (NOWAK i sur., 2003), također u obzir se moraju uzeti i udaljenost odvoza i zbrinjavanja koji mogu povećati troškove, te oni mogu iznositi i više od 50 %. Mulj nakon sušenja i povećanja postotka suhe tvari (ST) ima određenu kalorijsku vrijednost koja iznosi oko 1990 kcal/kg, te je potencijalno termički iskoristiv (FYTILI i ZABANIOTOU, 2008). Struka nudi više rješenja zbrinjavanja mulja nastalog u UPOV-ima među kojima su; spaljivanje mulja u monospalionicama i daljnje gospodarenje nastalim pepelom u građevinskoj industriji, kompostiranje mulja, korištenje kod sanacije zemljišta, korištenje u poljoprivredi i dr. (FYTILI i ZABANIOTOU, 2008; TARALAS i KONTOMINAS, 2006). Prema podacima koji su u bazu Registra onečišćivanja za 2020. godinu prijavili UPOV-i, ukupna količina otpadnog mulja u Republici Hrvatskoj iz UPOV-a iznosila je 69 654 tona, što je ekvivalent 26 750 tona suhe tvari mulja. Ta će se količina utrostručiti u narednom desetljeću s izgradnjom/dogradnjom UPOV-a (Hrvatske vode, 2020). U Hrvatskoj ne postoji jedinstveni način zbrinjavanja mulja i većina UPOV-a pristupa individualnom rješavanju njegova zbrinjavanja. Činjenice ukazuju da zbrinjavanje mulja u Hrvatskoj predstavlja problem kao i u mnogim drugim zemljama koje prilikom izgradnje UPOV-a nisu razradili plan konačnog

zbrinjavanja mulja. Akcijskim planom i Strategijom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj predlažu se razni načini zbrinjavanje mulja (spaljivanje mulja u monospalionicama, upotreba na poljoprivrednim i ne-poljoprivredni zemljištima i dr.) no sve staje na neadekvatnoj infrastrukturi. Jedan od aktualnih načina zbrinjavanja mulja u Hrvatskoj je i zbrinjavanje mulja na poljoprivrednim tlima koje je djelomično uređeno zakonima, pravilnicima i direktivama Europske Unije. Uslijed različitih stavova znanstvenika oko tehnologije zbrinjavanja mulja, pri čemu jedni i dalje drže da mulj treba u najvećoj mjeri uključiti u prirodni ciklus kruženja tvari i energije, dok drugi smatraju da je mulj stvarni i potencijalni izvor opasnosti za ljudsko zdravlje, tlo i vodu, teško je predvidjeti razvoj situacije na svjetskoj, europskoj, regionalnoj i lokalnoj razini. Na temelju postojećih istraživanja i zaključaka o kvaliteti mulja može se pretpostaviti da će tehnologija zbrinjavanja mulja ovisiti o novima spoznajama posljedica njegove primjene u poljoprivredi.

Cilj diplomskog rada je odrediti i usporediti geokemijske karakteristike tri uzorka mulja prikupljenih na tri različita uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) različitog stupnja pročišćavanja otpadne vode. Također cilj je uočiti potencijalno negativan utjecaj na okoliš kada se mulj zbrinjava na tlo, odnosno primjenjuje kao gnojivo u poljoprivredi.

1.1. Europski trendovi zbrinjavanja mulja

Europske zemlje generiraju značajne količine mulja sa UPOV-a. U 2017. godini u 30-ak europskih zemalja generirano je oko 10 milijuna tona suhe tvari mulja (slika 1), što potencijalno predstavlja značajan pritisak na okoliš (Hrvatske vode, 2020). Gospodarenje muljem na svjetskoj pa tako i europskoj razini odvija se na različite načine, te ne postoji jedinstvena strategija, kao ni jedinstvene smjernice za gospodarenje muljem nastalim na UPOV-ima. U Europskim državama može se primijetiti kako se u posljednjem desetljeću više pristupa termičkoj obradi mulja dok se posljedično smanjuje njegova upotreba u poljoprivredi.



Slika 1. Količine mulja u 30-ak europskih zemalja, podaci za 2017. godinu (Hrvatske vode, 2020; Internetski izvor 2).

Termička obrada mulja spaljivanjem ili suspaljivanjem dominira u Švicarskoj, Njemačkoj, Austriji, Belgiji i Nizozemskoj. U Nizozemskoj se godišnje generira oko 350 000 tona mulja, od čega se gotovo cjelokupna količina spaljuje (termički obradi). Također u Nizozemskoj je na snazi zakonska regulativa prema kojoj se mulj čak i u slučaju odvoza izvan granice mora termički obraditi. U Njemačkoj se godišnje proizvede oko 1,8 milijuna tona

suhe tvari mulja. Najveći dio mulja termički se obrađuje, od čega se najveći dio spaljuje u termoelektranama 44 %, monospalionicama 43 %, a samo 3 % se spaljuje u spalionicama komunalnog otpada. Izravno u poljoprivredi koristi se samo 5 %. U Austriji se oko 50 % proizvedenog mulja spaljuje (gotovo sva količina u UPOV Beč), 30 % prerađuje u industriji otpada, a manje od 15 % koristi u poljoprivredi. Poljska je jedna od vodećih država Europe po količini spaljivanja mulja po ekvivalentu stanovnika. Danas Poljska posjeduje 10 spalionica mulja, 24 pogona za termalno sušenje mulja i 16 postrojenja za solarno sušenje mulja (Hrvatske vode, 2020). Korištenje mulja u poljoprivredi najraširenije je u Danskoj, Irskoj, Velikoj Britaniji, Španjolskoj, Norveškoj, Litvi i Bugarskoj. Primjerice u Švicarskoj je korištenje mulja u poljoprivredi zabranjeno od 2008. godine. U svakoj od navedenih država vrijede različiti zakoni prilikom korištenja mulja u poljoprivredi koji propisuju količine teških metala i ostalih opasnih tvari u mulju/tlu kada se mulj koristi u poljoprivredi. Količina korištenja mulja na poljoprivrednim zemljištima kreće se od 1,5 tST/ha pa do gotovo 9 tST/ha poljoprivrednog zemljišta, dok su same količine propisane zakonima pojedinih država kojima je primarni način zbrinjavanja mulja na poljoprivrednim zemljištima. U Češkoj se 2017. godine proizvelo 210 000 tona suhe tvari mulja od čega se gotovo polovina koristila za gnojenje poljoprivrednih zemljišta. U Hrvatskoj se u 2020. godini od proizvedenih 26 750 tona suhe tvari mulja koristilo 629 tona suhe tvari mulja u poljoprivredi i na zelenim površinama, za razliku od 2018. godine kada se u poljoprivredi koristilo 1711 tona suhe tvari mulja što je pad od 64 % (MAHMUTSPAHIĆ, 2020; Hrvatske vode, 2020). Razlog smanjenja količine u 2020. godini je stupanje na snagu Pravilnika o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) u lipnju 2019. godine, kojim se ne dopušta korištenje muljeva na poljoprivrednim površinama za proizvodnju hrane.

1.2. Zbrinjavanje mulja u poljoprivredi

Jedan od načina zbrinjavanja mulja je zbrinjavanje na poljoprivrednim površinama kao gnojivo i poboljšivač tla (HAOP, 2017). Mišljenja struke su podijeljena oko odlaganja mulja na poljoprivrednim površinama. U prethodnom primjeru europskih zemalja vidljivo je kako su neke zemlje čak zabranile korištenje mulja u poljoprivredi dok je drugima to primaran način zbrinjavanja mulja. Mulj sadrži veliku količinu organske tvari i brojne za poljoprivredu važne elemente (dušik, fosfor, kalij, i dr.). No u mulju se nalaze i potencijalno toksične i opasne tvari (teški metali) koje se obradom mulja moraju svesti na dopuštene razine, kako bi se mogao koristiti u poljoprivredi. U Hrvatskoj, prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08), je dopušteno koristiti samo obrađeni mulj koji sadrži teške metale i organsku tvar u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti propisanih pravilnikom (tablica 1), te mulj koji je stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja. Osim ograničenja štetnih i opasnih tvari u mulju postoje i ograničenja na kojim je površinama prihvatljivo koristiti mulj (VOUK i sur., 2011). Norme koja je propisala Američka agencija za zaštitu okoliša koje treba ispuniti zemljište na kojem se mulj upotrebljava dana su tablicom (tablica 3). U Hrvatskoj ne postoje slična ograničenja. Pravilnikom (NN 38/08) propisana je dopuštena količina teških metala u tlu prije upotrebe obrađenog mulja u poljoprivredi, gdje je dopuštena količina teških metala različita za različite pH vrijednosti tla (tablica 2).

Tablica 1: Dopušten sadržaj teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (Pravilnik (NN 38/08)).

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

Tablica 2: Dopuštene vrijednosti teških metala u tlu prije upotrebe obrađenog mulja u poljoprivredi (Pravilnik (NN 38/08)).

Teški metali	Dopuštene sadržaj teških metala u tlu (izražen u mg/kg suhe tvari reprezentativnog uzorka tla)		
	pH tla u 1 M otopine KCl-a	5,0<pH<5,5	5,5<pH<6,5
Kadmij	0,5	1	1,5
Bakar	40	50	100
Nikal	30	50	70
Olovo	50	70	100
Cink	100	150	200
Živa	0,2	0,5	1
Krom	50	75	100

Tablica 3: Norme prilikom uporabe mulja kao poboljšivača tla (preuzeto iz VOUK i sur., 2011).

Pokazatelji	Neprihvatljivo	Povoljno
Nagib tla	> 12 %	< 3%
Propusnost tla	> 1×10^5 cm/s	< 10^{-7} cm/s
Debljina tla	< 0,6 m	> 3 m
Udaljenost od površinskih voda	< 90 m	> 300 m
Dubina do podzemne vode	< 3 m	> 15 m
Udaljenost od zdenaca vodoopskrbe	do 300 m	< 1000 m

Prilikom upotrebe mulja u poljoprivredi izuzetno su važne karakteristike tla na kojem se upotrebljava, jer je mulj u prvom redu poboljšivač strukture tla. Sadržaj hranjiva nije

usporediv s klasičnim gnojivima zato jer mulj sadrži znatno niž udjele hranjivih elemenata u usporedbi sa klasičnim (mineralnim) gnojivima. U brojnim državama možemo vidjeti regionaliziranu upotrebu mulja u poljoprivredi upravo zato jer samo pojedine regije imaju zadovoljavajući kriterij tla na kojima je dopušteno korištenje mulja. Poljoprivreda je veliki potrošač mineralnih gnojiva među kojima su najvažniji elementi dušik, fosfor i kalij. Od ukupne količine fosfora koja se proizvede u Svijetu oko 85 % otpada na poljoprivreda. Europska komisija ja 2014. godine uvrstila fosfor među 20 kritičnih sirovina, te navodi da će se ukupne svjetske zalihe fosfora iskoristiti tijekom 50 - 115 godina, jer su izvori fosfora neobnovljivi i nezamjenjivi (Hrvatske vode, 2020). U poljoprivredi je fosfor izuzetno bitan za rast biljaka. Muljevi iz UPOV-a sadrže značajne količine fosfora, te se pojavio veliki interes za izdvajanje fosfora iz mulja. Naime, Njemačka se okreće recikliranju fosfora iz mulja, čime namjerava kroz 10 godina recikliranja iz mulja s UPOV-a pokriti 1/3 vlastitih potreba za fosforom. Dehidrirani mulja sadrži oko 10 g fosfora po kg mulja, a pepeo dobiven spaljivanjem mulja oko 64 g fosfora po kg pepela (VOUK i sur., 2015). S druge strane, u današnje vrijeme nije ekonomski isplativo izdvajati fosfor iz mulja jer je cijena fosfora izdvojenog iz mulja puno veća od onog dobivenog iz rude. Međutim, uz sve veće korištenje fosfora, a sve manje fosfatne rude iz koje se dobiva (kao posljedica ograničenja fosforne rude na Zemlji), te usavršavanjem tehnologije i smanjenjem cijene izdvajanja fosfora iz mulja, može se očekivati značajno povećanje ekonomske isplativosti izdvajanja fosfora iz mulja. Brojne visoko razvijene zemlje ulažu znatna financijska sredstva u znanstvena istraživanja zbrinjavanja otpadnog mulja, čiji je cilj pronalaženje kvalitetnijeg načina konačnog zbrinjavanja mulja i nusprodukta njegove obrade. Dostupni podaci o postojećim načinima zbrinjavanja mulja u EU pokazuju kako upotreba mulja u poljoprivredi ostaje ključan pravac u ukupnoj strategiji gospodarenja muljem u cijeloj Europi.

1.3. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV)

Dimenzioniranje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda određuje se prema ekvivalentu stanovnika (ES). Ekvivalent stanovnika (ES) označava vrijednost onečišćenja vode po stanovniku tijekom 24 sata, a koristi se pri projektiranju komunalne infrastrukture i označava jedinicu opterećenja koja se primjenjuje u istraživanju kapaciteta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda ili opterećenja vodotoka, preuzeto od Njemačkog udruženja za vode, otpadne vode i otpad (SWA-ATV). U Hrvatskoj trenutno aktivno radi 69 UPOV-a, instaliranog kapaciteta cca 2,3 milijuna ES (Hrvatske vode, 2020). Prema istom izvješću u Hrvatskoj 51 % stanovništva nema pristup pročišćavanju otpadnih voda, 40 % ima pristup pročišćavanju no on nije adekvatan, a samo 9 % stanovništva ima pristup adekvatnom pročišćavanju otpadnih voda. Temeljni cilj pročišćavanja otpadne vode je ukloniti neželjene sastojke prije ispuštanja u okoliš pri čemu nastaje niz nusprodukata među kojima i otpadni mulj. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda može biti dvostupanjski ili trostupanjski što ovisi o stupnju pročišćavanja otpadne vode. Uzorci za ovaj rad uzeti su sa tri različita UPOV-a (Velika Gorica, Karlovac i Sisak). UPOV Velika gorica je dvostupanjski pročišćivač, a UPOV-i Karlovac i Sisak su trostupanjski pročišćivači.

Pročišćivač otpadnih voda grada Velike Gorice pušten je u rad 1973. godine, te je među najstarijim pročišćivačima u Hrvatskoj. Pročišćivač je dimenzioniran za 35 000 ES, drugog stupnja pročišćavanja. Porastom broja stanovnika i opterećenosti kanalizacijske mreže grada Velike Gorice u realizaciji je projekt gradnje novog modernijeg trostupanjskog pročišćivača otpadnih voda kapaciteta 75 000 ES, s realizacijom projekta kroz tri godine. Trenutni pročišćivač radi dvostupanjskim pročišćavanjem otpadne vode koje obuhvaća prethodni stupanj pročišćavanja, te prvi i drugi stupanj pročišćavanja otpadne vode. Prethodni stupanj pročišćavanja sastoji se od rešetki, pijeskolova i mastolova. Pomoću rešetki uklanjaju se sve krupne i sitne čestice do 6 mm veličine (plastika, tkanina, papir i dr.). U pijeskolovim se izdvajaju čestice pijeska i drugih anorganskih tvari koje su lako taložive. Također taloženje se pospješuje aeracijom vode. Čestice manje gustoće od vode izdvajaju se na površini vode u mastolovima (ulja, razne masnoće) te se mehaničkim putem uklanjaju (TEDESCHI, 1997). Nakon prethodnog stupnja pročišćavanja otpadne vode slijedi prvi stupanj koji za cilj ima izdvajanje suspendiranih tvari. Izdvajanje se odvija najčešće u okruglim ili pravokutnim bazenima na način da se voda zadrži u taložnicima određeno vrijeme. Kako bi se taloženje

ubrzalo i pospješilo izdvajanje suspendiranih tvari koriste se kemikalije i to otopine aluminija ili željeza, te vapna pri čemu se taloži 80 % - 90 % suspendirane tvari (MARGETA, 2006). Dodavanjem kemikalija za ubrzavanje procesa, za posljedicu dovodi stvaranje veće količine mulja, što uzrokuje veće troškove njegova zbrinjavanja. Drugi stupanj pročišćivanja otpadne vode ili biološki stupanj pročišćivanja otpadne vode podrazumijeva smanjenje količine otopljenih ili suspendiranih organskih tvari. Pročišćavanje biološkim procesom temelji se na aktivnosti mikroorganizama koji razgrađuju mrtvu organsku tvar upotrebljavajući je kao hranu za gradnju novih stanica. Nastala biomasa izdvaja se iz vode u sekundarnim taložnicima, pri čemu otopljena organska tvar postaje kruta organska tvar koja je taloživa (sirovi mulj) (TUŠAR, 2009). Postotak suhe tvari u sirovom mulju kreće se u rasponu od 1 % – 3 %, odnosno oko 55 g suhe tvari/ ES/ dan (VOUK i sur., 2011). Sirovi stabilizirani mulj odlazi u zgušnjivač, a pročišćena otpadna voda ispušta se u recipijent (jezero Čiče). Sirovi mulj nakon dehidracije sadrži 25 % – 30 % suhe tvari i skladišti se ili predaje ovlaštenoj tvrtki na daljnje gospodarenje.



Slika 2. UPOV Velika Gorica (Internetski izvor 3)

Pročišćivač otpadnih voda grada Karlovca u pogonu je od 2011. godine. Projektirani kapacitet uređaja je 95 000 ES. Pročišćivač je projektiran kao dvolinijski mehaničko-biološki uređaj, ima i treći stupanj pročišćavanja radi efikasnijeg uklanjanja nutrijenata, prije svega fosfora (P) i dušika (N). Pročišćavanje otpadnih voda u prva dva stupnja odvija se kao što je opisano kod pročišćivača otpadnih voda grada Velike Gorice. U trećem stupnju pročišćavanja otpadnih voda, primarni mulj istaložen u primarnim taložnicima i višak aktivnog mulja iz sekundarnih taložnika miješaju se i homogeniziraju u prethodnom zgušnjivaču (dodavanjem koagulanata

radi boljeg i bržeg zgušnjavanja), nakon čega se transportiraju u anaerobni digestor. Stabilizacija mulja odvija se u anaerobnom digestoru, gdje kao nusprodukt nastaje bioplina. Tako anaerobno stabiliziran mulj dovodi se na strojnu dehidraciju (centrifugiranje), nakon koje se mulj deponira sa 25 % – 30 % ST. Nadzor uređaja i praćenje svih parametara pojedinih koraka pročišćavanja otpadne vode prati se iz kontrolne sobe (slika 4).



Slika 3. UPOV Karlovac (Internetski izvor 4).



Slika 4. Kontrolna ploča UPOV Karlovac za prćenje trenutnih faza pročišćavanje otpadne vode.

Pročišćivač otpadnih voda grada Siska u pogon je pušten krajem 2017. godine. Kapacitet uređaja je 65 000 ES, s trećim stupnjem pročišćavanja otpadne vode. Pročišćivač otpadnih

voda u trećem stupnju pročišćavanja procesima nitrifikacije i denitrifikacije uklanja višak hranjivih soli iz mulja. Također uređaj posjeduje i kemijsko uklanjanje viška fosfora pomoću doziranja koagulanata, najčešće FeCl_3 , kako bi se održalo traženo ograničenje efluenta od 2 mg/l fosfora prilikom ispuštanja u okoliš. Nakon stabilizacije, mulj se centrifugira čime se postiže udio suhe tvari između 26 % – 30 % nakon čega se deponira u natkrivena skladišta. UPOV Sisak i UPOV Karlovac dva su od osam pročišćivača u Hrvatskoj koji posjeduju treći stupanj pročišćavanja (MAHMUTSPAHIĆ, 2020).



Slika 5. UPOV Sisak (Internetski izvor 5).

1.4. Zakonska regulativa

Radi očuvanja okoliša u ekološkom, zdravstvenom i estetskom pogledu, otpadne tvari prije ispuštanja u okoliš moraju se obraditi, a ostatak koji se pojavljuje kao nusprodukt obrade odložiti na neškodljiv način. Ulaskom Republike Hrvatske u Europsku uniju prihvatili smo primjenu provedbe Direktive o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda. Prema Direktivi 91/271/EEZ o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, mulj je definiran kao preostali obrađeni ili neobrađeni dio mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Također Direktiva propisuje gradnju UPOV-a za sve aglomeracije veće od 2000 ES. U Hrvatskoj su definirane 294 aglomeracije sa više od 2000 ES. Rok provedbe Direktive je 2023. godina. Direktiva Vijeća 86/278/EEZ propisane su minimalne standardne vrijednosti tla i mulja koji se koriste u poljoprivredi. Također Direktiva definira granične vrijednosti teških metala u mulju i tlu kada se koristi na poljoprivrednim zemljištima. Direktiva Vijeća 91/676/EEZ, poznata kao Direktiva o nitratima definira granične vrijednosti nitrata u tlu gnojnim muljem i ostalim gnojivima radi očuvanja površinskih i podzemnih voda. Osim u poljoprivredi, mulj se može zbrinjavati i na druge načine koji su uređeni zakonodavstvom Europske unije. Na primjer, mulj možemo spaljivati, ali prema zakonskom okviru Europske unije ne postoje granične vrijednosti ispušnih plinova nastalih spaljivanjem, već se spaljivanje mulja tretira kao spaljivanje otpada gdje Direktiva 2000/76/EZ definira dozvoljene granične vrijednosti plinova nastalih spaljivanjem otpada. Pravni temelj politike gospodarenja mulja u RH temelji se na strategijama, planovima, pravilnicima, zakonima i programima. Pregled svih zakona, podzakonskih akata, strategija i planova dan je u tabli (4).

Tablica 4: Zakonodavno uređenje politike gospodarenja muljem u RH (Hrvatske vode, 2013).

ZAKONI	PODZAKONSKI AKTI	STRATEGIJE	PLANOVI
Zakon o zaštiti okoliša (NN 110/07) Zakon o otpadu (NN 178/04, 111/06, 60/08, 87/09)	Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08)	Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05)	Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. godina (NN 85/07, 126/10, 31/11)
	Pravilnik o gospodarenju otpadom (NN 23/07)		Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017.-2022. godine (NN 150/11, 119/14, 93/16)
	Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada (NN 50/05, 39/09)		Planovi gospodarenja otpadom koje trebaju donijeti općine, gradovi, županije
	Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07)		
	Pravilnik o načinima i uvjetima termičke obrade otpada (NN 45/07)		
Zakon o vodama (NN 153/09, 56/13)	Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020)	Strategija upravljanja vodama (NN 91/08)	Plan provedbe vodnokomunalnih direktiva (studeni 2010)
	Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN 66/11)		
Zakon o poljoprivredi (NN 66/01, 83/02)	Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10)		Akcijski program (NN 15/13)
	Pravilnik o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)		
	Pravilnik o sadržaju akcijskog programa zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla (NN 7/13)		
Zakon o zaštiti zraka (NN 60/08)	Uredba o graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u zraku (NN 133/05)		

Prema Nacrtu privremenog rješenja gospodarenjem muljem odabir konačnog načina zbrinjavanja mulja određuju sljedeći faktori: kvaliteta i količina mulja nastalog s UPOV-a, regulativni aspekti, lokalni uvjeti kao i troškovi ulaganja, rada i održavanja. Prema pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07), odlaganje mulja zabranjeno je na odlagalištima komunalnog otpada jer sadrži više od 35 % biorazgradive komponente. Također i Direktivom o zbrinjavanju otpadnog mulja od 2016. godine zabranjeno je odlaganje otpadnog mulja na odlagališta komunalnog otpada. Jedini način zbrinjavanja otpadnog mulja na odlagalištima je njegovom dodatnom obradom (npr. spaljivanje mulja za konačni produkt daje pepeo). Korištenje mulja u poljoprivredi u Hrvatskoj je regulirano Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10), Pravilnikom o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (OG 56/08) te Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja (NN 71/19). Prema navedenim pravilnicima dozvoljena količina korištenja mulja na poljoprivrednim zemljištima iznosi 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog tla. Strategije i Planovi gospodarenja otpadom za razdoblje od 2007. – 2015., te za razdoblje 2017. – 2022., u koje je svrstan i otpadni mulj, predviđaju izgradnju regionalnih i županijskih centara za gospodarenje otpadom, te njihovu mehaničko-biološku obradu. Također, predviđeno je i kompostiranje otpadnog mulja kao i njegovo spaljivanje u spalionicama komunalnog otpada. Navedeni planovi do sada nisu ostvareni, a u Planu gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine (NN 3/2017) stoji „Trenutno u RH nije uspostavljen odgovarajući sustav gospodarenja otpadnim muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, a što se prvenstveno odnosi na potrebnu infrastrukturu za obradu.“

2. METODE

2.1. Priprema uzoraka za analizu

Kako bi proveli usporedbu geokemijskih parametara otpadnih muljeva uzorci mulja prikupljeni su s tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), UPOV Velika Gorica (uzorak G), UPOV Karlovac (uzorak K) i UPOV Sisak (uzorak S). Prikupljeno je po jedan kilogram mulja sa svakog UPOV-a. Uzorci mulja prikupljeni su naizmjeničnim uzimanjem mulja s hrpe dehidriranog mulja spremnog za deponiranje iz UPOV-a i daljnje zbrinjavanje.



Slika 6. Dehidrirani mulj UPOV Karlovac.

Za potrebe daljnjih analiza, svi uzorci (200 g) su osušeni na 80 °C, usitnjeni i homogenizirani u tarioniku, te skladišteni. Uzorak G, prilikom homogenizacije nije se uspio u potpunosti usitniti radi svoje „vlaknaste“ strukture, te je takav ostavljen za daljnje analize.



Slika 7. Uzorci mulja nakon sušenja na 80 °C, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

2.2. Određivanje pH mulja

pH vrijednost je mjera kiselosti, odnosno bazičnosti medija koji mjerimo. Izražava se kao negativni logaritam aktiviteta vodikovih (H^+) iona. Također, pH je vrlo važan za kapacitet izmjene kationa jer kako raste pH, raste i broj negativnih naboja (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997). Prilikom mjerenja pH otpadnog mulja količina razgrađene organska tvar ima značajnu ulogu, jer razgradnja organske tvari dovodi do zakiseljavanja sustava. Povećanje pH reakcije u mulju odražava se na promjenu mikrobiološke aktivnosti u mulju, što utječe na smanjenje razgradnje organske tvari. pH svježeg mulja iznosi oko 7, razgradnjom mulja dolazi do kiselih reakcija gdje pH varira oko 6 (VOUK i sur., 2011). Također, za stabilizaciju mulja koriste se razni polimeri, među ostalim i vapno koje se dodaje u mulj dok vrijednost pH mulja ne bude toliko visoka da mikroorganizmi ne prežive (pH oko 12). Određivanje pH vrijednosti obavlja se u suspenziji uzorka s destiliranom vodom za trenutna vrijednost pH uzorka, te u suspenziji s otopinom 1 M KCl-a za potencijalna vrijednost pH uzorka u omjeru 1:2,5. Prema tome imamo dvije vrste kiselosti: 1. trenutnu ili aktualnu (u H_2O), 2. potencijalna ili supstitucijska (u KCl). Podjela je izvršena na temelju različite načina i jačine vezivanja vodikovih iona. Trenutna kiselost podrazumijeva slobodne iona H^+ , dok miješanje uzorka sa KCl dovodi do istiskanje H^+ iona vezanih na adsorpcijski kompleks sa ionima K^+ (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997).

2.2.1. Postupak određivanja pH

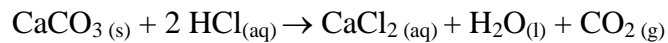
Za sve uzorke, određen je pH_{H_2O} i pH_{KCl} . Postupak je bio sljedeći: 10 g suhog uzorka dodano je 25 mL destilirane vode za potrebe određivanja pH_{H_2O} , odnosno 25 mL 1 M KCl za potrebe određivanja pH_{KCl} . Pripremljene suspenzije su stavljene na tresilicu na 300 okretaja u minuti sat vremena, te centrifugirane 10 minuta, te se mjerenje provodi nakon 30 minuta. Nakon navedenog vremena, pH je određen primjenom ručnog pH metra (Toledo). Sva mjerenja provedena su u duplikatu te je uzeta njihova srednja vrijednost. Klasifikacija mulja prema pH provedena je prema podjeli po Schefferu i Schachtschabelu (1970), koja se temelji na reakciji pH tla u otopini KCl-a (tablica 5). Takva podjela obuhvaća ne samo slobodne ione vodika, nego i one vezane za adsorpcijski kompleks (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997).

Tablica 5: Podjela tala (SCHEFFER I SCHACHTSCHABLE, 1970) prema pH reakcija tla.

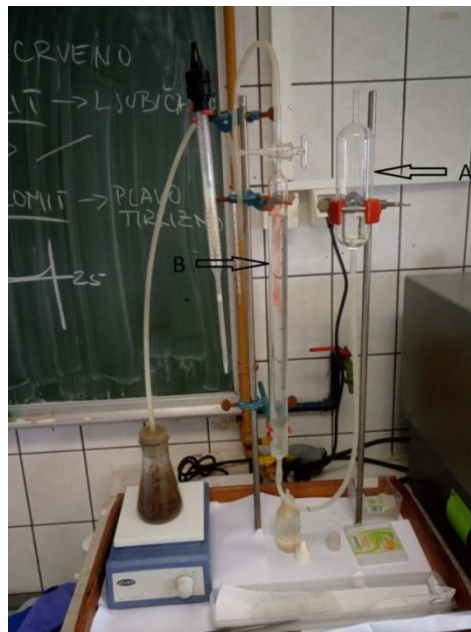
Podjela tla	pH tla (1M KCl)
Izrazito kiselo tlo	<4,0
Jako kiselo tlo	4,0-4,9
Umjereno kiselo tlo	5,0-5,9
Slabo kiselo tlo	6,0-6,9
Neutralno tlo	7,0
Slabo alkalno tlo	7,1-8,0
Umjereno alkalno tlo	8,1-9,0
Jako alkalno tlo	9,1-10,0
Izrazito alkalno tlo	>10,0

2.3. Određivanje udjela karbonatne komponente u mulju

Određivanje udjela karbonatne komponente u uzorcima mulja izvršeno je prema referentnoj metodi ÖNORM L 1084 (1999). Metoda se koristi pri određivanju karbonata u tlu i sedimentu, te je korištena u ovom radu kako bi se odredio udio karbonatne komponente u mulju. Metoda je volumetrijska jer se sadržaj karbonata u uzorku određuje mjerenjem plina CO₂ koji se razvija prilikom reakcije karbonata u uzorku sa klorovodičnom kiselinom. Razvijeni CO₂ se mjeri u graduiranoj cijevi Scheiblerovog kalcimetra, te se preračunava pomoću formule u postotak CaCO₃. Karbonati s klorovodičnom kiselinom reagiraju prema sljedećoj jednadžbi:



Kako bi smanjili mogućnost pogreške kod mjerenja i utvrdili točnost metode, prije početka mjerenja određen je udio karbonata u standardu. Kao standard korišten je CaCO₃ (*pro analysis, Kemika*). Za svaki uzorak rađena su po tri mjerenja, te je kao konačni rezultat uzeta srednja vrijednost triju mjerenja.



Slika 8. Scheiblerov kalcimetar, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

2.3.1. Postupak određivanja karbonatne komponente

Kvantitativno određivanje karbonatne komponente određeno je pomoću Scheiblerove aparature (slika 8). Kalibracija je izvršena sa standardnim uzorkom CaCO₃ (300 mg) visoke čistoće. U posebnu bočicu odvagano je 2 g uzorka u koju je dodana 10 %-na kloridna kiselina (HCl). Kloridna kiselina sa karbonatnom komponentom oslobađa CO₂ koji potiskuje tekućinu u središnjoj cijevi na kojoj se vrši očitavanje u ml. Na osnovi temperature i tlaka u prostoriji u tablici očitava se vrijednost 1 ml CO₂ te se uz faktor 2,274 izračuna masa % CaCO₃ (formula 1). Udio karbonata u svakom uzorku predstavlja srednju vrijednost dva mjerenja.

Formula 1:

$$\text{CaCO}_3(\text{uzorak, \%}) = \frac{V(\text{CO}_2, \text{ml}) * F_{t,p} * 2,274}{m(\text{uzorak, mg})} \times 100\%$$

2.4. Određivanje udjela organske tvari u mulju žarenjem

Za određivanje udjela organske tvari u mulju odabrana je *Loss on ignition* (LOI) metoda prema Wangu i sur. (2012). Metoda se zasniva na mijernju gubitka mase iz suh uzorka tla nakon što je podvrgnut postepenom žarenju na visokim temperaturama. Razlika u masama nakon izlaganju uzorka žarenju (105 °C, 375 °C i 800 °C) i primjenom zadanih formula za LOI metodu dobiva se vrijednost organske tvari (*SOM- Soil Organic Matter*) i udio anorganskog ugljika (*SIC- Soil Inorganic Matter*). Ova metoda je jednostavna, jeftina, pouzdana i pogodna za određivanje organske tvari u mulju.

Formula 2:

$$SOM_{LOI}(g/kg) = \left(\frac{m_{105oC} - m_{375oC}}{m_{105oC}} \right) * 1000$$

Formula 3:

$$SIC_{LOI}(g/kg) = \left(\frac{m_{375oC} - m_{800oC}}{m_{105oC}} \right) * 0,273 \times 1000$$

*0,273 konstanta za konverziju mase CO₂ u masu ugljika C.

2.4.1. Postupak određivanja udjela organske tvari u mulju

U svaki lončić za uzorak sa lokacije (G, K i S) izvagano je po 1 g uzorka. Lončići su prije nego je u njih stavljen uzorak žareni na plameniku kako bi se uklonila vlaga iz njih. Zatim su napunjeni uzorkom i podvrgnuti zagrijavanju u peći na 105 °C u trajanju od 12 h, 375 °C u trajanju od 17 h i 800 °C u trajanju od 12 h. Organska tvar tla (*SOM – Soil Organic Matter*) izračunata je iz gubitka mase pri žarenju na 105 °C i 375 °C, prema formuli 2, a udio anorganskog ugljika (*SIC - Soil Inorganic Carbon*) kao gubitak mase pri žarenju na 375 °C i 800 °C, prema formuli 3.

2.5. Određivanje kapaciteta izmjene kationa (KIK)

Kapacitet kationske izmjene (eng. *cation exchange capacity*) tla je mjera njegove sposobnosti tla da zadrži katione elektronskim silama, te je ujedno i mjera svih kationa (kiselih i bazičnih) koji su adsorbirani u tlu, pri čemu je bitno naglasiti da se mulj promatrao kao tlo prilikom određivanja KIK-a. Također, kapacitet izmjene kationa definiran je i kao kapacitet tla da adsorbira i izmjenjuje katione s okolinom. Provedbom ove analize moguće je ukazati na potencijalno štetnu ili korisnu izmjenu kationa između tla i mulja, odnosno mulja i biljaka kada bi se mulj upotrebljavao na poljima (poljoprivrednim ili nepoljoprivrednim).

2.5.1. Postupak određivanja KIK-a pomoću bakrovog etilendiaminskog kompleksa

Za određivanje KIK-a koristi se etilen-diaminski kompleks različitih metala. Za analizu uzoraka korišten je bakrov etilen-diaminski kompleks $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ koji se ne mijenja u vodenim otopinama kod pH 6 - 8. Određivanje se temelji na padu koncentracije $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ u otopini nakon tretmana uzorka. Uzeta je po žlica uzorka sa sve tri lokacije (G, K i S), te su stavljeni na sušenje 24 sata na 110 °C. Nakon što su uzorci osušeni na analitičkoj vagi izvagano je po 200 mg svakog uzorka. Nadalje, u kivete sa izvaganim uzorcima dodano je 8 ml otopine kompleksa $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, te su stavljeni na tresilicu 30 minuta na 300 okretaja u minuti, a potom se centrifugiraju 10 minuta na 3000 okretaja. Bistra otopina koja je ostala iznad taloga u kivetama prenese se oprezno mikropipetom u kivetu spektrofotometra. Tako napunjene kivete stavljaju se u spektrofotometar te se mjeri apsorbancija pri valnoj duljini od 548 nm u vidljivom djelu spektra. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje. Taj odnos je kvantitativno određen Lambert-Beerovim zakonom, koji je dan formulom 4:

Formula 4:

$$A=abc$$

A= apsorbancija

b= duljina puta zrake kroz uzorak (debljina sloja uzorka, debljina kivete, cm)

c= koncentracija

a= apsorpcijski koeficijent, konstanta proporcionalnosti

Prilikom određivanja koncentracije nekog elementa potrebno je napraviti baždareni pravac ovisnosti apsorpcije o koncentraciji otopine standarda. Koncentracije otopine kompleksa $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ iznosile su 0,01, 0,005 i 0,0025 mol/dm³, a apsorpcija je očitana na spektrofotometru (slika 9). Broj izmijenjenih molova izračuna se na temelju razlike između koncentracije početne otopine $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ i otopine iznad taloga očitanih iz baždarenog pravca, koja se kasnije preračuna u ekvivalent; cmol/kg, prema formuli 5:

Formula 5:

$$KIK(\text{cmol/kg}) = \frac{c_3 * V * 2}{m (\text{uzorka})} * 100$$

C1= koncentracija $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$

C2= koncentracija otopine $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ očitana iz baždarenog pravca

C3= C1 – C2 ; razlika koncentracije $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$

V= volumen otopine $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$



Slika 9. Spektrofotometar u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

2.6. Rendgenska difrakcijska analiza

Otpadni mulj u sebi sadrži i kristalizirane supstance, a kako bi se odredilo o kojim se fazama radi uzorci analizirani metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRPD). Rendgenska difrakcijska analiza je tehnika kvalitativne i kvantitativne analize kristaliziranih supstanci. Za primjenu redgenske difrakcije korišteno je rendgensko zračenje. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti inteziteta difraktiranog zračenja (I) o difrakcijskom kutu (2θ). Prilikom snimanja uzorka korišteno je monokromatsko Cu K alfa zračenje. Kako bi došlo do difrakcije rendgenskih zraka moraju biti zadovoljeni određeni geometrijski uvjeti koji se izražavaju pomoću Laueovih jednadžbi ili Braggovog zakona. Braggov zakon se temelji na činjenici da na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} , do refleksa dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina (KLUG i sur., 1974), što je dano formulom 6:

Formula 6:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (n= 1, 2, 3, \dots)$$

d_{hkl} – međumrežni razmak ravnina (hkl);

θ - kut upada rendgenskih zraka na mrežnu ravninu;

λ - valna duljina upadnog redgenskog zračenja;

N – red zračenja (cijeli broj)

Za vrijeme snimanja uzorka, uzorak se rotira goniometrom kako bi se mijenjao kut upadnog zračenja (θ). Detektor mjeri intenzitet difraktiranog zračenja, a kut zakretanja (2θ) bilježi instrument. Za svaku kristalnu tvar (fazu) difraktogram je jedinstven, te prikazuje niz jedinstvenih međumrežnih razmaka i pripadajućih intenziteta. Dobiveni rezultati se usklađuju sa referentnim difrakcijskim obrascima za svaki pojedini mineral u bazi podataka (JCPDS). Analiza je brza i jeftina za identifikaciju i kvantifikaciju spojeva s širokim rasponom primjene. Uzorci mulja snimljeni su na Mineraloško petrografskom odsjeku PMF-a, na difraktometru Phillips X Pert PRO.

2.6.1. Postupak pripreme uzorka za rendgensku difrakcijsku analizu:

Uzorci mulja sa sve tri lokacije (G, K i S) nakon što su prosušeni usitnjeni su u tarioniku. Uzorak G nije usitnjen do zadovoljavajuće veličine čestica radi svoje „vlaknaste“ strukture. Svaki od uzoraka stavljen je u aluminijski nosač koji je s jedne strane prekriven predmetnim stakalcem. Uzorak s otvorene strane nosača se lagano utisne i poravna sa stakalcem kako bi bio u razini s nosačem. Aluminijski nosač s uzorkom stavljen je u difraktometar. Svaki uzorak se snimao zasebno.

2.7. Granulometrijska analiza

Analizi su podvrgnuti svi prikupljeni uzorci mulja (G, K i S) metodom laserske difrakcije na instrumentu LS 13320 Becker-Coulter. Analiza veličine čestica se vrši difrakcijom zrake lasera (monokromatske svjetlosti visokog inteziteta) na česticama uzorka pod različitim kutovima, pri čemu je kut difrakcije obrnuto proporcionalan, a intezitet difrakcije proporcionalan veličini čestice. Dakle, čestica manjih dimenzija difraktira svjetlost pod većim kutovima, ali sa manjim intezitetom, dok čestica većih dimenzija difraktira svjetlost pod manjim kutovima, ali većeg inteziteta. Ono što se mjeri je stoga intezitet difrakcijskih prstena i udaljenost između njih (kutovi deklinacije iz smjera ulaznog svjetla) (STOJANOVIĆ i MARKOVIĆ, 2010). Da bi se uzorak mogao snimati pomoću laserskog granulometra mora biti dispergirani u tekućini (alkohol, voda i dr.) ili plinu (zrak). Prednost laserske difrakcije je mala količina uzorka (1 g) kratko vrijeme trajanja analize, visoka reproducibilnost i širok raspon veličine frakcija u kojoj se mogu rasporediti gotove sve veličine čestica u uzorku (ESHEL i sur., 2004).

Tablica 6: Veličina čestica tla prema Atterbergu (TUCKER, 2008).

Kamen	>20 mm
Šljunak	20-2 mm
Krupni pijesak	2-0,2 mm
Sitni pijesak	0,2-0,02 mm
Prah	0,02-0,002 mm
Glina	< 0,002 mm

2.7.1. Postupak pripreme uzorka za granulometrijsku analizu

Raspodjela veličine čestica određena je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica, Zavod za istraživanja mora i okoliša, Institut Ruđera Boškovića (IRB) na svježim uzorcima mulja. Prethodno analizi svaki uzorak mulja suspendiran je pomoću MQ vode. Tako dobivena suspenzija miješa se pomoću magnetne miješalice i vibracije u ultrazvučnoj kadi, nakon čega se stavlja u instrument. Klasifikacija mulja napravljena je u trokomponentnom dijagramu za klasifikaciju tla prema Blottu i Pyeu (2001).

2.8 Sekvencijska ekstrakcijska kemijska analiza po BCR protokolu

Sekvencijska ekstrakcija je postupak ekstrahiranja elementa za svaku ekstrakciju, gdje se kod svake sljedeće ekstrakcije otapaju druge ciljane komponente. U periodu od 1970-ih do 1990-ih razvijene su brojne različite sekvencijske sheme. Kako bi se dobiveni rezultati sekvencijske ekstrakcije mogli uspoređivati javlja se potreba za ujednačavanjem i unificiranjem postupka analize. Pod okriljem *European Community Bureau of Reference* (BCR) dolazi do unificiranja analize. Sekvencijska ekstrakcija na uzorcima rađena je prema modificiranoj verziji (RAURERT i sur., 1999). Modificirana verzija BCR-a se i danas koristi, na što ukazuje citiranost radova povezanih s BCR protokolom. U prvoj frakciji BCR-a izlužuju se izmjenjivi ioni važni za interpretaciju rezultata jer su upravo oni ti koji su dostupni biljkama, zatim elementi vezani na karbonate, potom elementi vezani za željezne i manganske okside. U sljedećem koraku izlužuju se elementi vezani za organsku tvar i na kraju ostaje rezidualna frakcija (FAJKOVIĆ, 2014). Nakon trećeg koraka dodatno je provedena ekstrakcija uz zlatotopku (*aqua regia*) na rezidualnom dijelu uzorka. Mulj može sadržavati toksične elemente, podrijetlom iz zagađenih otpadnih voda, ali i iz postupaka i kemikalija koje se primjenjuju tijekom procesa pročišćavanja. Kako bi mogli razumjeti potencijalnu opasnost nekog elementa u okolišu, bitno je poznavati oblik elementa u kojem se pojavljuje. Također, važno je i ponašanje elementa u okoliš, odnosno njihova distribucija, biodostupnost i toksičnost (FAJKOVIĆ, 2014.). Da bi se dobiveni rezultati mogli usporediti i utvrditi točnost metode korišten je standard (European Community Bureau of Reference BCR reference materijal No. 701 Lake Sediment, Individual identification No.0349) tijekom analize. U ovoj analizi korištena je modificirana trostepanjska sekvencijska ekstrakcijska uz dodatak četvrtog koraka koji se odnosi na analizu rezidualnog ostatka zlatotopkom. Kao ekstrakti korišteni su octena kiselina, hidroksilamonij-klorid, vodik-peroksid, amonij-acetat, te rezidualna ekstrakcija zlatotopkom ($1/4 \text{ HNO}_3 + 3/4 \text{ HCl}$).

2.8.1. Postupak pripreme uzorka za analizu po BCR protokolu:

Ta potrebe BCR protokola, odvagano je po 1 g svakog uzorka. Tako izvagani uzorci stavljeni su u plastične kivete od 50 ml prethodno oprane u otopini HNO_3 . Također za svaki pojedini uzorak rađena su paralelna mjerenja, te je u dvije dodatne kivete stavljeno po 1 g

certificiranog referentnog materijala (BCR reference materijal No. 701 Lake Sediment). Na isti način pripremljeni su uzorci za rezidualni korak zlatotopkom. Nakon odvaga uzoraka pristupilo se BCR protokolu. Uz navedeno, pripremljene su i slijepe probe.



Slika 10. Analitička vaga, laboratorij Mineraloško-petrografski zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

U prvom ekstrakcijskom koraku dolazi do oslobođenja izmjenjivog udjela elemenata te onih topivih u vodi i kiselinu. Uzorcima je dodano 20 ml octene kiseline (CH_3COOH) molarne koncentracije 0,11 mol/l. Epruvete su zatvorene i stavljene na tresilicu na 300 okretaja u minuti. Uzorci su miješani na tresilici 16h na sobnoj temperaturi od 22 °C. Nakon isteka vremena uzorci su stavljeni na centrifugiranje, po četiri uzorka istovremeno na 3000 rpm 20 minuta. Nakon centrifugiranja, otopina iznad taloga prebačena je u tikvice od 50 ml. Razlika do 50 ml u tikvici nadopunila se destiliranom vodom, te je svaki uzorak skladišten u duplikatu (u epruvetama od 15 ml). Za potrebe sljedećeg koraka u epruvete s uzorkom (talogom) dodano je po 20 ml destilirane vode te su zatvorene i stavljene na tresilicu na vremenski period od 15 minuta. Nakon isteka vremena slijedilo je centrifugiranje na brzini 3000 rpm 20 minuta. Nakon završetka centrifugiranja otopina iznad taloga dekantirana je u čašu te nakon provedbe postupka na svim uzorcima bačena.



Slika 11. Uređaj za centrifugiranje, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, u Zagrebu.

U drugom koraku analize dolazi do oslobađanja mineralnih faza u reduktivnim uvjetima. Za drugi korak korištena je otopina hidrosilamonijevog klorida (NH_2OHHCl) molarne koncentracije 0,5 mol/l. Nakon što su uzorci isprani destiliranom vodom dodano je po 20 ml pripremljene otopine hidrosilamonijevog klorida. Kao i u prvom koraku pripremljena je slijepa proba te su uzorci stavljeni na tresilicu da se miješaju 16 sati na sobnoj temperaturi 22 °C. Nakon isteka vremena uzorci su stavljeni na centrifugiranje brzinom 3000 rpm 20 minuta. Po završetku centrifugiranja otopina iznad uzorka oddekantirana je u tikvicu od 50ml te je alikvot otopine pohranjen do analize. Kao i u prvom koraku nakon dekantiranja dodano je 20 ml destilirane vode, te su uzorci stavljeni na tresilici 15 minuta. Potom je slijedilo centrifugiranje na brzini 3000 rpm 20 minuta, po isteku vremena otopina je dekantirana i bačena.

U trećem koraku BCR protokola dolazi do otapanje mineralne faze vezane uz organsku tvar (sulfide) u oksidacijskim uvjetima. Korak se sastoji od dva djela. U prvom djelu trećeg koraka uzorke prelijemo sa 10 ml vodikovog peroksida koncentracije 8,8 mol/l, vrijednosti pH 2 - 3. Otopina se stavlja oprezno kako bi se izbjegla burna reakcije znajući da mulj sadrži znatnu količinu organske tvari. I za ovaj korak pripremljena je slijepa proba. Nadalje, pripremljena je vodena kupelj koja se zagrije na 85 °C. Na dno kupelji položen je stalak s uzorcima koji se ne začepuju. Nakon otprilike 4 h dolazi do redukcije otopine u kivetama, te se dodaje još 10 ml vodikovog peroksida i vraća u zagrijanu kupelju. Uzorci se u kupelji ostavljaju sve dok se količina vodikova peroksida ne reducira na 1 ml (talog ne smije presušiti). Uzorci se potom

ohlade na sobnu temperaturu. U međuvremenu se priprema otopina amonijevog acetata molarne koncentracije 1,0 mol/l. Otopina amonijevog acetata ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) mora imati vrijednost pH 2 - 3. Kako bi postigao zadani pH u otopinu amonijeva acetata dodaje se kiselina HNO_3 kap po kap. Nakon što je otopina pripremljena i uzorci ohlađeni dodaje se 40 ml amonijeva acetata 1,0 mol/l čiji smo pH stabilizirali na 2,08 (slika 12) u svaku kivetu s uzorkom, te jedna kiveta za slijepu probu. Postupak se ponavlja kao i u prethodna dva koraka. Uzorci su ostavljeni na tresilici 16 sat. Nakon isteka vremena centrifugirani su na 3000 rpm 20 minuta, te je otopina dekantirana u tikvicu od 50 ml a razlika do oznake nadopunjena destiliranom vodom. Otopina iz tikvice se za svaki uzorak mulja prelije u epruvetu od 15 ml koja je skladištena u hladnjaku. Ispiranje uzorka se ponovi kao i u prethodna dva koraka gdje se dekantirana otopina baci a uzorak sačuva za rezidualni korak zlatotopkom.



Slika 12. Mjerenje pH-metrom, Mineraloško-petrografski zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu.

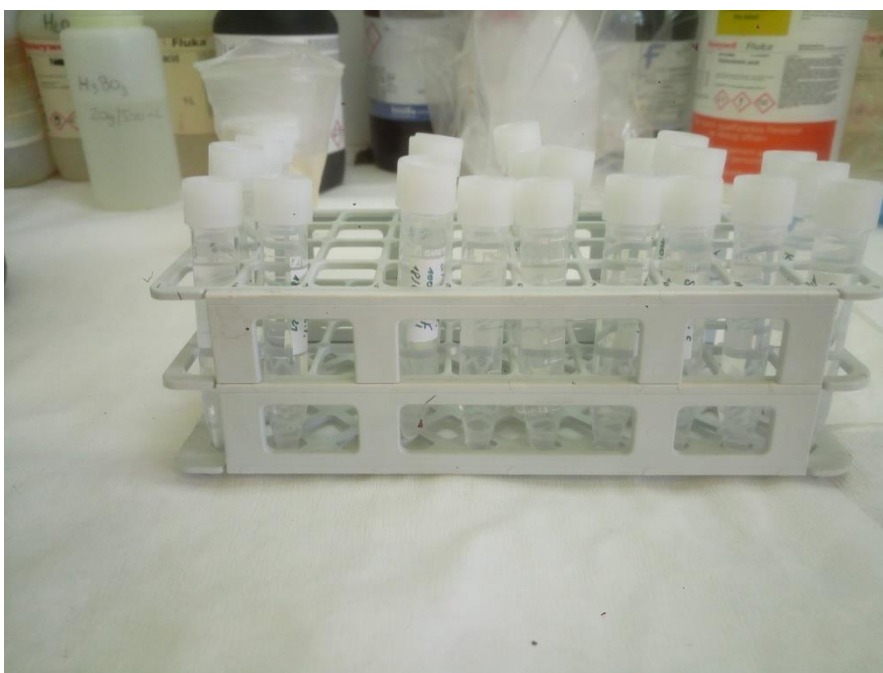
Tretmanom zlatotopke na uzorcima dolazi do razaranja svih zaostalih mineralnih faza u uzorku. Zlatotopka je primjenjiva i na uzorcima koji su bili odvagani za određivanje totala zlatotopkom. Priprema zlatotopke sastoji se od miješanja HCl i HNO_3 u omjeru 3:1. Za uzorke koji su korišteni u tri koraka BCR protokola pripremljeno je 12 ml zlatotopke, dok je za „bulk“ uzorke na kojima se određuje total analize pripremljeno 24 ml zlatotopke. Tako napunjene kivete stavljaju se na tresilicu 16 sati na 300 okretaja u minuti. Cijeli proces

četvrtog koraka odvija se u digestoru radi para koje nastaju reakcijom. Nakon isteka vremena uzorci su stavljeni u vodenu kupelj zagrijanu na 50 °C 1 sat, uz povremeno miješajući kivete, te potom centrifugirani 15 minuta na 3000 rpm. Nakon isteka vremena otopina iznad taloga uzorka dekantirana je u tikvicu od 50 ml (slika 13). Uzorci su nakon dekantiranja isprani destiliranom vodom. Uzorci koje smo koristili u tri koraka BCR protokola isprani su tri puta sa 10 ml destilirane vode, a „bulk“ uzorci sa 7 ml destilirane vode. Prilikom svakog ispiranja uzorka destiliranom vodom uzorak se centrifugira brzinom od 3000 rpm 15 minuta te se otopina dekantira u tikvicu pripadajućeg uzorka. Nakon završetka ispiranja uzorka razlika do oznake na tikvici nadopuni se destiliranom vodom. Otopina iz tikvice se za svaki uzorak mulja prelije u epruvetu od 15 ml koja je kao i u prethodna tri koraka pohranjena u hladnjak.



Slika 13. Dekantirana otopina uzoraka četvrtog koraka BCR protokola u tikvice od 50 ml, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Za potrebe multielementne analize mulja, otopine dobivene BCR protokolom su dodatno razrijeđene 100 puta i dodano im je 2 % (v/v) HNO₃ (65 % supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i indij (In, 1 µg/L) kao interni standard. Primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, HR-ICP-MS) određene su ukupne koncentracije elemenata u navedenim otopinama, za svaki korak BCR analize, te dodatno za „bulk“ uzorak čime se dobije total analize. Korišten je HR-ICP-MS instrument Element 2 (Thermo, Bermen, Njemačka). Kontrola mjerenja provedena je istovremenim mjerenjem referentnog materijala.



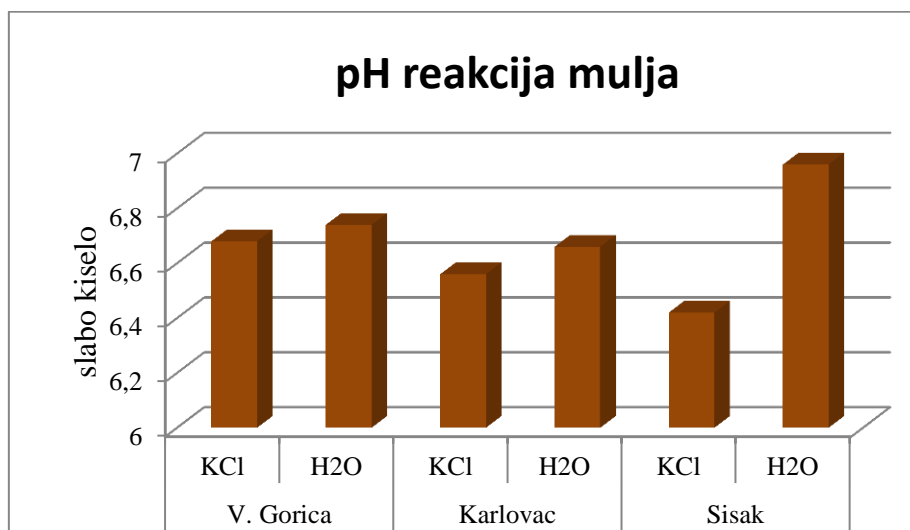
Slika 14. Razrijeđene otopine uzoraka svakog koraka BCR protokola spremne za analizu, Institut Ruđer Bošković u Zagrebu.

* Prilikom provođenja BCR protokola za prva tri koraka uzorku je pridodana oznaka koraka kojem pripada, npr. G1, K1, S1 prvi koraka BCR protokola. Oznaka uzoraka G4, K4, S4 korištena je za uzorke korištene u rezidualnom koraku zlatotopkom, te oznake G5, K5, S5 za „bulk“ uzorke koji su korišteni za određivanje totala zlatotopkom.

3. REZULTATI

3.1. pH reakcije mulja

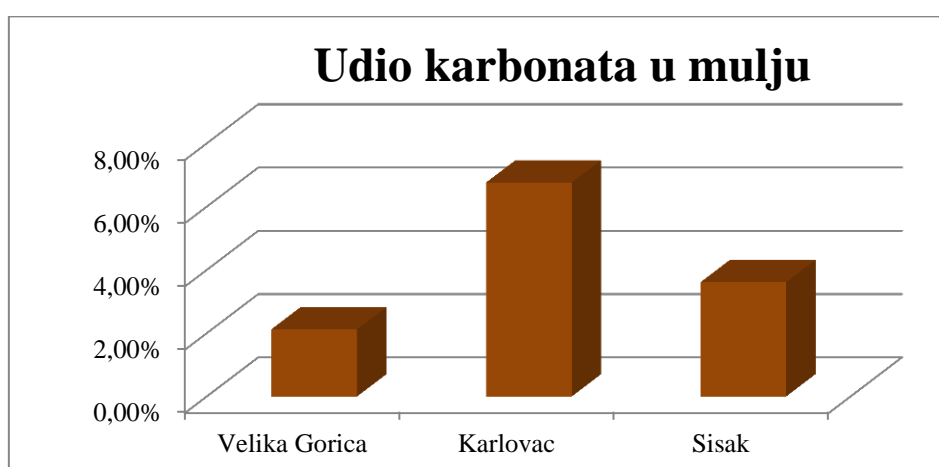
Rezultati dobiveni analizom pH reakcije mulja prikazani su u grafički (slika 15). Najveća pH vrijednost izmjerena je u uzorku G (6,68), dok je najmanja vrijednost dobivena za uzorak S (6,42). Sva tri uzorka (G, K i S) prema dobivenim rezultatima možemo svrstati u kategoriju slabo kiselih jer se nalaze u rasponu od 6,0 do 6,9 pH. Podjela mulja izvršena je prema Schefferu i Schachtschabelu (1970) (podjela se koristi za određivanje pH reakcije tla), odnosno prema supstitucijskoj kiselosti u 1 M KCl-a. pH vrijednosti dobivene u H₂O pokazale su veće vrijednosti od pH vrijednosti dobivenih u KCl. Razlika je najveća u uzorku S i iznosi 8 %, dok u uzorku K iznosi 1,6 %, a najmanja je u uzorku G 0,9 %.



Slika 15. Grafički prikaz rezultata pH analize uzoraka (G, K, S) u destiliranoj vodi i KCl-u. Klasifikacije mulja izvršena je prema supstitucijskoj kiselosti u 1 M KCl (SCHEFFER I SCHACHTSCHABEL, 1970).

3.2. Udio karbonatne komponente u mulju

Rezultati analize određivanja udjela karbonatne komponente u mulju prikazani su grafički (slika 16). Na slici su prikazane srednje vrijednosti tri mjerenja za svaki uzorak (G, K, S). Najveći udio karbonata pokazuje uzorak K (6,76 %), dok je najnižu vrijednost imao uzorak G (2,12 %). Udio karbonata u sva tri uzorka mulja (G, K, S) manji je od 10 %.



Slika 16. Grafički prikaz rezultata udjela karbonata u mulju za svaki uzorak.

3.3. Udio organske tvari u mulju

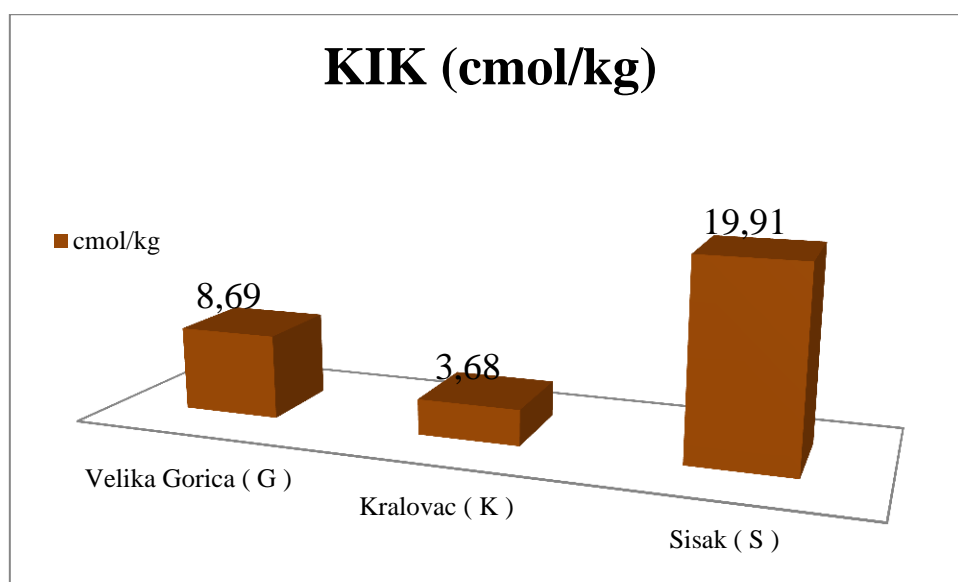
Vrijednosti udjela organske tvari (SOM) u uzorcima mulja kreće se od 528 g/kg do 780 g/kg, a anorganskog ugljika (SIC) od 15,2 g/kg do 19,2 g/kg. Rezultati su prikazani u tablici 7.

Tablica 7: Prikaz rezultata udjela organske tvari u mulju i anorganskog ugljika, SOM (*soil organic matter*) – organska tvar, SIC (*soil inorganic carbon*) – anorganski ugljik.

Uzorak	SOM (g/kg)	SIC (g/kg)
Velika Gorica (G)	780	15,2
Karlovac (K)	528	16,9
Sisak (S)	528	19,2

3.4. Kapaciteta izmjene kationa (KIK)

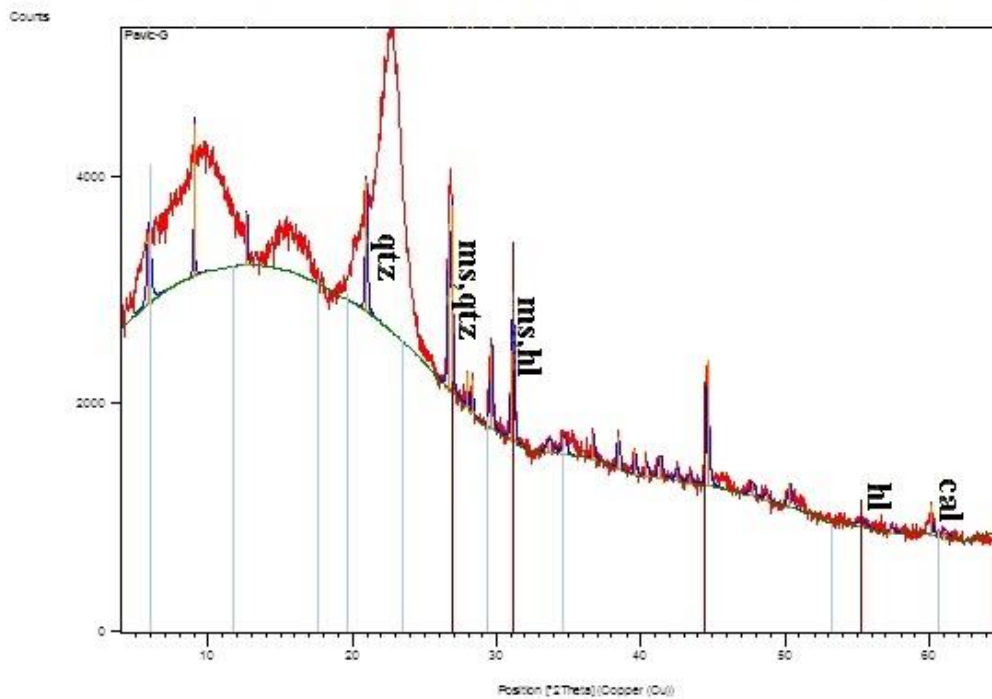
Rezultati dobiveni analizom određivanja kapaciteta izmjene kationa pomoću bakrovog etilendiaminskog kompleksa na uzorcima (G, K, S) prikazani su grafički (slika 17). Na slici su prikazane srednje vrijednosti dva mjerenja za svaki uzorak. Dobivene vrijednosti kreću se u rasponu 3,68 – 19,91 cmol/kg. U praksi se još koristi mjerna jedinica meq/100g. Između jedinice meq/100g i cmol/kg nema razlike, te dobiveni rezultati izreženi tom mjernom jedinicom imaju jednak iznos 3,68 - 19,91 meq/100g.



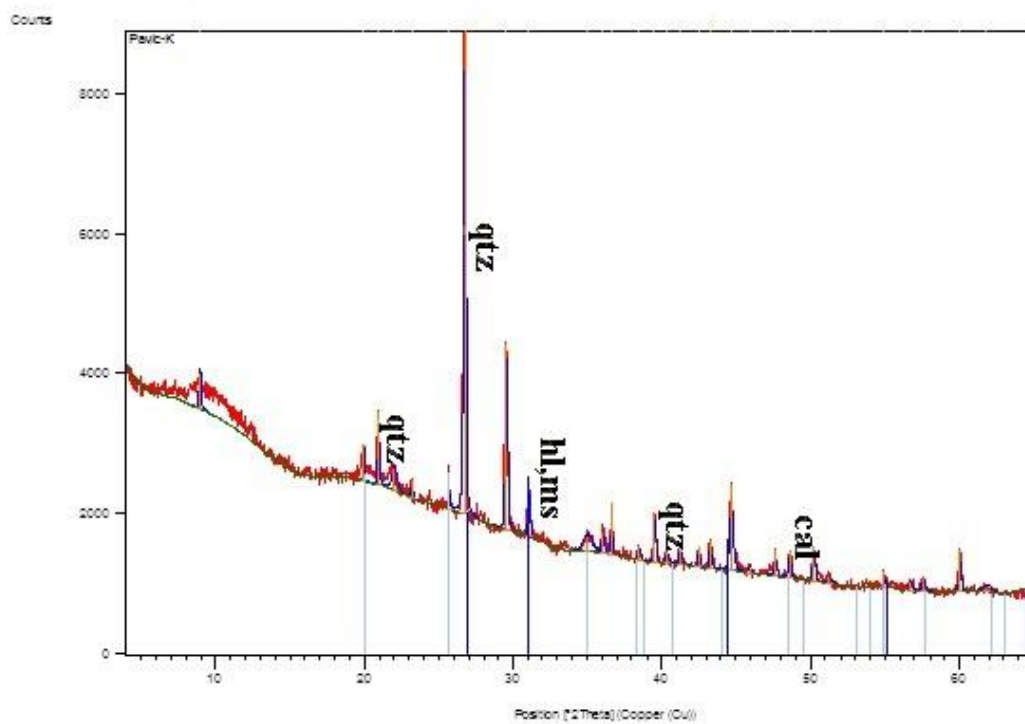
Slika 17. Raspodjela KIK-a u uzorcima mulja.

3.5. Rendgenska difrakcijska analiza

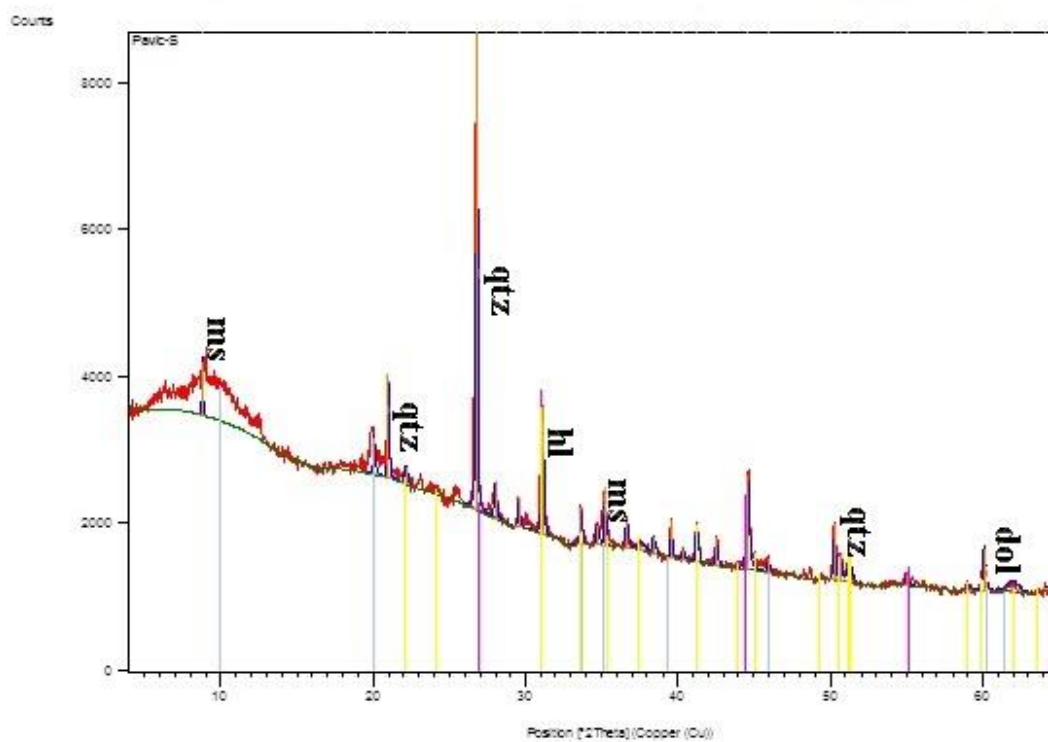
Rezultati rendgenske difrakcijske analize na prahu ukazuju da se mulj većim djelom sastoji od kvarca (SiO_2), kalcita (CaCO_3), te minerale iz grupe tinjaca moguće muskovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$). Na rendgenogramima uzoraka mulja detektirani su maksimumi 31,08, 26,85 i 31,04 (2θ) koji prema literaturi odgovaraju halitu, no ne možemo sa sigurnošću potvrditi njegovu prisutnost te za sigurniji zaključak trebalo bi provesti detaljnije analize. Na slikama (slika 18, 19 i 20) su prikazani pojedini rendgenogrami prema Panalytical (2004)., za svaki uzorak provedene analize, te njihova međusobna usporedba (slika 21).



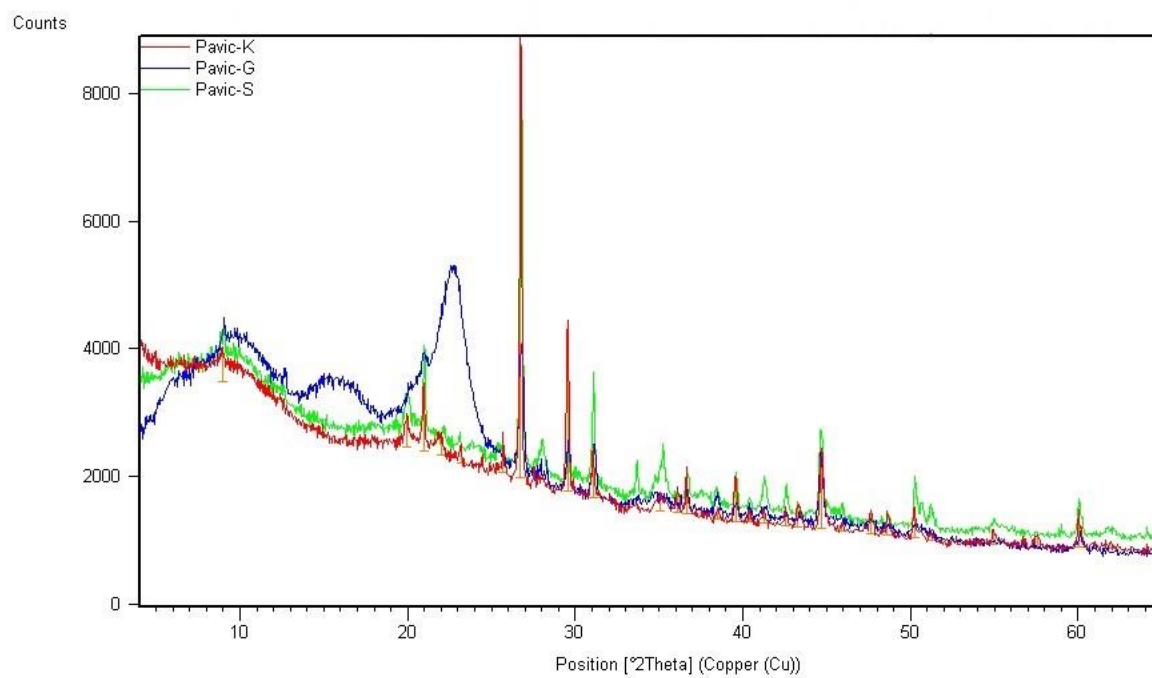
Slika 18. Prikaz rendgenograma mulja sa UPOV Velika Gorica (uzorak G).



Slika 19. Prikaz rendgenograma mulja sa UPOV Karlovac (uzorak K).



Slika 20. Prikaz rendgenograma mulja UPOV Sisak (uzorak S).



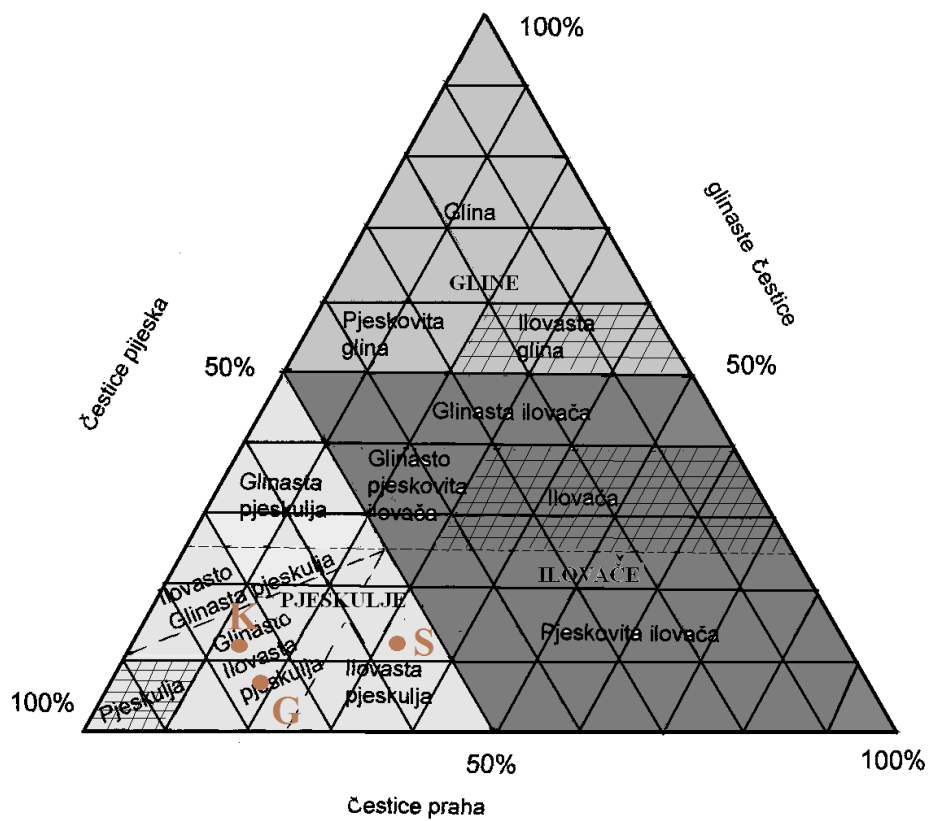
Slika 21. Prikaz usporedbe sva tri rendgenograma uzoraka mulja.

3.6. Granulometrijski sastav

Rezultati dobiveni laserskom difrakcijom prikazani su u tablici (tablica 8) i na trokomponentnom dijagramu (slika 22), te grafički (prilozi 1, 2, 3). Udio pijeska u sva tri uzorka pokazuje najveću vrijednost 51,1 % - 70,1 %, udio praha iznosi od 18,7 % - 38,4 %, dok je udio gline u uzorcima od 6,6 % - 10,5 %. Uzorak G i K svrstani su prema postotnom udjelu frakcija u klasu Glinasto ilovastog pijeska, dok je uzorak S u klasu Ilovastog pijeska.

Tablica 8: Rezultati dobiveni granulometrijskom analizom uzoraka G, K i S.

Uzorak	Udio (%)		
	Glina <0,002mm	Prah (silt) 0,02-0,002mm	Pijesak 2-0,02mm
Velika Gorica (G)	6,6	18,7	70,1
Karlovac (K)	10,5	21,3	68,2
Sisak (S)	10,5	38,4	51,1



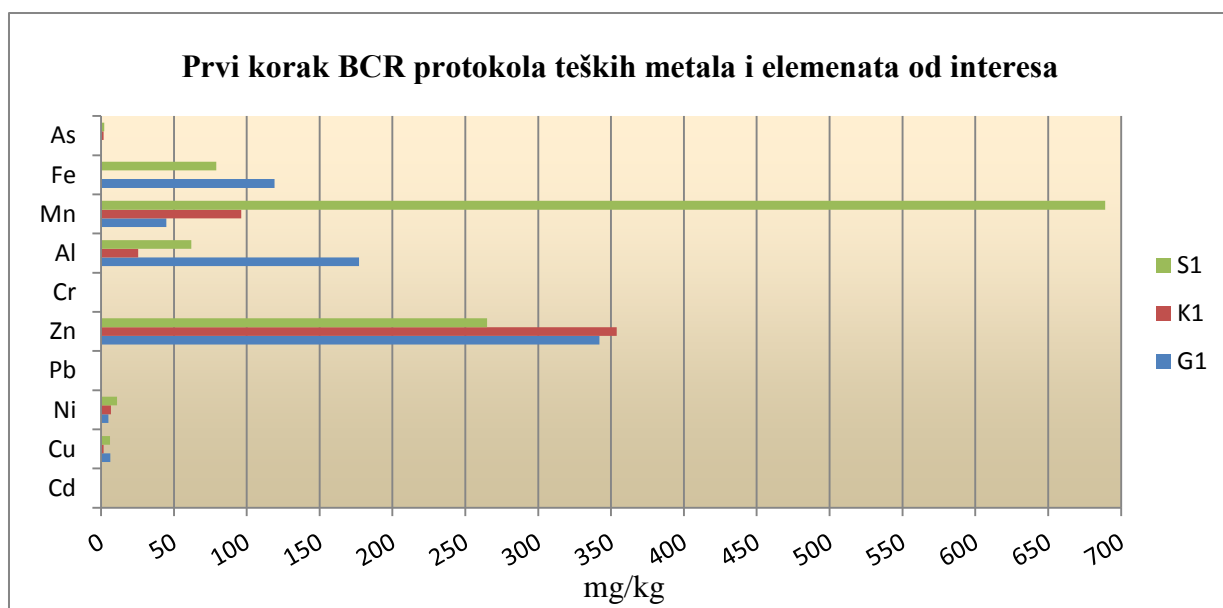
Slika 22. Uzorci mulja klasificirani prema dobivenim postotnim frakcijama u trokomponentnom dijagramu prema Blottu i Pyeu (2001).

3.7. BCR protokol

Udio elementa u uzorcima mulja G, K, S, utvrđeni su ICP-MS instrumentom, nakon što se provelo izluživanje po koracima BCR protokola. Udio svih elemenata u uzorcima mulja prikazan je u prilogu (prilog 4). U rezultatima su prikazane koncentracije elemenata (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Al, Mn, Fe, As, Mg, P, S, Ca, K) izražene u mg/kg uzorka. Koncentracije tih elemenata prikazane su tablično (tablice 9 i 10) i grafički (slike 23 i 24). Svaki korak BCR protokola označen je brojem pored oznake uzorka. U tablicama je posebno označen prvi korak BCR protokola za svaki uzorak jer one koncentracije elemenata koje se oslobode u prvom koraku mogu predstavljati opasnost za okoliš.

Tablica 9: Koncentracija (mg/kg) teških metala i elemenata od interesa u pojedinim koracima BCR protokola provedenohg na uzorcima mulja G, K, S.

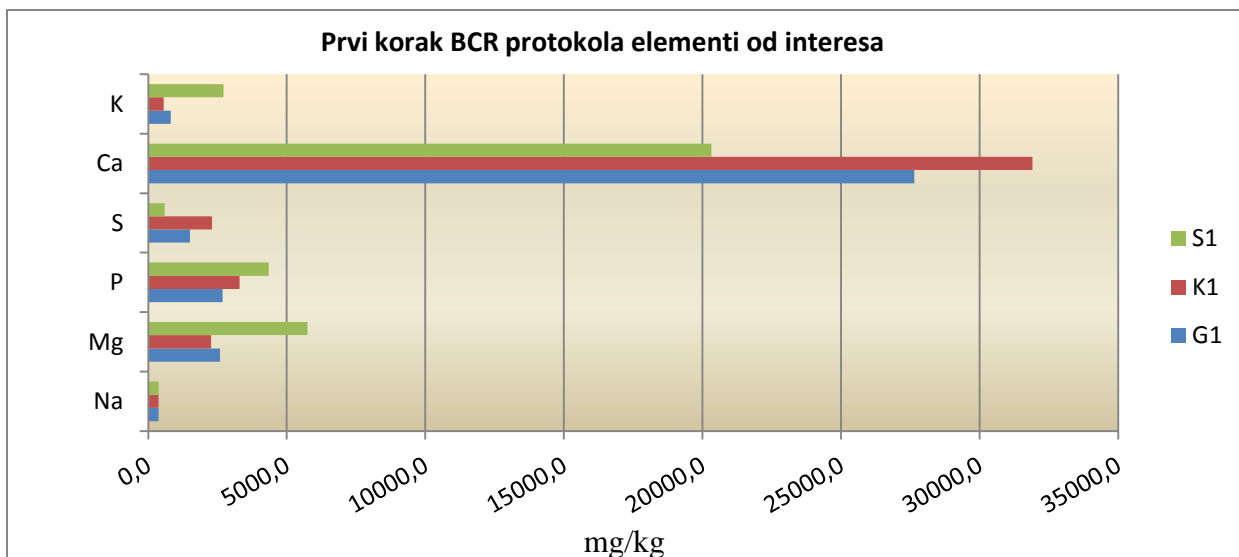
c (mg/kg)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Al	Mn	Fe	As
G1	≤LOD	6,45	5,04	0,60	342	0,07	177	44,8	119	0,70
G2	0,58	50,4	3,81	36,6	344	4,17	1670	16,9	1908	0,26
G3	≤LOD	60,5	2,76	4,82	37,2	7,51	996	10,9	1322	0,27
G4	0,02	3,65	2,16	0,58	1,69	4,86	181	3,05	681	0,23
G5	0,58	139	12,7	43,7	707	18,5	3072	61,9	3627	1,36
K1	≤LOD	1,84	6,80	≤LOD	354	0,09	25,6	96,2	≤LOD	1,71
K2	1,04	52,6	12,4	77,8	737	33,1	7444	68,1	5499	1,02
K3	0,02	77,4	4,78	0,30	31,9	29,2	1299	7,71	229	1,08
K4	0,10	22,3	22,2	10,3	17,4	35,3	1872	15,8	5164	1,42
K5	1,19	157	48,2	80,2	1257	103	10874	209	10705	5,04
S1	≤LOD	6,26	11,1	0,05	265	≤LOD	62,0	689	79,1	2,11
S2	0,93	75,5	12,2	53,6	422	6,58	2678	290	6996	1,03
S3	0,00	59,5	6,48	≤LOD	27,1	8,40	1246	17,8	289	1,67
S4	0,11	26,3	6,78	8,59	25,8	9,98	2868	32,2	8153	1,73
S5	0,79	173	36,4	62,3	694	27,6	7108	867	15589	5,90



Slika 23. Raspodjela koncentracija (mg/kg) teških metala i elemenata od interesa u prvom koraku BCR protokola u uzorcima mulja G, K, S.

Tablica 10: Koncentracija (mg/kg) elemenata od interesa za ovaj rad u uzorcima mulja G, K, S.

c (mg/kg)	Na	Mg	P	S	Ca	K
G1	378	2598	2686	1509	27640	810
G2	33,6	1358	2081	138	5326	57,5
G3	54,9	352	2098	2315	264	39,9
G4	15,9	41,9	73,8	78,4	14,5	31,6
G5	457	3900	6515	3393	26932	640
K1	378	2268	3298	2300	31901	565
K2	32,3	1954	10214	207	10818	92,8
K3	56,5	330	2541	4342	650	34,4
K4	17,4	241	1689	93,1	81,8	85,2
K5	429	4871	18351	6351	47403	858
S1	372	5749	4353	594	20321	2721
S2	20,1	2520	5430	149	8037	281
S3	54,9	640	2399	4372	302	67,5
S4	13,1	632	2935	157	151	171
S5	371	8568	14443	5454	25115	2702



Slika 24. Raspodjela koncentracija (mg/kg) Na, Mg, P, S, Ca i K u prvom koraku BCR protokola u uzorcima mulja G, K, S.

4. RASPRAVA

Dobivene vrijednosti pH mulja svrstavaju uzorke u kategoriju slabo kiselih muljeva jer se nalaze u rasponu pH od 6,0 do 6,9. Klasifikacija muljeva izvršena je prema potencijalnoj kiselosti (SCHEFFERU i SCHACHTSCHABELU, 1970). Takva klasifikacija je najčešće korištena za klasifikaciju pH reakcije tla, te je prikladna za klasifikaciju muljeva. Prema Al-Sharif i Attomu (2014) pH vrijednost mulja može varirati od 6 do 12. Dobiveni rezultati ukazuju da se uzorci mulja nalaze na donjoj granici raspona navedenih pH vrijednosti. Prilikom korištenja mulja u poljoprivredi važan je pH mulja kako prilikom unošenja mulja u tlo ne bi došlo do promjene pH tla, a samim time i stvaranja nepovoljnih uvjeta za rast biljaka. Porastom pH vrijednosti tla raste broj bazičnih kationa na adsorpcijski kompleks čime raste i moć sorpcije tla (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997). Snižanjem pH dolazi do viška H^+ iona na adsorpcijskom kompleksu koji aktivira lako pokretljive ione Fe i Al koji blokiraju usvajanje hranjiva, što za posljedicu dovodi do poremećaja ishrane bilja (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997). Optimalna reakcija tla za većinu biljaka je neutralna, a pH između 6 - 7 omogućuje veliku pristupačnost hranjivima. Dobivene vrijednosti ukazuju na zadovoljavajuću pH vrijednost mulja kada bi se isti koristio u poljoprivredi (KIZILKAYA i BAYRAKLI, 2005).

Povezanost pH reakcije i kapaciteta kationske izmjene u pozitivnoj je korelaciji, odnosno porastom pH raste i KIK (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997). Najveći utjecaj na kapacitet sorpcije imaju minerali glina, te organski koloidni spojevi koji su nositelji aktivne površine, tzv. „tijelo sorpcije“ (VUKADINOVIĆ i LONČARIĆ, 1997). KIK organske tvari i minerala glina, ovisno o sastavu organske tvari i vrsti minerala gline može iznositi 50 - 120 cmol/kg (VUKADINOVIĆ i VUKADINOVIĆ, 2011). Uzorci mulja sa sve tri lokacije pokazivali su nisku vrijednost KIK-a, između 3,68 -19,91 cmol/kg.

Metodom određivanja organsku tvar žarenjem utvrđeno je da uzorci mulja sadrže 52,8 % - 78 % organske tvari. Dobiveni rezultati u skladu su sa literaturnim navodima da mulj sadrži oko 70 % organske tvari u svom sastavu (VOUK i sur., 2011; ZHOU i sur., 2000). Udio organske tvari u muljevima u uzorcima K (UPOV Karlovac) i S (UPOV Sisak) iznosi 528 g/kg i niži je za 33 % od udjela organske tvari u uzorku G (UPOV Velika Gorica) gdje iznosi 780 g/kg. Razlike bi se mogle objasniti stupnjem pročišćavanja otpadne vode u pojedinom pročišćivaču. UPOV Karlovac i UPOV Sisak pročišćivači su trećeg stupnja

pročišćavanja otpadne vode. Treći stupanj pročišćavanja otpadne vode podrazumijeva biološku razgradnju mulja (aerobna ili anaerobna digestija) i smanjenje udjela topivih soli (fosfor, dušik i dr.). Biološkom razgradnjom mikroorganizmi razgrađuju organsku tvar te na taj način smanjuju udio organske tvari, što posljedično smanjuje volumen mulja. UPOV Velika Gorica je pročišćivač drugog stupnja te sadrži samo sekundarne taložnike za biološku razgradnju mulja. Iz navedenih razloga za pretpostaviti je da razliku u udjelu organske tvari u uzorcima povezana sa stupnjem pročišćavanja otpadnih voda. Brojni autori navode kako je upravo visoki sadržaj organske tvari u mulju i sadržaj hranjivih elemenata (N, P, K, Mg i dr.) razlog njegove primjene u poljoprivredi (VOUK i sur., 2011; ZHOU i sur., 2000; KIZILKAYA i sur., 2005). Unosom organske tvari u tlo poboljšava se struktura tla (VUKADINOVIĆ i VUKADINOVIĆ, 2011). Kako bi biljke mogle apsorbirati hranjiva poželjan je što veći kapacitet izmjene kationa, odnosno što je veća vrijednost KIK-a biljkama su hranjiva pristupačnija. Iz rezultata je vidljivo da bez obzira na visok udio organske tvari u mulju KIK je nizak. Također kada bi usporedili KIK plodnog tla npr. černozema koji iznosi 30 cmol/kg - 35 cmol/kg (VUKADINOVIĆ i VUKADINOVIĆ, 2011) i dobivenih rezultat KIK-a mulja vidljivo je da mulj bez obzira na visok sadržaj organske tvari ne može konkurirati plodnim tlima, te unos takvog mulja ne bi poboljšao adsorpcijski kompleks tla. Također izmjereni udio hranjivih elemenata (N, P i K) koji su osnovni sastav mineralnih gnojiva manji je za 40 % - 97 % u odnosu na udio hranjivih elemenata u mineralnim gnojivima.

Rendgenskom difrakcijskom analizom uzoraka mulja G, K, S dobiveni su rezultati koji ukazuju na pojavu minerala kvarca (SiO_2), kalcita (CaCO_3), te minerala iz grupe tinjaca muskovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$). Tijekom procesa odvajanja mulja iz otpadne vode uglavnom se koriste anorganski kougalandi na bazi željeza (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) i aluminija ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), poznato je da se koriste i aluminijevi polimeri (polialuminijev klorid (PAC)) (VIŠIĆ i sur., 2015). Prema Vouku i sur. (2015) sva kemijska sredstva koja se primjenjuju tijekom obrade otpadnih voda dospijevaju u mulj povećavajući mu volumen. Uzorci za ovaj rad prikupljeni su u mjesecu veljači, kada se ceste posipaju soli. Nakon oborina ili otapanja snijega, oborinska voda odvodnim sustavima dolazi do UPOV-a. Pojavu halita u mulju moguće je povezati s činjenicom da sol isprana sa kolnika nakon transporta odvodnjom u UPOV-e i obrade otpadne vode jednim djelom završi u mulju, čime bi pojava halita bila sezonskog karaktera. Također Singh i Agrawal (2008) u svom radu navode kako se za vrijeme zimskog perioda povećava razina soli a za vrijeme ljetnog perioda smanjuje, no ne navode

nazive soli. Kako bi donijeli ispravan zaključak i povezali pojavu halita kao sezonsku, potrebno je provesti detaljniju analizu. Također za pojavu kalcita i muskovita ne postoji dovoljno literature kako bi sa sigurnošću mogli povezati njihov izvor. Možemo pretpostaviti da za pojavu kalcita ima uloga primjena vapna (CaO , Ca(OH)_2) prilikom obrade mulja. Tijekom obrade mulja vladaju visoke temperature, te prisutnost kalcija pri visokim temperaturama može dovesti do njegove kristalizacije. Za ovakvu hipotezu potrebno je provesti dodatne analize kako bi se sa sigurnošću mogla potvrditi.

Udio karbonata u uzorcima mulju iznosi 2 % - 7 %. Muljeve klasificiramo kao tlo, te dobivene rezultata možemo opisati kao materijal niskog udjela karbonata. U literaturi nisu pronađene vrijednosti karbonata u mulju, te dobivene rezultate nismo mogli usporediti sa literaturnim navodima. Unos mulja na poljoprivredna zemljišta dovele bi do promjene udjela karbonata u tlu, no ne u značajnoj mjeri. Granulometrijskom analizom utvrđena je veličina čestica mulja. Mulj sa UPOV-a Velika Gorica (uzorak G) nije se uspio u potpunosti suspendirati zbog svoje „vlaknaste“ strukture, već su ostale veće čestice koje instrument nije mogao snimiti. U prilogu 1, vidljivo je kako se prekida linija snimanja što je uzrok nemogućnosti snimanja čestica većih od 2 mm. Udio pijeska u sva tri uzorka pokazuje najveću vrijednost 51,1 % - 70,1 %, udio praha iznosi od 18,7 % do 38,4 %, dok je udio gline u uzorcima od 6,6 % - 10,5 %. Uzorak K i S imaju jednake udjele gline u svom sastavu dok je u uzorku G najveći postotni udio pijeska. Promatrajući da su uzorci K i S uzeti sa trostupanjskog pročišćavača a uzorak G s dvostupanjskog, vidljivo je da je udio praha veći u uzorcima trostupanjskog (K, S) pročišćivača, dok udio većih čestica prevladava u uzorku dvostupanjskog pročišćivača (G). Također u rezultatima uzorka G vidljivo je da zbroj frakcija gline, praha i pijeska ne daje sumu od 100 %. Razlika do 100 % može se povezati sa česticama većim od 2 mm koje instrument ne detektira. Granulometrijski sastav mulja ukazuje na razliku dostupanjskog i trostupanjskog pročišćivača u strukturi mulja. Iz rezultata je vidljivo da mulja sa trostupanjskog pročišćivača (uzorak K i S) ima veći udjel sitnijih frakcija, te da se većim stupnjem pročišćavanja dobiva bolja struktura mulja koja u daljnjoj obradi ima prednost. Manji stupanj pročišćavanja, što je slučaj u uzorku G gdje je dvostupanjski pročišćivač, daje krupnije frakcije mulja sa velikim rasponom veličine čestica. U radu Dereszewska (2015) navodi se kako samo 6 % od ukupnog volumena uzorka zazuzimaju čestice veličine 0,7 mm – 2 mm, te da je neznatna pojava čestica većih od 2,0 mm. Prema navedenom radu 55 % - 73 % volumena uzorka sadrži čestice veličine do 0,25 mm, te je navedeno da je dominantna veličina čestica 0,2 mm. Dobiveni rezultati potvrđuju da

je dominantna veličina čestica u mulju pijesak (2 mm – 0,02 mm) u sva tri uzorka, sa odstupanjima u uzorku G gdje udo frakcije čestica većih od 2 mm nije neznatan, već iznosi 4,6 %.

Primjenom BCR protokola na uzorcima mulja G, K, S dobiveni su rezultati koji su prikazani u prilogu (prilog 4), te su prikazani rezultati elemenata od interesa za ovaj rad u tablicama 9 i 10. Prilikom unosa mulja u tlo izrazito je bitno poznavati koncentracije elemenata koje unosimo muljem. Veliku opasnost za okoliš predstavlja unos teških metala u tlo. Teški metali uključuju metale i polumetale čija je gustoća veća od 5 gcm⁻³ (MILIČIĆ i sur., 2019). Teški metali najtrajnija su i najsloženija vrsta onečišćenja kada je u pitanju remedijacija u prirodi (MILIČIĆ i sur., 2019). Usporedbom dobivenih vrijednosti teških metala u uzorcima mulja i dozvoljene vrijednosti teških metala u mulju prema pravilniku (NN 38/08) (tablica 11), vidljivo je da koncentracije teških metala u uzorcima ne prelaze dozvoljene vrijednosti. U tablici 11 su prikazane ukupne vrijednosti teških metala u uzorcima.

Tablica 11: Ukupni sadržaj teških metala u uzorcima G, K, S i dozvoljene vrijednosti prema pravilniku (NN 38/08).

Teški metali	Dopušteni sadržaj teških metala prema pravilniku (NN 38/08) u mg/kg suhe tvari mulja	Dobivene vrijednosti sadržaja teških metala u mg/kg uzorka BCR protokolom		
		G	K	S
Kadmij	5	0,58	1,19	0,79
Bakar	600	139	157	173
Nikal	80	12,7	48,2	36,4
Olovo	500	43,7	80,2	62,3
Cink	2000	707	1257	697
Krom	500	18,5	103	27,6

Najveće koncentracije pokazuju elementi Zn, Cu i Ni. Povišene koncentracije Zn i Cu potencijalno su štetne za biljni svijet (TYTLA, 2019). Potencijalni izvori tih elemenata mogu biti u raznim deterdžentima, otapalima i sl., koji tijekom svoje primjene završavaju u otpadnim vodama a potom i u mulju. Kako navode Perez-Murcia i sur. (2006) u svom radu soli cinka koriste se prilikom obrade mulja i završavaju u krajnjem produktu obrade, mulju. Međutim prema izvješću Hrvatskih voda (2020) najveći dio teških metala dospijeva u otpadne vode, a posljedično i u mulj, ispiranjem urbanih površina. Analizirajući koncentracije teških

metala u uzorcima mulja vidljivo je da različiti metali pokazuju različite vrijednosti u svakom uzorku. U uzorku G i K nalazi se 10 mg/kg - 560 mg/kg više cinka od uzorka S, dok se u uzorku S nalazi tri puta više nikla nego u uzorku G. Nadalje, vrijednost bakra u svim uzorcima je približno jednaka uz manja razlike vrijednosti. Sve vrijednosti su ispod dopuštenih maksimuma koncentracije teških metala u mulju (NN 38/08). Različite koncentracije teških metala, a i ostalih elemenata u mulju, u svakom uzorku proizlaze iz činjenice da svaki pročišćivač ne dobiva istu kvalitetu otpadne vode za pročišćavanje. Vrlo je važno prilikom upotrebe mulja u poljoprivredi pratiti i male razlike u koncentraciji teških metala pojedinih muljeva, jer kontinuirani unos u tlo (gnojidba) i male razlike u koncentracij mogu dovesti do onečišćenja u tlu. Razlika u dvostupanjskom (uzorak G) i trostupanjskom (uzorak K i S) UPOV ne ukazuje na značajne promjene, već na razlike u nekim parametrima koncentracija teških metala u mulju. Koncentracije kadmija, bakra, nikla, olova i kroma do devet puta su niže u dvostupanjskom pročišćivaču (uzorak G) u usporedbi sa vrijednostima koncentracija teških metala u trostupanjskom pročišćivaču (uzorak K i S). Razlog bi mogao biti stupanj pročišćavanja, jer veći stupanj pročišćavanja dovodi do oslobađanja većeg broja elemenata i topivih soli, što posljedično može dovesti do povećanja koncentracije istih (SINGH i AGRAWAL, 2007). Prema Singh i Agrawal (2008) tip tla ima veći učinak na bioraspoloživost metala od bioraspoloživosti metala iz mulju. Iz tog razloga važna je analiza tla na kojem bi se mulj upotrebljavao. Iz pravilnika (NN 38/08) vidljivo je da dozvoljene granične vrijednosti koncentracije teških metala rastu s porastom pH tla. Prema Ahmed i sur. (2010) pH tla uvjetuje apsorpciju teških metala kod biljaka, tako što pH uvjetuje mobilnost teških metala u tlu, odnosno porastom pH smanjuje se topivost teških metala u tlu. Prema istom autoru povećanje jedinične vrijednosti pH u tlu smanjuje adsorpciju teških metala od strane biljaka za 15 %. Također osim samog tla na kojem bi se mulj mogao upotrebljavati kao gnojivo važne su i kulture koje se uzgajaju. Za razliku od organskih tvari, metali nisu podložni metaboličkoj razgradnji već se akumuliraju u tkivima organizama (MILIČIĆ i sur., 2019). Biljke imaju različitu sklonost akumulacije teških metala (fitoremedijacija). Fitoremedijacija je jedan od mehanizama vraćanja tla u prvobitnu kvalitetu nakon zagađenja teškim metalima. Radi mogućnosti fitorazgradnje biljke se još nazivaju i zelena jetra biosfere (MILIČIĆ i sur., 2019). Akumulacijom teških metala u biljkama povećava se rizik za unos u hranidbeni lanac (TAGGART i sur., 2005). Osim graničnih vrijednosti teških metala u mulju važna je i količina mulja koja se upotrebljuje tijekom jedne sezone gnojidbe kako nebi došlo do povećanog unosa same mase mulja koja posljedično dovodi do povećanja koncentracije teških metala (SINGH i AGRAWAL, 2008). Prema navedenim autorima koncentracija teških metala

prilikom kontinuiranog unosa u tlo, može u tlu izazvati rast koncentracije teških metala od 20 % do 40 %.

Kada se govori o upotrebi mulja u poljoprivredi, razlog zašto se razmatra ovakva upotreba proizlazi iz toga da mulj sadrži oko 70 % organske tvari, ali i elemente koji su hranjiva za biljke (N, P, K, Mg, Ca i dr.), te da se upotrebom mulja u poljoprivredi zaokružuje ekološki ciklus (VOUK i sur., 2011; AHMED i sur., 2010; Hrvatske vode, 2020). Osnovni elementi za rast biljaka su dušik, fosfor i kalij. Analizom uzoraka mulja G, K i S dobivene su vrijednosti koncentracija tih elemenata. BCR protokolom nije analizirana koncentracija dušika u mulju, vrijednost za postotni udio dušika u mulju preuzeta je iz rada Vouk i sur. (2011). U tablici 12 su prikazane postotne vrijednosti dobivenih rezultata pojedinih uzoraka mulja, te postotne vrijednosti pojedinog elementa u mineralnim gnojivima koja se upotrebljavaju prilikom gnojidbe i pripreme tla za sjetvu. Prikaz omogućuje usporedbu hranjivih vrijednosti mulja sa hranjivim vrijednostima mineralnih gnojiva koja se primjenjuju u poljoprivredi.

Tablica 12: Usporedba hranjivih vrijednosti osnovnih elemenata za rast biljaka (NPK) dobivenih provedbom BCR protokola u mulju (total) i preuzetih hranjivih vrijednosti za mineralna gnojiva (VOUK i sur., 2011), izražene u %.

	Dušik	Fosfor			Kalij		
Mineralna gnojiva	5	10			10		
Stabilizirani mulj	3,3*	G	K	S	G	K	S
		0,7	1,8	1,4	0,06	0,09	0,3

*vrijednost preuzeta iz rada Vouk i sur. (2011)

Usporedbom hranjivih vrijednosti u mineralnim gnojivima i ukupnih hranjivih vrijednosti u mulju (total) vidljivo je da mulj sadrži daleko manje hranjiva. Prema Vouku i sur. (2011) stabilizirani mulj sadrži oko 3,3 % dušika, 2,3 % fosfora i 0,3 % kalija. Ukupne vrijednosti dobivene BCR protokolom u uzorcima G, K i S ukazuju manje postotne udjele za 0,24 % - 1,6 % u usporedbi sa prikazanim postotnim udjelima u radu Vouk i sur. (2011). Fosfor, kao glavni element koje biljke koriste prilikom ukorjenjivanja, u uzorcima mulja kretao se od 0,7 % - 1,8 %. Najveći udio fosfora uočen je za uzorak K dok najmanji za uzorak G. Nadalje,

biljkama je neophodan i kalij čije su se vrijednosti u uzorcima kretale od 0,06 % - 0,3 %. Najveći udio kalija uočen je u uzorku S, čija je vrijednost ista kao i u radu Vouk i sur. (2011), no i dalje daleko manja od udjela ovog elementa u mineralnim gnojivima. Također vidljiv je veliki nesrazmjer vrijednosti kalija između uzoraka G, K i uzorka S, što se najvjerojatnije može pripisati stupnju pročišćavanja. Osim primarnih elemenata za rast biljka važni su i sekundarni elementi u čiju skupinu spadaju Mg, Ca, S, Fe i dr. Udio pojedinih elemenata vidljiv je u tablicama 9 i 10. Kalcij i magnezij spadaju u skupinu sekundarnih nutrijenata potrebnih za rast svih vrsta biljaka (PEREZ - MURCIA i sur., 2006). Uzorci G i K imali su približno identičan udio magnezija, dok je u uzorku S udio magnezija bio dvostruko veći (prilog 4). Dok je u uzorku S udio kalcija bio za trećinu manji od udjela kalcija u uzorcima G i K. Kao što je bilo rečeno i ranije, visoki udio kalcija u mulju možemo povezati s primjenom dehidriranog vapna tijekom obrade mulja. Svi navedeni elementi u tablici 10 primjenjuju se prilikom proizvodnje i primjene mineralnih gnojiva na poljima. Udio hranjivih kemijskih elemenata u mineralnim gnojivima puno je veći od udjela istih elemenata u mulju (METCALF i EDDY, 2003). Ranije u tekstu govorilo se o upotrebi željezovih i aluminijevih spojeva tijekom obrade mulja, te isti završavaju u obrađenom mulju. Najveće koncentracije željeza i aluminija prisutne su u uzorku G, dok su u uzorku K i S koncentracije aluminija znatno manje (i do sedam puta). Koncentracija željeza u uzorku K pokazivala je vrijednost $<0,01$. Uobičajene koncentracije željeza u tlu iznose 20 g/kg - 550 g/kg (BODEK i sur., 1998). Vidljivi je veliki nesrazmjer koncentracije željeza u mulju i koncentracije željeza u tlu. Niže vrijednosti koncentracija željeza i aluminija u uzorcima K i S možemo povezati sa trostupanjnskim procesom pročišćavanja za razliku od uzorka G koji je uzet sa dvostupanjnskog UPOV-a. Razlike u stupnju pročišćavanja objašnjenje su ranije. Osim spomenutih elemenata u mulju se nalaze i elementi poput elemenata rijetkih zemalja (npr. Tb, Gd, Sm, Nd, Ce) koji su potencijalno iskoristivi. Suma elemenata rijetkih zemalja u uzorku G iznosila je 4,38 mg/kg, u uzorku K 11,86 mg/kg, te u uzorku S 14,55 mg/kg. U literaturi je navedeno da se suma koncentracija elemenata rijetkih zemalja u otpadnom mulju kreće od 0,02 mg/kg do 41,30 mg/kg uzorka (YESSOFOU i sur., 2017). Usporedbom dobivenih rezultata i literaturnih navoda vidljivo je da se naši rezultati kreću u donjoj granici koncentracije mulja elementima rijetkih zemalja. Također je vidljivo da rezultati dobiveni na uzorcima tristupanjnskog pročišćivača (uzorak K i S) imaju koncentracije elemenata rijetkih zemalja veće za 7,48 mg/kg – 10,17 mg/kg uzorka od dvostupanjnskog pročišćivača (uzorak G). Možemo zaključiti da većim stupnjem pročišćavanja dobivamo mulj veće iskoristivosti. Elementi rijetkih zemalja izrazito su važni u industriji (industrija katalizatora), te se razmatra mogućnost ekstrakcije iz

pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog mulja. Korištenje otpadnog mulja kao vrijednog resursa osobito je perspektivno visoko razvijenim zemaljama poput Kine, koja godišnje proizvede cca 80 % svjetskih potreba za elementima rijetkih zemalja. Međutim, osim ukupnog kemijskog sastava nekog potencijalno opasnog elementa za okoliš potrebno je poznavati oblik pojavljivanja i specijaciju tog elementa. Ponašanje elementa od interesa u okolišu, pri čemu se misli na njegovu raspodjelu, biodostupnost i toksičnost, ne može se odrediti iz njegove ukupne koncentracije već je potrebno analizirati svaku kemijsku speciju. Specija se odnosi na pojavni oblik elementa kojeg određuje izotopni sastav, elektronsko ili oksidacijsku stanje ili molekularna struktura (FAJKOVIĆ, 2014).

5. ZAKLJUČAK

- U ispitivanim uzorcima mulja sa UPOV-a vrijednost pH iznosila je 6,0 - 6,9 te su muljevi definirani kao slabo kiseli, dobiveni rezultati ukazuju da unosom u tlo nebi došlo do značajne promjene pH reakcije tla.
- Sadržaj organske tvari u mulju iznosio je oko 70 %, što je u skladu s koncentracijama koje navodi literatura.
- Stupanj pročišćavanja utječe na krajnju strukturu otpadnog mulja, odnosno uzorak dvostupanjskog pročišćivača sadrži čestice veće od 2 mm dok u ostala dva uzorka trostupanjskog pročišćivača čestice te veličine nisu prisutne.
- Ukupni sadržaj teških metala u svim uzorcima mulja bio je u dopuštenim granicama za primjenu mulja u poljoprivredi.
- Ulazna otpadna voda i stupanj pročišćavanja određuju sastav mulja i koncentracije elemenata u mulju.
- Udio hranjivih kemijskih elemenata u mulju manji je 40 % - 97 % u usporedbi sa hranjivim kemijskim elementima u mineralnim gnojivima.

Zbrinjavanje mulja u poljoprivredi jedan je od rizičnijih ekoloških načina općenitog zbrinjavanja mulja. Činjenica da se vodeće zemlje svijeta okreću sve više termičkoj obradi, a sve manjoj primjeni mulja u poljoprivredi ukazuje na rizik koji donosi zbrinjavanje mulja u poljoprivredi. Rizik koji se poduzima primjenom mulja u poljoprivredi daleko je veći nego korist koja bi se postigla. Akumulacijom štetnih i opasnih tvari dovodi se u pitanje zdravlje ljudi i održivost ekosustava. Ključni faktor u zbrinjavanje mulja nalazi se u njegovom kemijskom sastavu, te se može zaključiti da će budući smjerovi i načini zbrinjavanja mulja ovisit o kvaliteti, odnosno kemijskom sastavu nastalog mulja.

6. LITERATURA

AHMED KH. H., FAWY A. H., ABDEL-HADY E. S. (2010): Study of sewage sludge use in agriculture and its effect on plant and soil. *Agriculture and biology journal of north america*, 1, 1044 - 1049.

AL-SHARIF, M. M., ATTOM, M. F. (2014): A geoenvironmental application of burned wastewater sludge ash in soil stabilization. *Environmental Earth Science*, 71, 2453 – 2463.

BLOTTI, S. J., PYE, K. (2001) Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237 – 1248

BODEK, I., LYMAN, W. J., REEHL W. F., ROSENBLATT, D. H. (1988): *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes, and Estimation Methods*. SETAC Special Publication Series, Walton, B. T, Conway, R. A. (Eds.) Pergamon Press. New York.

BURTON, L. F., STENSEL, H. D., METCALF and EDDY INC. (2003): *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Mc Graw Hill, New York, 1819 str.

DERESZEWSKA, A., TUSTYBSKA, A., CYTAWA, S. (2015): Granulometric analysis to estimate influence of anionic surfactant on activated sludge structure. *Ecology Chemical*, 22, 51 - 61.

Direktiva 2000/76/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 4. prosinca 2000 o spaljivanju otpada. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=CELEX:32000L0076>

Direktiva 86/278/EEZ Vjeća 12. lipnja 1986. o zaštiti okoliša, posebno tla, kod upotrebe mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A31986L0278>

Direktiva 91/271/EEC Vjeća 12. Svibnja 1991. o odvodnji i pročišćavanju komunalnih otpadnih voda. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=CELEX:31991L0271>

Direktiva 91/676/EEZ Vjeća od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovano nitratima iz poljoprivrednih izvora. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=CELEX:31991L0676>

ESHEL, G., LEVY, G. J., MINGELGRIN, U., SIGER, M. J. (2004): Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle – Size Distribution Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 736 - 743.

FAJKOVIĆ, H. (2014): Utjecaj odlagališta otpada Baštijunski brig na geokemijski status površinskih jezerskih sedimenta Vranskog jezera u Ravnim kotarima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

FYTILI, D., ZABANIOTOU, A. (2008): Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12, 116 - 140.

Hrvatska agencija za okoliš i prirodu (HAOP) (2017): Gospodarenje muljem iz uređaja za pričišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi – pregled podataka za 2016. godinu. Zagreb. http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/inline-files/OTP_Gospodarenje%20muljem%20iz%20ure%C4%91aja%20za%20pro%C4%8Di%C5%A1%C4%87avanje%20otpadnih%20voda_2017.pdf

Hrvatske vode (2013): Obrada i zbrinjavanje otpada i mulja generiranog pročišćavanjem otpadnih voda na javnim sustavima odvodnje otpadnih voda gradova i općina u hrvatskim županijama, WYG International LTD. http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/021_otpad/Izvjesca/ostalo/OTPMulj_2020_WEB.pdf

IZYDORCZYK, G., MIKULA, K., SKRZYPCZAK, D., TRZASKA, K., MOUSTAKAS, K., WITEK-KROWIAK, A., CHOJNACKA, K. (2021): Agricultural and non-agricultural directions of bio-based sewage sludge valorization by chemical conditioning. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 47725 – 47740.

JAMSHIDI, A., MEHRDADI, N., JAMSHIDI, M. (2011): Application of swage dry sludge as fine aggregate in concrete. *J. Envir study*, 37, 4 – 6.

KETTERINGS, Q., REID, S., RAO, R. (2007): Cation Exchange Capacity (CEC), Nutrient Management Spear Program, Cornell Nutrient Analysis Laboratory, Cornell Universtiy Cooperative Extension. <http://nmisp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>

KIZILKAYA, R., BAYRAKLI, B. (2005): Effects of N-enriched sewage sludge on soil enzyme activities. *Applied Soil Ecology*, 30, 192-202.

KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. (1974): X-ray diffraction procedures, 2nd Edition John Wiley & Sons Inc., New York, 79, 525 – 553.

MAHMUTSPAHIĆ, Z. (2020): Zakonski i institucionalni okvir za gospodarenje otpadnim muljem iz UPOV-a u Republici Hrvatskoj. Elektoničko izdanje, Hrvatske vode. <https://www.voda.ba/uimages/Zijah%20Mahmutspahic.pdf>

MARGETA, J. (2006): Pročišćavanje komunalnih otpadnih voda, Stručno-poslovni skup suvrnene tehnologije i uređaja za pročišćavanje pitkih i otpadnih voda, Poreč, 127-149.

MILIČIĆ, N., FINDRIK BLAŽEVIĆ, Z., VUKOVIĆ DOMANOVAC, M. (2019): Fitoremedijacija – pregled stanja i perspektiva. Kem. Ind. 68, 447 - 456.

Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja (2021): Pregled podataka o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi za 2020. godinu. Izvješće mulj poljoprivredi.

Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, Hrvatske vode (2020): Akcijski plan za korištenje mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Izvritelji, Hidroprojekt-ing Zagreb, Hidroing Osijek, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Institut IGH. https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/akcijski_plan_za_koristenje_mulja_iz_upo_v-a_na_pogodnim_povrsinama_-_zavrsno_izvjesce.pdf

NN (130/2005): Strategija gospodarenja otpadom Repulike Hrvatske, Narodne novine.

NN (3/2017): Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2017. - 2022. godine.

NN (3/2017): Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine.

NN (32/10): Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.

NN (38/08): Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi.

NN (71/19): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja.

NN (85/2007): Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. - 2015. godine.

NN (OG 56/08): Pravilnikom o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva.

NOWAK, O., KUEHN, V., ZESSNER, M. (2003): Sludge management of small water and wastewater treatment plants. *Water science and technology*, 48, 1 - 12, 33 - 41.

PANALYTICAL (2004): X'Pert HighScore Plus, version 2.1, Almelo, Nizozemska, Panalytical.

PEREZ-MURCIA, M.D., MORAL, R., MORENO-CASELLES, J., PEREZ-ESPINOSA, A., PAREDES, C. (2006): Use of composted sewage sludge in growth media for broccoli. *Bioresource Technology*, 97, 123 - 130.

SINGH, R. P., AGRAWAL M. (2007): Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemospera*, 67, 2229 - 2240.

STOJANOVIĆ, Z., MARKOVIĆ, S. (2010): Determination of Particle Size Distributions by Laser Diffraction. Review paper. Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, 11 - 20.

TAGGART, M. A., CARLISLE, M., PAIN, D. J., WILLIAMS, R., GREEN, D., OSBORN, D. (2005): Arsenic levels in the soils and macrophytes of the 'Entremuros' after the Aznalcóllarmine spill. *Environmental Pollution*, 133, 129 - 138.

TARALAS, G., KONTOMINAS, M. G. (2006): Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76, 109 - 116.

TEDESCHI, S. (1997): *Zaštita voda Zagreb*. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, 287 str.

TUCKER, E. M. (2001): *Sedimentary Petrology. An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. Blackwell Science, 3. izd., IX+262 str., Oxford.

TUŠAR, B. (2009): *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kigen d.o.o. i Geotehnički fakultete Sveučilišta u Zagrebu, 411 str.

TYTLA, M. (2019): Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sawage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Pčant Located in the Most Industrialized Region in Poland-Case Study, *J. Environ. Res. Public Health* 2019, 16, 2340 str.

VIŠIĆ, K., VOJNOVIĆ, B., PUŠIĆ, T. (2015): Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi. *Tekstil*, 64, 109-121.

VOUK, D., MALUS, D., TEDESCHI, S. (2011): Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. *Građevinar*, 4, 341-349.

VOUK, D., NAKIĆ, D., ŠTIMER, N., SERDAR, M. (2015): Mogućnost zbrinjavanje mulja koji nastaje u procesu obrade otpadne vode u betonskoj industriji. *Hrvatske vode*, 94, 277-286.

VUKADINOVIĆ, V., LONČARIĆ, Z. (1997): Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek. 439 str.

VUKADINOVIĆ, V., VUKADINOVIĆ, V. (2011): Ishrana bilja. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.

VUKŠIĆ, N., ŠPRRANDA, M. (2016): Raspodijela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta "krndija ii" xiv/23. *Šumarski list*, 3-4, 147-153.

WANG, X., WANG, J., ZHANG, J. (2012): Comparisons of three methods for organic and inorganic carbon in Calcareous soils of Northwestern China. *Plosone*, 7 str.

YESSOUFOL, A., IFON, B. E., SUANON, F., DIMON, B., SUN, Q., DEDJIHO, C. A., MAMA, D., PING-YU, C. (2017): Rare earth and precious elements in the urban swage sludge and lake surface sediments under anthropogenic influence in the Republic of Benin. *Environ Monit Assess*, 189, 625 str.

ZHOU, L. X., YANG, H., SHEN, Q. R., WONG M. H., WONG, J. W. C. (2000): Fractionation and characterization of dissolved organic matter derived from sewage sludge and composted sludge. *Environ.Technol*, 21, 765 – 77.

ÖNORM L 1084 (1999): Chemische Bodenuntersuchungen – Bestimmung von Carbonate. Österreichisches Normungsinstitut. Austrian Standards Institute, Wien.

Internetski izvor:

Internetski izvor 1: <http://roo.azo.hr/> (20.7.2021)

Internetski izvor 2:

https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_ww_spd/default/bar?lang=en (1.8.2021)

Internetski izvor 3: <http://www.kronikevg.com> (5.8.2021)

Internetski izvor 4: <http://www.energetika-net.com> (5.8.2021)

Internetski izvor 5: <https://sisackivodovod.hr/djelatnosti/odvodnja> (5.8.2021)

7. POPIS SLIKA

Slika 1. Količine mulja u 30-ak europskih zemalja, podaci za 2017. (Internetski izvor 1).

Slika 2. UPOV Velika Gorica (Internetski izvor 3)

Slika 3. UPOV Karlovac (Internetski izvor 4).

Slika 4. Kontrolna ploča UPOV Karlovac za prčenje trenutnih faza pročišćavanje otpadne vode.

Slika 5. UPOV Sisak (Internetski izvor 5).

Slika 6. Dehidrirani mulj UPOV Karlovac

Slika 7. Uzorci mulja nakon sušenja na 80 °C, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Slika 8. Scheiblerov kalcimetar, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Slika 9. Spektrofotometar u laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Slika 10. Analitička vaga, laboratorij Mineraloško-petrografski zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Slika 11. Uređaj za centrifugiranje, laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, u Zagrebu.

Slika 12. Stabiliziran pH amonijeva acetata 1,0 mol/l na 2,08, Mineraloško-petrografski zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu.

Slika 13. Dekantirana otopina uzoraka četvrtog koraka BCR protokola u tikvice od 50 ml, laboratorija Mineraloško-petrografskog zavoda Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matemaičkog fakulteta u Zagrebu.

Slika 14. Razrjeđene otopine uzoraka svakog koraka BCR protokola spremne za snimanje, Institut Ruđer Bošković u Zagrebu.

Slika 15. Grafički prikaz rezultata pH analize uzoraka (G, K, S) u destiliranoj vodi i KCl-u. Klasifikacije mulja izvršena je prema supstitucijskoj kiselosti u 1 M KCl (SCHEFFER I SCHACHTSCHABEL,1970).

Slika 16. Grafički prikaz rezultata udjela karbonata u mulju za svaki uzorak.

Slika 17. Raspodjela KIK-a u uzorcima mulja.

Slika 18. Prikaz rendgenograma mulja sa UPOV Velika Gorica (uzorak G).

Slika 19. Prikaz rendgenograma mulja sa UPOV Karlovac (uzorak K)..

Slika 20. Prikaz rendgenograma mulja UPOV Sisak (uzorak S).

Slika 21. Prikaz usporedbe sva tri rendgenograma uzoraka mulja.

Slika 22. Uzorci mulja klasificirani prema dobivenim postotnim frakcijama u trokomponentnom dijagramu prema Blottu i Pyeu (2001).

Slika 23. Raspodjela koncentracija (mg/kg) teških metala i elemenata od inetersa u prvom koraku BCR protokola u uzorcima mulja G, K, S.

Slika 24. Raspodjela koncentracija (mg/kg) Na, Mg, P, S, Ca i K u prvom koraku BCR protokola u uzorcima mulja G, K, S.

8. POPIS TABLICA

Tablica 1: Dopušten sadržaj teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (Pravilnik (NN 38/08)).

Tablica 2: Dopuštene vrijednosti teških metala u tlu na kojem se koristi obrađeni mulj u poljoprivredi (Pravilnik (NN 38/08)).

Tablica 3: Norme prilikom uporabe mulja kao poboljšivača tla (preuzeto iz VOUK i sur. 2011).

Tablica 4: Zakonodavno uređenje politike gospodarenja muljem u RH (Izvor: Hrvatske vode, 2013).

Tablica 5: Podjela tala (SCHEFFER I SCHACHTSCHABLE, 1970) prema pH reakcija tla.

Tablica 6: Veličina čestica tla prema Atterbergu (TUCKER, 2008).

Tablica 7: prikaz rezultata udjela organske tvari u mulju i anorganskog ugljika, SOM (*soil organic matter*) – organska tvar, SIC (*soil inorganic carbon*) – anorganski ugljik.

Tablica 8: Rezultati dobiveni granulometrijskom analizom uzoraka G, K i S.

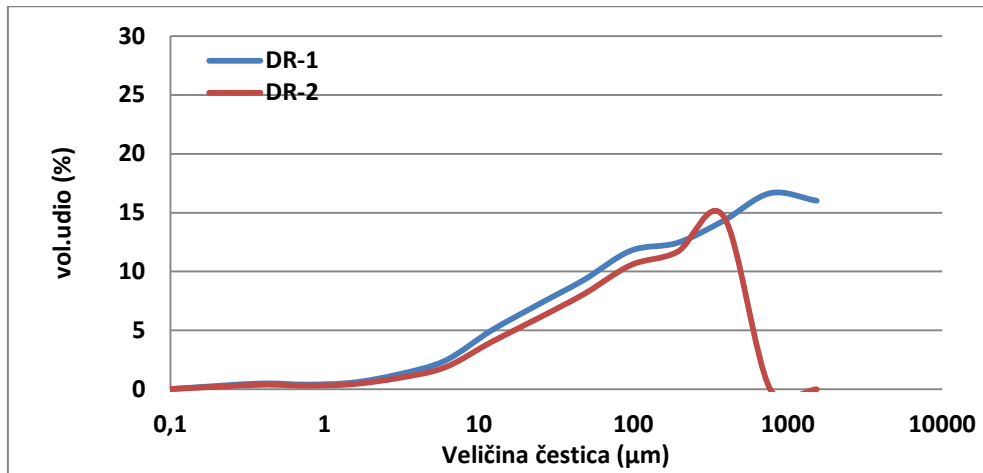
Tablica 9: Koncentracija (mg/kg) teških metala i elemenata od interesa u pojedinim koracima BCR protokola provedenohg na uzorcima mulja G, K, S.

Tablica 10 : Koncentracije u mg/kg elemenata od interesa za ovaj rad u uzorcima mulja G, K, S.

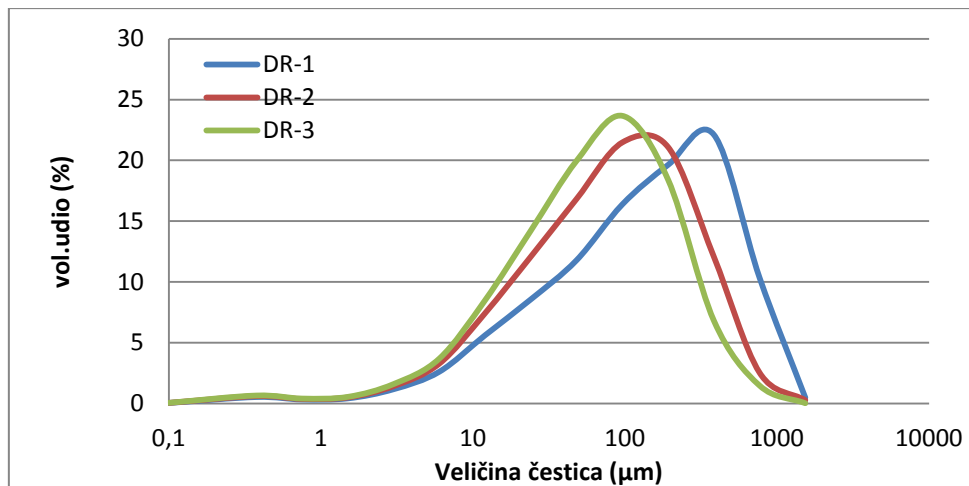
Tablica 11: Dobivene koncentracije teških metala u uzorcima G, K, S i dozvoljene vrijednosti prema pravilniku (NN 38/08).

Tablica 12: Usporedba hranjivih vrijednosti osnovnih elemenata za rast biljaka (NPK) dobivenih provedbom BCR protokola u mulju i preuzetih hranjivih vrijednosti za mineralna gnojiva (VOUK i sur., 2011), izražene u %.

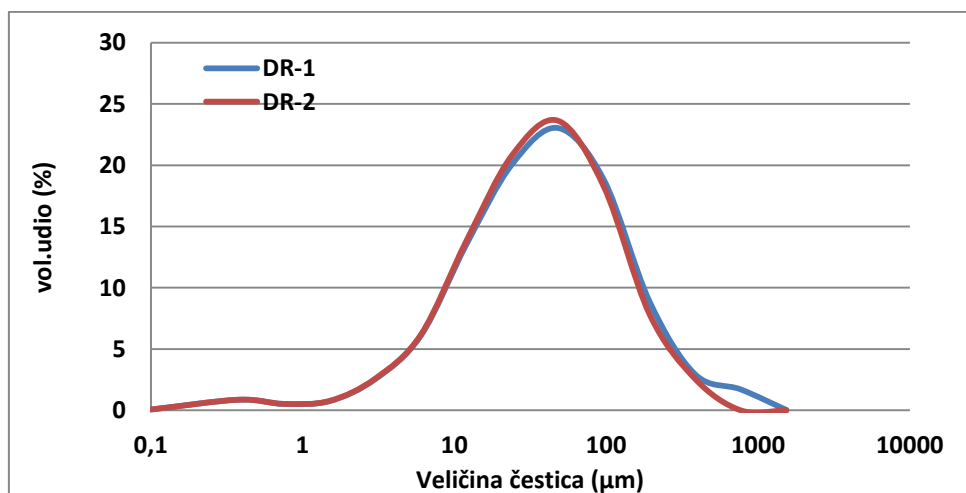
9. PRILOG



Prilog 1. Grafički prikaz postotnog udjela veličine čestica u uzorku mulja G (Velika Gorica).



Prilog 2. Grafički prikaz postotnog udjela veličine čestica u uzorku mulja K (Karlovac).



Prilog 3. Grafički prikaz postotnog udjela veličine čestica u uzorku mulja S (Sisak).

Prilog 4. Koncentracija elemenata (mg/kg) u uzorcima mulja (G, K i S) primjenom sekvencijske ekstrakcijske analize po BCR protokolu.

c (mg/kg)	Li	Be	Rb	Mo	Cd	Sn	Cs	Tl	Tl	Bi	U	Al
G1	0,07	≤LOD	0,42	≤LOD	≤LOD	≤LOD	0,01	0,01	0,01	≤LOD	0,01	176
G2	0,10	0,02	0,25	0,002	0,58	0,55	0,03	0,01	0,01	0,68	0,05	1669
G3	1,12	≤LOD	0,53	1,80	≤LOD	0,81	0,07	0,01	0,01	0,69	0,41	996
G4	0,16	≤LOD	0,38	0,12	0,02	7,18	0,05	0,01	0,003	0,77	0,06	181
G5	120	0,07	1,41	1,79	0,58	8,88	0,14	0,03	0,03	3,32	0,52	3071
K1	0,12	0,01	0,48	0,005	≤LOD	≤LOD	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	25,6
K2	0,23	0,22	0,69	0,07	1,05	1,41	0,07	0,04	0,04	0,56	0,22	7444
K3	0,69	≤LOD	0,52	4,74	0,02	≤LOD	0,10	0,004	0,004	0,16	0,58	1299
K4	1,16	0,02	1,73	2,86	0,10	9,28	0,23	0,02	0,02	1,54	1,73	1872
K5	3,15	0,33	2,98	7,46	1,19	8,44	0,35	0,07	0,07	5,12	2,68	10874
S1	0,27	≤LOD	1,92	0,15	≤LOD	≤LOD	0,02	0,01	0,01	0,13	0,08	62,0
S2	0,42	0,21	1,46	0,08	0,93	0,42	0,10	0,03	0,03	0,63	0,13	2677
S3	1,78	0,001	0,91	3,36	≤LOD	≤LOD	0,19	0,01	0,01	0,09	0,35	1246
S4	2,35	0,07	2,83	0,35	0,11	6,60	0,40	0,03	0,03	1,31	1,88	2868
S5	5,41	0,41	6,55	3,87	0,79	4,85	0,70	0,07	0,07	4,14	2,52	7108

Prilog 4. (nastavak)

c (mg/kg)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y
G1	≤LOD	≤LOD	0,24	0,07	44,7	118	0,49	5,04	6,45	341	32,3	0,02
G2	≤LOD	0,39	2,41	4,17	16,9	1907	0,41	3,81	50,4	343	9,03	0,56
G3	0,01	45,7	1,69	7,51	10,8	1322	0,84	2,76	60,5	37,2	0,69	0,42
G4	0,14	5,79	0,41	4,86	3,04	681	0,22	2,16	3,64	1,69	0,35	0,10
G5	0,12	20,0	4,58	18,6	61,9	3627	1,86	12,7	138	706	35,1	1,10
K1	≤LOD	≤LOD	0,07	0,09	96,2	≤LOD	1,76	6,79	1,84	354	34,1	0,01
K2	≤LOD	0,95	6,51	33,0	68,1	5498	2,85	12,3	52,6	737	37,2	2,26
K3	≤LOD	18,1	4,21	29,2	7,70	228	4,39	4,78	77,4	31,9	1,19	0,37
K4	0,36	54,9	3,86	35,4	15,7	5164	5,32	22,2	22,3	17,4	1,46	1,11
K5	0,42	30,3	13,9	103	208	10705	14,1	48,2	156	1257	80,0	3,64
S1	≤LOD	0,001	0,27	≤LOD	688	79,1	1,82	11,1	6,26	265	35,5	0,03
S2	≤LOD	0,69	5,09	6,58	289	6996	1,46	12,2	75,5	422	25,7	1,73
S3	≤LOD	18,4	3,89	8,40	17,8	289	1,28	6,46	59,5	27,1	0,82	0,41
S4	0,57	83,4	4,47	9,98	32,1	8153	1,46	6,77	26,3	25,8	1,51	2,10
S5	0,36	40,1	13,9	27,6	866	15589	5,73	36,3	172	694,3	55,5	4,37

Prilog 4. (nastavak)

c (mg/kg)	Sb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
G1	0,09	12,2	0,01	0,03	≤LOD	0,02	≤LOD	≤LOD	≤LOD	0,00	≤LOD	≤LOD
G2	≤LOD	51,5	0,72	1,30	0,12	0,46	0,10	0,03	0,04	0,01	0,06	0,01
G3	0,95	6,47	0,39	0,79	0,08	0,33	0,09	0,02	0,05	0,02	0,08	0,02
G4	0,13	2,34	0,43	0,80	0,09	0,31	0,06	0,01	0,02	0,01	0,03	≤LOD
G5	0,84	65,7	1,54	2,94	0,28	1,01	0,25	0,05	0,11	0,04	0,19	0,04
K1	0,12	2,58	0,01	0,01	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD
K2	0,10	183	2,44	4,69	0,51	1,96	0,39	0,09	0,17	0,05	0,26	0,05
K3	0,46	4,09	0,16	0,46	0,05	0,23	0,07	0,02	0,04	0,01	0,07	0,01
K4	0,86	18,9	1,21	2,90	0,32	1,22	0,33	0,06	0,12	0,04	0,24	0,04
K5	1,13	177	3,63	7,54	0,82	3,13	0,75	0,15	0,33	0,11	0,53	0,11
S1	0,04	6,30	0,01	0,02	≤LOD	0,02	0,01	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD
S2	0,03	158	1,84	3,31	0,35	1,38	0,27	0,06	0,13	0,04	0,22	0,04
S3	0,27	2,74	0,29	0,63	0,08	0,33	0,11	0,02	0,04	0,01	0,08	0,01
S4	0,94	15,2	2,68	5,49	0,65	2,54	0,65	0,13	0,26	0,09	0,46	0,08
S5	0,90	174	4,40	8,81	1,04	4,10	1,06	0,22	0,44	0,14	0,72	0,15

Prilog 4. (nastavak)

c (mg/kg)	Er	Tm	Yb	Lu	As	Se	Na	Mg	P	S	Ca	K
G1	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	0,70	0,22	377	2597	2685	1509	27641	810
G2	0,04	≤LOD	0,02	≤LOD	0,26	≤LOD	33,6	1358	2081	138	5326	57,5
G3	0,04	0,01	0,04	≤LOD	0,27	1,46	54,8	352	2098	2315	264	39,8
G4	0,01	≤LOD	0,01	≤LOD	0,23	2,02	15,9	41,9	73,8	78,4	14,1	31,6
G5	0,10	0,01	0,10	0,01	1,36	1,06	456	3900	6514	3393	26932	639
K1	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	1,71	0,18	378	2267	3297	2300	31901	564
K2	0,13	0,02	0,08	0,01	1,02	≤LOD	32,3	1954	10214	207	10818	92,8
K3	0,03	≤LOD	0,03	0,01	1,08	3,89	56,4	329	2541	4342	650	34,4
K4	0,13	0,02	0,12	0,02	1,42	0,03	17,4	240	1689	93,1	82,2	85,2
K5	0,28	0,04	0,23	0,03	5,04	2,54	429	4871	18350	6351	47404	857
S1	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	2,12	0,08	372	5749	4353	594	20322	2720
S2	0,11	0,01	0,07	0,01	1,03	8,10	20,1	2520	5430	148	8037	280
S3	0,04	0,01	0,03	≤LOD	1,67	1,56	54,9	640	2398	4372	302	67,5
S4	0,21	0,03	0,21	0,03	1,73	1,47	13,1	631	2934	156	151	171
S5	0,37	0,05	0,31	0,05	5,90	1,54	371	8567	14442	5454	25116	2702