



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Jelena Horvatinec

**UČINCI BIOPEPELA NA KEMIJSKE
ZNAČAJKE KISELIH TALA TE PRINOS I
MINERALNI SASTAV POLJOPRIVREDNIH
KULTURA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Jelena Horvatinec

**EFFECTS OF BIOASH ON CHEMICAL
CHARACTERISTICS OF ACIDIC SOILS, YIELD
AND MINERAL COMPOSITION OF
AGRICULTURAL CROPS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Jelena Horvatinec

**UČINCI BIOPEPELA NA KEMIJSKE
ZNAČAJKE KISELIH TALA TE PRINOS I
MINERALNI SASTAV POLJOPRIVREDNIH
KULTURA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof.dr.sc. Gabrijel Ondrašek

Zagreb, 2025



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Jelena Horvatinec

**EFFECTS OF BIOASH ON CHEMICAL
CHARACTERISTICS OF ACIDIC SOILS, YIELD
AND MINERAL COMPOSITION OF
AGRICULTURAL CROPS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. Gabrijel Ondrašek, PhD

Zagreb, 2025

Bibliografski podaci:

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Poljoprivreda (agronomija)

Znanstvena grana: Poljoprivredna tehnika i tehnologija

Institucija: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za melioracije

Voditelji doktorskog rada: prof.dr.sc. Gabrijel Ondrašek

Broj stranica: 118

Broj slika: 22

Broj tablica: 16

Broj literaturnih referenci:264

Datum obrane doktorskog rada: dd.mm.gggg.

Sastav povjerenstva za obranu doktorskog rada:

Predsjednik: doc.dr.sc. Marina Bubalo Kovačić, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet

Član: prof.dr.sc. Lepomir Čoga, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet

Član: doc.dr.sc. Sanja Stipičević, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550, 10 000

Zagreb, Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta, Svetošimunska cesta 25, 10 000

Zagreb

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu održanoj 7. ožujka 2023. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj 20. lipnja 2023.

Zagreb, 2025

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, Jelena Horvatinec, izjavljujem da sam samostalno izradila doktorski rad pod naslovom:

**UČINCI BIOPEPELA NA KEMIJSKE ZNAČAJKE KISELIH TALA TE PRINOS I MINERALNI
SASTAV POLJOPRIVREDNIH KULTURA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovog doktorskog rada
- da je doktorski rad izvorni rezultat mojeg rada te da u izradi nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni
- da sam upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dd.mm.gggg.

Potpis doktoranda

Ovu doktorsku disertaciju ocijenilo je povjerenstvo u sastavu:

1. Doc. dr. sc. Marina Bubalo Kovačić

Docentica Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

2. Prof. dr. sc. Lepomir Čoga

Redoviti profesor Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

3. Doc.dr.sc. Sanja Stipičević

Docentica Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada

Disertacija je obranjena na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, dd.mm.gggg.
pred povjerenstvo u sastavu:

1. Doc. dr. sc. Marina Bubalo Kovačić

Docentica Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

2. Prof. dr. sc. Lepomir Čoga

Redoviti profesor Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

3. Doc.dr.sc. Sanja Stipičević

Docentica Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada

Životopis mentora

Prof. dr. sc. Gabrijel Ondrašek je na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (AFZ) diplomirao 2000. godine, da bi se 2001. zaposlio na Zavodu za melioracije AFZ kao znanstveni novak. Na AFZ 2004. je obranio magistarski rad "Potrošnja vode i makrohraniva u hidroponskom uzgoju rajčice na supstratima", a 2008. doktorsku disertaciju "Stres soli i kontaminacija rizosfere kadmijem: Fitoakumulacija hraniva i toksičnog metala" (nagrađena kao najbolja disertacija iz područja vodnog gospodarstva, Hrvatske vode). Na AFZ je izabran u zvanje asistenta 22.01.2008. u zvanje docenta 15.07.2009. u zvanje izvanrednog profesora 20.03.2013., u zvanje redovitog profesora 10.07.2018., te u zvanje redovitog profesora u trajnom izboru 14.12.2023. Na AFZ sudjeluje u izvođenju nastave na preddiplomskom studiju Agroekologija, Biljne znanosti, Hortikultura i Poljoprivredna tehnika, kao nositelj modula Poljoprivredne melioracije, te suradnik na modulu Navodnjavanje. Na diplomskim studijima nositelj je modula Odvodnja, Vodni režim supstrata u zaštićenom prostoru i Water management in agriculture, te je suradnik na modulima Korištenje otpadnih voda u poljoprivredi, Programiranje i projektiranje sustava navodnjavanja i Hidraulički i pneumatski sustavi u poljoprivredi. Na poslijediplomskom studiju Poljoprivredne znanosti nositelj je modula Rizosfera: eksperimentiranje i modeliranje, te je suradnika na modulu Upravljanje čimbenicima proizvodnje povrća u zaštićenim prostorima. Na matičnom fakultetu od 2018. je koordinator MS studija na engleskom jeziku Environment, agriculture & resource management (INTER-EnAgro). Mentorirao je troje doktoranda, te 25 diplomskih i 17 dodiplomskih studenata. U tri mandata (2012. – 2021.) bio je predstojnika Zavoda za melioracije, te član brojnih odbora, povjerenstava i vijeća studija. Temeljni znanstveni interesi su mu vezani uz održivo gospodarenje prirodnim resursima te problematiku degradacije zemljišnih i vodnih resursa od povećane salinizacije i kontaminacije metalima u različitim (agro)ekosustavima, te kemijskih melioracija. Usavršavao se 37 mjeseci na uglednim europskim, australskim i latinoameričkim sveučilištima i centrima izvrsnosti i to uglavnom nakon stjecanja doktorata. Izlagao je radove na preko 20 inter/nacionalnih znanstvenih skupova i konferencija. Bio je voditelj 1 međunarodnog znanstvenog projekta (Hrvatska zaklada za znanost) i jednog razvojno-istraživačkog projekta (VIP), te suradnik na 4 međunarodna i 3 nacionalna znanstvena projekta (MZOŠ). Također, bio je glavni istraživač na prestižnom FP7 - Marie Curie IOF projektu, u sklopu kojega je proveo 16 mjeseci na australskim centrima izvrsnosti: University of Western Australia School of Earth & Environment i Centre for Microscopy, Characterisation & Analysis. Bio je član uređivačkog odbora znanstvenog časopisa Poljoprivredna Znanstvena Smotra (ACS), a trenutno je član uređivačkih odbora i gost urednik 10 znanstvenih časopisa. Nagrađivan je više puta: Sveučilišna inovacija godine – Sveučilište u Zagrebu (2022.), Srebrna medalja – Međunarodna izložba inovacija ARCA (2022.), Medalja za izniman doprinos u znanstvenoistraživačkoj, nastavnoj i stručnoj djelatnosti – Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet (2022.). Publicirao je preko 200 indeksiranih znanstvenih publikacija, 17 poglavlja u 14 znanstvenih knjiga, urednik je 1 sveučilišnog udžbenika, 1 znanstvene monografije i 3 znanstvene knjige. Stručno-znanstveni opus mu obilježava sudjelovanje na brojnim stručnim skupovima iz domene gospodarenja vodom, odvodnje, navodnjavanja, zaštite prirodnih resursa i poljoprivrednog zemljišta. Također je sudjelovao u izradi strateškog dokumenta Vlade RH „Nacionalni projekt navodnjavanja i gospodarenja poljoprivrednim zemljištem i vodama u RH“, koji je usvojen 2005., te u izradi većine županijskih planova navodnjavanja i gospodarenja poljoprivrednim zemljištem i vodama. Sveukupno je koordinirao više od 20 projekata te je sudjelovao u izradi više od 60 stručnih projekata/studija i elaborata od kojih su mnogi našli svoju primjenu u praksi. Služi se engleskim jezikom u govoru i pismu.

Zahvala

Istraživanje u okviru doktorske disertacije podržano je HRZZ projektom „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (DOK-202102), a vezano za projekt: „Primjena pepela iz biomase radi unaprjeđenja poljoprivredne proizvodnje i plodnosti tala – Ash4soiL“, sufinanciran sredstvima EU, Program ruralnog razvoja 2014.-2020.



SAŽETAK

Biopepeo je nusproizvod nastao spaljivanjem certificirane šumske biomase te ima specifična fizikalno kemijska i mineraloška svojstva. S obzirom na to da sadrži visoku koncentraciju hraniva te je izrazito alkalna (pH>12), pretpostavka je da će imati značajni melioracijski učinak u kiselim i hranivima siromašnim tlima te u konačnici povećanje prinosa u biljnoj proizvodnji. Navedena pretpostavka testirala se tijekom dvogodišnjih poljskih istraživanja u uvjetima ekološke poljoprivredne proizvodnje, na dvije lokacije koje odlikuju kiselu lešivirana tla na području Đakovštine. Stoga su ciljevi istraživanja bili utvrditi utjecaj rastućih doza biopepela na: i) kemijske promjene (pH, EC, sadržaj makro/mikroelemenata) istraživanih tala, te ii) visinu prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura. Istraživanje se organiziralo prema slučajnom blokom rasporedu s pet tretmana biopepela (0,0–17,2 t/ha) u tri repeticije na ukupno 30 pokusnih parcela. Preliminarnim istraživanjem utvrđen je kemijski sastav biopepela koji se koristio u istraživanju čime je utvrđeno da je sadržaj teških metala (Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, As, Mo, Co), policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) i polikloriranih bifenila (PCB) ispod maksimalno dozvoljenih za primjenu u poljoprivrednom tlu. Daljnjim analizama odredile su se kemijske značajke biopepela (pH, EC, topivost, ukupni sadržaj C, P₂O₅, K₂O, CaO, MgO, MnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, Na₂O). Analiza XRD-om pokazala je prilično ujednačen mineralni sastav ispitivanog biopepela koji je sadržavao uglavnom kalcit, kvarc, hidroskilapatit, arkanit, portlandit, piroluzit, cristobalit, fairchildit. SEM-EDS analiza potvrdila je složenu strukturu nano i mikro čestica biopepela različitih veličina i oblika, s bogatom prisutnošću Ca, Mg, P, K i Si, te dobro razvijenom površinom. Analiza SIMS-a utvrdila je dominantne elemente kao što su K, Ca, Si, Mg, Fe, Na te prisutnost njihovih specifičnih izotopa u spektru. FTIR-ATR spektri biopepela potvrdili su prisutnost karakterističnih vrpca bogatih alkalijski aktiviranim oksidima. Radiološke analize utvrdile su da je koncentracija prirodno prisutnih radionuklida u biopepelu (⁴⁰K, ²³⁸U Bq/kg, ²²⁶Ra, ²³²Th, ¹³⁷Cs) niža usporedno s koncentracijama radionuklida u široko korištenim mineralnim gnojivima u hrvatskim konvencionalnim agroekosustavima. Kondicioniranje luvisola s biopepelom značajno je povećalo pH tla na obje lokacije kao i hranjive tvari (bioraspoloživi P i K, ukupni Ca, Fe, Mn, Mo) bez ugrožavanja tla od (ne)organske (metali, PAH, PCB) kontaminacije. Iako se EC tla značajno povećala nakon prve vegetacije, taj trend nije uočen nakon druge vegetacije, što ukazuje na ispiranje soli. Nadalje biopepeo je značajno povećao prinos zrna i suhu tvar stabljike kod prosa i suncokreta, te suhu tvar korijena u prosu, praćenu povećanom koncentracijom i nakupljanjem određenih hranjivih tvari (Ca, Mg, Zn, Fe, Mo) u biljnim organima. Rezultati provedenog istraživanja doprinjeli su novim znanstvenim spoznajama o melioracijskim učincima biopepela na promjene u kemijskim svojstvima kiselih tala siromašnim makro i mikroelementima u ekološkoj proizvodnji, utjecaju na usvajanje hraniva u biljku uz utvrđivanje optimalnih doza biopepela bez negativnog učinka.

Ključne riječi: biopepeo, kiselu tla, luvisol, poljsko istraživanje, biljna hraniva, ekološka poljoprivreda

EXTENDED ABSTRACT

EFFECTS OF BIOASH ON CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ACIDIC SOILS, YIELD AND MINERAL COMPOSITION OF AGRICULTURAL CROPS

Bioash is a nutrient-rich and highly alkaline (pH>12) co-product from certified biomass-fueled plants, characterized by its complex physico-chemical and mineralogical properties. Given its high concentrations of minerals (>200 different types) and essential nutrients such as P, K, Ca, Mg, and Zn, it is hypothesized that bioash could have a significant ameliorative effect on acidic and nutrient-poor soils, ultimately enhancing crop yields.

This study hypothesized that increasing doses of bioash (0–17.2 t/ha) would i) improve certain physico-chemical soil properties (such as pH, phytoavailable P and K, and electrical conductivity – EC) in acidic soils, and ii) increase the yield and mineral composition of selected crops. The hypothesis was tested over two years under organic open-field conditions characterized by highly acidic Luvisol at two locations (Široko Polje and Ivan Dvor) in the Đakovo region. The primary objectives were to assess the impact of increased bioash doses on i) chemical changes in soil properties (pH, EC, macro/microelement content), and ii) increase the vegetative and dry matter yield and mineral composition of crop tissues.

The research was conducted using a randomized block design with five bioash application rates (0.0, 4.5, 8.0, 13.0, and 17.2 t/ha), each replicated three times across 30 experimental plots. Each plot covered an area of 6 × 50 m². Over the course of two consecutive years, sunflower, millet, and pumpkin were grown under consistent agricultural practices across all treatments, adhering to organic farming standards without irrigation. Bioash was applied using applicator for dusty materials and immediately incorporated into the topsoil layer using a seeder. Soil and plant samples were collected from four randomly selected subplots within each experimental plot, resulting in composite samples representing each treatment.

Before bioash application, comprehensive pedological surveys were performed at each location, including opening soil profiles, sampling soil across genetic horizons, and collecting surface soil samples. These surveys established baseline soil conditions, describing the initial physico-chemical properties and morphological characteristics of the soils under study. At the end of the growing seasons, soil samples were re-evaluated using the same methodologies to determine changes in soil properties. Additionally, representative plant tissue samples were collected at the technological maturity stage to assess dry matter content and mineral composition.

Preliminary analyses determined the physico-chemical composition of the bioash, verifying those levels of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, As, Mo, Co), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs; 16 congeners), and polychlorinated biphenyls (PCBs; 7 indicator congeners) were below the maximum permissible limits for agricultural use. Further analyses characterized the bioash chemical properties (pH, EC, solubility, total carbon content, P₂O₅, K₂O, CaO, MgO, MnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, Na₂O), supplemented by advanced microscopic, spectroscopic, and radiological techniques. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed a relatively uniform mineral

composition of the investigated bioash, predominantly consisting of calcite, quartz, hydroxyapatite, arcanite, portlandite, pyrolusite, cristobalite, and fairchildite. Scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) was used to examine surface morphology and elemental composition, confirming a complex mixture of nano- and micro-sized particles rich in Ca, Mg, P, K, and Si. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis identified dominant elements such as K, Ca, Si, Mg, Fe, and Na, along with their specific isotopes in the spectrum. Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) indicated characteristic bands rich in alkali-activated oxides. High-resolution gamma-ray spectrometry (HRGS) was employed to measure the activity concentrations of radionuclides of interest (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{40}K , and ^{137}Cs), demonstrating lower average radionuclide activity in bioash compared to commonly used mineral fertilizers in Croatian conventional agroecosystems.

At the Široko Polje location, conditioning the Luvisol with bioash increased soil pH by up to 3.6 units and enhanced levels of nutrients (bioavailable P, K, and total Ca, Fe, Mo, Mn) without causing (in)organic contamination (metals, PAHs, PCBs). Although soil EC initially increased significantly after the first growing season (from 0.081 to 0.288 mS/cm), this effect was not observed after the second season, suggesting salt leaching. Bioash also significantly increased grain yield and shoot dry matter in millet and sunflower, as well as root dry matter in millet, correlating with increased concentrations and accumulations of nutrients (Ca, Mg, Zn, Fe, Mo) in plant tissues.

At Ivan Dvor, bioash application raised soil pH by up to 3.3 units and increased bioavailable P, K, Ca, Zn, and Mn levels. Although cadmium (Cd) concentrations increased in the soil during the first season, they were unaffected in the second season. The EC of the soil rose significantly after the first season (from 0.040 to 0.201 mS/cm) across all bioash treatments compared to the control, but this trend was not sustained into the second season, except at the highest bioash dose (17 t/ha), where EC increased notably (from 0.051 to 0.155 mS/cm). The changes induced by bioash application positively impacted the growth and yield of sunflower and pumpkin. Sunflower showed notable increases in grain, shoot, and root yields, while pumpkin yields increased but without statistical significance. Bioash application altered the concentration and accumulation of several elements (Ca, Mg, Mn, Zn, Cd) in specific crop tissues.

The findings of this research provide valuable insights into the ameliorative effects of bioash on acidic, nutrient-poor soils under organic farming conditions. They highlight its role in enhancing nutrient uptake by plants and establishing optimal bioash doses without adverse effects. In this context, bioash offers a sustainable approach to utilizing acidic soils for cultivating economically important crops, enhancing soil fertility while reducing dependence on commercially expensive soil amendments, and facilitating the efficient and environmentally friendly disposal of biomass plant by-products.

Key words: bioash, acid soil, luvisol, field experiment, nutrients, organic production

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Hipoteze i ciljevi istraživanja	3
2. PREGLED LITERATURE.....	4
2.1. Nastajanje i potencijal biopepela	4
2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva biopepela.....	5
2.1.2. Utjecaj lebdećeg biopepela na glavne pedovarijable.....	8
2.1.3. Utjecaj biopepela na mineralni sastav tla i prinos poljoprivrednih kultura.....	12
2.2. Kiselost tla.....	14
2.2.1. Uzroci i posljedice kiselosti tala.....	14
2.2.2. Problemi kiselih tala u Hrvatskoj	18
2.2.3. Utjecaj kiselosti tla na biopristupačnost elemenata u tlu i posljedice na biljke	21
3. MATERIJALI I METODE	23
3.1. Opis istraživanog područja i preliminarna pedološka istraživanja	23
3.2. Mjerenja i analize	24
3.2.1. Fizikalno-kemijske značajke lebdećeg biopepela (LB)	24
3.2.2. Experimentalni dizajn istraživanja	27
3.3. Pedološka i vegetacijska mjerenja i analize na istraživanim lokacijama.....	29
3.4. Statistička analiza podataka	33
4. REZULTATI	35
4.1. Fizikalno-kemijska i morfološka karakterizacija lebdećeg biopepela (LB)	35
4.1.1. Mineraloška karakterizacija lebdećeg biopepela (LB).....	37
4.1.2. Mikroskopska/spektroskopska karakterizacija lebdećeg biopepela (LB).....	40
4.2. Fizikalno-kemijske značajke tala na pokusnim lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije aplikacije lebdećeg biopepela (LB)	43
4.2.1. Mineraloška karakterizacija kiselih tala na pokusnim lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije primjene lebdećeg biopepela (LB)	46
4.2.2. Mikroskopska i spektroskopska karakterizacija luvisola na pokusnim lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije primjene lebdećeg biopepela (LB)	50
4.3. Utjecaj rastućih doza lebdećeg biopepela (LB) na fizikalno-kemijske promjene istraživanih tala	55
4.3.1. Fizikalno-kemijske značajke tla na lokaciji Široko Polje.....	55
4.3.2. Fizikalno-kemijske značajke tla na lokaciji Ivan Dvor	58
4.4. Utjecaj rastućih doza lebdećeg biopepela (LB) na visinu prinosa i mineralni sastav biljnih	

organa test kultura na lokacijama	61
4.4.1. Visina prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura na lokaciji Široko Polje....	61
4.4.2. Visina prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura na lokaciji Ivan Dvor	66
5. RASPRAVA	71
5.1. Usporedba fizikalno-kemijskih i morfoloških svojstava različitih tipova biopepela	72
5.2. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na pedološke značajke tla	77
5.3. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na mineralni sastav tla	80
5.4. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na vegetativni rast i prinos	82
5.5. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na mineralni sastav test kultura.....	83
6. ZAKLJUČCI	87
7. LITERATURA	89
ŽIVOTOPIS AUTORA	117

Popis kratica:

ANOVA – analiza varijance

CV – koeficijent varijacije

DHMZ – Državni hidrometeorološki zavod

MDK – maksimalno dopuštena koncentracija

EC – električna vodljivost

BD – volumna gustoća tla

LB – lebdeći biopepeo

EU – Europska unija

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

HSD – *honestly significant difference*

HRGS – High-resolution gamma-ray spectrometry

OIE – obnovljivi izvori energije

GHG – emisija stakleničkih plinova

LB – lebdeći biopepeo

ISO – *International Organization for Standardization*

PAH – policiklički aromatski ugljikovodici

PCB – poliklorirani bifenil

KV – kapacitet zadržavanja vode

SIMS – sekundarna ionska masena spektrometrija

XRD – rendgenska difrakcija

FTIR – ATR Fourerova tranformacija s prigušenom
totalnaom refleksijom

SEM – EDS - Skenirajući elektronski mikroskop u kombinaciji s energetska dispersijskim spektrometrom

4 MLB – četiri mjeseca nakon primjena lebdećeg biopepela

5 MLB – pet mjeseci nakon primjene lebdećeg biopepela

17 MLB – sedamnaest mjeseci nakon primjene lebdećeg biopepela

Popis tablica:

Tablica 2.1. pH reakcija tla prema USA, FAO klasifikaciji (Sadovski 2019) i Škorić, (1982).

Tablica 4.1. Fizikalno-kemijska svojstva lebdećeg biopepela (LB).

Tablica 4.2. Količine organskih onečišćujućih tvari (poliklorirani bifenili – PBC i policiklički aromatski ugljikovodici – PAH) u lebdećem biopepelu (LB).

Tablica 4.3. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ i relativnog intenziteta (Rel. int. [%]) za pojedine minerale u uzorku lebdećeg biopepela (LB).

Tablica 4.4. Fizikalno-kemijska svojstva kiselih tala na lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije primjene lebdećeg biopepela (LB) (srednja vrijednost, $n=3$).

Tablica 4.5. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ i relativnog intenziteta (Rel. int. [%]) za pojedine minerale u uzorku površinskog (Ap) horizonta lokacije Široko Polje.

Tablica 4.6. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ i relativnog intenziteta (Rel. int. [%]) za pojedine minerale u uzorku površinskog (Ap) horizonta lokacije Ivan Dvor.

Tablica 4.7. Spektralno područje apsorpcijskih vrpca IR spektra površinskog Ap-horizonta tla lokacije Široko Polje i Ivan Dvor s dodijeljenim funkcionalnim skupinama i komponentama sastava tla.

Tablica 4.8. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na fizikalno-kemijska svojstva kiselog tla na lokaciji Široko Polje, četiri mjeseca nakon primjena LB (4 MLB) i sedamnaest mjeseci nakon primjene LB (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=4$, signifikantno * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Tablica 4.9. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na fizikalno-kemijska svojstva kiselog tla na lokaciji Ivan Dvor, pet mjeseci nakon primjena LB-a (5 MLB) i sedamnaest mjeseci nakon primjene LB (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=4$, signifikantno * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Tablica 4.10. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na svježi i suhi prinos te biomasu prosa (*Panicum milliaceum* L.) četiri

mjeseca nakon primjene LB (4 MLB) i suncokreta (*Helianthus annuus* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Tablica 4.11. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na koncentraciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu prosa (*Panicum milliaceum* L.) četiri mjeseca nakon primjene LB-a (4 MLB) i suncokreta (*Helianthus annuus* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$.

Tablica 4.12. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na akumulaciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu prosa (*Panicum milliaceum* L.) četiri mjeseca nakon primjene LB-a (4 MLB) i suncokreta (*Helianthus annuus* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Tablica 4.13. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na svježi i suhi prinost te biomasu suncokreta (*Helianthus annuus* L.) pet mjeseci nakon primjene LB-a (5 MLB) i buče (*Cucurbita pepo* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Tablica 4.14. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na koncentraciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu suncokreta (*Helianthus annuus* L.) pet mjeseci nakon primjene LB-a (5 MLB) i buče (*Cucurbita pepo* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Tablica 4.15. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na akumulaciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu suncokreta (*Helianthus annuus* L.) pet mjeseci nakon primjene LB-a (5 MLB) i buče (*Cucurbita pepo* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

Popis slika:

Slika 2.1 Reakcija pedoloških varijabli tla na dodani lebdeći pepeo. Grafički prikaz predviđene ukupne srednje veličine učinka za pH (A), električnu vodljivost – EC (B), kapacitet zadržavanja vode – KV (C) i volumnu gustoću tla – BD (D) (prema Horvatinec i sur., 2024).

Slika 2.2. Grafički prikaz predviđene ukupne srednje veličine učinka za utjecaj lebdećeg pepela na prinos biljaka (Horvatinec i sur., under review).

Slika 2.3. Rasprostranjenost lesiviranih tala u Hrvatskoj (Izvor: Husnjak, 2014).

Slika 3.1. Termoelektrana „Uni Viridas“ u Babinoj Gredi s drvnom biomasom (sječkom) spremnom za spaljivanje (A), nusproizvod izgaranja biomase – lebdeći biopepeo (LB) spreman za aplikaciju(B) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021).

Slika 3.2. (A) Karta Hrvatske i prikaz 34 parcele s lokacije Široko Polje s kojih je prikupljen proječni površinski uzorak tla (0–30 cm), po jedan sa svake parcele. (B) Izgled pokusne parcele nakon aplikacije lebdećeg biopepela (LB) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021).

Slika 3.3. (A) Karta Hrvatske i prikaz 5 parcela s lokacije Ivan Dvor s kojih je prikupljen proječni površinski uzorak tla (0–30 cm), po jedan sa svake parcele. (B) Izgled pokusne parcele nakon aplikacije lebdećeg biopepela (LB) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021).

Slika 3.4. Stadij tehnološke zrelosti prosa na pokusnoj lokaciji Široko Polje, mjerenje biljnih parametara na terenu te priprema za daljnje laboratorijske analize (Izvor: Ondrašek i sur., 2021).

Slika 3.5. Stadij tehnološke zrelosti suncokreta na pokusnoj lokaciji Široko Polje, mjerenje biljnih parametara na terenu te priprema za daljnje laboratorijske analize (Izvor: Ondrašek i sur., 2021).

Slika 3.6. Stadij tehnološke zrelosti buče na pokusnoj lokaciji Ivan Dvor, mjerenje biljnih parametara na terenu te priprema za daljnje laboratorijske analize (Izvor: Ondrašek i sur., 2022).

Slika 4.1. Karakterizacija lebdećeg biopepela (LB) rendgenskom analizom (XRD) (Qtz–

kvarc, Cal–kalcit, Hia–hidroskilapatit, Ark–arkanit, Prt–portlandit, Pir–piroluzit, Cri–cristobalit, Fcd–fairchildit).

Slika 4.2. Karakterizacija lebdećeg biopepela (LB) skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS).

Slika 4.3. Karakterizacija lebdećeg biopepela (LB) masenom spektrometrijom sekundarnih iona (SIMS).

Slika 4.4. Karakterističan infracrveni (IR) spektar lebdećeg biopepela (LB) s općom asignacijom pripadajućih temeljnih molekulskih vibracija (spektralno područje od 1800-600 cm^{-1}).

Slika 4.5. Pedološki profil i mikromonolit luvisola na lokaciji Široko Polje (Izvor: Ondašek i sur., 2021).

Slika 4.6. Pedološki profil i mikromonolit na lokaciji Ivan Dvor (Izvor: Ondrasek i sur. 2021).

Slika 4.7. Usporedni prikaz rendgenograma s naznačenim mineralima iz Ap horizonata s lokacija Široko Polje i Ivan Dvor (Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill/Ms-illit-muskovit, Mng – birnessit, Pl – plagioklas).

Slika 4.8. Karakterizacija površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokaciji Široko Polje skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS), prije primjene lebdećeg biopepela.

Slika. 4.9. Karakterizacija površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokaciji Ivan Dvor skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS), prije primjene lebdećeg biopepela.

Slika 4.10. Karakterizacija površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokaciji Široko Polje i Ivan Dvor masenom spektrometrijom sekundarnih iona (SIMS), prije primjene lebdećeg biopepela.

Slika 4.11. FTIR-ATR spektar uzoraka tla na lokaciji Široko Polje i Ivan Dvor (spektralno područje: 4000–500 cm^{-1}).

Slika 5.1. Snimka pepela s dna ložišta skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM

(A) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom – EDX (B) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021b).

Slika 5.2. Utjecaj pH tla na raspoloživost elemenata (Modificirano prema Lončarić i sur., 2015).

1. UVOD

Rastuće potrebe za energijom i opskrbom hranom, uz globalne klimatske promjene jedan su od najsloženijih izazova s kojima se suočava čovječanstvo i koje uzrokuju višestruko degradiranje prirodnih resursa. Kao odgovor na navedene pritiske promiče se dekarbonizacija i korištenje obnovljivih izvora energije kao što su postrojenja na biomasu (npr. toplinske elektrane, kogeneracije, sušare). Međutim, povećanje korištenja biomase za proizvodnju energije rezultira nakupljanjem pepela biomase (biopepela), nusproizvoda nakon izgaranja, a koji neodgovarajućim zbrinjavanjem može prouzročiti negativne posljedice u okolišu. Projekcije ukazuju na višestruko povećanje proizvodnje biopepela, koje premašuje 170 Mt/godišnje u svijetu (Zhai i sur., 2021), 15,5 Mt/godišnje u Europi (Agrela i sur. 2019), te preko 50 000 t/godišnje u Hrvatskoj (Milovanović i sur., 2019; Ondrasek i sur., 2021a) što zahtijeva sveobuhvatne strategije za njegovo održivo gospodarenje i ponovnu uporabu. Naime, još uvijek najčešća metoda zbrinjavanja biopepela je njegovo odlaganje (Carević i sur., 2016; Milovanović i sur., 2019), a što je dugoročno neodrživo. Brojne studije pokazuju da je biopepeo moguće na održiviji način zbrinuti odnosno iskoristiti u agro-šimskim ekosustavima uz dodatne beneficije kao što su povećanje plodnosti tala uz manju upotrebu mineralnih P i K gnojiva te ostalih komercijalnih kondicionera tla (razni vapneni materijali, frakcije vapnenca i dolomita) za neutralizaciju kiselih tala. Prednosti korištenja biopepela kao kondicionera kiselih tala su višestruke uslijed povećanja pH reakcije (Gill i sur., 2015), koja nastaje kao rezultat otpuštanja alkalnih elemenata (karbonati i hidroksidi Ca, K, Mg) iz složene matrice biopepela (Omil i sur., 2007). Naime, kao izrazito alkalni (pH>10) praškasti mineralni ostatak, biopepeo je vrlo topiv/reaktivan, bogat hranivim tvarima kao što su P, K, Ca, Mg, Zn, Mn itd. (Ondrasek i sur. 2021b, 2023). Nedavne studije su istraživale mogućnost korištenja biopepela kao potencijalnog poboljšivača tla kod različitih ograničenja u agroekosustavima, a posebice kod nedostatka hranjivih tvari (Johan i sur. 2021) i/ili kiselosti tala (Hossain i sur. 2021). Primjerice, u dvogodišnjem istraživanju Bunevicien i sur., (2020) dodatak biopepela povećao je plodnost tla i njegovu reakciju za 1,4 pH jedinicu u prvoj godini, odnosno 2,1 pH jedinicu u drugoj godini. Nadalje, dodavanjem biopepela u kiselom tlu na kojem se uzgajao kukuruz, značajno se povećao pH (za 2,5 pH jedinica) i električna vodljivost – EC (sa 0,07 na 1,3 dS/m), kao i koncentracija makro (Ca, Mg, K i P) i mikroelemenata (Na, Cu, Zn, Mn, Cd i Fe) (Ondrasek i sur., 2021a). Korištenjem

biopepela, makro-mikro elementi iz biomase se vraćaju u tlo te se biljkama povećava dostupnost hraniva, što potkrepljuju istraživanja Arshad i sur. (2012) čiji su rezultati pokazali značajan unos P kroz korijen biljke iz dubljih slojeva tla. Navedeno podupiru rezultati istraživanja Thind i sur. (2012) u kojemu se značajno povećao unos fosfora i kalija u zrnju i stabljici pšenice. Primjenom biopepela biljna hraniva postaju pristupačnija i lakše dostupna korijenu što rezultira boljim rastom i razvojem poljoprivrednih kultura. U skladu s time rezultati istraživanja dokazuju direktan pozitivan utjecaj biopepela na vegetativni rast i razvoj te povećanje prinosa rotkvice u usporedbi s kontrolom bez dodatka biopepela (Ondrasek i sur., 2021b), bolji prinos zrna pšenice (Garg i sur., 2015), graha (Demeyer i sur., 2001), graška i ječma (Arshad i sur., 2012) te uljane repice (Patterson i sur., 2004).

Kiselost tla jedan je među najčešćim nacionalnim, regionalnim i globalnim ograničavajućim faktorima za razvoj poljoprivrednih kultura s negativnim utjecajem na dostupnost fitonutrijenata, što u konačnici rezultira smanjenim prinosima, odnosno manjom proizvodnjom hrane (Islam i sur. 2021; Ondrasek i sur., 2023). Osim toga, kisela tla ($pH_{H_2O} < 5,5$) obično se odlikuju dodatnim ograničenjima kao što su: i) prekomjerna koncentracija fitotoksičnih iona (Al^{3+}) (Meriño-Gergichevich i sur. 2010), ii) smanjenja koncentracija aktivnih hraniva (Ca, Mg, K, P) i organske tvari, što ukazuje na nižu plodnost tla (Behera i sur. 2015; Ondrasek i sur., 2023) i/ili iii) strukturno degradirana tla, što dovodi do zbijenosti i smanjene infiltracije vode (Qin i sur. 2023). Kisela tla u Hrvatskoj rasprostiru se na >830 000 ha (Mesić i sur., 2009), a prilično su zastupljena na području Đakovštine >340 000 ha (Bašić i sur., 2007). Tla Đakovštine pripadaju lesiviranim tlima koja osim što imaju problema s kiselošću tla, ujedno su i slabije opskrbljena makro-mikro elementima (Ca, K, P, Zn) (Ondrasek i sur., 2023), što upućuje na opravdanu potrebu za pronalaskom ekonomičnog i ekološki prihvatljivog kondicionera tla. Recentna istraživanja (Voshell i sur., 2018; Tosti i sur., 2019; Ondrasek i sur., 2021a, 2021b, 2021c) potvrdila su kako biopepeo zbog svoje izrazito alkalne reakcije, povećanog sadržaja minerala i niske cijene pokazuje veliki melioracijski potencijal korištenja na poljoprivrednim kiselim tlima, te za bolju opskrbljenost tala osiromašenih određenim hranivima (Ca, Mg, K, P, Zn). Iskorištenjem biopepela u agro-šumskim-ekosustavima povećati će se plodnost tala uz manju upotrebu mineralnih gnojiva i komercijalnih kondicionera tla te će se time smanjiti njegovo odlaganje na neodgovarajuće površine, a što potencijalno predstavlja opasnost i rizike za žive organizme i okoliš.

1.1. Hipoteze i ciljevi istraživanja

Istraživanjem u okviru ove doktorske disertacije bit će testirane sljedeće hipoteze:

1. Primjena rastućih doza biopepela pozitivno će utjecati na kemijske značajke istraživanih tala
2. Primjena rastućih doza biopepela pozitivno će utjecati na prinos i mineralni sastav organa test kultura

Temeljem hipoteza postavljena su dva cilja istraživanja:

1. Utvrditi utjecaj rastućih doza biopepela na promjene u kemijskom sastavu istraživanih tala
2. Utvrditi utjecaj rastućih doza biopepela na visinu prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Nastajanje i potencijal biopepela

Kontinuirano veća potreba za energijom i potraga za novim izvorima energije dovele su do potrebe za povećanjem obnovljivih izvora energije prema Direktivi 2009/28/EZ, što je dovelo i do porasta korištenja energije iz biomase. Biomasa kao obnovljiv izvor energije ne doprinosi efektu staklenika zbog neutralne konverzije CO₂, čime postaje ekološki prihvatljiv izvor energije (Brazão Farinha i sur., 2017). Ulaskom u EU, Hrvatska je temeljem Direktive o poticanju uporabe obnovljivih izvora energije (OIE) preuzela obvezu povećanja uporabe energije iz obnovljivih izvora do 2020. na 20% u bruto potrošnji, u skladu s čime je 2013. usvojen Nacionalni akcijski plan za OIE. U sklopu navedenog plana, Hrvatska je sufinancirala izgradnju elektrana i toplana na biomasu, kao jednog od značajnih OIE. Kao rezultat akcijskog plana u Hrvatskoj su otvorena brojna postrojenja na biomasu (termoelektrane, toplane, sušare) čime je značajno povećana proizvodnja energije iz obnovljivih izvora. Prema podacima HROTE (2023) dobivena količina energije iz 38 elektrana na biomasu je 89.843 kW, dok su sklopljeni ugovori za dodatne tri elektrane s priključnom snagom od 1.349 kW koje još nisu aktivirane. Uzimajući u obzir potrebni potencijal biomase za realizaciju svih sklopljenih ugovora o otkupu električne energije, instalirana snaga elektrana na biomasu povećana je s 35.950 kW (HROTE 2017) na 89.843 kW (HROTE 2023). Time je doprinos elektrana na biomasu u ukupnoj proizvodnji električne energije iz obnovljivih izvora dosegao 31% (HROTE 2023), čime se potvrđuje njihova ključna uloga u održivom energetsom sustavu Hrvatske. Izgaranje biomase neizbježno dovodi do stvaranja pepela koji se klasificira kao pepeo biomase, uključujući pepeo od drva (biopepeo). Prema Pravilniku (NN 90/15) pepeo biomase je definiran kao otpad: „Otpad iz termičkih procesa“, odnosno 10 01 otpad iz termoelektrana i ostalih postrojenja u kojima se odvija sagorijevanje. Uobičajeno se tijekom izgaranja 1 tone drvene biomase proizvede 5 MWh energije i 20–50 kg biopepela. Istovremeno, procjenjuje se da bi ukupno generirani pepeo od drvene biomase mogao doseći 50 000 t/godišnje (Milovanović i sur., 2019; Ondrasek et al 2021a) te i više ako ovome pridodamo otpad i ostatke iz poljoprivrede te biomasu energetskih nasada.

Projekcije ukazuju da se na razini EU proizvede 15,5 milijuna tona godišnje (Štirmer i

Carević 2022) od kojih se 70% odlaže (uzrokuje financijske i materijalne gubitke te postaje sve izraženija briga za okoliš), dok se ostatak ponovno koristi u industrijskim granama (Carević i sur., 2016) ili kao poboljšivač tla u poljoprivredi (Ondrasek i sur., 2021a, 2021b, 2023).

Putem složenih fizikalno-kemijskih procesa biopepeo tijekom spaljivanja nastaje od vezane anorganske materije koja je dio organske strukture biomase i mineralnih čestica. Fizikalno-kemijska svojstva biopepela ovise o porijeklu biomase, tehnologiji i temperaturi spaljivanja, količini mineralnih nečistoća, načinu obrade biomase i lokaciji izvora biomase. S obzirom na visoki postotak deponiranja biopepela postoji izrazita opasnost od ekološkog rizika prilikom njegovog neprikladnog i nekontroliranog odlaganja koje primjerice može dovesti do aktivacije i ispiranja reaktivnih kemijskih oblika uzrokujući kontaminaciju podzemnih voda (Ottosen i Sigvardsen, 2024). Nadalje, problem su i visoke cijene za pravilno zbrinjavanje (odlaganje) biopepela, koja dosežu 500 eura/t, a koje će u budućnosti porasti kao posljedica poreza na otpad ili naknade za zbrinjavanje te problema pronalaska novih odlagališta zbog striktnih EU direktiva (Brazão Farinha i sur., 2019). S ciljem postizanja koncepta „zero waste“ i smanjenja emisije CO₂, znanstvena istraživanja sve više usmjeravaju pažnju na mogućnosti ponovne upotrebe biopepela u različitim sektorima, uključujući građevinsku industriju (Carević i sur., 2019), poljoprivredu (Ondrasek et al., 2021a, 2021b) i šumarstvo (Błońska et al., 2023). Međutim, primjena biopepela, osobito u poljoprivrednim i šumskim sustavima, podložna je regulatornim ograničenjima, poput sadržaj organskih onečišćujućih tvari i teških metala, međutim nisu navedena i neka vremenska ograničenja (npr. maksimalne dozvoljene količine od 8 t/ha u razdoblju od deset godina), što zahtijeva dodatna istraživanja u kontekstu dugoročnih ekoloških i agronomskih učinaka.

2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva biopepela

Biopepelom smatramo mineralni ostatak dobiven izgaranjem (oksidacijom) organskih ostataka iz poljoprivrede, šumarstva, ali isključujući ugljen (Ondrasek, 2022). Biopepeo je uglavnom umjereno tamne do svijetlosive boje (Jalal i sur., 2015), različitih veličina, morfologija i oblika čestica u rasponu od okruglih, kristalnih, kutnih, amorfnih, neprozirnih, magnetnih, vezikularnih, cenosfernih, plerofsernih do složene porozne aglomeracije s međučestičnim prostorom nano veličine (Ondrasek i sur., 2021c).

Recentne studije potvrdile su izrazito složeni i heterogeni fizikalno-kemijski sastav i svojstva matrica biopepela (Ondrasek i sur., 2021a, 2021b, 2021c). Sadrži visoku koncentraciju hranivih tvari, sa preko 200 različitih minerala (uglavnom Ca, Mg, Si, P, K, Zn, Fe, Al i Mn) koji su potvrđeni u različitim vrstama i/ili frakcijama (Maresca i sur., 2017), ali i mogućnost prisutstva štetnih organskih komponenata kao što su policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), poliklorirani bifenili (PCB) i teški metali. Za usporedbu, rendgenski difrakcijski (XRD) spektralni otisci (Ondrasek i sur., 2021c) potvrđuju kompleksno-raznoliku mineralogiju matrice biopepela i jasne razlike u fizikalno-kemijskim svojstvima (npr. pepeo s dna ložišta u odnosu na lebdeći pepeo, iako oboje dolaze iz identičnog postrojenja i tehnologije izgaranja te istog ishodišnog materijala), ali pokazuju i neke sličnosti u mineralima kao što je sadržaj s Ca/Mg karbonatnim mineralima (npr. dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). O anorganskom sastavu biomase ovisi kemijski sastav dobivenog biopepela (Vassilev i sur., 2013; Carević i sur., 2019). Primjerice, udio CaO u biopepelu šumske biomase znatno je veći od onog iz poljoprivredne biomase, ali je udio SiO_2 i Cl manji. U usporedbi s pepelom od ugljena, biopepeo obično ima niže koncentracije minerala koji sadrže S (npr. arkanit – K_2SO_4) (Singh i sur., 2020).

Općenito, fizikalno-kemijski sastav matrica biopepela uvjetovan je brojnim čimbenicima, uključujući: i) vrstu pepela (pepeo s dna ložišta ili lebdeći pepeo), ii) izvor biomase (pepeo drvene biomase naspram pepela od zeljaste biomase/ poljoprivrednih kultura) (Ondrasek i sur., 2021c), iii) parametri izgaranja (npr. temperatura, tehnologija spaljivanja), iv) tehnologija nakon izgaranja (mokra naspram suhog hlađenja) (Asokbunyarat i sur., 2015). Na primjer, temperature izgaranja >400 °C dovode do višeg stupnja karbonizacije biopepela i pospješuju aromatsku kondenzaciju degradiranih alifatskih skupina, praćene gubicima O_2 i N tijekom procesa dehidracije i dekarboksilacije (Gámiz i sur., 2019). Ključno je razumjeti fizikalno-kemijska svojstva biopepela, jer ona odražavaju temeljna svojstva izvorne biomase iz koje je pepeo nastao. Ova povezanost omogućuje bolje predviđanje kvalitete ishodišnog materijala, što je važno za njegovu daljnju upotrebu i sigurnost u poljoprivredi (Tao i sur., 2012). Osim toga, razumijevanje tih svojstava omogućuje optimizaciju parametara procesa izgaranja i naknadne obrade (post-izgaranja), s ciljem smanjenja ili potpune eliminacije zagađujućih tvari, PCB-a, PAH-a i toksičnih metala. Time se ne samo poboljšava ekološka prihvatljivost biopepela, već se otvaraju mogućnosti njegove sigurne primjene u poljoprivredi (u proizvodnji hrane) i šumarstvu.

Prema kemijskom sastavu pepeo dobiven iz agrobiomase je relativno više obogaćen K, P, S i Cl nego pepeo drvene biomase koji ima veći sadržaj Ca, Mg i Mn, ali i viši pH (Vassilev i sur., 2013). Također, pepeo drvene biomase pokazuje veće varijacije u sastavu pepela od onih dobivenih iz zeljastih biljaka. Općenito, sadržaj Ca teži postupnom smanjenju, a sadržaj Si raste redom: drvenasta biomasa > zeljaste dvosupnice > C4 graminoidi > C3 graminoidi (Tao i sur., 2012; Ondrasek i sur., 2021c). Unatoč svojim različitim strukturnim svojstvima, biopepeo se može koristiti za učinkovito obnavljanje kisele pH reakcije tla s nedostatkom hranivih tvari (Ondrasek i sur., 2023), sanaciju kontaminiranih tala u poljoprivrednim i šumskim ekosustavima (Ondrasek i sur., 2021c) u industriji (Zagvozda i sur., 2018) kao i u procesima obrade tekućeg/krutog otpada (Ondrasek i sur. 2021b).

Fizikalno-kemijska svojstva biopepela ključna su u procjeni rizika za okoliš i za izbjegavanje mogućih negativnih implikacija tijekom različitih scenarija, kao što su (de)karbonizacija, infiltracija vode, ili ispiranje. Studija Ondrasek i sur., (2021c) sumarno je prikazala rezultate statističke procjene fizikalno-kemijskog sastava 37 različitih vrsta pepela dobivenih iz drvene biomase, prema kojoj je srednja vrijednost pH reakcije lebdećeg pepela, pepela s dna ložišta i pepela miješanih frakcija izrazito alkalna (11,8–13,1), uglavnom zbog visokog sadržaja alkalnih oksida (u % w/w): CaO (47,2) > SiO₂ (12,8) > K₂O (11,2) > MgO (4,2) > SO₃ (3,1) > Al₂O₃(3,1) > P₂O₅ (2,4) > Fe₂O₃ (1,6) > TiO₂ (0,18). Utvrđene su visoko značajne pozitivne korelacije između SO₃ i K₂O, i Na₂O_{eq} (koji predstavljaju alkalne spojeve), i K₂O i Na₂O_{eq}, ali postoji vrlo značajna negativna korelacija između SiO₂ i CaO. Također, analiza glavnih komponenata (PCA) na podacima višedimenzionalne strukture fizikalno-kemijskih svojstava biopepela pokazala je da su uzorci pepela s dna ložišta povezani s visokim koncentracijama SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ i Fe₂O₃ koja predisponiraju upotrebu pepela s dna ložišta uglavnom za industrijski sektor (npr. u industriji za cementne materijale) (Ondasek i sur., 2021c). Uzorci lebdećeg biopepela kao i pepela miješanih frakcija uglavnom su korelirali s N, K, P, Ca oksidima, Ca karbonatom i pH, što bi moglo ukazivati na njihovu jaku sposobnost adsorpcije/taloženje s metalima (npr. karbonat-metalo-kompleksi, fosfati taloga) i/ili s nekim agrokemikalijama (Ondrasek i sur., 2021c) u alkalnim tlima i vodenim sredinama. Takva diverzifikacija među različitim frakcijama biopepela potvrđuje studija Park i sur. (2020) u kojoj su adsorpcijski mehanizmi lebdećeg pepela drvene biomase bili izrazito različiti, no u usporedbi s frakcijom pepela s dna ložišta imali su 4 puta veći potencijal adsorpcije metala u vrlo

kiseloj sredini (pH 2–6). Takva zapažanja u skladu su s dobro poznatom izraženo alkalnom matricom biopepela kao rezultatom otapanja i trošenja spomenutih alkalnih karbonata, bikarbonata, silikata, oksida, hidroksida, i dr. (Pöykiö i sur., 2014; Freire i sur., 2015). Prisutnost i topivost alkalnih metala u matrici biopepela (Ca, Mg i K karbonata i hidroksida) (He i sur., 2017.; Yousuf i sur., 2020.), utječe na reaktivnost i ispiranje kod anorganske faze koje mogu imati značajan utjecaj na tlo i recikliranje hranjivih tvari u tlu. Time biopepeo pokazuje veliki potencijal kao materijal za kalcizaciju u melioraciji poljoprivrednih ili šumskih tala (Indiramma et al., 2020). Osim toga, korištenje biopepela pridonosi smanjenju emisija CO₂ (Basu et al., 2009; Ukwattage et al., 2013), budući da se biomasa, iz koje pepeo nastaje, smatra ugljično neutralnim gorivom. Za razliku od fosilnih goriva, čije izgaranje povećava koncentraciju CO₂ u atmosferi, biomasa tijekom svog rasta putem fotosinteze veže onoliko CO₂ koliko se kasnije oslobađa njezinim izgaranjem. Time se doprinosi održivosti i smanjenju ukupnog ugljičnog otiska, što biopepeo čini ekološki prihvatljivim resursom za daljnju primjenu.

2.1.2. Utjecaj lebdećeg biopepela na glavne pedovarijable

Biopepeo je značajan alkalni nusproizvod s potencijalom da se održivo zbrine odnosno iskoristi (reciklira) u agro- i šumskim ekosustavima, u svrhu poboljšanja glavnih pedovarijabli kao što su pH, EC, kapaciteta zadržavanja vode (KV), i volumne gustoće tla (BD). Primjerice, u studiji Horvatinec i sur. (2024) provedena je više razinska meta-analiza utjecaja lebdećeg pepela na glavne pedovarijable, za koju je pretraženo 1325 studija iz baza *Web of Science*, *Science direct* i *Hrčak*. Metodologijom uključivosti/isključivosti studija u konačnoj analizi podataka obuhvaćeno je 30 studija koristeći model slučajnog učinka i neagregirane skupove podataka (ukupni učinak u meta-analizi bio je iz 392 veličine učinka). Testirani su različiti modeli kao što je tip eksperimenta, količina primjene lebdećeg biopepela, vrsta tla i namjena (korištenje) zemljišta, te dva različita meta-analitička pristupa na promatranim pedovarijablama: i) *uni*-moderatorski pristup, razmatrajući modele zasebno, i ii) multi-moderatorski pristup, uzimajući u obzir kombinirane modele, odnosno njihove brojne interakcije. Meta-analizom je utvrđeno da je primjena lebdećeg pepela povećala pH tla za 15,4%, EC za 51,7%, KV za 22,6% i smanjila BD za 13,5% (Horvatinec i sur., 2024; Slika 2.1). pH kao glavna varijabla tla (Ondrasek i Rengel, 2021.), značajno utječe na biogeokemijske

procesu, izravno utječući na topljivost, pokretljivost i bioraspoloživost hranjivih tvari (Neina, 2019). Navedeni faktori imaju izravne implikacije na rast i razvoj biljaka (Husson et al., 2021), stoga je pH tla ključna za optimizaciju kruženja hranjivih tvari u tlu i ishranu biljaka, s obzirom na njezin sveprisutan utjecaj na cjelokupni ekosustav (Msimbira i Smith, 2020). Promatrani učinci lebdećeg pepela na pH tla mogu se pripisati tipično alkalnoj prirodi većine pepela, koja otapanjem podiže pH reakciju tla i smanjuje njihovu kiselost (Bidar i sur., 2016.; Panda i Biswal, 2018.; Bhavya i sur., 2022). Kalcizacijski učinak biopepela pripisuje se otapanju alkalnih minerala unutar njegove matrice, koja sadrži spojeve poput vapna (CaO), portlandita (Ca(OH)₂), kalijeva oksida (K₂O) i periklaza (MgO) (Maresca i sur., 2017.; Ondrasek i sur., 2021a).

Značajan porast EC tla nakon primjene lebdećeg pepela (Slika 2.1B) može se pripisati visokom sadržaju reaktivnih i topljivih soli u lebdećem pepelu, koje se disociraju i oslobađaju makro/mikro elemente (Ondrasek i sur., 2023). Osim toga, alkalna priroda lebdećeg biopepela mijenja pH tla, povećavajući topljivost postojećih minerala/soli u tlu, što dovodi do oslobađanja dodatnih iona i daljnjeg povećanja EC (Nayak i sur., 2018). Dugoročno povećanje EC tla (Slika 2.1B) može izazvati brojne probleme povezane s prekomjernim salinitetom tla, uključujući smanjen rast biljaka, niži prinos i lošiju kvalitetu usjeva (Shrivastava i Kumar, 2015) te u konačnici potaknuti nepovratne procese degradacije tla, kao što su stvaranje pokorice, pucanje, erozija i smanjenje biološke raznolikosti tla (Garcia-Sanchez i sur., 2015; Safdar i sur., 2019; Ondrasek i Rengel, 2021). Biljke uzgajane u uvjetima povišenog saliniteta tla izložene su složenim posljedicama stresa, koje uključuju osmotski stres (Shah i sur., 2022), neravnotežu hranjivih tvari i toksičnost (Kaya i sur., 2024). S obzirom na složenu prirodu reakcije tla na specifične vrste soli, svaka promjena vezana uz salinitet tla zahtijeva odgovarajuće strategije upravljanja (Ondrasek i Rengel, 2021). Stoga je nužno unaprijed analizirati kemijska svojstva tla i lebdećeg pepela prije njegove primjene u kontekstu poboljšivača tla.

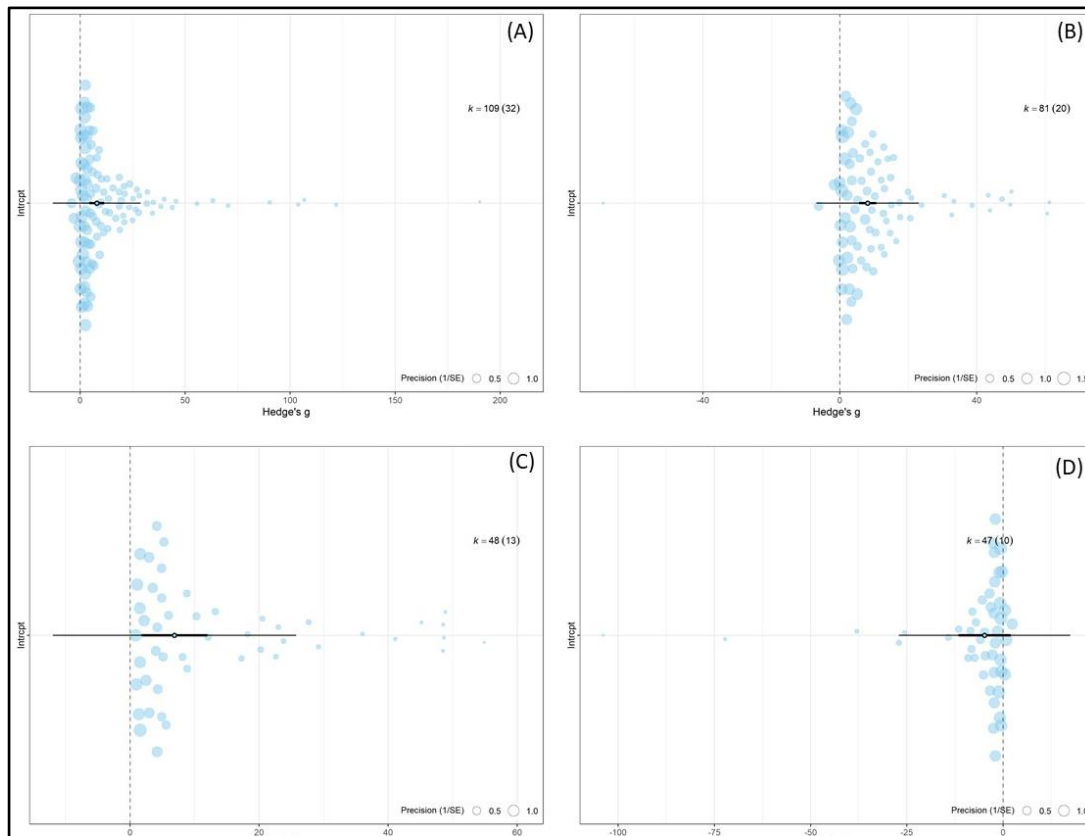
Brojna istraživanja istaknula su pozitivan utjecaj lebdećeg pepela na KV (Panda i Biswal, 2018; Song i sur., 2020), što je također pokazala predmetna meta analiza (Horvatinec i sur., 2024; Slika 2.1C). KV tla prvenstveno je određena složenom mrežom pora i karakteristikama poput povezanosti pora, njihove veličine i raspodjele, sadržaja organske tvari u tlu te raspodjele veličine čestica (Lal, 2020; Pires i sur., 2020). Poboljšanje KV tla nakon primjene lebdećeg pepela može se pripisati visokom

udjelu SiO_2 u lebdećem pepelu (Miricioiu i Niculescu, 2020), prisutnosti pucolana (Golewski, 2022), značajnom udjelu specifičnih čestica biopepela (cenosfere i plerosfere, 1–300 μm) te kompleksnoj smjesi njihovih poroznih aglomerata (Ondrasek i sur., 2021c), koji dodatno poboljšavaju fizikalno-mehaničke karakteristike tla, osobito tala težeg mehaničkog sastava (Dhindsa i sur., 2016; Ünsever i Diallo, 2019). Povećanje KV tla primjenom lebdećeg pepela također se može objasniti velikom površinom finih čestica lebdećeg pepela (Kumar i sur., 2017), koje pružaju veće područje za zadržavanje vode putem mehanizama kao što su kapilarnost, adsorpcija i kohezija (Saha i sur., 2020; Miao i sur., 2023).

Volumna gustoća tla (BD) usko je povezana s raspodjelom veličine čestica tla (Fernández-Ugalde i Tóth, 2017; Rabot i sur., 2018) te funkcionalnošću tla, koja uključuje čimbenike poput sposobnosti rasta korijena i prisutnosti mezzo/makro i mikro pora unutar volumena tla (Gao i sur., 2017; Zeri i sur., 2018). Zbog visokog sadržaja Si u lebdećem pepelu (do 33% masenog udjela) (Moayedi sur., 2019), zabilježeno je smanjenje BD tla nakon primjene lebdećeg pepela, što su potvrdili Trivedi i sur. (2013), Garg i sur. (2015) te Jain i Tembhurkar (2023). Isti autori navode niz drugih poboljšanja u tlu nakon primjene pepela, kao što je povećana poroznost, bolji uvjeti za obradu tla, boljoj penetraciji korijena i većem KV. Kod tala koja pokazuju visoku ekspanzivnost i sklonost volumetrijskim promjenama, kao što su pucanje, skupljanje i oscilacije podzemne vode, primjena različitih vrsta pepela može stabilizirati tlo. Osim toga, pepeo može poboljšati konzistenciju tla i smanjiti indeks plastičnosti, što rezultira smanjenjem bubrenja i stlačivosti tla (Turan i sur., 2019). Nastala poboljšanja u tlu nakon primjene lebdećeg pepela pripisuju se relativno nižoj gustoći pepela, smanjenoj stlačivosti, višim stopama konsolidacije, boljoj stabilnosti volumena te puzolanskoj reaktivnosti matriksa pepela, što potiče aglomeraciju s česticama pepela i tla (Mir i Sridharan, 2013; Jafer i sur., 2018). Smanjenje BD tla nakon primjene lebdećeg pepela može se objasniti različitim mehanizmima: i) finom veličinom čestica i nižom gustoćom pepela u odnosu na tlo (Ondrasek i sur., 2021c), čime se popunjavaju praznine između čestica tla, smanjuje zbijenost tla i poboljšava njegova struktura, te ii) formiranjem agregata tla, koji povećavaju poroznost tla i smanjuju BD stvaranjem većih pora unutar tla (Panda i Biswal, 2018).

Dodatno, u studiji Horvatinec i sur. (2024) meta-analitički modeli su utvrdili značajan porast pH i EC tla samo uz relativno niže doze lebdećeg pepela (do 20%). Osim toga, utjecaj lebdećeg pepela na pH i EC je bio značajno pozitivan u kiselom ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 6,5$),

značajno negativan u alkalnom ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > 7,2$), a nije bio značajan u neutralnom ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,6\text{--}7,2$) tipu tla. Isti model utvrdio je da količine apliciranog lebdećeg pepela iznad 5% značajno povećaju KV, ali smanjuju BD. Nadalje, modeli s više moderatora i njihovim interakcijama istovremeno, utvrdili su dvije značajne interakcije: i) između različitih doza lebdećeg pepela i načina korištenja zemljišta, i ii) između različitih doza lebdećeg pepela i tipa tla (Horvatinec i sur., 2024). Potvrđeni pozitivni učinci lebdećeg pepela na ključna svojstva tla ukazuju na njegov značajan potencijal kao vrijednog resursa za kondicioniranje tla uz istovremeno smanjenje otpada. Ipak, nužno je pažljivo odrediti dozu pepela, uzeti u obzir tip tla i namjenu zemljišta kako bi se optimizirala primjena lebdećeg pepela te spriječile moguće negativne posljedice na okoliš (Horvatinec i sur., 2024).



Slika 2.1 Reakcija pedoloških varijabli nakon primjene lebdećeg pepela. Grafički prikaz predviđene ukupne srednje veličine učinka za pH (A), električnu vodljivost – EC (B), kapacitet zadržavanja vode – KV (C) i volumnu gustoću tla – BD (D) (prema Horvatinec i sur., 2024).

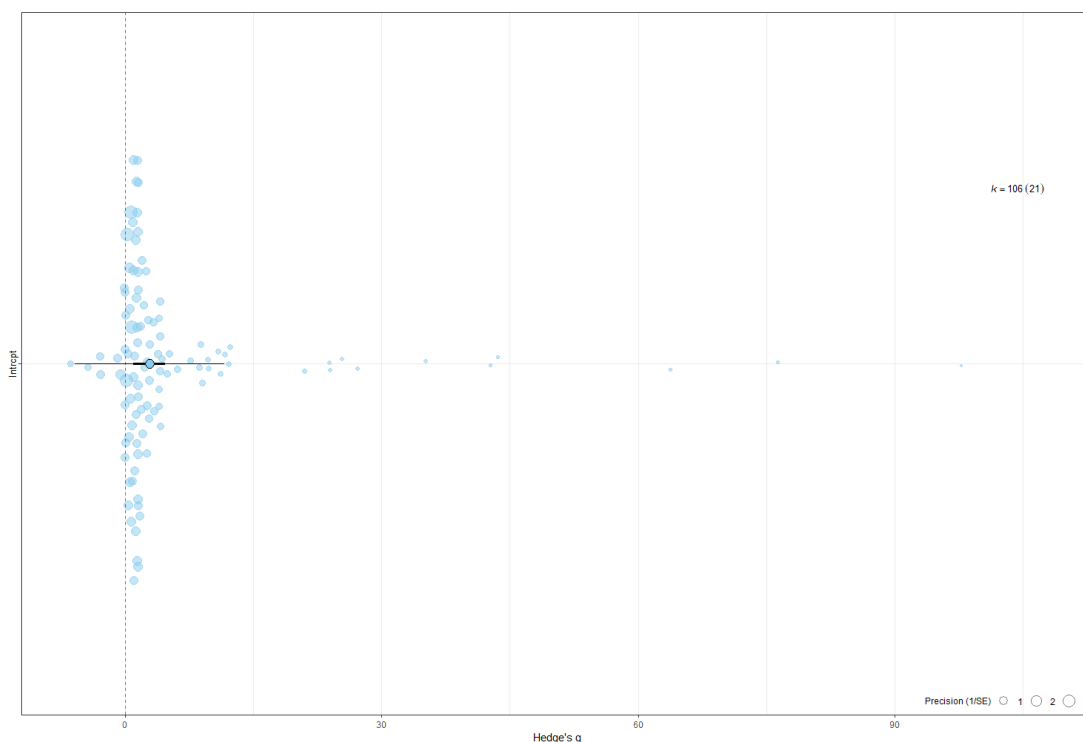
2.1.3. Utjecaj biopepela na mineralni sastav tla i prinos poljoprivrednih kultura

Zahvaljujući visokim koncentracija minerala te makro- i mikronutrijenata (Saletnik i sur., 2018; Ondrasek i sur., 2021c), aplikacija biopepela može povećati koncentraciju makroelemenata (K, Ca, Mg, P) i mikroelemenata (Na, Cu, Zn, Mn, Cd, Fe) u tlu (Lucchini i sur., 2014; Ondrasek i sur., 2021a; Ondrasek i sur., 2023). U istraživanju koje su proveli Ondrasek i sur. (2021a) u kontroliranim uvjetima dodatak biopepela (dozacija 1,25%) 40 dana nakon aplikacije, značajno je promijenio koncentraciju nekoliko elemenata u rizosferi tla. Primjerice, koncentracije Cd (8,5 puta), Ca (5,4 puta) P (2,9 puta), K (2,1 puta) i Mg (1,25 puta), dok su koncentracije Cu, Mn, Zn redom porasle za 28%, 22% i Zn 12%.

Jedan od ključnih utjecaja biopepela na mineralni sastav tla je njegova sposobnost da poveća bioraspoloživost hranjivih tvari. Biopepeo sadrži visoke koncentracije lako topljivih spojeva, poput K_2CO_3 i CaO, koji mogu brzo otpustiti hranjive tvari u tlo. Ovo otpuštanje ne samo da povećava ukupnu koncentraciju hranjivih tvari u tlu, već i njihovu dostupnost biljkama. Na primjer, K i Ca, kao jedni od ključnih elementa za rast i razvoj biljaka, postaju dostupniji kroz povećanu ionizaciju i smanjenu adsorpciju na čestice tla (Sardans i Peñuelas 2021). Osim povećanja koncentracija hranjivih tvari, biopepeo također može promijeniti pH tla, što dodatno utječe na dostupnost minerala. Povećanje pH tla može smanjiti topljivost toksičnih metala poput Al i Mn, smanjujući njihovu toksičnost za biljke i mikroorganizme. Međutim, povećanje pH tla također može smanjiti topljivost esencijalnih mikronutrijenata poput Fe, Cu i Zn, što može utjecati na njihovu fitoekstrakciju (Florentino i sur., 2021). Uz to, prisutnost teških metala u biopepelu, kao što su Cd i Pb, može predstavljati rizik od kontaminacije tla. Povećanje koncentracije teških metala u tlu nakon aplikacije pepela sa povećanom koncentracijom metala može dovesti do njihovog povećanog usvjanja i akumulacije u biljkama, što može imati štetne učinke na poljoprivrednu proizvodnju i kvalitetu hrane (Alengebawy i sur., 2021). Zbog toga je ključno provesti detaljnu karakterizaciju biopepela prije njegove primjene u poljoprivredi, kako bi se osiguralo da koncentracije teških metala ostanu unutar sigurnih, odnosno maksimalno dopuštenih granica. Dodatno, potrebna su daljnja istraživanja kako bi se razumjeli dugoročni učinci primjene biopepela na mineralni sastav tla i dinamiku hranjivih tvari. Iako primjena biopepela može značajno poboljšati mineralni sastav tla i njegovu plodnost, postoje

potencijalni rizici povezani s povećanom biopristupačnošću teških metala. Stoga je potrebno pažljivo upravljanje i daljnje istraživanje kako bi se optimizirala njegoa upotreba u poljoprivrednim i ekološkim sustavima.

Korištenjem biopepela, makro- i mikroelementi iz biomase se vraćaju u tlo, čime se povećava njihova dostupnost biljkama, što je potkrijepljeno istraživanjima Arshad i sur. (2012), koji su pokazali značajan unos P kroz korijen biljke iz dubljih slojeva tla. Ovi rezultati su potvrđeni istraživanjima Thind i sur. (2012), koja su zabilježili značajan porast unosa P i K u zrnu i stabljici pšenice. Primjena biopepela ne samo da povećava dostupnost hranjivih tvari, već također čini biljna hraniva pristupačnijima i lakše dostupnima korijenu biljaka čime se izravno može povećati prinos poljoprivrednih kultura. Na primjer meta analiza utjecaja lebdećeg pepela na prinos biljaka koja je temeljena na 21 studiji i 106 veličina učinaka utvrdila je značajno povećanje prinosa za 56% (Slika 2.2., Horvatinec i sur. under review). Veličina učinka bila je jaka, pozitivna i statistički značajna (Hedge's $g = 2,87$, $p < 0,001$).



Slika 2.2. Grafički prikaz predviđene ukupne srednje veličine učinka primjene lebdećeg pepela na prinos biljaka (Horvatinec i sur. under review).

Osim povećanja prinosa, biopepeo može imati i druge pozitivne učinke na tlo i biljni

rast. Primjena biopepela može povećati aktivnost mikrobnih enzima u rizosferi, što dodatno poboljšava proces mineralizacije i bioraspoloživost hranjivih tvari (Demeyer i sur., 2001). Mikrobiološka aktivnost je ključna za razgradnju organske tvari i oslobađanje hranjivih tvari, a povećana enzimatska aktivnost može pospješiti ciklus hranjivih tvari u tlu, čime se dodatno potiče rast biljaka. Važno je napomenuti da primjena biopepela može povećati prinos usjeva do 45% više u usporedbi s vapnom (Risse i Gaskin, 2010). Ovo je značajno jer vapno, iako se tradicionalno koristi za korekciju pH tla, ne osigurava dodatne hranjive tvari koje biopepeo može osigurati svojom daleko složenijom matricom. Vapno i neki drugi kondicioneri tla za melioracije kiselih tala, kao što su određene frakcije vapnenca i dolomita, uglavnom ne sadrže elemente u tragovima niti makroelemente kao što su K, P, Zn, Mn, Fe, itd., koji su ključni za rast biljaka.

2.2. Kiselost tla

2.2.1. Uzroci i posljedice kiselosti tala

Kiselost tla određena je količinom aktivnosti H^+ iona u otopini tla te ima veliki utjecaj na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla (Neina 2019; Horvatinec i sur., 2024;), tj. na kemijsko trošenje minerala, tvorbu sekundarnih minerala, proces humifikacije, biogeokemijsko kruženje hranjivih tvari, te elemenata u tragovima (Tao i sur., 2019). Općenito, postoje dvije vrste kiselosti tla: i) aktivna kiselost koja se javlja zbog visoke koncentracije H^+ iona u otopini tla što se može pripisati H_2CO_3 , organskim kiselinama topivim u vodi i hidrolitičkim kiselim solima; te ii) izmjenjiva kiselost koja se odnosi na ione H^+ i Al^{3+} adsorbirane na koloidima tla (Agegnehu et al., 2021).

Nepovoljna kemijska svojstva tla postala su značajan problem povezan s degradacijom tla u posljednjim desetljećima (Zeng i sur., 2017.; Chen i sur., 2022.). Procjenjuje se da kisela ($pH \leq 6,5$) tla (Tablica 2.1) pokrivaju više od 2,5 milijarde ha diljem svijeta, što čini približno 50% obradivog i potencijalno obradivog zemljišta, a te se površine povećavaju (Bian i sur., 2013; Dai et al., 2017; Zhu i Shen, 2023). Zakiseljavanje tla može nastati prirodnim procesima uzrokovano trošenjem minerala, ispiranjem iona i razgradnjom organske tvari, ali i antropogenom aktivnosti uključujući kisele kiše uzrokovane izgaranjem fosilnih goriva i neodgovarajućim poljoprivrednim praksama (npr. prekomjerna upotreba dušičnih gnojiva koja zakiseljuju (uglavnom na bazi

amonijaka) i gubitak bazičnih kationa (Ca, Mg i K) uklanjanjem žetvenih ostataka (Van Antwerpen et al. 2022). pH tla se smatra jednom od glavnih (ključnih) varijabli tla, jer utječe na površinski naboj tla i adsorpcijski kompleks, a preko njega izravno i neizravno na sve odlike tla i njegove plodnosti (Rengel, 2015). Ioni H^+ i Al^{3+} lako se adsorbiraju na minerale gline, oslobađajući ione Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ , koji se naknadno mogu isprati iz tla procjednom vodom, uzrokujući eluvijaciju površinskog i podpovršinskog horizonta tla. Prema tome, zakiseljavanje tla smanjuje dostupnost hranjivih tvari (K, P, Mg, Ca), otežavajući rast biljaka usljed njihova nedostatka, te povećava dostupnost toksičnih metala (npr. Cd i Pb) i drugih štetnih elemenata (npr. Al i Mn), posebno u tlima sa pH reakcijom $<4,5$ (Sun i sur., 2016.; Abedi i Mojiri, 2020.; Chen i sur., 2022.). Nadalje, u kiselim tlima moguće su pojave fitotoksičnosti, uslijed povećane topivosti, mobilnosti i unosa Al, Fe, Zn i Mn (Shetty i Prakash, 2020). Kiselost tla predstavlja jedan od ključnih ograničavajućih faktora plodnosti koja, ovisno o intenzitetu, može negativno utjecati na brojne druge pedološke varijable, poput vodopropusnosti, stabilnosti agregata i strukture tla (Stătescu i sur., 2013; Ondrašek i sur., 2014; Xu i sur., 2021) Uslijed kiselosti tla razvoj biljaka je ograničen, visina prinosa se bitno smanjuje te je održivo upravljanje kiselim tlima od vitalnog značaja za održivu proizvodnju hrane uslijed rasta populacije i sve veće potražnje za hranom.

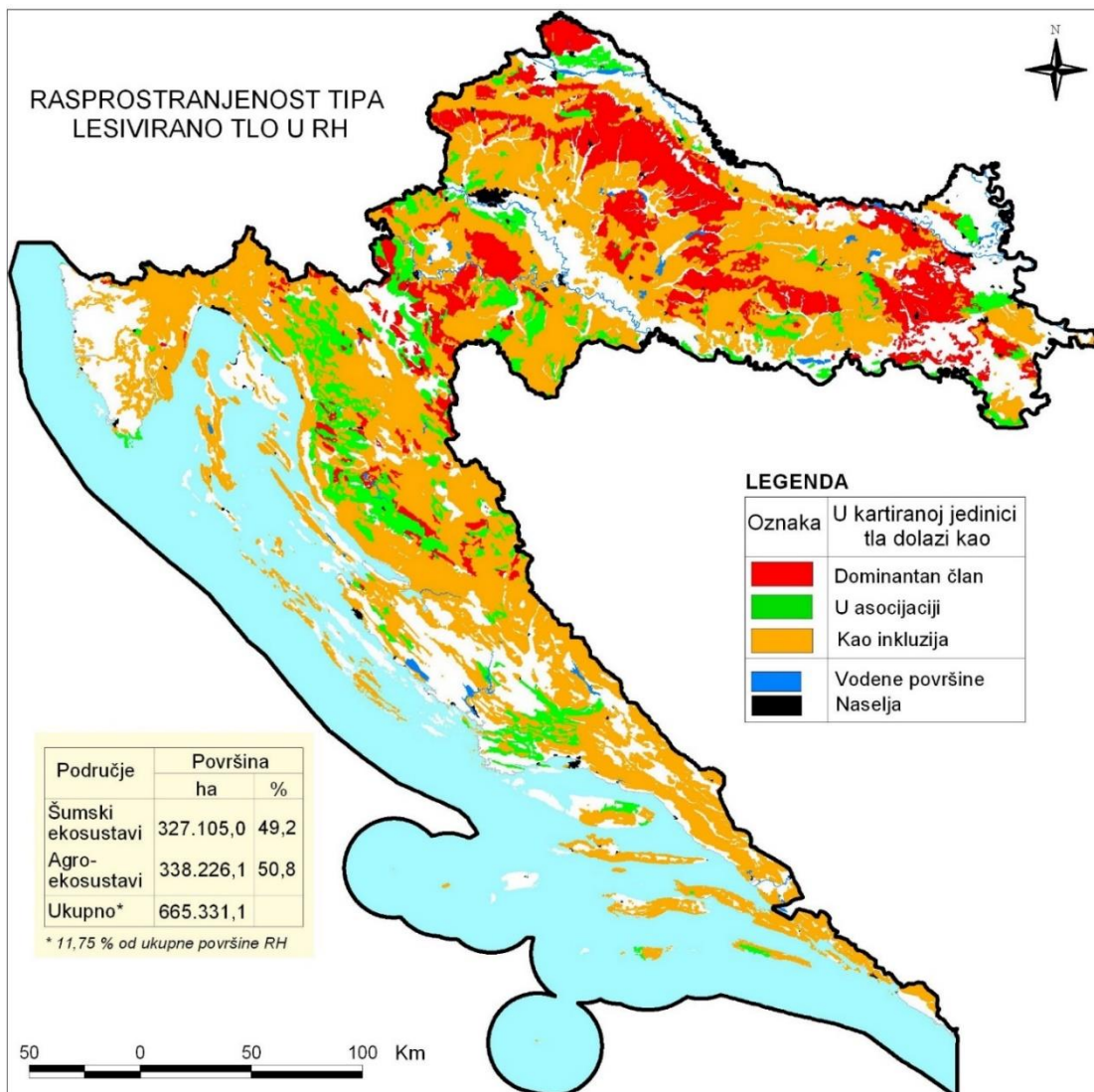
Tablica 2.1. pH reakcija tla prema USA, FAO klasifikaciji (Sadovski 2019) i Škorić, (1982).

USA klasifikacija		FAO klasifikacija		Hrvatska klasifikacija	
Reakcija	pH vrijednost	pH(H ₂ O)	Reakcija	pH vrijednost	Reakcija
Ultra kisela	< 3,5	<3,0	Izrazito kisela	<4,5	Jako kisela
Ekstremno kisela	3,5–4,4	3,0–4,0	Vrlo jako kisela	4,5–5,5	kisela
Izrazito jako kisela	4,5–5,0	4,1–5,0	Jako kisela	5,5–6,5	Slabo kisela
Jako kisela	5,1–5,5	5,1–6,0	Srednje kisela	6,5–7,2	neutralna
Srednje kisela	5,6–6,0	6,1–6,9	Blago kisela	>7,2	alkalna
Blago kisela	6,1–6,5	7,0	Neutralna		
Neutralna	6,6–7,3	7,1–7,5	Jako blago alkalna		
Blago alkalna	7,4–7,8	7,6–8,1	Blago alkalna		
Srednje alkalna	7,9–8,4	8,2–8,6	Srednje alkalna		

Jako alkalna	8,5–9,0	8,7–8,9	Alkalna
Izrazito jako alkalna	>9,0	9,0–10,0	Jako alkalna
		10,1–11,0	Izrazito jako alkalna

2.2.2. Problemi kiselih tala u Hrvatskoj

U Hrvatskoj određene kategorije kiselih tala ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 6,5$) su izrazito rasprostranjene, pokrivajući ~32% ukupnog poljoprivrednog zemljišta (Mesić i sur., 2009). Značajan udio kiselih tala čine lesivirana tla, koja zauzimaju oko 330.000 hektara (šumski ekosustavi) i oko 340.000 hektara (agroekosustavi) (Bašić i sur., 2007; Husnjak, 2014; Slika 2.3), pri čemu su posebno zastupljena u Đakovštini, ali i u drugim agroekosustavima Hrvatske. Luvisol, koji se razvio na lesnom matičnom materijalu, nastaje taloženjem vjetrom nošenih čestica praha. Na globalnoj razini, luvisol prekriva oko 10% Zemljine površine, dok u Hrvatskoj, pleistocenski sedimenti obuhvaćaju oko 36% teritorija, s naglašenom prisutnošću u južnom kontinentalnom panonskom području te manjom zastupljenošću u Dinaridima i Sredozemlju (Banak i sur., 2012). Luvisol je dominantan tip tla u područjima lesnih zaravni Slavonije i Baranje, Slavenskog gorja, Bilogore, Moslavačke gore, Vukomeričkih gorica, Hrvatskog zagorja, Međimurja, Korduna, Banovine i Ličkog polja.



Slika 2.3. Rasprostranjenost lesiviranih tala u Hrvatskoj (Izvor: Husnjak, 2014).

Lesivirano tlo u Hrvatskoj zauzima 11,75% površine njezina kopnenog dijela te spada u najrasprostranjeniji tip tla. Lesivirano tlo nastaje u uvjetima gdje su klimatske prilike obilježene viškom oborinskih voda koje se procjeđuju kroz tlo na ravnim terenima, što omogućuje ispiranje čestica gline iz površinskih horizonata tla, obradivog (Ap) i eluvijalnog (E), te njihovo nakupljanje u nižem, iluvijalnom (Bt) horizontu. Ap horizont uglavnom je ohrični, rjeđe umbrični. Ispod njega nalazi se izblijedjeni, glinom i bazama osiromašeni E horizont. Procjeđivanjem oborinske vode tijekom vremena dolazi do ispiranja ili eluvijacije iz E horizonta bazičnih kationa (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}) sa adsorpcijskog kompleksa tla, koje zamjenjuju H^{+} ioni, uzrokujući acidifikaciju tla. Takva tla postaju siromašna esencijalnim hranivima (K, Mg, Ca, P) i generatorima stabilne strukture tla

(Ca i Mg) (Ondrasek i sur., 2014; Ondrasek i sur., 2023). Ispod E horizonta se nalazi crvenkasto smeđi ili zagasito sivi Bt horizont obogaćen česticama gline, Fe, Al, Ca i/ili Mg iz površinskog i podpovršinskog E horizonta (Husnjak, 2014). Lesivirano tlo razvija se daljnjom evolucijom automorfni tala, ponajprije iz tipičnog i rezidualnog kambičnog razreda, kao i iz nižih evolucionih jedinica eutrično smeđeg tla, smeđeg tla na vapnencima i dolomitima te crvenice. Matični supstrati ovih tala obuhvaćaju različite vrste sedimentnih stijena, među kojima su češći les, pleistocenske ilovine, vapnenci, dolomiti, stariji fluvijalni i koluvijalni nanosi te lapori. Lesivirano tlo može se svrstati u skupinu tipičnih eluvijalno iluvijalnih tala. Formira se ponajviše na zaravnjenim ili blago valovitim terenima nizinskih i brežuljkastih područja, često na starim terasama i platoima, dok se u manjoj mjeri pojavljuje i na zaravnjenim ili blago nagnutim padinama brda i gora. Razvija se i nastaje u klimatskim uvjetima u kojima je učestalo descedentno kretanje oborinske vode.

Luvisoli imaju kiselu do slabo kiselu reakciju tla u Ap horizontu sa stupnjem zasićenosti bazama od 50–60% dok je u Bt horizontu stupanj zasićenosti 60–75% uz jasnu strukturu s izrazitim zrnastim agregatima u površinskom horizontu. Ovi agregati doprinose dobroj poroznosti i propusnosti tla, omogućujući odgovarajuću infiltraciju vode i prodor korijena. Time se postupno diferencira profil po mehaničkom sastavu i po boji (Husnjak, 2014). Površinski Ap horizont luvisola često sadrži više organske tvari u usporedbi s dubljim slojevima, gdje je veći sadržaj baza (posebno veći sadržaj Ca) koji uzrokuje ponovnu koagulaciju čestica gline što usporava procjeđivanje oborinske vode zbog smanjenja volumena krupnijih pora te se tako postupno nakupljaju čestice gline. Zbog slabije vodopropusnosti Bt horizonta na potpuno zaravnjenim dijelovima terena i u mikrodepresijama, kratkotrajno može stagnirati oborinska voda koja dovodi do kraćeg procesa pseudooglejavanja. Općenito, luvisoli nisu optimalni za visokoproduktivnu poljoprivrednu proizvodnju. Intenzivna upotreba tih tala pojačava procese daljnjeg zakiseljavanja, zahtijevajući njihovo kemijsko melioriranje. Naime, zbog nedostatka esencijalnih nutrijenata i ograničenog kapaciteta za očuvanje stabilne strukture, nužno je primijeniti održive metode klacifikacije kiselih tala u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji.

2.2.3. Utjecaj kiselosti tla na biopristupačnost elemenata u tlu i posljedice na biljke

Za dostupnost hranjivih tvari i biogeokemijske procese u tlu pH reakcija tla jedna je od najrelevantnijih pedovarijabli koja snažno utječe na dostupnost fito nutrijenata biljkama (Ibeto i sur., 2023; Ondrasek i sur., 2023; Horvatinec i sur., 2024). Na primjer, pH tla ima dominantan utjecaj na topljivost i, posljedično, dostupnost i potencijalnu fitotoksičnost iona (hraniva i toksičnih elemenata) (Penn i sur., 2019; Neina, 2019). U kiselim uvjetima ($\text{pH} < 5,5$), mnogi makroelementi N, P, Ca, Mg, i K, postaju manje dostupni biljkama zbog promjena u njihovoj topljivosti i mobilnosti (Marschner, 2012; Ferrarezi i sur., 2022). Na primjer, P, ključan za rast korijena i cvjetanje, postaje netopljiv u kiselim uvjetima jer se veže s Al i Fe te formira netopljive spojeve koji su biljci nedostupni (Elhaissofi i sur., 2022). Istraživanja su utvrdila da s povećanjem pH tla, topivost većine elemenata u tragovima će se smanjiti, što dovodi do niskih koncentracija u otopini tla (Neina, 2019). Također, pri višim (neutralnim do alkalnim) pH vrijednostima, Ca i Mg kao važni makronutrijenti dostupniji su biljkama (Hansen et al., 2018; Horvatinec i sur. 2025). pH tla također utječe na sposobnost čestica tla da adsorbiraju metalne ione. Pri višim pH vrijednostima, čestice tla, uključujući organske tvari i mineralne komponente kao što su glina i oksidi Fe i Al, imaju negativan naboj. Ovaj negativan naboj omogućuje privlačenje i vezanje pozitivno nabijenih metalnih iona, što smanjuje njihovu mobilnost i biopristupačnost (Kumari i Mohan, 2021). Nasuprot tome, u kiselim uvjetima, površinski naboj čestica tla postaje manje negativan ili čak pozitivan, smanjujući sposobnost tla da veže katione metala, čime se povećava njihova dostupnost u otopini tla. Prema tome niski pH pomiče ravnotežu prema slobodnim metalnim kationima (npr. Al^{3+} Mn^{2+} i Fe^{2+}) čija povišena koncentracija u tlu može imati negativne učinke na biljke, uključujući smanjenje usvajanja Ca i Mg, ključnih za rast i razvoj biljaka (Kumar i sur., 2019). To dovodi do slabog razvoja korijenskog sustava, smanjene apsorpcije vode i hranjivih tvari, te smanjenja rasta biljaka.

pH vrijednost tla, ima ključnu ulogu u određivanju kemijskih oblika metala i direktnog utjecaja na njihovu mobilnost i biopristupačnost. U kiseloj sredini ($\text{pH} < 7$), mnogi metali poput Al, Cd, Cu, Zn, Cr, Pb i Ni postaju topljiviji i mobilniji zbog povećanja koncentracije slobodnih iona u otopini tla (Kicińska i sur., 2021; Sintorini i sur., 2021) Na primjer, Al je pri niskom pH vrlo topiv, što može dovesti do toksičnih koncentracija za biljke i mikroorganizme (Lammel i sur., 2018). To dovodi do slabog razvoja

korijenskog sustava, smanjene apsorpcije vode i hranjivih tvari, te smanjenja rasta biljaka. Cd postaje sve topljiviji i mobilniji u kiseloj sredini, što povećava njegovu biopristupačnost i potencijalnu toksičnost za biljke (Haider i sur., 2021), gdje prekomjerna akumulacija Cd može inhibirati fotosintezu i disanje u biljkama (Soni i sur., 2022). Sposobnost tla da adsorbira Pb značajno se smanjuje u kiselim uvjetima, što može povećati mobilnost Pb i njegovu biopristupačnost (Kicińska i sur., 2021). Mn, također postaje toksičan pri nižim pH vrijednostima, uzrokujući simptome toksičnosti kao što su nekroza, kloroza i smeđe mrlje na listovima. Toksičnost Mn može inhibirati fotosintezu, disanje i druge vitalne metaboličke procese u biljkama, što negativno utječe na njihov rast i razvoj (Li i sur., 2019). Kiselost tla također utječe na proces kompleksacije metala s organskim i anorganskim ligandima u tlu. Pri nižim pH vrijednostima, veza između metala i organskih tvari može se destabilizirati zbog kompeticije između protona (H^+) i metalnih iona za vezna mjesta na organskim molekulama (Rengel 2015). Ovaj proces može povećati koncentraciju slobodnih metalnih iona u otopini tla te time povećati njihovu biopristupačnost.

Primjer toga je kompleksacija Cu s huminskim i fulvinskim kiselinama. Pri višim pH vrijednostima, Cu formira stabilne komplekse s organskim tvarima, smanjujući njegovu topljivost i biopristupačnost. Nasuprot tome, u kiselim uvjetima, organo-kompleksi postaju manje stabilni, povećavajući biopristupačnost Cu (Nierop i sur., 2002). Kiselost tla također utječe na mikrobnu aktivnost i zdravlje tla. Mikrobi u tlu, uključujući bakterije i gljivice, igraju ključnu ulogu u razgradnji organske tvari i mineralizaciji hranjivih tvari, čime izravno utječu na plodnost tla i zdravlje biljaka (Wang i sur., 2022). Međutim, mnoge korisne mikrobne populacije su osjetljive na niske pH vrijednosti, što može smanjiti njihovu aktivnost i brojnost u kiselim tlima. To može rezultirati smanjenom razgradnjom organske tvari i oslobađanjem hranjivih tvari, što dalje doprinosi smanjenju plodnosti tla i ograničavanju rasta biljaka. Na primjer, bakterije koje fiksiraju dušik, kao što su *Rhizobium* i *Azotobacter*, smanjuju svoju aktivnost u kiselim uvjetima, što smanjuje dostupnost dušika za biljke (Turan i sur., 2017). Ovo može značajno utjecati na biljke koje se oslanjaju na simbiotske odnose za usvajanje dušika, kao što su mahunarke.

Kiselost tla također može doprinijeti eroziji tla i degradaciji njegove strukture. U kiselim uvjetima, smanjenje koncentracije Ca može dovesti do disperzije glinenih minerala i pogoršanja agregatne stabilnosti tla (Husnjak 2014). To rezultira smanjenom vodopropusnošću i povećanom osjetljivošću tla na eroziju, što može uzrokovati gubitak

površinskog sloja tla bogatog hranjivim tvarima i organskom tvari. Degradacija strukture tla također može utjecati na razvoj korijenovog sustava ograničavajući pristup vodi i hranjivim tvarima, što dodatno smanjuje poljoprivrednu produktivnost (Lal 2015), a erozijom se povećava gubitak hranjivih tvari ispiranjem, što smanjuje dostupnost tih tvari za biljke. Povišena kiselost tla izravno utječe na biopristupačnost esencijalnih i toksičnih elemenata u tlu, što može dovesti do nutritivnih disbalansa u biljkama, smanjene dostupnosti ključnih hraniva te potencijalne toksičnosti, što se negativno reflektira na njihov rast, razvoj i ukupnu produktivnost.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Opis istraživanog područja i preliminarna pedološka istraživanja

Istraživanje je provedeno na dvije lokacije na tlima koja se koriste u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji, na području Istočne Slavonije. Za potrebe ovog rada izdvojene su poljoprivredne površine: 1. Široko Polje (45°24'13" N; 18°29'06"E) i 2. Ivan Dvor (45°19'44" N; 18°23'24"E). Istraživanje je provedeno tijekom dvije vegetacijske sezone (2021. – 2022.). Lokacije pripadaju panonskoj regiji, prekriveno kvartarnim sedimentima, gdje prevladavaju riječno-močvarni sedimenti, s podređenim aluvijalno-proluvijalnim naslagama, eolskim pijescima, lesovima i deluvijalno-proluvijalnim naslagama. Područje istraživanja pripada lesnoj zaravni Đakovo–Vinkovci–Vukovar, s pjeskovito-glinovitim mehaničkim sastavom (Halamić i Miko, 2009). Luvisol je razvijen na lesnom matičnom supstratu, koji predstavlja kopneni klastični sediment nastao taloženjem praškastih čestica nošenih vjetrom (Banak i sur., 2012). Matični supstrat može biti silikatan, silikatno-karbonantan, dolomit ili čisti vapnenac. Na supstratima sa suviškom gline pojavljuje se pseudooglejavanje. Prema načinu korištenja za poljoprivrednu proizvodnju obje istraživane lokacije karakterizira ekološka proizvodnja s uzgojem uobičajenih jednogodišnjih ratarskih kultura, ovisno o planiranom plodoredu vlasnika poljoprivrednih površina.

Prema Köppenovoj klasifikaciji područje ima umjereno vlažnu klimu s toplim ljetima i hladnim zimama (Šegota i Filipčić, 2003). Za vrijeme trajanja istraživanja prosječna godišnja temperatura zraka u 2021. iznosila je 12,3°C, a kretala se između 2,8°C (siječanj) do 25,2°C (srpanj), dok je u 2022. iznosila 13,0°C s najhladnijim mjesecom siječanj (1,9°C), a najtopliji srpanj (23,9°C). Ukupna količina oborina u 2021. godini

iznosila je 731,7 mm, dok je u 2022. iznosila 669,3 mm (DHMZ, 2024).

Na lokacijama provedena su preliminarna pedološka istraživanja tla na širem području. Prikupljena su 34 proječna površinska uzorka tla (0–30 cm), po jedan sa svake parcele s lokacije Široko Polje i 5 prosječna površinska uzorka tla s lokacije Ivan Dvor, kao što je prikazano na Slici 3.2 i 3.3. Lokacije s najnižim pH vrijednostima, odabrane su za poljske pokuse i detaljno pedološko istraživanje. Na svakoj lokaciji je neposredno prije primjene lebdećeg biopepela otvoren pedološki profil tla prema FAO metodologiji (FAO, 2006) (Slike 4.5, i 4.6) i opisan prema *World Reference Base for Soil Resources* (WRB) klasifikaciji (WRB 2022). Dodatno, ispitana su fizikalno-kemijska svojstva početnog stanja tla Ap horizonta obradive površine (0–35 cm) pokusnih lokacija na temelju standardnih metoda. Uzorci su pripremljeni prema HRN ISO 11464:2009. Neporušeni uzorci tla prikupljeni su pomoću inox prstenova (100 cm³) i njihova fizikalna svojstva, uključujući poroznost, gustoću, kapacitet tla za vodu i zrak, točka venuća, propusnost tla za vodu, utvrđeni su korištenjem metodologija koje su opisali Ondrasek i sur. (2021a) i Dane i Topp (2020). Mehanički sastav određen je metodom pipete (Li et al. 2007). Od kemijskih analiza izvršena je pH reakcija tla koja je određena potenciometrijski prema HRN ISO 10390:2004, EC je mjenen prema HRN ISO 11265:2004, bioraspoloživi sadržaj fosfora (P₂O₅) i kalija (K₂O) određen je amonij laktatnom (AL) metodom, sadržaj humusa modificiranom Walkly-Black postupkom prema HRN ISO 14235:2004, sadržaj elemenata u tragovima u ekstraktima tla pomoću optičke emisijske spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) prema Romić i sur. (2012). Kappenovom metodom određeni su hidrolitička kiselost (y₁) i ukupni adsorpcijski kapacitet (T) (Sprynskyy i sur., 2011).

3.2. Mjerenja i analize

3.2.1. Fizikalno-kemijske značajke lebdećeg biopepela (LB)

Lebdeći biopepeo (LB) koji se je koristio u istraživanju potječe iz termoelektrana „Uni Viridas“ u Babinoj Gredi (45°11'09 "N; 18°51'17 "E), koja kao pogonsko gorivo koristi certificiranu šumsku mješavinu (hrasta 85%, graba 10%, jasena 3% i ostalih vrsta) drvne sječke (3,2–32 mm), a sastoji se (w/w) od 48% C, 45% O, 5,3% H, 0,2% N i 0,047% S, (Slika 3.1A). pH reakcija i EC LB-a određena je u ekstraktima omjera pepela

i vode 1:5, pomoću instrumenta Mettler Toledo MPC 227, ukupni sadržaj C i N određen je nakon suhog izgaranja pomoću CN analizatora (Thermo Fisher Scientific, SAD), policiklički aromatski ugljikovodici (PAH; 16 kongenera) i poliklorirani bifenil (PCB; 7 indikatorskih kongenera) ekstrahirani su u heksanu i analizirani plinskom kromatografijom-masenom spektrometrijom (Agilent GC System 7890B i 5977A, SAD). Određivanje kemijskih elemenata u LB-u provedeno je atomskom apsorpcijskom spektroskopijom – AAS (Perkin Elmer AAnalyst 400, SAD), nakon mikrovalne digestije uzoraka (HNO_3 :HCl, 1:3).

Kvalitativna rendgenska analiza provedena je pomoću rendgenskog difraktometra Philips X'Pert PRO (Nizozemska) upotrebom bakrove rendgenske cijevi korištenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) generiranog pri 40 kV i 40 mA. U primarni snop umetnuta je divergentna pukotina od $1/8^\circ$ i proturaspršna pukotina od $1/4^\circ$. U difraktirani snop umetnuta je pukotina od 2° , a korišten je detector Pixcel. Sollerove pukotine korištene su i u primarnom i u difraktiranom snopu. Uzorci su snimljeni u rasponu od $4-65^\circ 2\theta$, s korakom od $0,026^\circ 2\theta$ te duljinom snimanja po koraku od 128,27 s. Uzorci su pripremljeni drobljenjem u prah u ahatnom tarioniku te postavljeni za snimanje u standardne aluminijske nosače uzoraka. Snimljeni rendgenogrami analizirani su pomoću računalnog programa X'Pert HighScore Plus v. 2.1 (Panalytical, Nizozemska).

Skenirajući elektronski mikroskop – SEM (JEOL JSM-7800F) u kombinaciji s energetskim disperzijskim spektrometrom – EDS (Bruker XFlash 4010-M, Njemačka) korišten je za određivanje površinske morfologije i elementarnog sastava reprezentativnih uzoraka LB-a, s naponom ubrzanja snopa od 10,0 kV i radnim razmakom od 10 mm. Zbog električne nevodljivosti uzoraka, prije SEM analize su uzorci obloženi tankim slojem platine debljine 7 nm.

Uz EDS analizu, površinska elementarna analiza uzoraka LB-a provedena je pomoću masene spektrometrije sekundarnih iona – SIMS koja je načinjena na instrumentu tvrtke Hiden Analytical, pri čemu su uzorci izlagani primarnim ionima O_2^+ energije 3 keV, a masa sekundarnih iona je mjerena pomoću kvadrupolnog analizatora mase iona (Salamon i sur., 2017). Električna neutralnost uzoraka postignuta je izlaganjem uzoraka elektronskom snopu energije 500 eV. SIMS omogućuje in situ kemijsko mapiranje različitih elemenata i njihovih izotopa skeniranjem širokog spektra (ne)organskih uzoraka primarnim snopom visokoenergetskih iona. Ovim postupkom iz

površine uzorka izbacuju se atomi, molekularni ioni i elektroni, koji se potom detektiraju kao sekundarni ioni na temelju njihovog omjera mase i naboja, uz korištenje visokoučinkovitog masenog spektrometra (Kilburn i Clode, 2014).

Uzorci LB-a i tla analizirani su metodom spektroskopijske u srednjem infracrvenom dijelu spektra Fourierovom transformacijom – FTIR (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) i ATR (eng. *Attenuated Total Reflectance*, prigušena totalna refleksija) tehnikom snimanja (Vertex 70, Bruker Optics, Njemačka), u rasponu od 4000 do 400 cm^{-1} , 32 skeniranja i spektralnom razlučivosti od 4 cm^{-1} . Apsorpcijski IR spektri uzoraka LB-a snimani su na sobnoj temperaturi ($24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1} . Prije snimanja, uzorak je postavljen na dijamantnu ATR ploču, a zatim prekriven ATR safirnim dodatkom koji omogućuje formiranje tankog i ujednačenog sloja uzorka tijekom snimanja. Svaki spektar snimljen je kao razlika između spektra uzorka i spektra ATR elementa bez uzorka. IR spektri analiziranih uzoraka su pomoću softverskog paketa Resolutions Pro (Agilent Technologies) konvertirani u SPC format za daljnju analizu i obradu spektralnih podataka. Kvalitativna interpretacija infracrvenih (IR) spektara (dodjeljivanje molekularnih vibracija) i odgovarajuća analiza spektralnih podataka provedena je korištenjem softverskog paketa Spectragryph (verzija 1.2.16.1). Kemometrijska analiza izvedena je pomoću softverskog paketa Origin verzije 8.1 (Origin Lab Corporation) na temelju spektralnih atlasa/biblioteka i dostupne literature (Volkov i sur., 2021; Sangwan i sur., 2024).

Radiološke analize provedene su prema postupcima koje je preporučila Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA, 1989). Ukratko, uzorci LB-a smješteni su u cilindrične spremnike volumena 1 L, hermetički zatvoreni i ostavljeni da odstoje 30 dana. Ovaj postupak omogućio je uspostavljanje sekularne ravnoteže unutar lanaca raspada ^{238}U ^{232}Th prije mjerenja aktivnosti radionuklida (Petrinec i sur., 2019). Slijedeći navedene postupke, osigurana je usklađenost s međunarodno priznatim smjernicama i protokolima, čime su postignuti točnost i pouzdanost provedenih radioloških mjerenja (Petrinec i sur., 2019). U uzorcima određene su aktivnosti radionuklida od interesa (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{40}K i ^{137}Cs) pomoću visokorezolucijske gama spektrometrije (Šošćarić i sur., 2021).

Koncentracije radionuklida u LB-u izmjerene su gamaspektrometrijskim sustavom koji se temelji na ORTEC HPGe detektoru (FWHM 2,24 keV na 1,33 MeV ^{60}Co s relativnom učinkovitosti od 74,2% na 1,33 MeV ^{60}Co), spojenim s višekanalnim analizatorom.

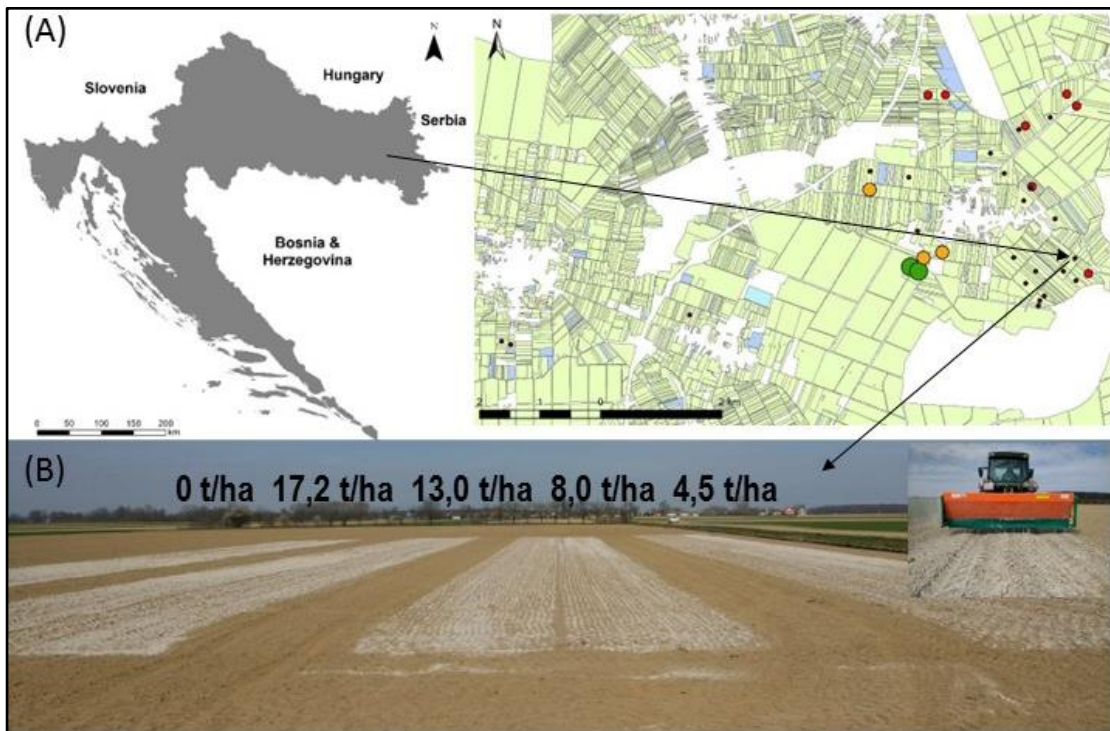
Također, početno stanje tla analiziralo se naprednim mineraloškim, mikroskopskim i izotopskim analizama (XRD, SEM-EDS, SIMS, FTIR-ATR) po istoj metodologiji kao i za analize lebdećeg biopepela.



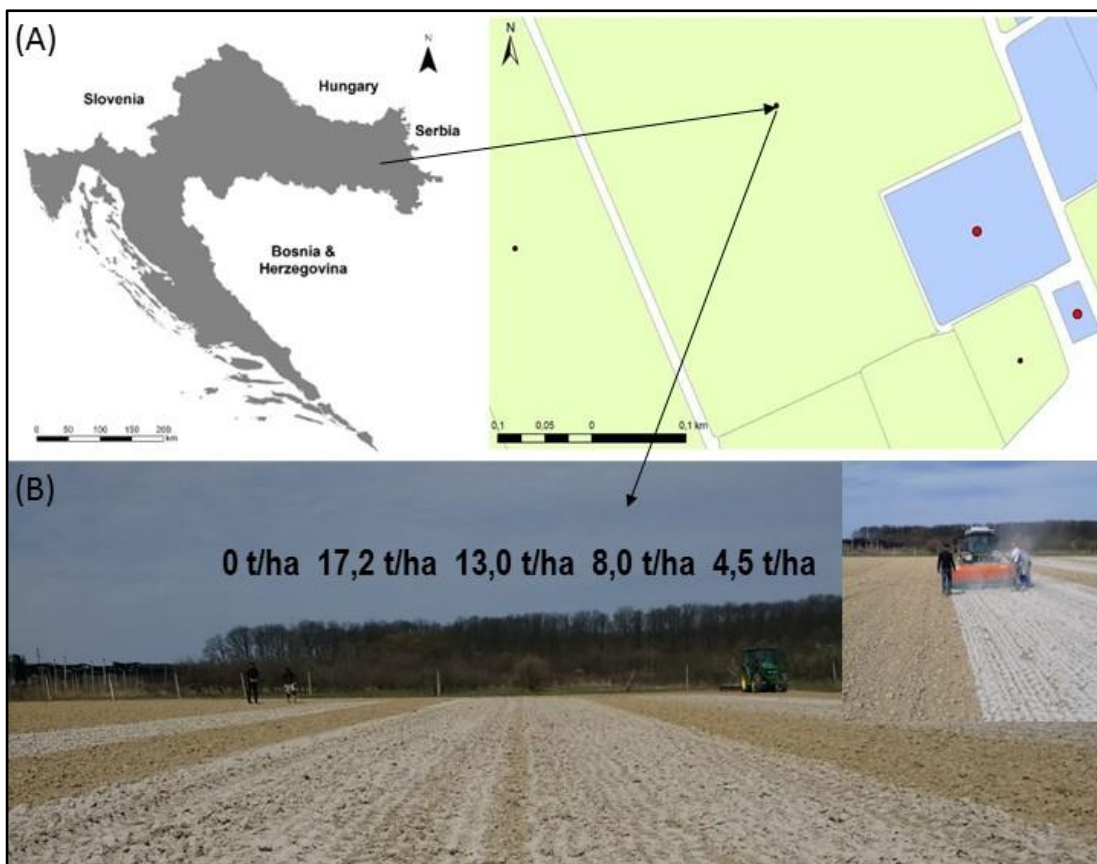
Slika 3.1. Termoelektrana „Uni Viridas“ u Babinoj Gredi s drvnom biomasom (sječkom) spremnom za spaljivanje (A), nusproizvod izgaranja biomase – lebdeći biopepeo (LB) spreman za aplikaciju(B) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021).

3.2.2. Experimentalni dizajn istraživanja

Istraživanje je na obje lokacije provedeno prema slučajnom bloknom rasporedu s 5 tretmana, odnosno doza LB-a u 3 repeticije, ukupno 30 pokusnih parcela. Primjenjene doze LB-a bile su: i) 0 t/ha (kontrola), ii) 4,5 t/ha, iii) 8 t/ha, iv) 13 t/ha i v) 17,2 t/ha (Slike 3.2, 3.3). Aplikacija LB-a je obavljena jednokratno (29. ožujka 2021.), pomoću aplikatora za praškaste materijale (Slika 3.2). Neposredno nakon aplikacije LB je inkorporiran pomoću sjetvospremača u površinski Ap horizont tla, nakon čega je obavljena sjetva poljoprivrednih kultura. Dimenzije pokusne parcele jednog tretmana bile su 6 m x 50 m, a između pokusnih parcela je bio razmak od 4 metra (zaštitni pojas), kako bi se spriječio utjecaj miješanja pojedinih tretmana (Slike 3.2, 3.3). Unutar svake pokusne parcele nalazile su se po četiri nasumice odabrane obračunske parcele s kojih se obavilo uzorkovanje tla (0–30 cm) i cjelokupnog biljnog materijala. S obračunskih parcela dobio se jedan kompozitni reprezentativni uzorak tla ($n=20$) i biljnog materijala ($n=20$).



Slika 3.2. (A) Karta Hrvatske i prikaz 34 parcele s lokacije Široko Polje s kojih je prikupljen proječni površinski uzorak tla (0–30 cm), po jedan sa svake parcele. (B) Izgled pokusne parcele nakon aplikacije lebdećeg biopepela (LB) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021).

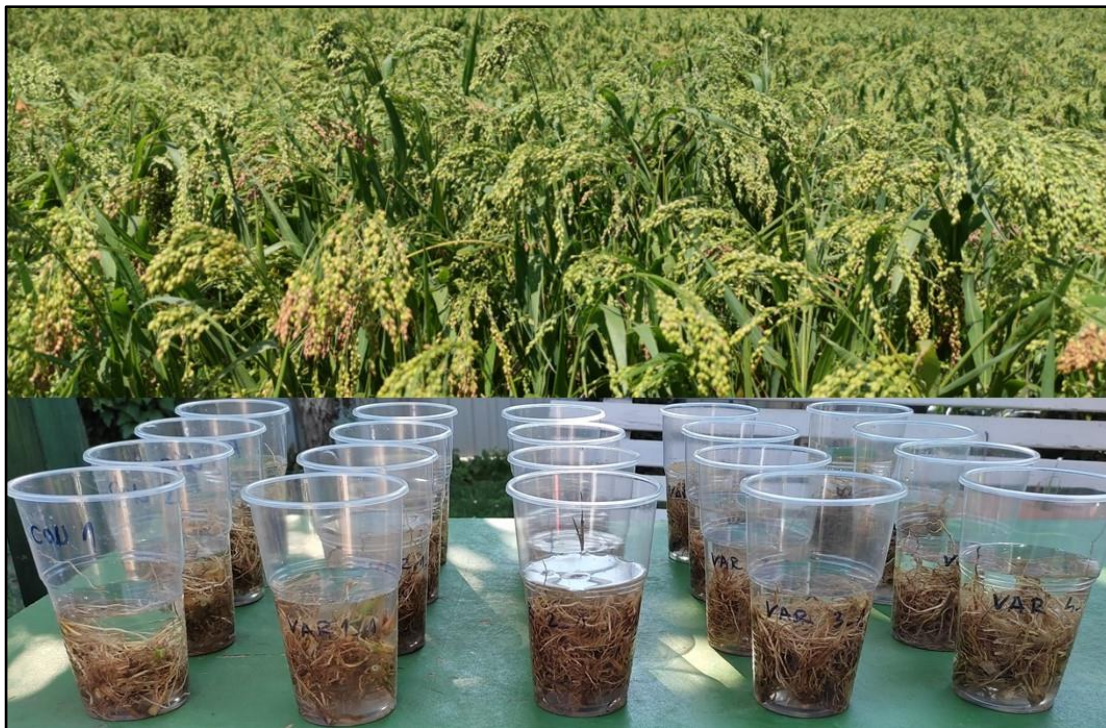


Slika 3.3. (A) Karta Hrvatske i prikaz 5 parcela s lokacije Ivan Dvor s kojih je prikupljen projevni površinski uzorak tla (0–30 cm), po jedan sa svake parcele. (B) Izgled pokusne parcele nakon aplikacije lebdećeg biopepela (LB) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021).

3.3. Pedološka i vegetacijska mjerenja i analize na istraživanim lokacijama

Na lokaciji Široko Polje u 2021. godini od 29.3.2021. – 06.08.2021. bio je posijan proso (*Panicum mileaceum* L., Kornberger variety) dok je u 2022. godini (05.04.2022. – 18.08.2022.) bio suncokret (*Helianthus annuus* L., Hybrid NK Neoma, Syngenta), a na lokaciji Ivan Dvor u 2021. godini bio je suncokret (05.04.2021. – 26.08.2021.) (*Helianthus annuus* L., SY Experto hybrid), dok je 2022. posijana buča (*Cucurbita pepo* L. GL opal hybrid) (05.05.2022. – 15.09.2022). Na obje lokacije provedene su uobičajene agrotehničke mjere kod svih tretmana pokusa sukladno ekološkoj proizvodnji i bez korištenja sustava navodnjavanja. U stadiju tehnološke zrelosti test kultura na lokaciji Široko Polje (proso – 4 mjeseca nakon tretmana lebdećim

biopepelom – 4 MLB, suncokret – 17 mjeseci nakon tretmana lebdećim biopepelom – 17 MLB) i na lokaciji Ivan Dvor (suncokret – 5 mjeseci nakon tretmana lebdećim biopepelom – 5 MLB, buča – 17 mjeseci nakon tretmana lebdećim biopepelom – 17 MLB) tlo i biljni organi uzorkovani su s pokusnih parcela (Slike 3.4 – 3.6). Sve biljke s pokusnih parcela ručno su izvađene iz tla i razdvojene škarama na korijen, izdanak (stabljika s lišćem) i zrno. Korijenje je isprano pod tekućom vodom iz slavine, potopljeno u 5 mM CaCl_2 na 20 minuta i isprano u destiliranoj vodi. Materijal biljne biomase (zrno, stabljika i korijenje) je zatim izvagano i osušeno do konstantne mase na 70°C 48 sati, ponovno izvagano (kako bi se odredio suhi prinos/udio suhe tvari) i homogenizirano u inox mlinu za kemijske analize. Za sve uzorke biljaka sadržaj suhe tvari određen je gravimetrijski prema HRN ISO 11465:2004 i podvrgnuto mikrovalnoj digestiji ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$, 10:1), prije mjerenja koncentracije ukupnih elemenata pomoću ICP-OES (Vista MPX AX, Varian, SAD) (Ondrasek i sur., 2020). Ukupni sadržaj elemenata (Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Na, Mn, Mo i Cd) u korijenu, stabljici i zrnu izračunati će se množenjem ukupne koncentracije svakog elementa s masom suhe tvari biljnog organa (Lee i sur., 2019). Analitička kontrola kvalitete postignuta je uključivanjem slijepih proba reagensa, dvostrukih uzoraka i referentnih uzoraka materijala iz međulaboratorijskog kalibracijskog programa (Romić i sur., 2012). Za utvrđivanje utjecaja različitih doza LB-a na kemijske promjene u tlu, na kraju svake vegetacijske sezone, sa svake pokusne parcele su uzeti uzorci tla na dubini od 0–30 ($n=20$), te su provedene iste laboratorijske analize po istoj metodologiji kao i za početno stanje tla.



Slika 3.4. Stadij tehnološke zrelosti prosa na pokusnoj lokaciji Široko Polje, mjerenje biljnih parametara na terenu te priprema za daljnje laboratorijske analize (Izvor: Ondrašek i sur., 2021).



Slika 3.5. Stadij tehnološke zrelosti suncokreta na pokusnoj lokaciji Široko Polje, mjerenje biljnih parametara na terenu te priprema za daljnje laboratorijske analize (Izvor: Ondrašek i sur., 2021).



Slika 3.6. Stadij tehnološke zrelosti buče na pokusnoj lokaciji Ivan Dvor, mjerenje biljnih parametara na terenu te priprema za daljnje laboratorijske analize (Izvor: Ondrašek i sur., 2022).

3.4. Statistička analiza podataka

U pregledu literature u kojem je istražen utjecaj lebdećeg pepela na glavne pedovarijable tla i prinos biljaka provedena je više razinska meta-analiza, koristeći model slučajnog učinka i neagregirane skupove podataka za koju je pretraženo 1325 studija. Za svaku uključenu studiju kvantificiran je učinak lebdećeg pepela na fizikalno-kemijska svojstva tla (Horvatinec i sur., 2024) i prinos biljaka (Horvatinec i sur., under review), izračunavanjem *Hedges'g*. Rezultati modela višerazinske meta-analize prikazani su grafički pomoću *forest plots* koji prikazuju pojedinačne točke veličine učinaka, srednju vrijednost veličine učinka, interval pouzdanosti i interval predviđanja. Interval predviđanja prikazuje raspon mogućih vrijednosti veličine učinka za novu studiju, pod pretpostavkom prosječne veličine uzorka. Intervali predviđanja pomažu u tumačenju opsega heterogenosti (tj. varijacije među veličinama učinka koje nisu uzrokovane pogreškama uzorkovanja) (Nakagawa et al., 2021). Statistička obrada podataka provedena je pomoću programa R 4.2.2. (R Core Team, 2021) s RStudio 2023.06.2 (RStudio Team, 2020). Korišteni su R paketi za otvaranje podataka *readxl* i *writexl* za spremanje podataka. Za manipulaciju podacima korišten je paket *tidyverse*.

Paket *psych* korišten je za osnovnu analizu podataka; *metafor* paket za izvođenje meta-analize, unos i obradu podataka, prilagođavanje modela, dijagnostiku modela i osnovnu pristranost objave. Paketi *dmetar* i *meta* korišteni su za dodatne metaanalitičke informacije i osnovnu pristranost objave. Za procjenu matrice varijance-kovarijance parametara regresijskog modela korišten je *clubSandwich* paket. Paket *orchaRd* korišten je za grafički prikaz podataka.

Analiza varijance (ANOVA) korištena je za utvrđivanje utjecaja primijenjenih doza LB-a na promatrane parametre u tlu i testnim biljnim organima. Pretpostavka ANOVA-e je da grupe pripadaju istom uzorku, odnosno da se njihove prosječne vrijednosti ne razlikuju značajno ($H_0: \bar{x}_A = \bar{x}_B$). Ukoliko je F test signifikantan, odbacuje se nulta hipoteza H_0 te se zaključuje da grupe ne pripadaju istom uzorku, odnosno da se statistički značajno razlikuju. Postavljena je razina značajnosti $p=0,05$. Nakon provedene ANOVA u kojoj je F test bio signifikantan sljedeći korak bio je testiranje značajnosti razlika aritmetičkih sredina primijenjenih doza LB-a koje su testirane pomoću Tukey-Kramer HSD post-hoc testom višestruke usporedbe s razinom značajnosti $p<0,05$. Statistička obrada podataka provedena je pomoću programa SAS ver. 9.4 (SAS® Institute Inc., 2013).

4. REZULTATI

4.1. Fizikalno-kemijska i morfološka karakterizacija lebdećeg biopepela (LB)

Fizikalno-kemijska svojstva analiziranog LB-a prikazanog u Tablici 4.1 potvrđuju da je LB pretežno anorganski (>99%), topiv/reaktivan (15% u vodi, 57% u 0,1 M HCl) izrazito alkalni ($pH_{H_2O}=12,1$), obogaćen nutrijentima kao što su K (6,54%), P (2,36%), CaO (38,8%), SiO₂ (10,05%), MgO (3,15%), Fe₂O₃ (1,62%), Na₂O (0,7%) Al₂O₃ (0,462%), MnO (0,2%) te elementima u tragovima Zn (190 mg/kg), Cu (68,0 mg/kg), Cr (32,0 mg/kg), Ni (15,6 mg/kg), Pb (9,46 mg/kg), Mo (2,53 mg/kg), Co (1,80 mg/kg), As (1,06 mg/kg), Cd (0,78 mg/kg), Hg (0,061 mg/kg). Važno je napomenuti da je količina toksičnih elemenata u tragovima (Cd, Mo, Pb, Hg, As, Cr, Co) i organskih onečišćujućih tvari (poliklorirani bifenili – PCB i policiklički aromatski ugljikovodici – PAH) (Tablica 4.2) u analiziranom LB-u bila ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) za njegovu primjenu u poljoprivrednim tlima i proizvodnji hrane, kako je navedeno u važećem nacionalnom zakonodavstvu u Hrvatskoj (NN 71/2019).

Tablica 4.1. Fizikalno-kemijska svojstva lebdećeg biopepela (LB).

PARAMETAR	metoda	jedinica	vrijednost utvrđena analizom
H ₂ O (105 °C)	gravimetrija	%	0,43
S.T. (105 °C)	gravimetrija	%	99,57
topivost	H ₂ O	%	15,24
	HCl	%	57,35
pH (H ₂ O, 10%)	elektrometrija	-	12,07
E. C. (10%)	konduktometrija	ms/cm	0,912
550 °C (S.T.)	žareni ostatak	%	97,81
	gubitak žarenjem	%	2,19
1 100 °C (S.T.)	žareni ostatak	%	73,12
	gubitak žarenjem	%	26,88
C - organski (S.T.)	bikromatna metoda	%	1,22
P ₂ O ₅ - ukupni (S.T.)	zlatotopka (spektrofotometrija)	%	2,36
K ₂ O - ukupni (S.T.)	zlatotopka (plamenfotometrija)	%	6,54

CaO - ukupni (S.T.)	zlatotopka (AAS)	%	38,82
MgO - ukupni (S.T.)	zlatotopka (AAS)	%	3,15
MnO - ukupni (S.T.)	zlatotopka (AAS)	%	0,20
Fe ₂ O ₃ - ukupni (S.T.)	zlatotopka (AAS)	%	1,62
Al ₂ O ₃ - ukupni (S.T.)	Kerven i sur., 1989	%	0,462
SiO ₂ - ukupni (S.T.)	gravimetrija	%	10,05
Na ₂ O - ukupni (S.T.)	zlatotopka (plamenfotometrija)	%	0,70
Zn	zlatotopka (AAS)	mg/kg	190
Cu	zlatotopka (AAS)	mg/kg	68
Cd	zlatotopka (AAS)	mg/kg	0,780
Pb	zlatotopka (AAS)	mg/kg	9,46
Ni	zlatotopka (AAS)	mg/kg	15,56
Cr	zlatotopka (AAS)	mg/kg	32,02
Hg	zlatotopka (AAS)	mg/kg	0,061
As	zlatotopka (AAS)	mg/kg	1,06
Mo	zlatotopka (AAS)	mg/kg	2,53
Co	zlatotopka (AAS)	mg/kg	1,80
⁴⁰ K	Gamaspektroskopija	(Bq/kg)	1690
²³⁸ U	Gamaspektroskopija	(Bq/kg)	12,5
²²⁶ Ra	Gamaspektroskopija	(Bq/kg)	39,0
²³² Th	Gamaspektroskopija	(Bq/kg)	23,0
¹³⁷ Cs	Gamaspektroskopija	(Bq/kg)	17,1

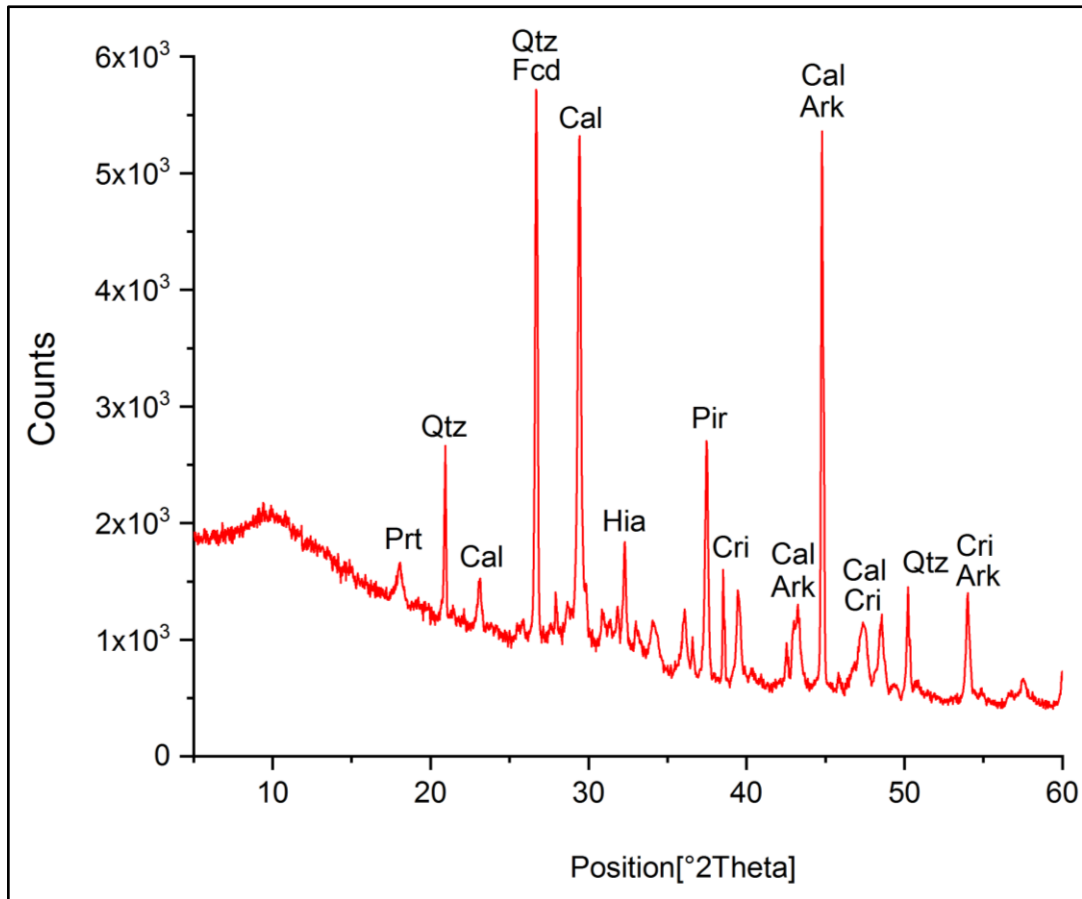
Tablica 4.2. Količine organskih onečišćujućih tvari (poliklorirani bifenili – PCB i policiklički aromatski ugljikovodici – PAH) u lebdećem biopepelu (LB).

PARAMETAR	metoda	jedinica	vrijednost utvrđena analizom
Poliklorirani bifenili (PBC)	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 28	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 52	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 101	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 118	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 139	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 153	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
PCB 180	RU-OTV-141	mg/kg	<0,01
Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH)	RU-OTV-161	mg/kg	1,06
Acenaften	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Acenaftilen	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Antracen	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Benzo (a) antracen	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Benzo (a) piren	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Benzo (b) fluoranten	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Benzo (g, h, l) perilen	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Benzo (k) fluoranten	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01

Fenantren	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Fluoranten	RU-OTV-161	mg/kg	0,02
Fluoren	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Krizen	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Naftalen	RU-OTV-161	mg/kg	0,04
Piren	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01
Indeno (1,2,3-c,d) piren	RU-OTV-161	mg/kg	<0,01

4.1.1. Mineraloška karakterizacija lebdećeg biopepela (LB)

Analiza rendgenskom difrakcijom (XRD) pokazala je prilično ujednačen mineralni sastav ispitivanog LB-a. Rendgenogram uzorka LB-a prikazan je na Slici 4.1, a vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ prikazane su tablično (Tablica 4.3). Proučavanjem rendgenograma utvrđeni su difrakcijski maksimumi, njihov položaj i intenzitet minerala koji je sadržavao uglavnom kalcit (Cal), kvarc (Qtz), hidroskilapatit (Hia), arkanit (Ark), portlandit (Prt), piroluzit (Pir), cristobalit (Cri), fairchildit (Fcd) (Slika 4.1; Tablica 4.3). U uzorcima LB-a uočen je maksimum kvarca na 3,34 Å, koji se preklapa sa maksimumom fairchildita (Tablica 4.3; Slika 4.1). Među daljnjim izraženijim difrakcijskim vrpčama (od većeg prema manjem relativnom intenzitetu) koji se pripisuju kvarcu nalazi se na: 2,02 Å, 4,24 Å, 1,81 Å, 2,28 Å (Tablica 4.3). Sljedeća izražena vrpca nalazi se na 2,02 Å te je analizom utvrđeno da se radi o preklapanju vrpce koja se pripisuje mineralima kalcita i arkanita (Tablica 4.3). Prisutnost kalcita također je uočena na jako izraženoj vrpci na 3,04 Å (Slika 4.1; Tablica 4.3). Maksimum piroluzita, cristobalita, hidroskilapatita je na 2,4 Å, 2,34 Å, 2,77 Å (Slika 4.1; Tablica 4.3).



Slika 4.1. Karakterizacija lebdećeg biopepela (LB) rendgenskom analizom (XRD) (Qtz–kvarc, Cal–kalcit, Hia–hidroskilapatit, Ark–arkanit, Prt–portlandit, Pir–piroluzit, Cri–cristobalit, Fcd–fairchildit)

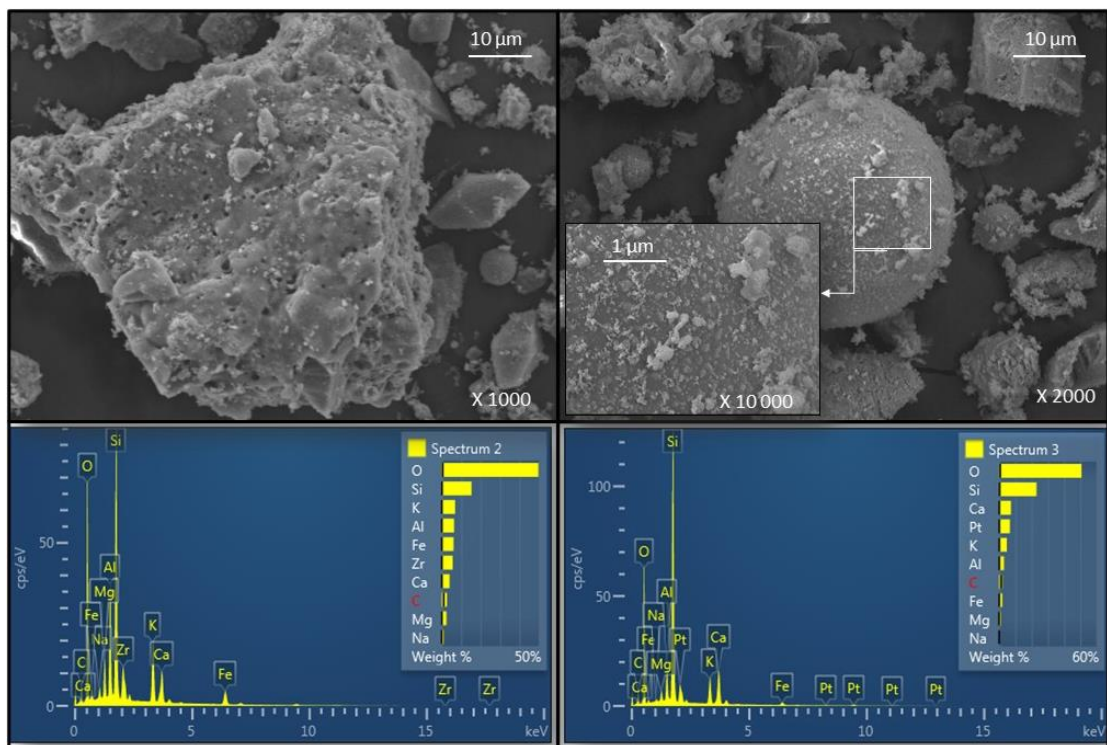
Tablica 4.3. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ i relativnog intenziteta (Rel. int. [%]) za pojedine minerale u uzorku lebdećeg biopepela (LB).

d [Å]	Rel. int. [%]	Mineralna faza
5,94659	1,43	portlandit
4,91534	7,46	portlandit
4,29189	3,53	portlandit
4,24371	31,45	kvarc
4,15764	1,54	arkanit
4,02534	1,35	cristobalit
3,84143	9,02	kalcit
3,45860	1,83	hidrosilapatit
3,33826	100,00	kvarc, fairchildit
3,19429	7,17	hidrosilapatit, fairchildit
3,11445	5,58	portlandit, piroluzit, cristobalit

3,03510	91,44	kalcit
2,99770	8,68	arkanit
2,89460	5,51	arkanit
2,85207	4,49	kalcit
2,81143	6,99	hidroksilapatit
2,77169	19,41	hidroksilapatit
2,71319	4,98	hidroksilapatit, arkanit, fairchildit
2,69150	2,33	fairchildit
2,63224	7,10	hidroksilapatit, portlandit
2,61231	5,18	arkanit
2,48841	11,04	kalcit, arkanit
2,45580	6,89	kvarc, portlandit, cristobalit
2,41772	4,03	arkanit
2,40038	42,83	piroluzit
2,33724	20,57	cristobalit
2,29871	2,88	hidroksilapatit, fairchildit
2,28356	16,93	kalcit, kvarc, arkanit
2,25845	1,80	hidroksilapatit, fairchildit
2,23888	2,91	kvarc, arkanit
2,20750	1,36	hidroksilapatit, arkanit, piroluzit, cristobalit
2,12610	8,03	kvarc, hidroksilapatit, piroluzit
2,10851	8,54	arkanit, cristobalit
2,09098	13,27	kalcit, arkanit
2,02301	96,77	kalcit, arkanit
1,97803	2,11	kvarc, piroluzit
1,94228	3,40	hidroksilapatit, arkanit
1,91194	10,78	kalcit, cristobalit
1,87425	13,07	kalcit, arkanit
1,84765	1,51	arkanit
1,83803	1,56	hidroksilapatit
1,81567	19,78	kvarc
1,80143	2,41	kvarc, hidroksilapatit
1,77508	0,29	hidroksilapatit, arkanit, fairchildit
1,76264	0,58	fairchildit
1,69713	18,71	arkanit, cristobalit
1,68293	1,80	hidroksilapatit, arkanit, portlandit, cristobalit
1,67262	2,50	kvarc, arkanit, fairchildit
1,62588	1,78	kalcit, hidroksilapatit, arkanit, cristobalit
1,62178	1,10	kalcit, hidroksilapatit, piroluzit, cristobalit
1,60182	4,12	kalcit, cristobalit
1,54129	5,77	kvarc, cristobalit, fairchildit
1,52406	2,82	kvarc, hidroksilapatit, cristobalit, fairchildit
1,51877	1,89	kvarc
1,51062	0,99	kvarc, arkanit, cristobalit
1,48761	3,93	cristobalit
1,44805	3,24	hidroksilapatit, arkanit, portlandit

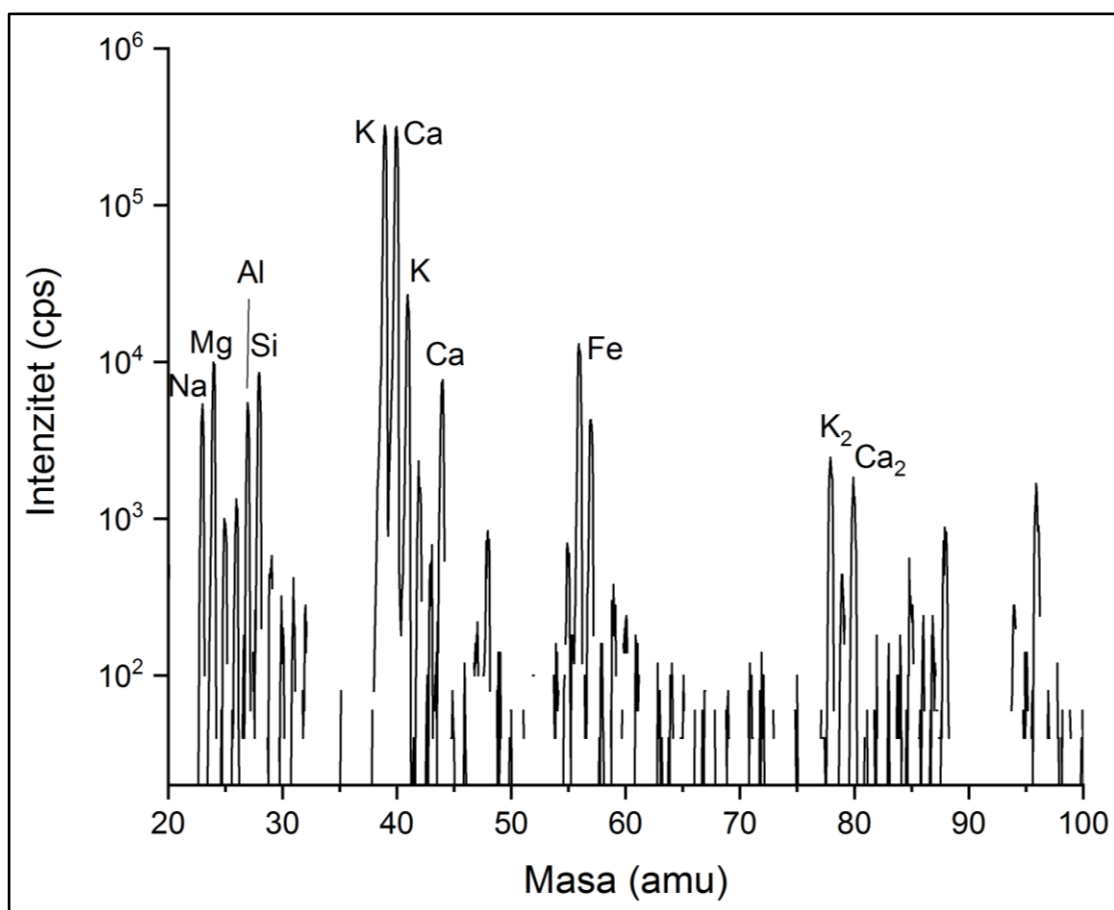
4.1.2. Mikroskopska/spektroskopska karakterizacija lebdećeg biopepela (LB)

Karakterizacija čestica LB-a pomoću SEM-a pokazala je vrlo složenu morfološku strukturu različitih veličina i oblika s hrapavom površinom, visokom poroznošću i velikom površinom (Slika 4.2). Vidljive su tipične sferične čestice te nepravilne čestice različitih veličina (npr. od $<10\ \mu\text{m}$ do $>20\ \mu\text{m}$) (Slika 4.2). Najfinija zrnca s uglatim i zaobljenim rubovima očitovale su se kao neka vrsta aglomeracije odnosno nakupine manjih finijih čestica koje se nalaze na površini većih čestica. Ova su zrna imala rubove koji su pokazivali i uglate i zaobljene karakteristike sa sfernim piroferama s finijim česticama prilijepljenim za njihove površine unutar većih čestica i manjih komponenti LB-a koje zauzimaju unutarnji prostor (Slika. 4.2). Osim toga, elementarni sastav reprezentativnih uzoraka LB-a utvrđen je EDS spektrom od 0,5 do 5,0 keV koji je potvrdio je da su na površini LB-a najzastupljeniji elementi O, Si, Ca, K, Al, Mg, C, Fe, N (Slika 4.2) dosljedno raspršeni na površini čestica LB-a.



Slika 4.2. Karakterizacija lebdećeg biopepela (LB) skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS).

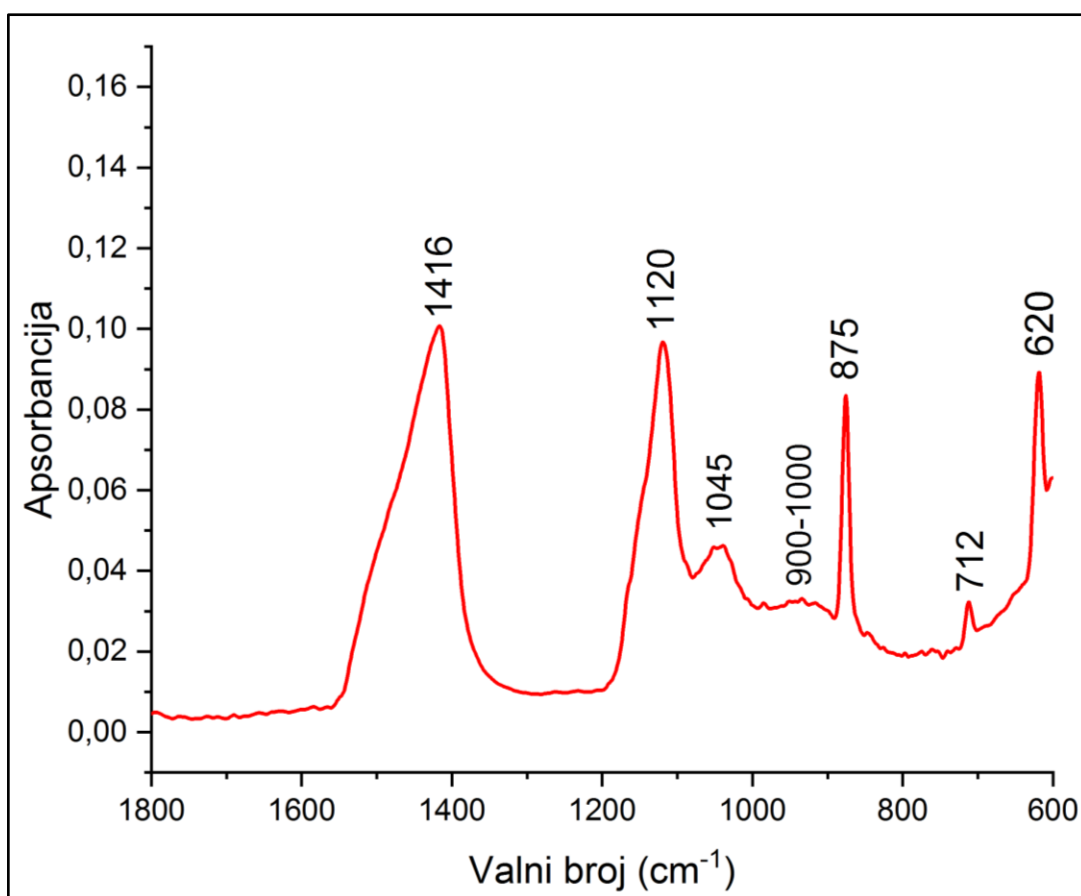
Tipičan maseni spektar SIMS-a s površine LB-a, dobiven u statičkom načinu rada SIMS-a, otkrio je dominantne elemente kao što su K, Ca, Si, Mg, Fe, Na te prisutnost njihovih specifičnih izotopa u spektru (Slika 4.3). Primjerice, K je bio zastupljen s dva dominantna izotopa mase 39 i 41 amu, Ca je bio zastupljen sa svojih dva izotopa s masama 40 i 44 amu (Slika 4.3). Utvrđen je Na izotop na 23 amu, Mg izotop na 24 amu, Si izotop na 39 amu i Fe izotop na 55 amu (Slika 4.3). Također su utvrđeni neki molekularni ioni, poput K_2 , i Ca_2 (Slika 4.3).



Slika 4.3. Karakterizacija lebećeg biopepela (LB) masenom spektrometrijom sekundarnih iona (SIMS).

FTIR-ATR spektri LB-a ističu ključne funkcionalne skupine u rasponu valnih duljina od 600 do 1800 cm^{-1} (Slika 4.4). Jaka oštra vrpca s apsorpcijskim maksimumom na 1416 cm^{-1} koja je ujedno i najintenzivnija vrpca u spektru LB-a zajedno s vrpca srednjeg

intenziteta na 1045 cm^{-1} i 875 cm^{-1} pripisani su asimetričnoj isteznoj vibraciji karbonata $\text{C}=\text{O}$ što sugerira prisutnost karbonatnih (Ca, Mg, K) spojeva u LB-u (Slika 4.4). Jaka apsorpcijska vrpca koja se javlja na 1120 cm^{-1} (veze $\text{Si}-\text{O}$ i $\text{Al}-\text{O}$) tipična je za prisutnost alkalijskih metala (Slika 4.4). Nadalje, asimetrične istezne vibracije povezane s fosfatnim (PO_4^{3-}) funkcionalnim skupinama nalaze se u rasponu od $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Izraziti pomak prema nižim valnim duljinama očit je u simetričnim isteznim vibracijama $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ veze, vidljivom na 712 cm^{-1} , koja se može pripisati kvarcu i drugim mineralima na bazi silicija (Slika 4.4). Prisutnost alkalnih oksida (Si, Mg, K) u LB-u vidljiva je na 620 cm^{-1} , što ukazuje na veze $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Mg}-\text{O}$ i $\text{K}-\text{O}$ (Slika 4.4).



Slika 4.4. Karakterističan infracrveni (IR) spektar lebdećeg biopepela (LB) s općom asignacijom pripadajućih temeljnih molekularnih vibracija (spektralno područje od $1800\text{--}600\text{cm}^{-1}$).

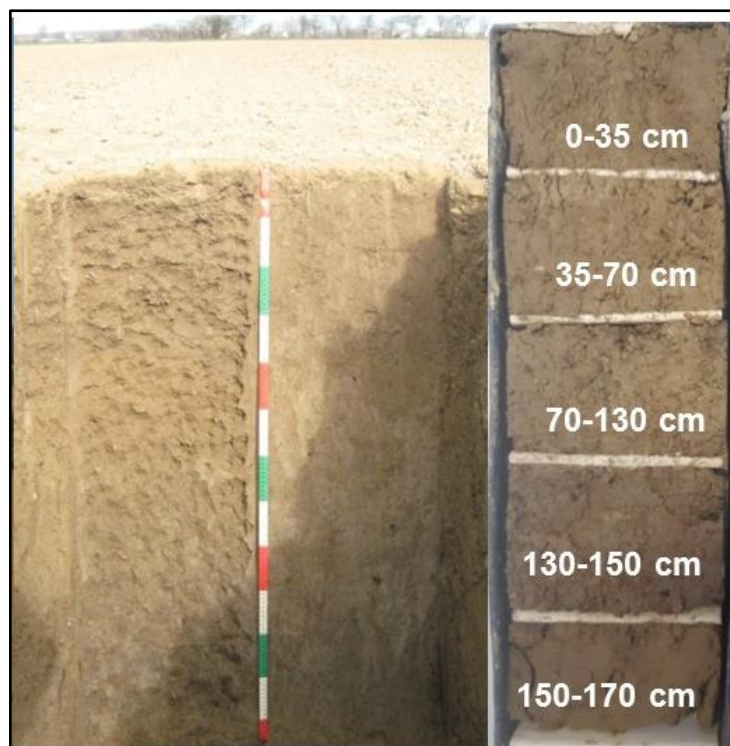
Također izmjerena je koncentracija prirodno prisutnih radionuklida ^{40}K (1690 Bq/kg), ^{238}U ($12,5\text{ Bq/kg}$), ^{226}Ra ($39,0\text{ Bq/kg}$), ^{232}Th ($23,0\text{ Bq/kg}$), ^{137}Cs ($17,1\text{ Bq/kg}$) koja je niža

usporedno s koncentracijama radionuklida u široko korištenim mineralnim gnojivima u hrvatskim konvencionalnim agroekosustavima (Tablica 4.1).

4.2. Fizikalno-kemijske značajke tala na pokusnim lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije aplikacije lebdećeg biopepela (LB)

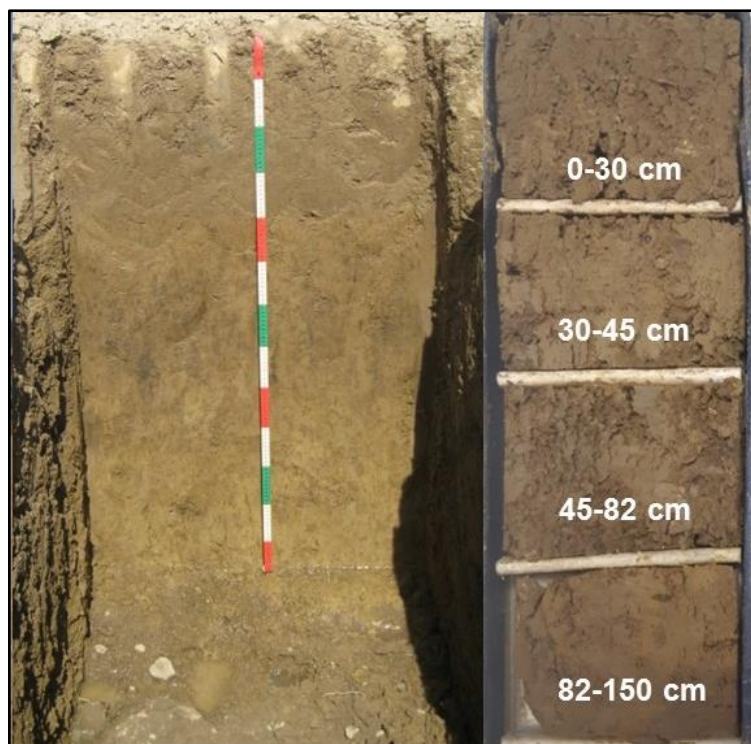
U tektonskom smislu područje istraživanja pripada Panonskom bazenu, sadržavajući prve morske naslage Središnjeg Paratetisa tijekom Srednjomiocenske, zatim Panonske bočate naslage u Kasnomiocenskom te slatkovodni sedimenti slavonskog jezera u Pliocenu dovršavaju subakvatično taloženje (Banak i sur., 2012).

Ispitivanjem inicijalnog pedološkog profila tla utvrđeno je da lokaciju istraživanja Široko Polje (Slika 4.5) karakterizira jako kiseli ($\text{pH}_{\text{KCl}}=4,01$; $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}=5,57$) luvisol, razvijen na pleistocenskoj lesnoj zaravni s prevladavajućom distribucijom čestica veličine praha (74–80%) (Tablica 4.4). Vrijednost pH tla po pedogenetskim horizontima pratila je uzlazni trend, počevši od vrlo kisele reakcije pH (4,01) u površinskom Ap horizontu (0–35 cm) i subhorizontu E (35–70 cm) (4,41) te kiselom reakcijom pH (4,68) u Bt horizontu (70–130 cm; Tablica 4.4). Obradivi površinski Ap horizont tla (0–35 cm) karakteriziran je praškastom ilovastom strukturom, sa značajno povećanim sadržajem čestica gline u subhorizontu E i Bt (Tablica 4.4). Analizirani luvisol je uglavnom slabo porozan (43%), s umjerenim KV (35%). Kapacitet zraka bio je umjeren u Ap horizontu (8%), ali nizak u podoraničnim horizontima (E=6,3%, Bt=6,9%), dok se gustoća tla kretala od 1,51 do 1,54 g/cm³. Vodopropusnost je bila vrlo brza u Ap horizontu (26,55 m/dan), a umjereno brza u podoraničnim horizontima (E=2,9 m/dan, Bt=3,9 m/dan). Sadržaj organskog ugljika bio je nizak u Ap (0,89%) i vrlo nizak u E horizontu (0,41%). Adsorpcijski kompleks i stupanj zasićenosti tla bazama bio je umjeren u površinskom Ap horizontu (49%), a viši u podpovršinskom horizontu (74%). Sadržaj bioraspoloživog K bio je 195 mg/kg zajedno s P od 115 mg/kg i Al³⁺ 38,7 mg/kg dok nije bilo detektabilne prisutnosti Ca²⁺ i Mg²⁺ (Tablica 4.4).



Slika 4.5. Pedološki profil i mikromonolit luvisola na lokaciji Široko Polje (Izvor: Ondrašek i sur. 2021).

Značajke inicijalnog tla na lokaciji Ivan Dvor (Slika 4.6) obilježava jako kisela reakcija tla u Ap horizontu od 0–35 cm ($pH_{KCl}=4,03$; $pH_{H_2O}=5,66$), a kisela dublje od 45–150 cm (Tablica 4.4). Obradivi Ap horizont, obilježava praškasto ilovasta tekstura (2,1 % pijesak, 18,5 % glina, 79,0 % prah) i praškasta glinasta ilovasta tekstura u podhorizontu E i Bt (1,2 % pijeska, 30,4–33,0% gline, 66–69% praha). Tlo je porozno u Ap sloju tla (51%) i malo porozno dublje (E=42%, Bt=44 %). KV je osrednji (36–38,4 %). Kapacitet zraka u tlu je visok u Ap horizontu (15,3 %), ali je nizak u dubljim horizontima (5-6,3 %vol). Gustoća tla je srednje zbijena do 45 cm (1,50–1,74 g/cm³), a dublje je jako zbijeno (1,8 g/cm³). Propusnost tla za vodu vrlo je brza u gornjem dijelu profila (31,7 m/dan), a umjereno brza do niska u podpovršinskim horizontima (E=0,03, Bt=1,74 m/dan). Sadržaj organskog ugljika u profilu tla je nizak (Ap=0,83%, 1,2% u podhorizontima). Stupanj zasićenosti tla bazama je umjeren u Ap horizontu (53,4%), a visok u subhorizontu (79,0%). Sadržaj bioraspoloživog P je 127 mg/kg, K je 210 mg/kg i Al³⁺ 36,9 mg/kg, bez detektabilne prisutnosti Ca²⁺ i Mg²⁺ (Tablica 4.4).



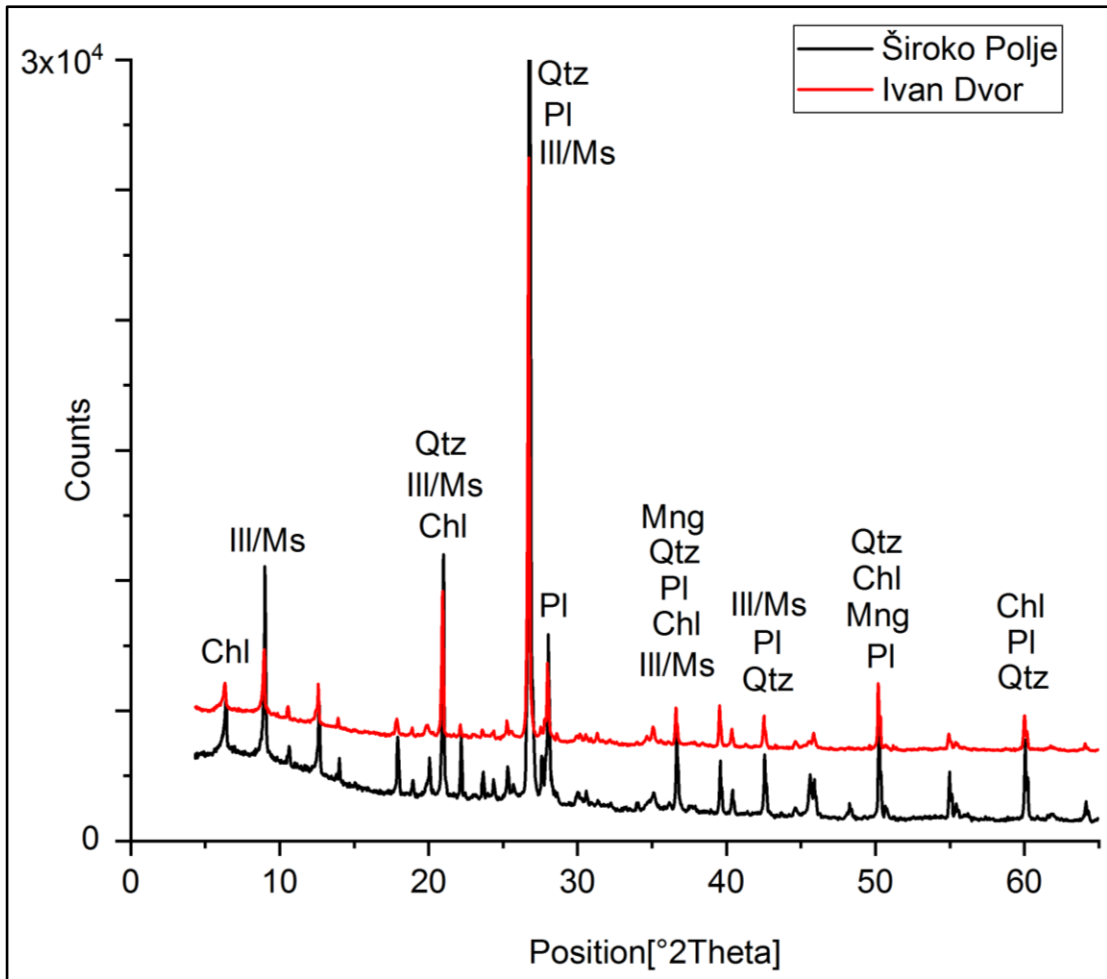
Slika 4.6. Pedološki profil i mikromonolit luvisola na lokaciji Ivan Dvor (Izvor: Ondrasek i sur. 2021).

Tablica 4.4. Fizikalno-kemijska svojstva kiselih tala na lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije primjene lebdećeg biopepela (LB) (srednja vrijednost, $n=3$).

Parametar	Tlo Široko Polje			Tlo Ivan Dvor			
	0–35 cm	35–70 cm	70–130 cm	0–30 cm	30–45 cm	45–82 cm	82–150cm
pH (H ₂ O)	5,57	6,09	6,37	5,66	5,75	6,45	6,63
pH (KCl)	4,01	4,41	4,68	4,03	4,01	4,59	4,80
Hidrolitička kiselost (meq/100g)	14,5	7,50	8,50	14,3	13,0	7,80	-
S m.e. (meq/100 g)	9,20	13,4	15,6	9,30	9,70	19,0	-
T m.e. (meq/100 g)	18,6	18,3	21,1	18,6	18,2	23,9	-
T-S m.e. (meq/100 g)	9,40	4,90	5,50	9,30	8,50	5,00	-
V (%)	49,4	73,3	73,8	50,1	53,4	79,0	-
Organski C (%)	0,89	-	-	0,994	0,826	-	-
Sitni pijesak (%)	1,40	1,2	1,2	1,20	1,30	1,2	1,1
Krupni pijesak (%)	0,400	0,1	0,1	0,900	1,10	0,0	0,0
Sitni prah (%)	37,0	38,6	32,0	33,2	31,3	27,7	32,1
Krupni prah (%)	42,7	35,5	41,7	46,2	46,8	38,3	36,4
Glina (%)	19,0	25,0	25,0	18,5	19,5	32,8	30,4
Porozitet (% vol.)	43,0	42,0	43,0	51,0	42,0	43,0	44,0
Kapacitet tla za vodu (% vol)	35,0	36,0	36,0	35,6	35,2	37,8	38,4
Kapacitet tla za zrak (% vol.)	8,00	6,30	6,90	15,3	6,30	4,90	5,70
Gustoća volumna (g/cm ³)	1,51	1,54	1,53	1,47	1,74	1,83	1,76
Biopristupačan P (mg/kg)	115	-	-	127	-	-	-
Biopristupačan K (mg/kg)	195	-	-	210	-	-	-
Al ³⁺	38,7	-	-	36,9	-	-	-

4.2.1. Mineraloška karakterizacija kiselih tala na pokusnim lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije primjene lebdećeg biopepela (LB)

XRD je provedena sa svrhom odredbe mineralnog sastava istraživanih uzoraka Ap-horizonta tla. Rendgenogrami uzoraka tla lokacija Široko Polje i Ivan Dvor prikazani su na jednom grafičkom prikazu karakterističnim za svaku pojedinu lokaciju (Slika 4.7), a vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ prikazane su tablično (Tablice 4.5 i 4.6). Proučavanjem rendgenograma utvrđeni su difrakcijski maksimumi, njihov položaj i intenzitet minerala kvarca, illita-muskovita, plagioklasa, klorita i birnossita u Ap-horizontu (Slika 4.7, Tablice 4.5, 4.6). Na lokaciji Široko Polje uočen je maksimum na $3,35 \text{ Å}$ te je analiza pokazala da se radi o mineralima kvarcu, illit-muskovitu i plagioklasu (Tablica 4.5). Prisutnost kvarca potvrđena je nakon pomaka maksimuma sa $3,35 \text{ Å}$ na $4,27 \text{ Å}$, gdje dolaze do preklapanja sa kloritom. Prisutnost illit-muskovita na $3,35 \text{ Å}$ i $10,1 \text{ Å}$ te plagioklasa na $3,35 \text{ Å}$ i $3,20 \text{ Å}$ (Tablica 4.5). Na lokaciji Ivan Dvor prisutan je gotovo identičan mineralni sastav Ap-horizonta kao i na lokaciji Široko Polje (Slika 4.9). U uzorku tla potvrđena je prisutnost kvarca, illit-muskovita, plagioklasa i klorita (Tablica 4.6).



Slika 4.7. Usporedni prikaz rendgenograma s naznačenim mineralima iz Ap horizonata s lokacija Široko Polje i Ivan Dvor (Qtz – kvarc, Chl – klorit, III/Ms-illit-muskovit, Mng – birnessit, PI – plagioklas).

Tablica 4.5. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ i relativnog intenziteta (Rel. int. [%]) za pojedine minerale u uzorku površinskog (Ap) horizonta lokacije Široko Polje.

$d [\text{Å}]$	Rel. int. [%]	Mineralna faza
15,70577	0,42	smektit/klorit
14,39110	4,40	klorit
10,06326	15,56	illit-muskovit
7,10939	5,92	klorit
6,41625	1,95	plagioklas
5,92886	0,32	plagioklas
4,99710	4,57	illit-muskovit
4,72343	1,17	klorit
4,51104	0,85	illit-muskovit; klorit
4,45917	2,44	illit-muskovit
4,26522	19,65	kvarc; klorit

4,03389	4,90	plagioklas; klorit
3,89390	0,27	illit-muskovit; klorit
3,78343	2,13	plagioklas
3,73411	0,38	illit-muskovit
3,67525	1,17	plagioklas
3,53670	2,27	klorit
3,48410	0,87	illit-muskovit; plagioklas; klorit
3,34865	100,00	kvarc; illit-muskovit; plagioklas
3,19600	11,21	illit-muskovit; plagioklas
2,99342	0,75	illit-muskovit
2,96782	0,40	plagioklas
2,93397	0,79	plagioklas
2,86310	0,37	illit-muskovit; plagioklas
2,79025	0,31	illit-muskovit; plagioklas
2,64894	0,53	plagioklas; klorit
2,58556	0,66	illit-muskovit; klorit
2,56350	1,23	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,49158	0,42	illit-muskovit; plagioklas
2,46028	6,87	kvarc; illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,39963	0,40	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,38369	0,38	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,32060	0,18	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,28423	4,13	kvarc; plagioklas
2,23990	1,80	kvarc; illit-muskovit; klorit
2,18855	0,07	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,13004	4,79	kvarc; illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,07637	0,27	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,05563	0,11	illit-muskovit; plagioklas; klorit
2,03685	0,62	illit-muskovit; plagioklas
1,99412	3,31	illit-muskovit; plagioklas
1,98057	2,21	kvarc; illit-muskovit; plagioklas
1,89611	0,49	illit-muskovit; plagioklas; klorit
1,89034	1,22	illit-muskovit; plagioklas; klorit
1,81894	7,34	kvarc; plagioklas; klorit
1,80306	0,80	kvarc; plagioklas
1,67293	3,67	kvarc; illit-muskovit; plagioklas
1,66020	1,13	kvarc; illit-muskovit; klorit
1,64562	0,18	illit-muskovit; plagioklas
1,64001	0,28	illit-muskovit; plagioklas
1,60928	0,12	kvarc; plagioklas
1,60197	0,18	illit-muskovit; klorit
1,59604	0,11	plagioklas
1,54284	6,41	kvarc; plagioklas; klorit
1,52406	0,20	illit-muskovit; plagioklas
1,50889	0,34	illit-muskovit; plagioklas; klorit
1,50201	0,43	illit-muskovit; plagioklas
1,48182	0,09	illit-muskovit; plagioklas
1,45415	1,35	kvarc; illit-muskovit; plagioklas

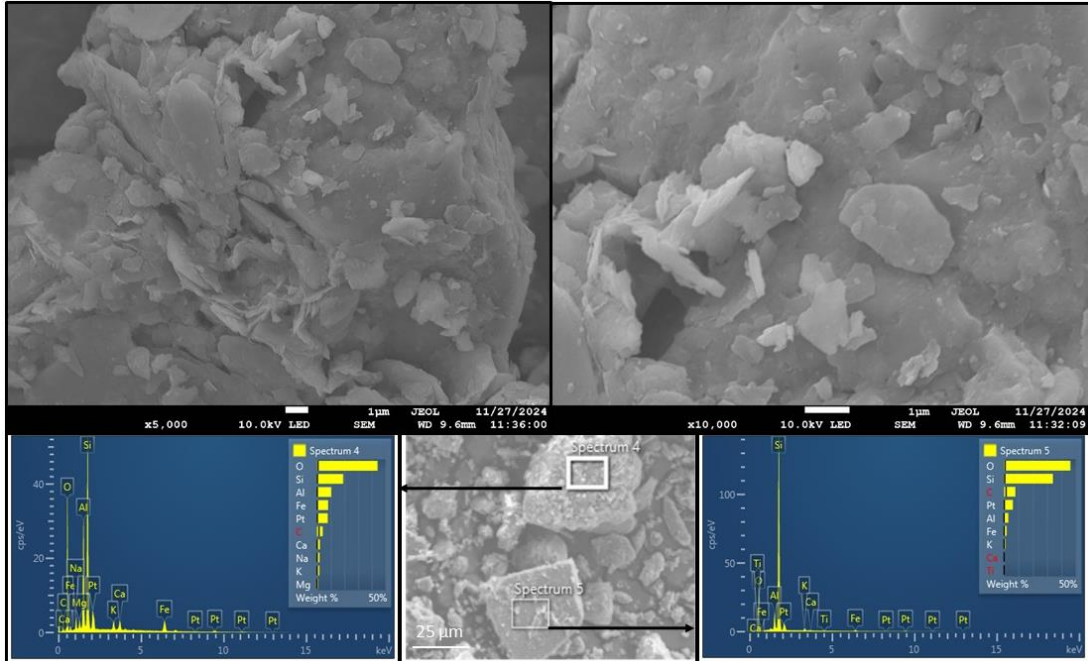
Tablica 4.6. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d[\text{Å}]$ i relativnog intenziteta (Rel. int. [%]) za pojedine minerale u uzorku površinskog (Ap) horizonta lokacije Ivan Dvor.

$d [\text{Å}]$	Rel. int. [%]	Mineralna faza
14,95181	0,76	smektit/klorit
13,98282	4,63	klorit
9,88335	11,05	illit-muskovit
7,02888	6,91	klorit; birnessit
6,36079	1,77	plagioklas
5,04350	0,26	illit-muskovit
4,69746	1,29	klorit
4,47350	1,63	illit-muskovit
4,38816	0,42	plagioklasillit-muskovit; klorit
4,24285	24,84	kvarc; illit-muskovit; klorit
4,01557	2,04	plagioklas
3,86374	0,31	plagioklas; illit-muskovit; klorit
3,76815	1,26	plagioklas
3,70735	0,15	klorit
3,65285	1,16	plagioklas
3,48417	0,94	plagioklas; illit-muskovit; klorit
3,33831	100,00	kvarc; plagioklas; illit-muskovit
3,20883	3,25	plagioklas; illit-muskovit
3,18761	12,47	plagioklas
3,12172	1,19	illit-muskovit
2,98155	0,90	illit-muskovit
2,95954	1,11	plagioklas; klorit
2,92513	1,29	plagioklas
2,85611	1,60	plagioklas; illit-muskovit
2,78360	0,52	plagioklas
2,63729	0,27	plagioklas
2,58827	1,03	illit-muskovit; klorit
2,55878	2,66	plagioklas; illit-muskovit; klorit
2,52209	0,33	illit-muskovit
2,45572	6,17	kvarc; plagioklas; illit-muskovit; klorit; birnessit
2,38143	0,35	plagioklas; illit-muskovit; klorit; birnessit
2,34663	0,28	plagioklas
2,28029	6,69	kvarc; plagioklas; klorit; birnessit
2,23560	2,85	kvarc; illit-muskovit
2,18598	0,32	plagioklas; illit-muskovit; klorit
2,15639	0,00	plagioklas; illit-muskovit; klorit; birnessit
2,12707	5,18	kvarc; plagioklas; illit-muskovit
2,08496	0,40	plagioklas; klorit; birnessit
2,03180	1,03	plagioklas; illit-muskovit
2,00513	0,40	plagioklas; illit-muskovit; klorit
1,99104	0,86	plagioklas; illit-muskovit
1,97969	2,53	kvarc; plagioklas; illit-muskovit
1,93373	0,12	birnessit

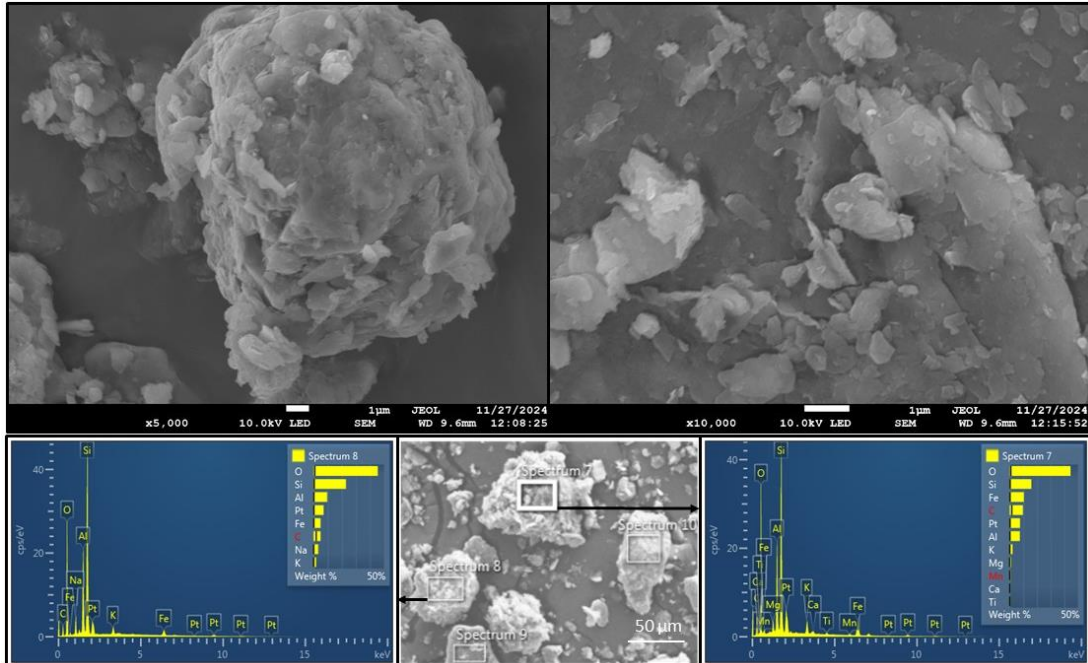
1,88658	0,18	plagioklas; illit-muskovit; klorit
1,86767	0,03	plagioklas; illit-muskovit
1,83772	0,63	plagioklas; klorit
1,81624	11,23	kvarc; plagioklas; klorit; birnessit
1,79923	0,68	kvarc; plagioklas
1,78305	0,78	plagioklas
1,71985	0,14	plagioklas; klorit
1,67051	2,53	kvarc; plagioklas; illit-muskovit; klorit
1,65768	1,13	kvarc; illit-muskovit; klorit
1,64113	0,17	plagioklas; illit-muskovit
1,57053	0,27	plagioklas; illit-muskovit; klorit
1,54051	6,02	kvarc; plagioklas; klorit
1,49927	0,40	plagioklas; illit-muskovit
1,45198	1,12	kvarc; plagioklas; illit-muskovit; klorit

4.2.2. Mikroskopska i spektroskopska karakterizacija luvisola na pokusnim lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor prije primjene lebdećeg biopepela (LB)

SEM-EDS analiza površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor potvrdila je prisutstvo nepravilnih čestica različitih oblika i veličina od <1 μm do >50 μm (Slike 4.8 i 4.9) te elementarni sastav reprezentativnih uzoraka koji je potvrdio da su na površini luvisola najzastupljeniji elementi O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Mg, Na (Slike 4.8 i 4.9).

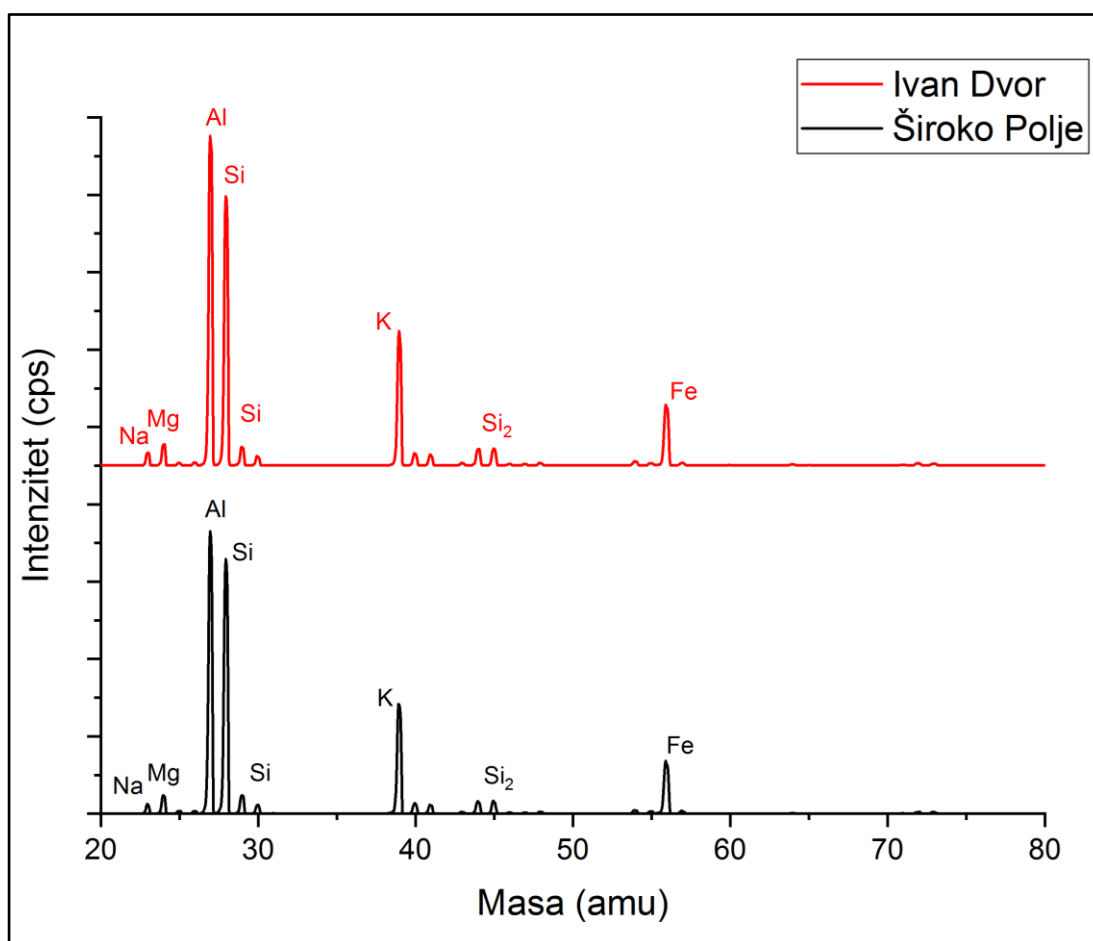


Slika 4.8. Karakterizacija površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokaciji Široko Polje skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetske disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS), prije primjene lebdećeg biopepela.



Slika. 4.9. Karakterizacija površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokaciji Ivan Dvor skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetske disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS), prije primjene lebdećeg biopepela.

Maseni spektar SIMS-a površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor, utvrdio je dominantne elemente kao što su Al, Si, K, Na, Mg, Fe te identičnu prisutnost njihovih specifičnih izotopa u spektru (Slika 4.10). Primjerice, Si je bio zastupljen s dva dominantna izotopa mase 28 i 30 amu, Al je bio zastupljen s jednim izotopom mase 37 amu. (Slika 4.10). Utvrđen je Na izotop na 23 amu, Mg izotop na 24 amu, K izotop na 39 amu i Fe izotop na 56 amu (Slika 4.10). Također utvrđen je molekularni ion K_2 (Slika 4.10).



Slika 4.10. Karakterizacija površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokaciji Široko Polje i Ivan Dvor masenom spektrometrijom sekundarnih iona (SIMS), prije primjene lebdećeg biopepela.

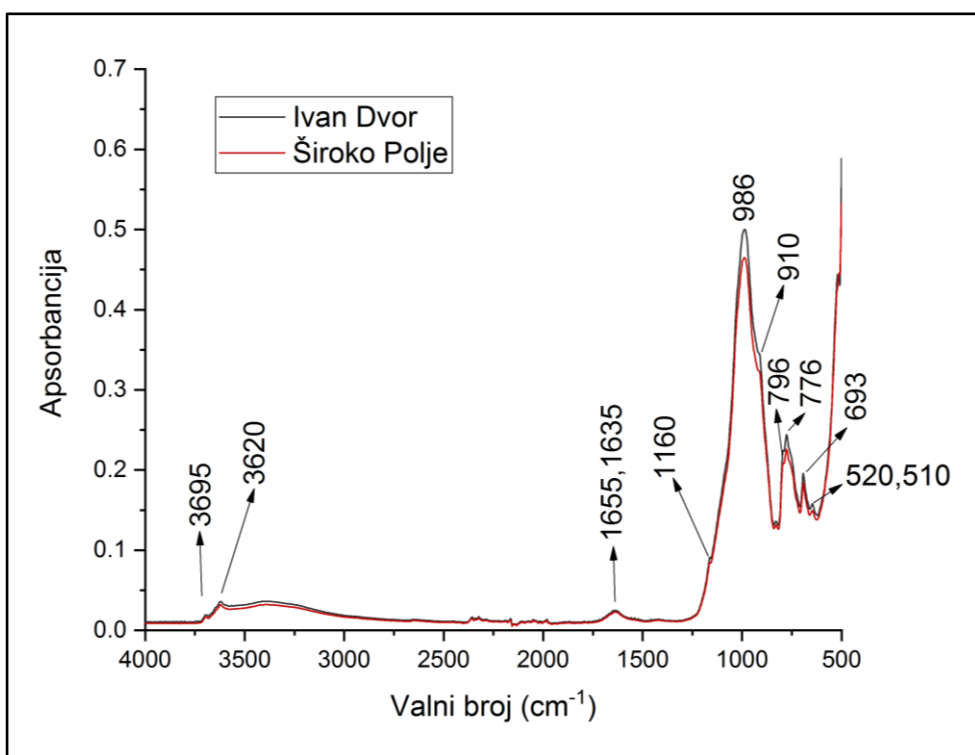
Na slici 4.11 prikazano je IR spektralno područje (od 4000 do 500 cm^{-1}) površinskog Ap-horizonta tla s lokacija Široko Polje i Ivan Dvor. Apsorpcijske vrpce slabog intenziteta na 3695 cm^{-1} i 3620 cm^{-1} povezane su sa S–OH i O–H isteznim vibracijama

koje se mogu pripisati prisutnosti mineralima gline (Tablica 4.7). U analiziranim spektrima nisu uočene IR apsorpcijske vibracije u spektralnom području od 3000 do 1800 cm^{-1} (Slika 4.11). Spektralno područje od 1655 do 1635 cm^{-1} indikativno je za C=C i C=O istežne vibracije, koje su uobičajene u aromatskim spojevima, za ketone i karboksilne skupine (Tablica 4.7). IR signal na 1160 cm^{-1} pripisuje se Si–O istežnim vibracijama potvrđujući prisutnost kvarca (Tablica 4.7). Apsorpcijska vrpca jakog intenziteta s apsorpcijskim maksimumom na 986 cm^{-1} pripisuju se Si–O, C–O i C=C istežnim vibracijama, za komponente u kojima su prisutni alumosilikati (Tablica 4.7). Alumosilikati su važni jer doprinose strukturi tla i njegovim kemijskim svojstvima. Ovi spojevi su tipične komponente minerala gline i drugih minerala na bazi silikata. Jaka apsorpcija ukazuje na značajnu prisutnost ovih spojeva u uzorku. Vibracija na 910 cm^{-1} odgovara C–O–H deformacijskim vibracijama, što je tipično za silikate i alumosilikate (Tablica 4.7). Apsorpcijska vrpca slabog intenziteta na 829 cm^{-1} odgovara C–H istežnim vibracijama, što je tipično za aromate i lignin. IR signal na 796 cm^{-1} pripisuje se SiO₂ istežnim vibracijama karakterističnim za silikate dok srednje jaka apsorpcijska vrpca na 776 cm^{-1} odgovara Si–OH, (Al)/(Mg)–OH istežnim vibracijama koje su povezane s mineralima gline (Tablica 4.7). Apsorpcijska vrpca na 693 cm^{-1} i spektralno područje od 520–510 cm^{-1} odgovara deformacijskim vibracijama SiO₂, Si–O–Si i O–Si–O karakterističnim za silikate (Tablica 4.7, Slika 4.11).

Tablica 4.7. Spektralno područje apsorpcijskih vrpca IR spektra površinskog Ap-horizonta tla lokacije Široko Polje i Ivan Dvor s dodijeljenim funkcionalnim skupinama i komponentama sastava tla.

Spektralno područje cm^{-1}	Funkcionalne skupine i vrsta vibracije	Sastav tla
3695	S–OH, O–H istežne vibracije	Minerali gline
3620	Al(Mg)S–O–H istežne vibracije	Minerali gline (kaolinit)
3600-3000	O–H istežne vibracije	Alkohol, voda, fenoli
1655	C=C istežne vibracije (amid I)	Aromati, ketoni, karboksilne skupine
1635	C=O istežne vibracije (amid I)	voda, aromati

1160	Si–O istezne vibracije	Kvarc
986	S–O, C=C, C–O istezne vibracije	Alumosilikati
910	C–O–H deformacijske vibracije	Silikati, alumosilikati
829	C–H istezne vibracije	Aromati, lignin
796	SiO ₂ istezne vibracije	silikati
776	Si–OH, (Al)/(Mg) –OH istezne vibracije	Minerali gline
693	SiO ₂ , Si–O–Si deformacijske vibracije	Silikati, kvarc
649	Si–O, C–H vibracije	Glina (bentonit)
520-510	O–Si–O deformacijske vibracije	Silikati



Slika 4.11. FTIR-ATR spektar uzoraka tla na lokaciji Široko Polje i Ivan Dvor (spektralno područje: 4000–500 cm⁻¹).

4.3. Utjecaj rastućih doza lebdećeg biopepela (LB) na fizikalno-kemijske promjene istraživanih tala

4.3.1 Fizikalno-kemijske značajke tla na lokaciji Široko Polje

Primjena izrazito alkalne matrice LB-a ($\text{pH} > 12$) (Tablica 4.1) na kiselo tlo na kojem se provodila ekološka proizvodnja, na lokaciji Široko Polje (Tablica 4.4) značajno je utjecala na određena fizikalno-kemijska svojstva u površinskom Ap horizontu analiziranog luvisola, povećavajući pH reakciju, EC i koncentraciju nekih makro- i mikroelemenata tijekom dvije vegetacijske sezone (Tablica 4.8). Nakon prve vegetacijske sezone (4 MLB) utvrđen je melioracijski učinak LB-a u svim primijenjenim dozama; međutim, nakon druge vegetacijske sezone (17 MLB) utjecaj nižih doza LB-a (do 8,0 t/ha) je smanjen, a bio je značajan samo kod viših doza LB-a od 13 i 17,2 t/ha (Tablica 4.8). Značajno je da je primjena LB-a rezultirala povećanjem pH za 3,6 jedinica 4 MLB, tj. za 1,9 jedinica 17 MLB (Tablica 4.8). Osim toga, EC, kao fizikalna pedovarijabla povezana sa salinitetom tla, značajno se povećala nakon prve vegetacijske sezone (4 MLB), s 0,081 na 0,288 mS/cm (pri dozama 13 i 17,2 t/ha) u usporedbi s kontrolom. Međutim, isti trend nije potvrđen nakon druge vegetacije, tj. 17 MLB (Tablica 4.8). Nadalje, primjena LB-a značajno je utjecala na koncentraciju određenih makroelemenata (K, P i Ca) i elemenata u tragovima (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni i Cd) u tlu (Tablica 4.8). Naime, doza od 17,2 t/ha je povećala koncentraciju biopristupačnog K do 3,9 puta (sa 190 na 734 mg/kg) 4 MLB, te do 1,3 puta (sa 183 na 246 mg/kg) 17 MLB. Slično tome, značajno su porasle razine biopristupačnog P u svim dozama LB-a, tj. do 3,5 puta (od 94 do 325 mg/kg) 4 MLB, i do 1,5 puta 17 MLB. Također je povećana koncentracija Ca do 4,2 puta (s 3,7 na 15,8 g/kg) 4 MLB, te 1,3 puta 17 MLB. Nadalje, rezultati prikazani u Tablici 4.8 pokazuju da je primjena LB-a u prvoj vegetacijskoj sezoni (4 MLB) povećala koncentraciju metala u tragovima Zn (8,2%), Cu (13%) Mn (10%), Cd (2,6 puta) i Mo (3,3 puta), dok je u drugoj vegetacijskoj sezoni (17MLB) primjena LB-a povećala koncentraciju Fe (3,3%), Mn (5,2%), dok su koncentracije Cd (0,25 mg/kg) i Mo (0,5 mg/kg) bile ispod granice detekcije (Tablica 4.8).

Tablica 4.8. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na fizikalno-kemijska svojstva kiselog tla na lokaciji Široko Polje, četiri mjeseca nakon primjena LB (4 MLB) i sedamnaest mjeseci nakon primjene LB (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=4$, signifikantno * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

LB doza (t/ha)	pH _{KCl}		EC (mS/cm)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	4,17 \pm 0,022	4,10 \pm 0,029	0,081 \pm 0,021	0,076 \pm 0,018
4,5	6,78 \pm 0,031***	4,34 \pm 0,062	0,205 \pm 0,048	0,073 \pm 0,006
8,0	7,08 \pm 0,126***	4,48 \pm 0,125	0,180 \pm 0,006	0,064 \pm 0,003
13,0	7,48 \pm 0,069***	5,52 \pm 0,199**	0,266 \pm 0,019**	0,110 \pm 0,030
17,2	7,81 \pm 0,017***	5,96 \pm 0,417***	0,288 \pm 0,034**	0,125 \pm 0,024
	K (mg/kg)		P (mg/kg)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	190 \pm 3,18	183 \pm 12,0	93,5 \pm 3,01	117 \pm 5,20
4,5	325 \pm 15,7	195 \pm 3,20	196 \pm 8,19***	153 \pm 11,1
8,0	365 \pm 26,9	215 \pm 3,54	186 \pm 11,1***	139 \pm 5,65
13,0	544 \pm 104	205 \pm 10,6	253 \pm 21,2***	141 \pm 12,8
17,2	734 \pm 199*	246 \pm 17,8**	325 \pm 6,12***	181 \pm 13,7**
	Ca (g/kg)		Mg (g/kg)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	3,72 \pm 0,313	4,68 \pm 0,059	5,23 \pm 0,125	5,84 \pm 0,046
4,5	5,59 \pm 0,169	4,79 \pm 0,057	5,58 \pm 0,076	5,74 \pm 0,048
8,0	5,05 \pm 0,248	4,81 \pm 0,086	5,29 \pm 0,219	5,99 \pm 0,029
13,0	9,42 \pm 1,35*	5,34 \pm 0,155*	5,37 \pm 0,027	5,73 \pm 0,036
17,2	15,8 \pm 1,98***	5,85 \pm 0,267***	5,10 \pm 0,288	5,71 \pm 0,043
	Zn (mg/kg)		Cu (mg/kg)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	52,6 \pm 0,651	54,8 \pm 0,309	15,5 \pm 0,165	18,1 \pm 0,287
4,5	56,9 \pm 1,14*	56,2 \pm 0,810	17,2 \pm 0,427**	18,4 \pm 0,317
8,0	55,2 \pm 0,488	56,4 \pm 1,07	17,5 \pm 0,287**	19,0 \pm 0,437
13,0	56,8 \pm 0,464*	54,1 \pm 0,495	16,5 \pm 0,132	17,5 \pm 0,272
17,2	57,3 \pm 1,43*	54,4 \pm 0,559	16,7 \pm 0,315	17,2 \pm 0,184
	Fe (g/kg)		Mn (mg/kg)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	25,1 \pm 0,303	27,6 \pm 0,250	683 \pm 10,3	735 \pm 7,18
4,5	26,2 \pm 0,293	27,3 \pm 0,111	753 \pm 5,02**	772 \pm 9,15*
8,0	25,5 \pm 0,784	28,5 \pm 0,029**	690 \pm 14,8	755 \pm 3,90
13,0	24,5 \pm 0,287	26,8 \pm 0,108**	729 \pm 8,95	771 \pm 9,68*
17,2	22,3 \pm 0,933*	26,7 \pm 0,087**	701 \pm 18,8	753 \pm 6,24
	Ni (mg/kg)		Na (mg/kg)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	19,2 \pm 0,184	21,0 \pm 0,579	125 \pm 27,9	282 \pm 16,0
4,5	19,7 \pm 0,632	20,7 \pm 0,312	152 \pm 24,7	267 \pm 17,7
8,0	19,5 \pm 0,222	22,60 \pm 0,104	74,4 \pm 23,4	266 \pm 20,4
13,0	18,6 \pm 0,333	20,3 \pm 0,435	165 \pm 22,5	317 \pm 8,57
17,2	16,9 \pm 0,433**	20,5 \pm 0,315	124 \pm 36,5	299 \pm 27,1
	Mo (mg/kg)		Cr (mg/kg)	

	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	0,250±0,000	<0,50	31,7±1,56	39,4±0,243
4,5	0,833±0,205*	<0,50	33,2±1,05	38,2±0,579
8,0	0,250±0,000	<0,50	28,9±2,21	39,1±0,867
13,0	0,400±0,150	<0,50	32,1±1,12	38,8±0,269
17,2	0,250±0,000	0,645±0,232	25,8±2,65	38,3±1,24
	Pb (mg/kg)		Cd (mg/kg)	
	4 MLB	17 MLB	4 MLB	17 MLB
0,0	13,5±0,075	13,9±1,19	0,125±0,000	<0,25
4,5	12,7±0,509	16,3±0,679	0,205±0,047	<0,25
8,0	12,7±0,284	12,9±0,322	0,161±0,036	<0,25
13,0	14,1±0,272	12,8±0,730	0,332±0,072*	<0,25
17,2	12,8±0,210	13,3±0,788	0,361±0,048*	<0,25

4.3.2. Fizikalno-kemijske značajke tla na lokaciji Ivan Dvor

Na lokaciji Ivan Dvor koju karakterizira također ekološka poljoprivredna proizvodnja, primjena izrazito alkalne matrice LB-a (Tablica 4.1) progresivno je i značajno utjecala na pH, EC (Tablica 4.9) i koncentraciju određenih makro- i mikroelemenata u površinskom Ap horizontu ispitivanog luvisola, tijekom dvije vegetacijske sezone (Tablica 4.9). Melioracijski učinak LB-a primijećen je nakon prve vegetacijske sezone (5 MLB) i druge vegetacijske sezone (17 MLB) u svim primijenjenim dozama (Tablica 4.9). Primjena LB-a rezultirala je značajnim povećanjem pH za 3,3 jedinice 5 MLB, tj. za 2,5 jedinice 17 MLB (Tablica 4.9). Osim toga, EC se značajno povećala nakon prve vegetacijske sezone (5 MLB), s 0,040 na 0,201 mS/cm (u svim primijenjenim dozama) u usporedbi s kontrolom. Međutim, isti trend nije potvrđen nakon druge vegetacije, tj. 17 MBA (Tablica 4.9) gdje je samo pri najvišoj dozi od 17 t LB/ha došlo do značajnog porasta (s 0,051 na 0,155 mS/cm). Primjena LB-a u tlo značajno je utjecala na koncentraciju nekih makro (P, K i Ca) i elemenata u tragovima (Zn, Mn i Cd) (Tablica 4.9). Konkretno, pri dozama od 8–17,2 t LB/ha koncentracija biopristupačnog P porasla je do 1,6 puta (od 205 do 327 mg/kg) 5 MLB, te do 2,2 puta (od 100 do 218 mg/kg), 17 MLB. Biopristupačni K značajno je porastao u dozama od 13 i 17,2 t LB/ha, tj. do 5 puta (sa 156 na 730 mg/kg) 5 MLB, i do 1,8 puta (sa 151 na 279 mg/kg) 17 MLB u dozama 8 i 17,2 t LB/ha. Slično tome, koncentracija Ca je porasla do 4,2 puta (s 3,4 g/kg na 14,3 g/kg) 5 MLB, te do 1,4 puta (s 4,2 na 5,8) 17 MLB. Nadalje, primjena LB-a kod najvećih doza (13 i 17,2 t/ha) povećala je koncentraciju metala u tragovima Zn i Mn (17%) i Cd za 3,2 puta (5 MLB), međutim koncentracije Cd u tlu nisu povišene 17 MLB (Tablica 4.9)

Tablica 4.9. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na fizikalno-kemijska svojstva kiselog tla na lokaciji Ivan Dvor, pet mjeseci nakon primjena LB-a (5 MLB) i sedamnaest mjeseci nakon primjene LB (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=4$, signifikantno * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

LB doza (t/ha)	pH _{KCl}		pH _{H2O}	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	4,33 \pm 0,024	4,22 \pm 0,032	5,67 \pm 0,049	5,85 \pm 0,089
4,5	6,26 \pm 0,200***	4,88 \pm 0,129*	7,08 \pm 0,025***	6,13 \pm 0,084
8,0	6,97 \pm 0,054***	5,71 \pm 0,054***	7,77 \pm 0,017***	6,72 \pm 0,094**
13,0	7,63 \pm 0,042***	5,61 \pm 0,251***	8,13 \pm 0,033***	7,01 \pm 0,245***
17,2	7,54 \pm 0,050***	6,72 \pm 0,106***	8,25 \pm 0,022***	7,36 \pm 0,084***
	EC (mS/cm)		K (mg/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	0,040 \pm 0,006	0,051 \pm 0,020	156 \pm 2,86	151 \pm 7,93
4,5	0,139 \pm 0,040*	0,087 \pm 0,014	229 \pm 10,3	201 \pm 15,2
8,0	0,154 \pm 0,007**	0,114 \pm 0,032	249 \pm 9,66	209 \pm 6,25*
13,0	0,183 \pm 0,014***	0,103 \pm 0,010	560 \pm 13,3**	177 \pm 9,60
17,2	0,201 \pm 0,006***	0,155 \pm 0,013*	730 \pm 31,9***	279 \pm 20,3***
	P (mg/kg)		Ca (g/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	205 \pm 25,2	100 \pm 9,03	3,39 \pm 0,395	4,18 \pm 0,115
4,5	210 \pm 20,0	178 \pm 15,5*	4,19 \pm 0,297	4,86 \pm 0,140
8,0	296 \pm 22,1*	191 \pm 22,4**	5,82 \pm 0,250	5,03 \pm 0,092
13,0	313 \pm 22,1*	146 \pm 13,0	11,6 \pm 2,22***	4,88 \pm 0,366
17,2	327 \pm 13,1**	218 \pm 16,7***	14,3 \pm 0,765***	5,85 \pm 0,281***
	Mg (g/kg)		Zn (mg/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	5,17 \pm 0,258	5,76 \pm 0,040	47,4 \pm 1,15	47,4 \pm 0,699
4,5	4,98 \pm 0,204	5,72 \pm 0,075	46,6 \pm 1,16	48,5 \pm 0,535
8,0	5,45 \pm 0,087	5,77 \pm 0,078	50,1 \pm 0,708	49,1 \pm 0,940
13,0	5,74 \pm 0,082	6,01 \pm 0,186	54,1 \pm 1,09**	49,0 \pm 1,62
17,2	5,79 \pm 0,070	5,95 \pm 0,096	55,4 \pm 0,323***	48,9 \pm 0,701
	Fe (g/kg)		Mn (mg/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	24,6 \pm 0,900	26,6 \pm 0,096	515 \pm 16,1	565 \pm 3,59
4,5	24,3 \pm 0,666	26,4 \pm 0,272	525 \pm 15,4	570 \pm 9,16
8,0	25,2 \pm 0,380	26,2 \pm 0,312	558 \pm 6,98	573 \pm 6,06
13,0	25,4 \pm 0,310	27,3 \pm 0,566	601 \pm 25,0**	571 \pm 12,9
17,2	25,0 \pm 0,347	26,9 \pm 0,427	576 \pm 3,07	574 \pm 11,0
	Ni (mg/kg)		Na (mg/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	19,5 \pm 0,625	21,0 \pm 0,284	114 \pm 35,4	317 \pm 34,0
4,5	18,0 \pm 0,659	20,4 \pm 0,363	84,7 \pm 25,5	331 \pm 31,0
8,0	19,5 \pm 0,286	19,4 \pm 0,309	149 \pm 24,9	310 \pm 20,8
13,0	19,9 \pm 0,210	21,6 \pm 0,685	187 \pm 20,2	319 \pm 48,5
17,2	20,3 \pm 0,259	22,0 \pm 0,330	171 \pm 20,9	308 \pm 41,8
	Mo (mg/kg)		Cr (mg/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB

0,0	<0,50	<0,50	31,7 ±2,88	42,0±1,47
4,5	<0,50	<0,50	28,8 ±2,15	40,7±1,39
8,0	<0,50	<0,50	33,4 ±1,59	39,9±1,05
13,0	<0,50	<0,50	33,9 ±1,32	42,9±2,64
17,2	<0,50	<0,50	33,3 ±1,13	41,7±2,16
	Pb (mg/kg)		Cd (mg/kg)	
	5 MLB	17 MLB	5 MLB	17 MLB
0,0	13,9±0,435	16,4±1,36	0,125 ±0,000	0,125±0,000
4,5	17,3±2,07	18,0±2,23	0,166 ±0,041	0,125±0,000
8,0	15,6±0,365	18,5±1,20	0,125 ±0,000	0,125±0,000
13,0	14,4±0,649	15,0±0,745	0,332 ±0,082*	0,157±0,032
17,2	12,9±0,823	15,5±1,25	0,402 ±0,035**	0,171±0,046

4.4. Utjecaj rastućih doza lebdećeg biopepela (LB) na visinu prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura na lokacijama

4.4.1. Visina prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura na lokaciji Široko Polje

Inducirane promjene u promatranim pedovarijablama nakon primjene LB-a bile su popraćene povećanim rastom i prinosom obje test kulture (proso – 4MLB, suncokret – 17 MLB) na lokaciji Široko Polje. Primjerice, primjena LB u dozi od 8 t/ha rezultirala je značajnim povećanjem prinosa svježeg i suhog zrna prosa i do 52% u usporedbi s kontrolom (Tablica 4.10). Pri istoj dozi LB-a, masa stabljike prosa povećala se za 43%, a masa korijena za 75% u odnosu na kontrolu. Nadalje, u drugoj vegetacijskoj sezoni (17 MLB) prinos zrna suncokreta značajno se povećao za 13,7% te porast svježe mase stabljika (za 73%) i suhe mase stabljike do 2,2 puta u odnosu na kontrolu (Tablica 4.10).

Tablica 4.10. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na svježi i suhi prinos te biomasu prosa (*Panicum milliaceum* L.) četiri mjeseca nakon primjene LB (4 MLB) i suncokreta (*Helianthus annuus* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

LB doza t/ha	Svježi prinos zrna	Suhi prinos zrna	Svježi prinos stabljike	Suhi prinos stabljike	Svježi prinos korijena	Suhi prinos korijena
4 MLB Proso (<i>Panicum milliaceum</i> L.)						
0,0	46,0 \pm 5,06	23,2 \pm 2,828	93,5 \pm 13,3	28,1 \pm 3,53	22,4 \pm 2,10	4,49 \pm 0,627
4,5	43,3 \pm 1,09	24,2 \pm 0,690	106 \pm 0,680	33,4 \pm 0,879	25,8 \pm 1,58	5,43 \pm 0,441
8,0	56,4 \pm 3,03	35,2 \pm 3,134*	121 \pm 4,22	40,8 \pm 2,39*	32,0 \pm 3,15*	6,87 \pm 0,775*
13,0	49,0 \pm 0,851	30,0 \pm 1,103	110 \pm 2,22	35,9 \pm 0,783	28,1 \pm 1,02	5,59 \pm 0,169
17,2	43,8 \pm 2,49	25,5 \pm 1,967	104 \pm 6,26	31,6 \pm 1,48	25,1 \pm 0,857	5,05 \pm 0,072
17 MLB Suncokret (<i>Helianthus annuus</i> L.)						
0,0	505 \pm 10,7	454 \pm 8,14	1599 \pm 58,9	843 \pm 30,5	145 \pm 20,0	93,6 \pm 11,9
4,5	583 \pm 21,8	515 \pm 17,3*	2457 \pm 216**	1369 \pm 184	181 \pm 21,1	123 \pm 18,1
8,0	556 \pm 15,1	489 \pm 11,5	2255 \pm 36,8*	1179 \pm 180	172 \pm 11,2	113 \pm 3,93
13,0	577 \pm 38,2	481 \pm 14,1	2507 \pm 136**	1314 \pm 94,6	202 \pm 6,96	134 \pm 4,47
17,2	520 \pm 15,1	463 \pm 12,9	2767 \pm 46,1***	1843 \pm 74,0*	185 \pm 3,55	118 \pm 4,87

U Tablici 4.11. i Tablici 4.12. prikazana je koncentracija i akumulacija analiziranih elemenata u organima test kultura nakon 4 MLB i 17 MLB. Na primjer, kod prosa je zabilježena povećana koncentracija Ca (za 44%), i akumulacija Ca (do 2 puta) u stabljici uz višu akumulaciju Mg u stabljici (za 44%) i korijenu (za 50%). U zrnu prosa pri 8t LB/ha zabilježena je viša akumulacija Zn (za 42%), viša koncentracija Zn (do 2 puta) i viša akumulacija Fe (do 3 puta), te manja koncentracija Mn (za 27%) u odnosu na kontrolu (LB 0,0 t/ha). Nadalje, u stabljici prosa LB je povećao akumulaciju Zn (za 54%), a smanjio koncentraciju Mn (za 39%) u odnosu na kontrolu. Akumulacija Mo je povećana u svim organima prosa (za 50% u zrnu, za 43% u stabljici i do 2,0 puta u korijenu), dok je akumulacija Na povećana za 76% u korijenu prosa (Tablica 4.11 i Tablica 4.12).

Nakon druge vegetacije (17 MLB) LB je povećao koncentraciju Ca (za 24%) i akumulaciju (za 32%) u zrnu suncokreta te akumulaciju Ca (za 69%) u korijenu (Tablica 4.11 i Tablica 4.12). U drugoj vegetacijskoj sezoni kod suncokreta potvrđena je povećana akumulacija Mg (88% u stabljici), Fe (56% u zrnu i 2,2 puta u stabljici), Zn (2,4 puta u stabljici) i Na (51% u korijenu). Iako je ukupna koncentracija Cd u tlu bila ispod granice detekcije na kraju druge vegetacijske sezone (Tablica 4.8), aplikacija LB-a od 8 t/ha značajno je smanjila koncentraciju Cd u korijenu suncokreta (Tablica 4.11), dok se je akumulacija Cd značajno povećala u stabljici (do 3,1 puta) i korijenu (za 64%) u odnosu na kontrolu (Tablica 4.12).

Tablica 4.11. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na koncentraciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu prosa (*Panicum milliaceum* L.) četiri mjeseca nakon primjene LB-a (4 MLB) i suncokreta (*Helianthus annuus* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost ± SE, n=3, značajno kod * p<0,05, ** p<0,01.

LB doza t/ha	Ca g/kg	Mg g/kg	Fe mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Mo mg/kg	Cd mg/kg
Koncentracija elemenata u zrnu prosa 4 MLB								
0,0	0,748±0,023	1,30±0,017	65,0±2,11	31,5±0,140	30,1±0,120	88,9±10,8	<0,50	<0,25
4,5	0,709±0,081	1,26±0,017	125±8,45**	28,5±1,44	23,5±1,29	103±6,92	<0,50	<0,25
8,0	0,759±0,053	1,29±0,078	130±12,5**	29,0±0,731	21,9±1,14*	95,4±3,89	<0,50	<0,25
13,0	0,724±0,042	1,23±0,062	85,7±10,7	27,3±1,51	23,2±2,84	78,8±25,7	<0,50	<0,25
17,2	0,763±0,041	1,25±0,032	77,1±4,41	31,9±2,51	23,8±0,219	95,5±21,4	<0,50	<0,25
Koncentracija elemenata u stabljici prosa 4 MLB								
0,0	4,03±0,137	3,38±0,107	183±10,2	13,9±0,448	75,5±1,17	13,9±0,448	<0,50	0,387±0,017
4,5	3,87±0,191	3,44±0,219	235±16,1	15,5±0,418	51,5±4,76**	15,5±0,418	<0,50	0,251±0,066
8,0	3,99±0,025	3,57±0,131	329±80,9	15,5±0,643	46,0±0,926**	15,5±0,643	<0,50	0,243±0,060
13,0	4,14±0,070	3,53±0,131	230±31,5	14,6±1,34	59,4±4,65	14,6±1,34	<0,50	0,335±0,020
17,2	4,00±0,101	3,28±0,231	126±13,4	15,5±1,57	55,3±4,95*	15,5±1,57	<0,50	0,345±0,023
Koncentracija elemenata u korijenu prosa 4 MLB								
0,0	2,50±0,198	1,79±0,096	0,916±0,090	27,2±1,99	54,7±3,62	270±24,3	<0,50	0,508±0,067
4,5	3,49±0,194	2,12±0,145	1,70±0,520	28,5±1,40	63,1±14,6	385±62,0	<0,50	0,469±0,008
8,0	3,08±0,213	1,98±0,026	1,52±0,110	26,6±0,414	57,3±7,91	290±25,1	<0,50	0,362±0,040
13,0	3,54±0,207	2,0±0,092	1,10±0,084	27,1±1,53	52,4±4,89	332±14,3	<0,50	0,453±0,082
17,2	4,73±0,635**	2,18±0,072	0,979±0,112	28,3±0,408	57,6±7,40	309±14,81	<0,50	0,500±0,095
Koncentracija elemenata u zrnu suncokreta 17 MLB								
0,0	1,78±0,023	2,18±0,119	35,5±3,76	35,3±3,06	17,1±0,643	48,6±18,2	<0,50	0,678±0,020
4,5	2,06±0,061**	2,53±0,133	48,9±4,06	41,9±2,34	17,6±1,00	103±15,9	<0,50	0,727±0,036
8,0	1,98±0,055	2,25±0,201	38,1±2,29	34,7±4,26	14,3±1,72	103±3,75	<0,50	0,522±0,065
13,0	2,20±0,044*	2,31±0,074	42,1±2,02	38,2±1,30	15,7±0,436	94,6±12,2	<0,50	0,642±0,065
17,2	2,00±0,017*	2,46±0,064	41,0±2,05	40,3±0,517	16,9±0,784	52,8±15,7	<0,50	0,712±0,028
Koncentracija elemenata u stabljici suncokreta 17 MLB								
0,0	10,1±1,62	5,57±0,677	30,4±0,817	23,6±1,28	25,9±1,64	156±27,6	0,250±0,000	0,432±0,050
4,5	12,8±2,09	5,18±0,540	39,8±3,91	27,4±1,33	21,5±2,19	82,1±22,5	0,434±0,184	0,513±0,046
8,0	9,86±3,83	3,97±0,629	39,9±5,82	27,6±1,27	15,1±2,97	166±37,0	0,417±0,167	0,395±0,028
13,0	14,4±2,63	5,26±0,356	42,7±1,71	30,4±0,639*	22,1±1,36	298±58,1	0,853±0,338	0,533±0,032
17,2	13,8±3,29	4,78±0,219	31,1±3,17	25,7±1,70	21,4±4,09	136±51,0	0,518±0,140	0,617±0,059
Koncentracija elemenata u korijenu suncokreta 17MLB								
0,0	4,60±0,287	1,10±0,017	359±31,4	16,3±1,13	27,4±2,65	1,84±0,306	0,250±0,000	0,486±0,008
4,5	4,36±0,287	1,14±0,068	646±172	19,0±0,754	32,6±4,28	2,13±0,301	0,820±0,289	0,462±0,026
8,0	4,33±0,068	1,15±0,000	641±78,0	16,2±1,24	27,5±1,98	1,78±0,310	0,250±0,000	0,383±0,010*
13,0	5,43±0,438	1,29±0,170	856±243	20,6±4,04	39,8±7,57	1,13±0,025	0,712±0,242	0,554±0,028
17,2	4,98±0,386	1,13±0,099	754±190	17,5±1,23	35,1±7,35	1,22±0,075	0,488±0,122	0,420±0,025

Tablica 4.12. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na akumulaciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu prosa (*Panicum milliaceum* L.) četiri mjeseca nakon primjene LB-a (4 MLB) i suncokreta (*Helianthus annuus* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

LB doza t/ha	Ca g/kg	Mg g/kg	Fe mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Mo mg/kg	Cd mg/kg
Akumulacija elemenata u zrnu prosa 4 MLB								
0,0	0,017 \pm 0,003	0,030 \pm 0,004	1,53 \pm 0,230	0,719 \pm 0,066	0,699 \pm 0,087	2,22 \pm 0,491	0,006 \pm 0,000	0,003 \pm 0,000
4,5	0,017 \pm 0,002	0,031 \pm 0,001	3,01 \pm 0,224	0,687 \pm 0,017	0,568 \pm 0,043	2,50 \pm 0,218	0,006 \pm 0,000	0,003 \pm 0,000
8,0	0,027 \pm 0,004	0,046 \pm 0,007	4,62 \pm 0,803**	1,02 \pm 0,064*	0,778 \pm 0,111	3,34 \pm 0,259	0,009 \pm 0,000*	0,004 \pm 0,000
13,0	0,022 \pm 0,001	0,037 \pm 0,001	2,56 \pm 0,264	0,817 \pm 0,016	0,690 \pm 0,062	2,35 \pm 0,735	0,008 \pm 0,000	0,004 \pm 0,000
17,2	0,020 \pm 0,003	0,032 \pm 0,003	1,96 \pm 0,153	0,812 \pm 0,076	0,606 \pm 0,045	2,46 \pm 0,591	0,006 \pm 0,000	0,003 \pm 0,000
Akumulacija elemenata u stabljici prosa 4 MLB								
0,0	0,113 \pm 0,013	0,095 \pm 0,013	5,20 \pm 0,895	0,389 \pm 0,040	2,13 \pm 0,296	6,39 \pm 2,25	0,007 \pm 0,000	0,011 \pm 0,002
4,5	0,130 \pm 0,009	0,115 \pm 0,010	7,82 \pm 0,322	0,519 \pm 0,027	1,71 \pm 0,125	6,97 \pm 1,05	0,008 \pm 0,000	0,008 \pm 0,002
8,0	0,163 \pm 0,010*	0,146 \pm 0,011*	13,7 \pm 4,11	0,632 \pm 0,039*	1,88 \pm 0,135	8,16 \pm 2,28	0,010 \pm 0,000*	0,010 \pm 0,003
13,0	0,149 \pm 0,006	0,127 \pm 0,007	8,26 \pm 1,17	0,523 \pm 0,050	2,13 \pm 0,166	4,67 \pm 1,30	0,009 \pm 0,000	0,012 \pm 0,000
17,2	0,126 \pm 0,005	0,104 \pm 0,011	3,96 \pm 0,316	0,487 \pm 0,039	1,74 \pm 0,131	3,19 \pm 1,59	0,008 \pm 0,000	0,011 \pm 0,000
Akumulacija elemenata u korijenu prosa 4 MLB								
0,0	0,012 \pm 0,002	0,008 \pm 0,001	0,004 \pm 0,000	0,120 \pm 0,011	0,247 \pm 0,043	1,18 \pm 0,106	0,001 \pm 0,000	0,002 \pm 0,000
4,5	0,019 \pm 0,001	0,012 \pm 0,001*	0,010 \pm 0,004	0,156 \pm 0,020	0,356 \pm 0,542	2,08 \pm 0,261*	0,001 \pm 0,000	0,003 \pm 0,000
8,0	0,021 \pm 0,002*	0,014 \pm 0,002	0,011 \pm 0,002	0,183 \pm 0,023	0,392 \pm 0,262	1,97 \pm 0,138	0,002 \pm 0,000*	0,002 \pm 0,000
13,0	0,020 \pm 0,001	0,011 \pm 0,000	0,006 \pm 0,000	0,152 \pm 0,010	0,292 \pm 0,119	1,85 \pm 0,025	0,001 \pm 0,000	0,003 \pm 0,000
17,2	0,024 \pm 0,003**	0,011 \pm 0,000	0,005 \pm 0,000	0,143 \pm 0,001	0,290 \pm 0,197	1,56 \pm 0,100	0,001 \pm 0,000	0,003 \pm 0,000
Akumulacija elemenata u zrnu suncokreta 17 MLB								
0,0	0,808 \pm 0,004	0,987 \pm 0,049	16,1 \pm 1,62	16,0 \pm 1,34	7,75 \pm 0,230	21,98 \pm 8,22	0,113 \pm 0,002	0,307 \pm 0,010
4,5	1,064 \pm 0,054**	1,302 \pm 0,068*	25,1 \pm 1,46**	21,6 \pm 1,01	9,03 \pm 0,419	53,42 \pm 9,57	0,129 \pm 0,004*	0,374 \pm 0,013
8,0	0,969 \pm 0,039*	1,107 \pm 0,119	18,7 \pm 1,47	17,1 \pm 2,40	7,01 \pm 0,960	50,50 \pm 1,57	0,122 \pm 0,003	0,256 \pm 0,035
13,0	0,973 \pm 0,012*	1,112 \pm 0,035	20,2 \pm 0,408	18,4 \pm 0,146	7,55 \pm 0,158	45,76 \pm 6,59	0,120 \pm 0,004	0,308 \pm 0,022
17,2	0,928 \pm 0,028	1,139 \pm 0,003	18,9 \pm 0,434	18,7 \pm 0,754	7,82 \pm 0,149	24,50 \pm 7,40	0,116 \pm 0,003	0,329 \pm 0,005
Akumulacija elemenata u stabljici suncokreta 17 MLB								
0,0	8,52 \pm 1,65	4,67 \pm 0,707	25,4 \pm 1,13	19,6 \pm 0,957	21,68 \pm 2,01	131 \pm 26,5	0,208 \pm 0,008	0,364 \pm 0,054
4,5	17,6 \pm 3,67	7,10 \pm 1,20	54,1 \pm 8,03*	37,9 \pm 6,18	29,33 \pm 4,51	105 \pm 14,1	0,608 \pm 0,278	0,695 \pm 0,091*
8,0	10,9 \pm 3,35	4,54 \pm 0,523	45,7 \pm 4,88	32,6 \pm 5,03	17,17 \pm 2,82	208 \pm 77,0	0,552 \pm 0,302	0,458 \pm 0,042
13,0	19,2 \pm 4,52	6,85 \pm 0,014	55,8 \pm 1,86**	39,9 \pm 2,84*	29,16 \pm 3,59	402 \pm 105	1,18 \pm 0,528	0,703 \pm 0,078*
17,2	25,1 \pm 5,05	8,79 \pm 0,173**	57,0 \pm 4,76**	47,2 \pm 3,20**	39,02 \pm 6,05	259 \pm 106	0,935 \pm 0,226	1,13 \pm 0,065***
Akumulacija elemenata u korijenu suncokreta 17 MLB								
0,0	0,432 \pm 0,667	0,103 \pm 0,134	34,8 \pm 7,34	1,50 \pm 0,086	2,63 \pm 0,584	0,166 \pm 0,020	0,023 \pm 0,003	0,045 \pm 0,005
4,5	0,511 \pm 0,035	0,137 \pm 0,013	74,1 \pm 16,1	2,34 \pm 0,397	3,87 \pm 0,384	0,251 \pm 0,012*	0,093 \pm 0,033	0,056 \pm 0,007
8,0	0,489 \pm 0,021	0,130 \pm 0,005	71,7 \pm 6,10	1,82 \pm 0,095	3,09 \pm 0,118	0,199 \pm 0,027	0,028 \pm 0,000	0,043 \pm 0,003
13,0	0,731 \pm 0,083*	0,175 \pm 0,029	116,9 \pm 37,3	2,76 \pm 0,534	5,40 \pm 1,22	0,152 \pm 0,008	0,093 \pm 0,030	0,074 \pm 0,006*
17,2	0,590 \pm 0,065	0,134 \pm 0,017	90,8 \pm 26,3	2,07 \pm 0,182	4,21 \pm 1,05	0,145 \pm 0,014	0,056 \pm 0,013	0,050 \pm 0,005

4.4.2. Visina prinosa i mineralni sastav biljnih organa test kultura na lokaciji Ivan Dvor

Izazvane promjene u promatranim pedovarijablama uslijed primjene LB-a na lokaciji Ivan Dvor bile su popraćene povećanim rastom i prinosom obje test kulture (suncokret – 5MLB, buča – 17MLB). U prvoj vegetaciji suncokret je pokazao značajno povećanje prinosa svježeg i suhog zrna do 60% u dozi od 4,5 i 8 t/ha u usporedbi s kontrolom (Tablica 4.13). Pri dozama od 4,5 – 13 t/ha prinos stabljike suncokreta se povećao do 2,4 puta, kao i prinos korijena (za 87,1%). Osim toga, 17 MLB utvrđeno je povećanje prinosa zrna bundeve za 71%, svježe i suhe stabljike za 38%, ali ono nije bilo statistički značajno (Tablica 4.13).

Tablica 4.13. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na svježi i suhi prinos te biomasu suncokreta (*Helianthus annuus* L.) pet mjeseci nakon primjene LB-a (5 MLB) i buče (*Cucurbita pepo* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost±SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

LB doza t/ha	Svježi prinos zrna	Suhi prinos zrna	Svježi prinos stabljike	Suhi prinos stabljike	Svježi prinos korijena	Suhi prinos korijena
5 MLB Suncokret						
0,0	293±31.2	277±23.5	532±29.6	220±6.39	110±12.9	38.6±2.32
4,5	456±17.3**	443±13.1***	887±69.3**	505±27.9***	222±17.3**	73.0±0.683***
8,0	413±28.8*	410±25.6**	883±30.1**	533±15.7***	196±1.26**	60.5±1.85***
13,0	336±16.3	342±13.2	794±55.2*	361±37.1**	181±17.9*	52.8±2.94**
17,2	271±13.4	274±15.8	649±21.5	241±6.32	142±9.62	39.5±1.83
17 MLB Buča						
0,0	60.0±9.91	28.2±4.62	140±23.9	19.0±3.00	5.65±1.21	3.11±0.924
4,5	133±7.61**	45.3±5.61	214±13.3	26.3±3.38	4.62±0.730	2.07±0.232
8,0	76.9±4.71	46.5±3.42	160±25.1	19.7±4.06	3.29±0.187	1.50±0.072
13,0	90.6±4.85	52.9±3.50	172±3.8	21.0±1.16	4.24±1.130	1.80±0.382
17,2	86.4±18.8	48.3±13.7	195±39.8	25.3±6.01	4.87±1.155	2.10±0.520

U Tablici 4.14 prikazane su koncentracije elemenata u organima test kultura nakon 5 MLB i 17 MLB. U korijenu suncokreta, pri najvišoj dozi LB (17,2 t/ha), zabilježen je porast koncentracije Ca za 41%, dok je u zrnu, pri minimalnoj dozi (4,5 t/ha), došlo do smanjenja za 13,7%. U korijenu suncokreta koncentracija Mg smanjila se za 36%, a u stabljici za 34%, dok se koncentracija Mn u korijenu povećala za 2,3 puta, ali se u stabljici smanjila za 44% (Tablica 4.14). Nakon druge vegetacijske sezone (17 MLB), koncentracija Mg u sjemenci buče smanjena je za 29% pri dozama od 4,5–8 t/ha, dok je koncentracija Zn u korijenu povećana za 2,1 puta (Tablica 4.14). U korijenu suncokreta koncentracija Cd smanjena je dvostruko u svim tretmanima u usporedbi s kontrolom (Tablica 4.14).

U Tablici 4.15. prikazana je akumulacija elemenata u organima test kultura nakon 5 MLB i 17 MLB. Akumulacija Ca tijekom prve vegetacijske sezone povećala se u zrnu suncokreta za 39% pri LB dozi od 4,5 t/ha, u stabljici za 2,5 puta, a u korijenu za 95% pri dozama od 4,5–13 t/ha. Akumulacija Mg pri dozama od 4,5–8 t/ha povećala se u zrnu suncokreta za 62,6%, dok se u stabljici i korijenu povećala dvostruko (pri dozi od 4,5 t/ha). Pri najnižoj dozi LB-a (4,5 t/ha) zabilježena je povećana akumulacija Fe u zrnu suncokreta za 70,2%, u stabljici za 2,4 puta te u korijenu za 5,7 puta. Pri dozama od 4,5–8 t/ha zabilježena je povećana akumulacija Zn u zrnu za 76%, u stabljici za 2,9 puta te u korijenu za 2,3 puta, dok je akumulacija Mn povećana u zrnu za 40,9%, u stabljici za 68,8% te u korijenu za 4,3 puta (Tablica 4.15). Pri najnižoj dozi (4,5 t/ha) utvrđena je povećana akumulacija Na u zrnu (za 3,1 puta) i korijenu (za 2,2 puta). Akumulacija Cd u korijenu suncokreta značajno se smanjila za dva puta pri najvećoj dozi LB (17 t/ha) dok je akumulacija Cd u stabljici značajno povećana za dva puta pri dozama od 4,5 i 8 t/ha (Tablica 4.15). Nakon druge vegetacijske sezone (17 MLB) opažen je trend smanjenja koncentracije Cd u korijenu buče (Tablica 4.15) te značajno smanjenje akumulacije u korijenu za četiri puta pri dozi od 13 t/ha, dok je u stabljici buče akumulacija Cd povećana dvostruko pri dozi od 4,5 t/ha (Tablica 4.15).

Tablica 4.14. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na koncentraciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu suncokreta (*Helianthus annuus* L.) pet mjeseci nakon primjene LB-a (5 MLB) i buče (*Cucurbita pepo* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost \pm SE, $n=3$, značajno kod * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$.

LB doza t/ha	Ca g/kg	Mg g/kg	Fe mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Mo mg/kg	Cd mg/kg
Koncentracija elemenata u zrnu suncokreta 5 MLB								
0,0	1,72 \pm 0,048	2,67 \pm 0,068	62,1 \pm 9,37	32,5 \pm 1,85	21,9 \pm 0,970	73,3 \pm 27,8	<0,50	0,513 \pm 0,033
4,5	1,49 \pm 0,055**	2,69 \pm 0,038	64,5 \pm 0,940	35,4 \pm 1,99	19,1 \pm 0,371	134 \pm 23,3	<0,50	0,442 \pm 0,013
8,0	1,53 \pm 0,006*	2,77 \pm 0,018	52,8 \pm 5,77	34,3 \pm 0,000	19,8 \pm 0,436	74,2 \pm 37,7	<0,50	0,465 \pm 0,018
13,0	1,68 \pm 0,029	2,73 \pm 0,022	53,3 \pm 1,68	34,7 \pm 0,361	20,4 \pm 0,742	127 \pm 7,88	<0,50	0,513 \pm 0,026
17,2	1,79 \pm 0,033	2,64 \pm 0,083	53,1 \pm 3,61	30,7 \pm 1,07	21,1 \pm 0,635	150 \pm 11,9	<0,50	0,496 \pm 0,022
Koncentracija elemenata u stabljici suncokreta 5 MLB								
0,0	7,86 \pm 0,392	4,59 \pm 0,347	50,8 \pm 8,09	28,5 \pm 3,56	38,9 \pm 3,90	95,7 \pm 7,75	<0,50	0,537 \pm 0,058
4,5	8,46 \pm 0,434	4,40 \pm 0,096	52,8 \pm 5,15	35,3 \pm 1,24	28,6 \pm 0,404	61,0 \pm 14,05	<0,50	0,528 \pm 0,049
8,0	7,81 \pm 0,298	3,36 \pm 0,072**	45,9 \pm 1,51	28,8 \pm 0,784	24,3 \pm 1,17**	85,7 \pm 11,3	<0,50	0,481 \pm 0,021
13,0	7,08 \pm 0,459	3,03 \pm 0,164***	31,3 \pm 0,996	26,7 \pm 0,862	21,8 \pm 2,34**	63,0 \pm 8,62	<0,50	0,523 \pm 0,057
17,2	8,11 \pm 0,233	3,97 \pm 0,075	39,5 \pm 3,18	26,9 \pm 2,43	30,40 \pm 1,99	74,0 \pm 11,68	<0,50	0,515 \pm 0,030
Koncentracija elemenata u korijenu suncokreta 5 MLB								
0,0	7,41 \pm 0,459	3,29 \pm 0,137	1,24 \pm 0,107	21,10 \pm 1,10	51,4 \pm 4,42	1,60 \pm 0,122	<0,50	0,913 \pm 0,051
4,5	7,66 \pm 0,063	3,50 \pm 0,311	3,73 \pm 0,993*	25,50 \pm 0,208	117 \pm 19,9*	1,90 \pm 0,306	<0,50	0,496 \pm 0,067***
8,0	8,17 \pm 0,561	3,13 \pm 0,134	1,41 \pm 0,195	18,87 \pm 1,57	40,8 \pm 4,02	2,06 \pm 0,255	<0,50	0,476 \pm 0,049***
13,0	9,29 \pm 0,365	2,38 \pm 0,153*	1,36 \pm 0,239	18,53 \pm 1,53	64,4 \pm 19,1	1,58 \pm 0,130	<0,50	0,468 \pm 0,026***
17,2	10,5 \pm 0,752**	2,12 \pm 0,154**	1,10 \pm 0,043	19,00 \pm 1,51	47,3 \pm 2,17	1,46 \pm 0,015	<0,50	0,514 \pm 0,015***
Koncentracija elemenata u sjemenci buče 17 MLB								
0,0	596 \pm 84,4	5,38 \pm 0,321	89,1 \pm 7,06	78,7 \pm 1,55	37,5 \pm 0,504	54,8 \pm 12,7	0,250 \pm 0,000	<0,25
4,5	596 \pm 121	4,31 \pm 0,097*	79,0 \pm 3,96	68,9 \pm 6,70	32,6 \pm 2,07	92,3 \pm 32,3	0,250 \pm 0,000	<0,25
8,0	513 \pm 33,0	3,80 \pm 0,163**	74,5 \pm 3,86	70,4 \pm 7,94	33,2 \pm 0,953	89,6 \pm 27,7	0,557 \pm 0,307	<0,25
13,0	522 \pm 12,5	4,46 \pm 0,218	77,5 \pm 1,38	69,2 \pm 2,89	32,6 \pm 1,32	89,7 \pm 5,37	0,903 \pm 0,183	<0,25
17,2	483 \pm 74,5	4,77 \pm 0,194	85,4 \pm 5,36	70,1 \pm 7,34	37,1 \pm 2,63	93,7 \pm 7,66	0,633 \pm 0,383	<0,25
Koncentracija elemenata u stabljici buče 17 MLB								
0,0	15,6 \pm 2,31	6,97 \pm 0,788	384 \pm 38,6	10,8 \pm 1,52	31,9 \pm 4,25	92,6 \pm 7,71	<0,50	0,295 \pm 0,010
4,5	20,1 \pm 1,07	7,23 \pm 0,765	406 \pm 15,4	12,7 \pm 1,75	33,9 \pm 4,71	99,3 \pm 12,3	<0,50	0,429 \pm 0,065
8,0	17,9 \pm 1,04	4,62 \pm 0,588	494 \pm 46	13,3 \pm 0,321	26,9 \pm 2,38	139,7 \pm 6,06	<0,50	0,234 \pm 0,055
13,0	20,4 \pm 2,92	6,11 \pm 0,147	369 \pm 37,7	9,98 \pm 0,380	22,7 \pm 3,12	82,1 \pm 13,3	<0,50	0,294 \pm 0,016
17,2	20,3 \pm 2,40	5,30 \pm 0,193	479 \pm 47,2	10,2 \pm 0,425	25,2 \pm 1,14	88,6 \pm 14,9	<0,50	0,183 \pm 0,058
Koncentracija elemenata u korijenu buče 17 MLB								
0,0	6,81 \pm 1,84	2,14 \pm 0,030	202 \pm 65,2	6,83 \pm 2,13	20,3 \pm 8,50	304 \pm 46,1	<0,50	0,307 \pm 0,097
4,5	9,37 \pm 1,30	2,27 \pm 0,242	224 \pm 28,9	10,7 \pm 0,832	20,1 \pm 4,07	405 \pm 18,9	<0,50	0,290 \pm 0,090
8,0	11,4 \pm 0,551	2,12 \pm 0,212	331 \pm 59,5	14,2 \pm 1,86*	19,7 \pm 2,58	471 \pm 70,4	<0,50	0,254 \pm 0,066
13,0	10,2 \pm 1,07	2,04 \pm 0,139	268 \pm 60,1	9,53 \pm 0,947	17,3 \pm 2,43	458 \pm 56,6	<0,50	0,125 \pm 0,000
17,2	9,28 \pm 1,40	1,92 \pm 0,237	269 \pm 35,8	8,45 \pm 0,528	15,9 \pm 2,12	445 \pm 32,4	<0,50	0,183 \pm 0,058

Tablica 4.15. Utjecaj rastućih doza (0,0 – kontrola; 4,5; 8,0; 13,0 i 17,2 t/ha) lebdećeg biopepela (LB) na akumulaciju elemenata u zrnu, stabljici i korijenu suncokreta (*Helianthus annuus* L.) pet mjeseci nakon primjene LB-a (5 MLB) i buče (*Cucurbita pepo* L.) sedamnaest mjeseci nakon primjene LB-a (17 MLB). Srednja vrijednost ± SE, n=3, značajno kod * p<0,05, ** p<0,01, *** p<0,001.

LB doza t/ha	Ca g/kg	Mg g/kg	Fe mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Mo mg/kg	Cd mg/kg
Akumulacija elemenata u zrnu suncokreta 5 MLB								
0,0	0,478±0,044	0,738±0,047	16,8±1,42	8,92±0,269	6,02±0,260	19,1±6,46	<0,50	0,140±0,004
4,5	0,659±0,043*	1,20±0,046***	28,6±1,24**	15,7±1,13***	8,48±0,082*	59,4±10,4*	<0,50	0,196±0,008
8,0	0,628±0,040	1,14±0,067**	21,5±1,74	14,1±0,881**	8,12±0,094*	29,1±13,3	<0,50	0,191±0,017
13,0	0,574±0,026	0,935±0,039	18,2±0,580	11,9±0,581	7,01±0,129	43,8±4,37	<0,50	0,176±0,015
17,2	0,490±0,036	0,726±0,063	14,6±1,77	8,45±0,748	5,80±0,149	40,5±0,955	<0,50	0,137±0,014
Akumulacija elemenata u stabljici suncokreta 5 MLB								
0,0	1,73±0,091	1,01±0,061	11,2±2,02	6,23±0,650	8,54±0,764	21,1±2,09	<0,50	0,117±0,010
4,5	4,26±0,233***	2,22±0,132***	26,8±3,59**	17,8±0,630***	14,4±0,858**	31,2±8,03	<0,50	0,269±0,038**
8,0	4,15±0,050***	1,79±0,072***	24,5±1,19**	15,3±0,167***	12,9±0,315**	45,5±6,02	<0,50	0,256±0,013**
13,0	2,54±0,195*	1,09±0,101	11,2±0,868	9,61±0,890*	7,78±0,862	23,3±5,67	<0,50	0,185±0,005
17,2	1,96±0,089	0,957±0,023	9,56±0,929	6,52±0,716	7,36±0,597	18,1±3,21	<0,50	0,125±0,010
Akumulacija elemenata u korijenu suncokreta 5 MLB								
0,0	0,286±0,023	0,127±0,010	0,048±0,007	0,812±0,051	2,00±0,286	0,062±0,006	<0,50	0,035±0,002
4,5	0,559±0,002***	0,255±0,160***	0,273±0,075**	1,86±0,029***	8,55±0,310**	0,138±0,022*	<0,50	0,036±0,005
8,0	0,494±0,031**	0,189±0,083	0,086±0,013	1,15±0,120	2,48±0,204	0,124±0,014*	<0,50	0,029±0,003
13,0	0,493±0,046**	0,127±0,204	0,073±0,016	0,983±0,116	3,45±0,533	0,084±0,012	<0,50	0,025±0,003
17,2	0,413±0,026	0,083±0,111	0,043±0,002	0,749±0,058	1,86±0,054	0,058±0,003	<0,50	0,020±0,001*
Akumulacija elemenata u sjemenci buče 17 MLB								
0,0	16,6±2,90	0,150±0,021	2,55±0,533	2,21±0,333	1,06±0,173	1,49±0,311	0,007±0,001	<0,25
4,5	27,9±8,75	0,194±0,020	3,62±0,612	3,17±0,361	1,49±0,272	4,06±1,36	0,011±0,001	<0,25
8,0	23,9±2,52	0,177±0,018	3,45±0,212	3,25±0,190	1,54±0,091	4,13±1,26	0,024±0,012	<0,25
13,0	27,6±1,21	0,237±0,022	4,11±0,338	3,68±0,174	1,72±0,049	4,72±0,208	0,047±0,010	<0,25
17,2	22,4±5,44	0,225±0,056	3,98±0,940	3,18±0,329	1,72±0,382	4,47±1,32	0,030±0,018	<0,25
Akumulacija elemenata u stabljici buče 17 MLB								
0,0	0,300±0,076	0,128±0,012	7,52±1,76	0,195±0,008	0,632±0,164	1,71±0,156	<0,50	0,006±0,001
4,5	0,523±0,040	0,186±0,012	10,76±1,69	0,347±0,094	0,923±0,249	2,53±0,049	<0,50	0,011±0,002*
8,0	0,348±0,061	0,090±0,018	9,41±1,37	0,260±0,050	0,511±0,062	2,72±0,485	<0,50	0,004±0,001
13,0	0,429±0,068	0,128±0,005	7,70±0,637	0,209±0,008	0,476±0,071	1,69±0,195	<0,50	0,006±0,000
17,2	0,486±0,054	0,137±0,038	11,8±2,17	0,254±0,051	0,625±0,118	2,13±0,346	<0,50	0,004±0,001
Akumulacija elemenata u korijenu buče 17 MLB								
0,0	0,018±0,001	0,007±0,002	0,510±0,073	0,018±0,003	0,049±0,015	0,863±0,105	<0,50	0,001±0,000
4,5	0,019±0,001	0,005±0,001	0,449±0,016	0,022±0,004	0,040±0,004	0,828±0,056	<0,50	0,001±0,000
8,0	0,017±0,000	0,003±0,000	0,490±0,066	0,021±0,002	0,029±0,003	0,717±0,129	<0,50	0,000±0,000
13,0	0,018±0,002	0,004±0,001	0,454±0,076	0,017±0,003	0,029±0,002	0,781±0,065	<0,50	0,000±0,000*
17,2	0,018±0,001	0,004±0,002	0,541±0,090	0,017±0,003	0,031±0,003	0,939±0,247	<0,50	0,000±0,000

5. RASPRAVA

Upravljanje otpadom postalo je prioritetno globalno pitanje zbog sve bržeg rasta populacije i urbanizacije (UN, 2015), kao i zbog negativnih utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje (Voukkali i sur., 2024). Ekološki izazovi povezani s upravljanjem otpadom izrazito su značajni jer negativno utječu na kvalitetu zraka i vode, zdravlje tla te doprinose povećanju emisije stakleničkih plinova (GHG) (Gautam i Agrawal, 2021). Stoga je nužno razvijati učinkovitija i održivija, odnosno kružna rješenja za upravljanje otpadom (Ondrasek i sur., 2024). U skladu s time, EU je uspostavila niz obvezujućih smjernica vezanih uz gospodarenje otpadom i energetske ciljeve, među kojima se ističu Okvirna direktiva o otpadu (Direktiva 2008/98/EZ), Direktiva o obnovljivim izvorima energije (2009/28/EZ), strategija Europskog zelenog plana "od farme do stola" i Akcijski plan za kružno gospodarstvo. Propisi o gospodarenju otpadom (Direktiva 86/278/EEC) potiču širu primjenu otpada kao dodatka gnojivima obogaćenima P, N, K i elementima u tragovima. Jedan od ključnih pristupa smanjenju potrošnje resursa i GHG uključuje iskorištavanje i pretvaranje nusproizvoda u proizvode s dodanom vrijednošću, čime se smanjuje ovisnost o sintetičkim (mineralnim) gnojivima, smanjenje transporta i potrošnja energije (Upadhyay i sur., 2024). Cilj je postići ekološke (zelene) i ekonomske (pametne) učinke kroz recikliranje, ponovnu upotrebu i prenamjenu otpada, čime bi se omogućilo troškovno učinkovito i kružno upravljanje otpadom te smanjilo njegovo odlaganje (Ondrasek i sur., 2024). Među različitim vrstama otpada, biopepeo, koji nastaje u pogonima na biomasu, predstavlja poseban izazov zbog nedovoljne regulacije njegovog odlaganja i potrebe za sveobuhvatnim strategijama održivog upravljanja i ponovne upotrebe. Kao praškasti mineralni ostatak sagorijevanja biomase, biopepeo se izdvaja po svojoj visokoj topljivosti i reaktivnosti, kao i bogatstvu hranjivim tvarima (P, K, Ca, Mg) te visokoj alkalnosti (Ondrasek i sur., 2023). Zbog navedenih karakteristika, biopepeo se može koristiti u kemijskim melioracijama kiselih tala siromašnih hranivima (Hossain i sur., 2021; Johan i sur., 2021). Kiselost tla jedan je od najvažnijih ograničavajućih čimbenika za rast biljaka, koji može značajno smanjiti prinos usjeva. Kiselost tla negativno utječe na morfološko i fiziološko stanje biljaka, otežavajući usvajanje esencijalnih hranjivih tvari (Meriño-Gergichevich i sur., 2010). Stoga postoji jasna potreba za razvojem prirodnih i ekonomičnih poboljšivača tla kako bi se neutralizirala kiselina reakcija tla i poboljšala njegova opskrbljenost hranjivim tvarima, uključujući Ca, Mg, K, P. Unatoč tome, i dalje

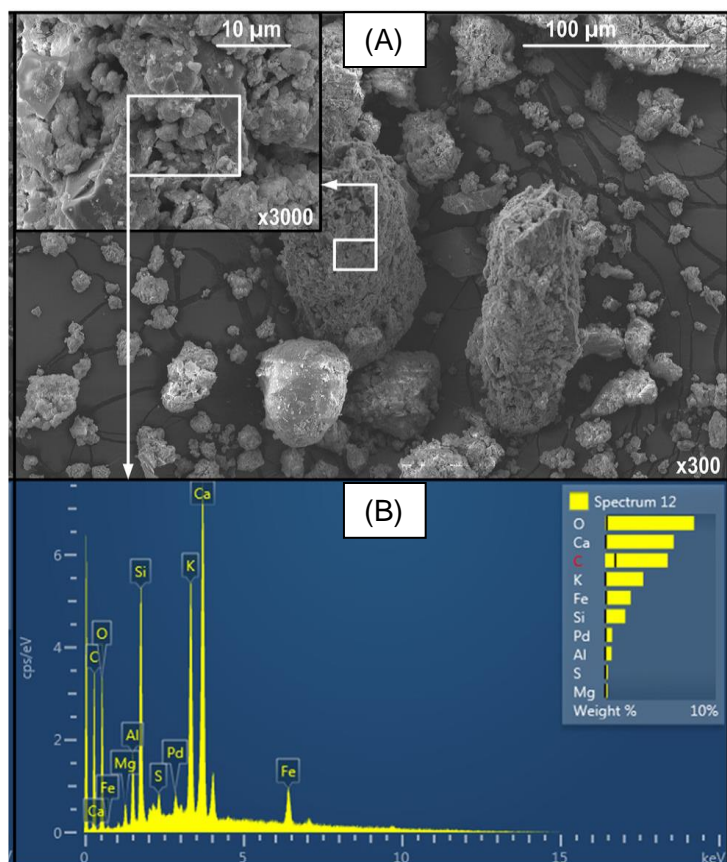
postoji značajan nedostatak znanstvenih spoznaja o potencijalu biopepela u poboljšanju kiselog tla, kao i njegovom utjecaju na rast biljaka i prinos, posebno u stvarnim, poljskim uvjetima i ekološkoj poljoprivredi. Ekološku poljoprivredu karakteriziraju vrlo stroga ograničenja upotrebe sintetičkih gnojiva i konvencionalne metode za poboljšanje tla, što predstavlja posebne izazove u melioracijama kiselosti tala koja su siromašna hranivima (EC 834/2007). Međutim, integracija LB-a u praksu ekološke poljoprivrede predstavlja održivo rješenje koje je u skladu s načelima kružnog gospodarstva. Štoviše, korištenje LB-a u ekološkoj poljoprivredi moglo bi poboljšati zdravlje tla, podupirući dugoročnu produktivnost usjeva eko-okolišnim održivim pristupom. Potrebna su istraživanja kako bi se utvrdile dugoročne koristi i potencijalni rizici upotrebe biopepela kao poboljšivača tla te kako bi se optimizirala njegova primjena u poljoprivredi i šumarstvu.

5.1. Usporedba fizikalno-kemijskih i morfoloških svojstava različitih tipova biopepela

Fizikalno-kemijska svojstva analiziranog uzoraka LB-a prikazana u Tablicama 4.1, 4.2, 4.3 prilično su slična prethodno objavljenim karakteristikama biopepela (Ondrasek i sur., 2021b). S obzirom na kemijski sastav pepela i njegovu potencijalnu primjenu, pozornost treba obratiti na sadržaj alkalnih minerala, ali i potencijalno toksičnih elemenata koje može sadržavati (Czop i Kajda-Szcześniak 2010, 2013; Kajda-Szcześniak 2014). Biomasa koja služi kao ishodišni materijal obogaćena je elementima kao što su: Ca, Mg, K, Cl, H, Mn, O i P (Michalik i Wilczyńska-Michalik 2012; Mirowski 2016). Spojevi kao što su CaO, SiO₂, K₂O čine najveći udio u šumskoj biomasi (Vassilev i sur., 2010; Ban i Ramli 2011; Garcia i sur., 2015). Stoga, sastav pepela iz šumske biomase obično uključuje kalcit (CaCO₃), silvit (KCl), arkanit (K₂SO₄), apatit (Ca₅(PO₄)₃(F, Cl, OH)), anhidrit (CaSO₄), periklaz (MgO), hematit (Fe₂O₃) i neizgoreni C (Vassilev et al. 2013; Magdziarz et al. 2018). Prema Jukić i sur. (2017) pepeo šumske biomase karakterizira visok sadržaj Zn i Cu te nizak sadržaj Cd i Hg. Pepeo od šumske biomase također može sadržavati potencijalno toksične elemente, kao što su As, Cd, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn (Vassilev i sur., 2014; Berra i sur., 2015; Uliasz-Bocheńczyk i Mokrzycki 2018). Zbog velike raznolikosti šumske biomase koja se koristi u kogeneracijskim postrojenjima te biopepela koji nastaje iz nje, nužna je detaljna analiza fizikalno-kemijskih svojstava biopepela prije potencijalne primjene u poljoprivredi temeljem Pravilnika o zaštiti

poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/2019) i vodeći se primjerom analiza koje su primjenjene ovdje (Tablice 4.1–4.3, Slike 4.1–4.4)

Analiza XRD-om pokazala je prilično ujednačen mineralni sastav ispitivanog LB-a, koji je sadržavao uglavnom kalцит (CaCO_3), kvarc (SiO_2), hidroskilapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), arkanit (K_2SO_4), portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), piroluzit (MnO_2), cristobalite (SiO_2), fairchildit ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) te manje udjele drugih minerala poput aluminijevih i željeznih oksida (Tablica 4.3; Slika 4.1; Slika 5.1). Zbog relativno visokog udjela SiO_2 (Tablica 4.3; Slika 4.1), očekuju se dodatni pozitivni učinci na fizikalne i mehaničke pedološke varijable, poput onih povezanih s kapacitetom za vodu i zrak (Ondrasek i sur., 2021a; Tablica 4.4), a posebice pri dodavanju biopepela u teksturno teža (i kisela) tla. SEM analiza LB-a (Slika 4.2.) pokazala je raznolike mikrostrukture i nehomogene površine čestica, koje se razlikuju po veličini i obliku (Carević i sur., 2019; Slika 5.1). Čestice su karakterizirane hrapavom površinom, visokom poroznošću i velikom specifičnom površinom (Feriancová i sur., 2020; Ondrašek i sur., 2021a; Slika 5.1). Složena morfologija čestica također je potvrđena, što je u skladu s ranijim istraživanjima Kalembkiewiczza i sur. (2018). Biopepeo se smatra heterogenom i složenom matricom koja se sastoji od kombinacije amorfnih i kristalnih struktura. Ove matrice su prvenstveno obilježene prisutnošću Fe-Al silikata i obogaćene elementima poput Ca, K, Na i drugih elemenata (Lee i sur., 2019; Ondrasek i sur., 2021b). U istraživanju Ondraseka i sur. (2021b), SEM mikrografija biopepela s dna ložišta je otkrila nepravilne sferične čestice, koje su uobičajene u uzorcima biopepela, kao i relativno velike nepravilne porozne aglomerate. Ovi aglomerati su sastavljeni od raznolikih pod-čestica uključujući zrnaste, nepravilne, skeletne, izdužene palisadne i lamelarne oblike, što je utvrđeno u istraživanju Carević i sur. (2019) prilikom analize 9 različitih biopepela i različitih frakcija pepela (Boca Santa i sur., 2016). SEM-EDS mikrografija (Slika 4.2) je pokazala relativnu homogenost kemijskog sastava (O, Ca, Mg, Si) unutar biopepela, dok je površina pepela bila kemijski složenija, s prisutnošću elemenata kao što su O, Ca, K, Na, Fe, Si, Al, Mn, Ti, S i Mg, u različitim relativnim koncentracijama (Ondrašek i sur., 2021b). Ovi rezultati ukazuju na složenu prirodu biopepela i njegov potencijal za različite primjene.



Slika 5.1. Snimka pepela s dna ložišta skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM (A) i energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom – EDX (B) (Izvor: Ondrasek i sur., 2021b)

Zbog svoje alkalne reakcije i specifičnog fizikalno-kemijskog i morfološkog sastava (Mladenović-Nikolić i sur., 2022; Tablice 1 i 2 Slike 4.4–4.7), LB je pokazao visoku učinkovitost u neutralizaciji kiselosti tla (Rocha i sur., 2023; odjeljak 4.3), što je pozitivno utjecalo na prinos biljaka (Bonfim-Silva i sur., 2022; odjeljak 4.4) i promijenilo njihov mineralni sastav (Adamczyk-Szabela i Wolf, 2022; odjeljak 4.4). Lebdeći pepeo može sadržavati ili biti obogaćen rijetkim radionuklidima (npr. U, Th, Ru, Ra), koji su ugrađeni u nanokristalne (alumino)-silikatne strukture nastale tijekom procesa izgaranja (Tablica 4.1). Kako bi se pojednostavio postupak analiziranja uzoraka LB-a, ispitivanje kemijskog sastava može se regulirati pomoću analitičkih tehnika koje omogućuju kvalitativno i kvantitativno određivanje kemijskih komponenti u uzorcima LB-a (Carević i sur., 2019).

Mohammadi i sur. (2022) koristeći FTIR-ATR spektroskopiju analizirali su biopepeo i

identificirali ključne funkcionalne skupine koje su prilično slične rezultatima prikazanim na Slici 4.4. FTIR spektri LB-a identificirali su ključne funkcionalne skupine, uključujući asimetrične vibracije istezanja karbonata, što ukazuje na prisutnost karbonatnih spojeva u biopepelu (Socrates, 2001; Kalembkiewicz i sur., 2018). To jasno potvrđuje prisutnost karbonata Ca, Mg i K unutar LB-a. Nadalje, prisutnost alkalijskih metala kao što su silicij (Si–O) i aluminij (Al–O) (Mladenović-Nikolić i sur., 2022), asimetrične istezne vibracije povezane s fosfatnim skupinama (PO_4^{3-}) (Socrates, 2001; Ondrašek i sur., 2021c), te simetrične istezne vibracije Si–O–Si koje se vežu uz kvarc (Kalembkiewicz i sur., 2018), dodatno potvrđuju prisutnost alkalnih oksida (Si, Mg, K) (Socrates, 2001; Mladenović-Nikolić i sur., 2022). FTIR-ATR spektri LB-a pokazali su karakteristične vrpce bogate alkalijskim oksidima, što je u skladu sa svojstvima pepela od drvene biomase (Mladenović-Nikolić i sur., 2022). Otapanje tih oksida ima potencijal za neutralizaciju kiselih tala i poboljšanje njihovog kemijskog sastava, zamjenjujući izmjenjive H^+ i Al^{3+} ione u kationskom kompleksu tla (Maresca i sur., 2018). Time se povećava dostupnost većine makro- i mikronutrijenata u tlu (Tablica 4.8 i 4.9). Zbog visokog sadržaja silicija i njegovih pucolanskih svojstava, LB može pozitivno utjecati na druge karakteristike tla, kao što su smanjenje volumne gustoće u tlima teže teksture, poboljšanje sposobnosti zadržavanja vode (Horvatinec i sur., 2024), te strukture i poroznosti tla (Sahu i sur., 2017).

Neki komercijalni proizvodi koji se koriste kao poboljšivači tla, poput karbokalka (pH 8,91, 75% w/w CaCO_3 , 2,75% w/w MgCO_3), agrocala (pH 7,5–10,5, 28% w/w CaO, 19% w/w MgO), kao i neki industrijski nusproizvodi (npr. vapno, kalcit, vapnenac, dolomit) (Iljkić i sur., 2019; Ondrasek i sur., 2021b), imaju snažan alkalni potencijal, vrlo sličan LB-u koji je ovdje analiziran. Spomenuti komercijalni alkalni materijali uobičajeno se koriste za korekciju pH vrijednosti tla u vulkanskim andosolima, koji su poznati po niskoj bioraspoloživosti P i sklonosti fitotoksičnosti uzrokovanoj prisutnošću Al^{3+} ili Mn^{2+} (Campbell i sur., 2006; Takahashi i sur., 2006; Meriño-Gergichevich i sur., 2017), kao i u kiselim tlima poput luvisola, koji su često osiromašeni Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ , ali obogaćeni H^+ ionima i hidratiziranim aluminijem/manganom na kationskom kompleksu tla (Mesić i sur., 2009). Njihov utjecaj na ispiranje specifičnih kontaminanata (Boca Santa i sur., 2016; Wang i sur., 2019; Yin i sur., 2020) mogao bi biti od presudne važnosti za mobilnost i bioraspoloživost toksičnih metala, poput Cd. Razumijevanje ovih procesa ključno je za optimizaciju primjene ovih materijala u poljoprivredi, osobito

u kontekstu smanjenja rizika od kontaminacije metalima uz povećanje plodnosti tla.

U usporedbi s nekim komercijalnim mineralnim gnojivima koja sadrže P i K, poput NP20-30 (20% w/w P_2O_5 i 30% w/w K_2O), analizirani LB ima niži sadržaj P i K (Tablica 4.1). Međutim, u usporedbi s ferdolomitom (2,5% w/w P_2O_5 i 3% w/w K_2O), analizirani LB ima viši sadržaj ovih elemenata (Tablica 4.1). Ova razlika u sadržaju P i K može biti značajna, posebno u kontekstu kružnog (bio)gospodarstva, recikliranja otpada i ekološkog uzgoja, gdje se teži maksimalnom iskorištavanju nutritivnih vrijednosti materijala i minimiziranju otpada (Riding i sur., 2015; Yin i sur., 2020).

Kombinacija korištenih analitičkih metoda (Tablice 4.1–4.3, Slike 4.1–4.4) pružila je sveobuhvatan uvid u složeni sastav LB-a, naglašavajući njegovu značajnu obogaćenost hranjivim tvarima (posebno P, K, Ca, Mg) i alkalnu prirodu ($pH > 12$), što ga čini pogodnim proizvodom za poboljšanje tla u ekološkom i/ili konvencionalnom uzgoju (Tablice 4.8, 4.9, 4.10, 4.13; Ondrasek i sur., 2023).

5.2. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na pedološke značajke tla

Otvaranjem pedoloških profila utvrđeno je da su istraživana područja karakterizirana kao vrlo kiseli luvisol (WRB, 2022), razvijena na pleistocenskoj lesnoj ploči. Fizikalno-kemijska svojstva (Tablica 4.4) u skladu su s tipičnim karakteristikama luvisola razvijenog na lesnom matičnom supstratu, koji predstavlja kopneni klastični sediment nastao taloženjem praškastih čestica nošenih vjetrom (Banak i sur., 2012). Značajan dio kiselih tala u Hrvatskoj pripada kategoriji luvisola, obuhvaćajući oko 670.000 ha (Husnjak, 2014). Posebna formacija luvisola u Hrvatskoj rezultat je interakcije pedogenetskih čimbenika koji omogućuju ispiranje glinenih čestica i kationa poput Ca^{2+} i Mg^{2+} iz površinskog sloja pedološkog profila, te njihovu akumulaciju u podpovršinskom horizontu (Husnjak, 2014). Postupnim ispiranjem kationa iz adsorpcijskog kompleksa i njihovom zamjenom s H^+ ionima dolazi do procesa zakiseljavanja, što je potvrđeno i u površinskom Ap horizontu (Tablica 4.4). Površinski Ap horizont luvisola obično ima viši sadržaj organske tvari u usporedbi s dubljim slojevima tla (Husnjak, 2014), što je istraživanjem potvrđeno (Tablica 4.4). Boja luvisola varira ovisno o uvjetima drenaže tla, sadržaju organske tvari i mineralnom sastavu, te može biti smeđa, crvenkasto-smeđa, žućkasto-smeđa ili sivkasto smeđa (Husnjak, 2014; Slike 4.5 i 4.6).

XRD analizom identificirani su minerali glina; illit-muskovit, kvarc, plagioklas i klorit u Ap-horizontu luvisola, potvrđujući gotovo identičan mineralni sastav tla lokacija Široko Polje i Ivan Dvor (Slika 4.7, Tablice 4.5 i 4.6). Luvisol se razvio na lesu, sedimentnom matičnom supstratu donošenim vjetrom te je porijeklo minerala vjerojatno posljedica trošenja matičnog supstrata (Banak i sur., 2012; Husnjak 2014). Visoko rezolucijske mikroskopske tehnike (SEM-EDS) kombinirane sa spektroskopskim metodama kao što su maseni spektar SIMS-a i FTIR-ATR mogu pomoći u utvrđivanju elementarnog sastava tla i ključnih funkcionalnih skupina kemijskih komponenti u tlu (Cerqueira i sur., 2011; Krivoshein i sur., 2022; Pärnpuu i sur., 2022). Na slikama 4.8 i 4.9 utvrđeni je elementarni sastav reprezentativnih uzoraka površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor koji je potvrdio da su na površini luvisola najzastupljeniji elementi O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Mg, Na. Također, maseni spektar SIMS-a površinskog (Ap) horizonta luvisola na lokacijama Široko Polje i Ivan Dvor, utvrdio je dominantne elemente kao što su Al, Si, K, Na, Mg, Fe te identičnu prisutnost njihovih

specifičnih izotopa u spektru (Slika 4.10).

Spektralne analize tla s lokacija Široko Polje i Ivan Dvor temelje se na FTIR-ATR spektroskopiji koja je identificirala ključne funkcionalne skupine kemijskih komponenti u tlu i dala detaljan uvid u mineralni i organski sastav tla u površinskom Ap-horizontu (Slika 4.11, Tablica 4.7). Podaci dobiveni za lokacije Široko Polje i Ivan Dvor upućuju na gotovo identične apsorpcijske vrpce koje potvrđuju prisutnost minerala gline, kvarca, aluminosilikata, silikata, huminskih kiselina, aromata i lignina (Slika 4.11, Tablica 4.7). U spektralnom području od 3700 do 3620 cm^{-1} prisutne su Si–OH i O–H istezne vibracije koje se mogu pripisati prisutnosti mineralima gline (Tablica 4.7; Tinti i sur. 2015; Volkov i sur., 2021) koja je bogata aluminosilikatima bitnim za zadržavanje vode i mineralnih tvari (Madejová 2003). Vibracija na 1980 cm^{-1} povezana je sa C=O isteznim vibracijama huminskih kiselina (Jiménez-González et al. 2019). Huminske kiseline su organski spojevi koji se obično nalaze u tlu i nastaju razgradnjom biljnih i životinjskih tvari (Belorkar 2021). Spektralno područje od 1655 do 1635 cm^{-1} indikativno je za C=C i C=O istezne vibracije, koje su uobičajene u aromatskim spojevima, za ketone i karboksilne skupine (Tint i sur., 2015; Teong i sur. 2016; Nuzzo i sur., 2020). IR signal na 1160 cm^{-1} pripisuje se Si–O i C–OH isteznim vibracijama potvrđujući prisutnost mineral gline i kvarca (Dhillon et al. (2017)). Apsorpcijska vrpca jakog intenziteta s apsorpcijskim maksimumom na 986 cm^{-1} pripisuju se Si–O, C–O i C=C isteznim vibracijama, za komponente u kojima su prisutni aluminosilikati (Volkov i sur. 2021; Krivoshein i sur. 2022). Aluminosilikati su važni jer doprinose strukturi tla i njegovim kemijskim svojstvima. Ovi spojevi su tipične komponente minerala gline i drugih minerala na bazi silikata (Zhao i sur., 2021). Vibracija na 910 cm^{-1} odgovara C–O–H deformacijskim vibracijama, što je tipično za silikate i aluminosilikate (Xing i sur. 2021; Nuzzo i sur. 2020). Apsorpcijska vrpca slabog intenziteta na 829 cm^{-1} odgovara C–H isteznim vibracijama, što je tipično za arome i lignin (Tinti i sur., 2015; Teong i sur., 2016). IR signal na 796 cm^{-1} pripisuje se SiO₂ isteznim vibracijama karakterističnim za silikate (Parolo i sur., 2017; Maynard and Johnson 2018), dok srednje jaka apsorpcijska vrpca na 776 cm^{-1} odgovara Si–OH, (Al)/(Mg)–OH isteznim vibracijama koje su povezane s mineralima gline (Maynard and Johnson 2018). Apsorpcijska vrpca na 693 cm^{-1} i spektralno područje jakog intenziteta od 520 – 510 cm^{-1} odgovara deformacijskim vibracijama Si–O karakterističnim za kvarc i silikate (Tablica 4.7, Slika 4.11; Jiménez-González i sur., 2019; Maynard and Johnson 2018).

Primjena visoko alkalne matrice biopepela na kiseli luvisol značajno je utjecala na fizikalno-kemijska svojstva u površinskom Ap horizontu istraživanog luvisola, povećavajući pH, EC i koncentraciju određenih makro- i mikroelemenata tijekom dviju vegetacijskih sezona (Tablice 4.8 i 4.9). Ovaj melioracijski učinak može se objasniti otapanjem alkalnih minerala unutar matrice biopepela, posebice kalcita (CaCO_3), vapna (CaO), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalijevog oksida (K_2O) i periklaza (MgO) (Maresca i sur., 2017; Ondrasek i sur., 2021b), što je potvrđeno analizom ispitane matrice (Tablice 4.1 i 4.3 Slike 4.1–4.4). Nadalje, rezultati (Tablice 4.8 i 4.9) su pokazali da je promjena pH nakon druge vegetacijske sezone bila manje izražena nego nakon prve sezone, što ukazuje na postupno smanjenje kalcizacijskog potencijala LB-a. Ovi rezultati mogu biti posljedica: i) ispiranja i postupnog iscrpljivanja alkalnih komponenti LB-a iz površinskog u podpovršinski horizont (Ondrasek i sur., 2021a), ii) mehanizama puferiranja tla (Xu i sur., 2020) i iii) specifičnog elementarnog sastava i mineralnih oblika LB-a koji utječu na dugotrajni učinak pH tla (Ondrasek i sur., 2023).

Kod luvisola, sličnih pokusnim tlima koji su bili predmet istraživanja ovog rada utvrđeno je da tijekom pedogeneze dolazi do iscrpljivanja i ispiranja bazičnih kationa kao što su Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ iz površinskog Ap horizonta u dublje slojeve tla (Mamedov i sur., 2021). Ovaj proces primarno je uzrokovan oborinama, a da je do takvog ispiranja doista došlo na lokacijama istraživanja, potvrđuju i meteorološki podaci DHMZ-a (2024), prema kojima je u posljednjih deset godina prosječna godišnja količina oborina na području Đakova iznosila 760 mm. Konkretno, tijekom istraživanog razdoblja zabilježeno je 732 mm oborina u 2021. godini i 669 mm u 2022. godini, što ukazuje na značajan utjecaj oborina na kemijske promjene u tlu. Stoga, melioracijski učinak LB-a na kiseli luvisol optimizirao je pH vrijednost tla, što kao ključna varijabla tla (Ondrasek i Rengel, 2021; Horvatinec i sur., 2024) značajno utječe na biokemijske procese i povećava bioraspoloživost hranjivih tvari te razine izmjenjivih kationa Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ (Neina, 2019; Tablice 4.8 i 4.9), koji su ključni preduvjeti za postizanje viših prinosa (Husson i sur., 2021; Tablice 4.10 i 4.13).

Povećanje EC (ukupne koncentracije vodotopivih soli u otopini tla) nakon tretmana LB-om može se objasniti visokim sadržajem reaktivnih i topljivih soli u LB-u (uglavnom kalijev hidroksid i karbonat, sulfati i kloridi), koje disociraju i oslobađaju katione i anione (Ondrasek i sur., 2023). Osim toga, alkalna priroda LB-a mijenja pH tla, povećavajući topljivost postojećih minerala i soli u tlu, oslobađajući dodatne ione te time dodatno

povećavajući EC (Nayak i sur., 2018). Neka prethodna istraživanja naglašavaju važnost i osjetljivost agroekosustava na povećani salinitet tla te ukazuju na ključnu važnost održavanja nezaslanjenih uvjeta za održivu poljoprivrednu proizvodnju i sigurnost hrane (Ondrasek i Rengel, 2021). Dugoročno, povećana EC tla može uzrokovati različite ekološke probleme povezane s pretjeranim salinitetom tla, kao što su smanjeni rast poljoprivrednih kultura, niži prinosi i lošija kvaliteta usjeva (Shrivastava i Kumar, 2015), što može dovesti do nepovratnih procesa u tlu (formiranje pokorice, pucanje, erozija, smanjenje bioraznolikosti tla) (Garcia-Sanchez i sur., 2015; Safdar i sur., 2019; Ondrasek i Rengel, 2021). Usjevi uzgajani u uvjetima povišenog saliniteta tla suočavaju se s višestrukim stresovima uzrokovanim solima, uključujući osmotski stres (Shah i sur., 2022), neravnotežu hranjivih tvari i toksičnost (Kaya i sur., 2024). Unatoč tome, dobiveni rezultati pokazuju da će kratkoročne fluktuacije saliniteta tla izazvane primjenom LB-a vjerojatno opasti u srednjoročnom razdoblju (Tablice 4.8 i 4.9), što je u skladu s nekim ranijim istraživanjima (Bang-Andreasen i sur., 2017; Silva i sur., 2019). Naime, ispiranje Na⁺ iona u dublje slojeve tla može biti uzrokovano relativno visokom količinom oborina (>700 mm) karakterističnom za lokacije (odjeljak 3.1.1). Nadalje, niža EC u drugoj vegetacijskoj sezoni može biti rezultat mikrobne aktivnosti tla koja može imobilizirati ili transformirati neke topljive soli (Dong i sur., 2022). Biljke su također mogle apsorbirati dio topljivih soli i hranjivih tvari, posebno tijekom prve vegetacijske sezone, kada su rast biljaka i unos hranjivih tvari obično veći (Shrivastava i Kumar, 2015). S obzirom na kompleksnu prirodu odgovora okoliša u specifičnim tipovima tala, svaki poremećaj povezan sa salinitetom tla zahtijeva odgovarajuće strategije upravljanja (Ondrasek i Rengel, 2021). Stoga je ključna prethodna analiza tla i kemijskih svojstava LB-a pri njegovoj primjeni kao strategije dobrog gospodarenja tlom.

5.3. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na mineralni sastav tla

Primjena LB-a na poljoprivrednim tlima pruža mogućnost obogaćivanja tla Ca, K, P i mikronutrijentima (Tablice 4.8 i 4.9) koji su bili prisutni u izvornom materijalu (drvnj sječki) (Ochecova i sur., 2016; Tablica 4.1). Promjene u dostupnosti hranjivih tvari u tlu nakon dodatka LB-a rezultat su kombinacije triju čimbenika: i) dodatka hranjivih tvari iz LB-a, ii) promjena u kemijskim ravnotežama tla ovisnih o pH vrijednosti (Tablice 4.8

i 4.9; Ondrasek i sur., 2021a, 2021b, 2023) i, iii) povećanja mikrobne aktivnosti (Demeyer i sur., 2001). Slične rezultate nakon primjene biopepela na luvisolu potvrdili su Błońska i sur. (2023), koji su utvrdili povećanje sadržaja P pri primjeni pepela u količini od 6,0 t/ha i povećanje sadržaja Ca, Mg i K pri količini biopepela od 3,0-6,0 t/ha u usporedbi s kontrolom. Osim toga, istraživanje Ondraseka i sur. (2021a) u kontroliranim uvjetima pokazalo je da slična matrica biopepela može poboljšati kiseli glejsol obogaćivanjem tla P, K, Ca, Mg te povisiti koncentracije elemenata u tragovima kao što su Zn, Mn Cu, bez rizika od kontaminacije tla Cd i Mo.

Istraživanja Lee i sur. (2019) i Ondraseka i sur. (2021a) sugeriraju potrebu za oprezom pri doziranju biopepela, ističući da visoke doze mogu uzrokovati potencijalnu fitotoksičnost zbog prisutnosti elemenata u tragovima (npr. Cd, B, As ili Ni) te smanjiti rast testiranih kultura. Štoviše, postoje indikacije da bi dodavanjem biopepela u udjelu većem od 10% w/w moglo doći do kontaminacije tla Cd. Isti autori ukazuju na potrebu za dodatnim oprezom kod drugih vrsta pepela s višim razinama Cd te preporučuju daljnja istraživanja radi sprječavanja potencijalno neželjenih učinaka. Nadalje, Hansen i sur. (2018) u istraživanju provedenom na Albičkom Podzolu 2,5 godine nakon primjene biopepela u količinama od 4,5 i 6,0 t/ha, zabilježili su povećane koncentracije Ca i Mn u usporedbi s kontrolom, ističući mogućnost da vrlo visoke doze pepela (15-30 t/ha) mogu uzrokovati akumulaciju metala u tragovima u površinskom (0–6 cm) O-horizontu tla.

Rezultati istraživanja na pokusnoj lokaciji Ivan Dvor (Tablica 4.9) pokazuju da je koncentracija Cd u tlu porasla nakon primjene LB-a tijekom prve vegetacijske sezone, ali je ostala ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (<2 mg/kg) za poljoprivredna tla i proizvodnju hrane (NN 71/2019). U drugoj vegetacijskoj sezoni koncentracija Cd nije bila značajno promijenjena (Tablica 4.9). Povećana koncentracija Cd u tlu nakon prve vegetacijske sezone može se pripisati nekoliko čimbenika vezanih uz sastav i svojstva LB-a te njegovu interakciju s tlom: i) LB često sadrži elemente u tragovima poput Cd, te je povećanje koncentracije Cd u tlu vjerojatno posljedica izravnog unosa Cd iz primijenjenog LB-a (Ondrasek i sur., 2021a), ii) primjena LB-a mijenja pH tla zbog svoje alkalne prirode, što može povećati topljivost Cd u LB-u, čineći Cd dostupnijim i lakše detektabilnim u tlu (Ondrasek i sur., 2021a), iii) fizikalno-kemijska svojstva LB-a mogu utjecati na ispiranje i preraspodjelu Cd unutar tla (Ottosen i Sigvardsen, 2024), iv) LB može utjecati na adsorpcijski kapacitet tla, natječući se s česticama tla za

adsorpcijska mjesta, čime se potencijalno istiskuju ioni Cd iz koloida tla i organske tvari, što povećava koncentraciju Cd u tlu (Johansen i sur., 2019), v) kiselo tlo, siromašno organskom tvari i hranjivim tvarima, može utjecati na način zadržavanja Cd u tlu nakon dodavanja LB-a, potencijalno povećavajući njegovu dostupnost i koncentraciju (Tablica 4.9). Ovi rezultati upućuju na potrebu za dodatnim dugogodišnjim istraživanjima kako bi se utvrdili optimalni uvjeti za primjenu biopepela te izbjegli potencijalni rizici od kontaminacije teškim metalima u poljoprivrednim tlima.

5.4. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na vegetativni rast i prinos

Inducirane promjene u promatranim pedološkim parametrima pod utjecajem primjene LB-a (Tablice 4.8 i 4.9) bile su praćene povećanim rastom i prinosom testiranih kultura (Tablice 4.10 i 4.13). Prethodna istraživanja također su potvrdila značajan meliorativni učinak biopepela na vegetativni rast i prinos različitih biljnih kultura. Na primjer, primjena biopepela rezultirala je povećanjem prinosa biomase i povišenjem koncentracije hranjivih tvari u kukuruzu (*Zea mays*, L) na kiselom Haplic Cambisolu (Mercl i sur., 2018), poboljšani je rast stabljike i povećan broj listova u dva hibrida kukuruza na tlu karakteriziranom kao ilovača (Romdhane i sur., 2021). Primjena biopepela povećala je biomasu pšenice (*Triticum aestivum* L.) na kiselom travnjačkom tlu (Schönegger i sur., 2018), te je povećala biomasu golemog miskantusa (*Miscanthus x giganteus*) na kiselom poljoprivrednom tlu (Saletnik i sur., 2018). Također, zabilježen je veći prinos zrna i slame jarog ječma (*Hordeum vulgare* L.) na kiselom Eutri-Hypostagnic Albeluvisolu (Bunevicien i sur., 2020), rast i prinos hipokotila rotkvice (*Raphanus sativus* L.) na kiselom Cambisolu (Ondrasek i sur., 2021b), kao i rast i prinos glavice kupusa (*Brassica oleracea* L.) na Alfisolu (Moyin-Jesu, 2015).

U studiji Bonfim-Silva i sur. (2022) utvrđena je 96% viša visina šafranike (*Carthamus tinctorius* L.) pri primjeni doze biopepela od 28,93 g/dm³ u Oxisol-u. Viši prinos gomolja krumpira (*Solanum tuberosum* L.) i njegovu veću otpornost na mehanička oštećenja zabilježena su pri primjeni doza pepela od 188 i 282 kg/ha u Gleyic Chernozemu i Haplic Luvisolu (Szpunar-Krok i sur., 2022). U blago kiselom vrtnom tlu kojem je dodano 10 t/ha biopepela, prinos etiopskog patlidžana (*Solanum aethiopicum* L.) bio je veći u usporedbi s kontrolom (Okoli i sur., 2023). Casinillo i sur. (2024) utvrdili su da

je korištenje mješavine drvenog pepela i ljuske jaja u organskom uzgoju mladog luka (*Allium fistulosum* L.) pozitivno utjecala na visinu biljaka. Općenito, povećanje pH vrijednosti stimulira rast biljaka na kiselom tlu, jer je optimalni pH za većinu biljaka između 6,5–7; hranjive tvari poput P i K dostupnije su pri neutralnom pH (Johansen i sur., 2021).

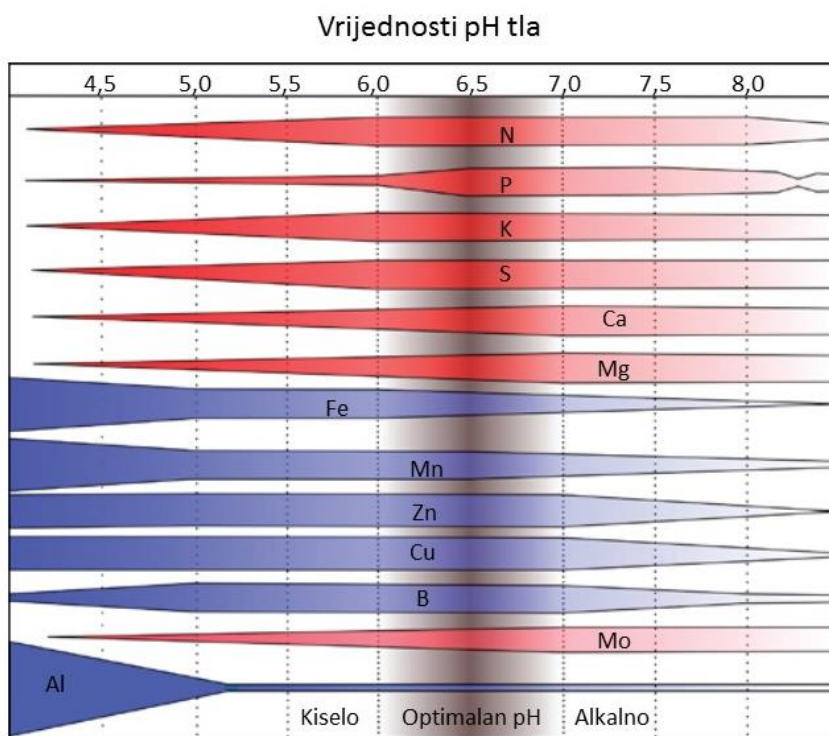
Korisni učinci primjene LB-a na vegetativne parametre i prinos (Tablice 4.10 i 4.13) mogu se objasniti s nekoliko ključnih biogeokemijskih procesa koji su se vjerojatno odvijali u rizosferi testiranih kultura. Primjena LB-a poboljšala je uvjete u kiselom luvisolu zahvaljujući svojoj alkalnoj prirodi i matriksu obogaćenom hranjivim tvarima (Tablica 4.1.; Slike 4.1– 4.4; Kalembkiewicz i sur., 2018; Ondrasek i sur., 2021a, 2021c), oslobađajući topljive elemente i soli, te poboljšavajući dostupnost hranjivih tvari. Ovo je također moglo promijeniti strukturu i aktivnost mikrobne zajednice, što je pozitivno utjecalo na rast biljaka (Bang-Andreasen i sur., 2017; Ondrasek i sur., 2021b), bez izazivanja alkalnog ili slanog stresa kod testiranih kultura (Tablice 4.10 i 4.13).

Iz ovih rezultata može se zaključiti da primjena biopepela pri određenim dozama ne samo da poboljšava fizikalno-kemijska svojstva tla, već i značajno doprinosi povećanju produktivnosti biljnih kultura, čineći ga korisnim proizvodom u održivom upravljanju poljoprivrednim tlom.

5.5. Utjecaj primjene lebdećeg biopepela (LB) na mineralni sastav test kultura

Temeljem rezultata utjecaja rastućih doza LB-a na mineralni sastav test kultura (Tablice 4.11, 4.12, 4.14, 4.15), može se konstatirati kako je primjena LB-a različito utjecala na koncentraciju i akumulaciju mineralnog sastava test kultura, ovisno o lokaciji i vegetacijskoj godini. pH reakcija tla jedna je od najrelevantnijih pedovarijabli za biogeokemijske procese u tlu i dostupnost hranjivih tvari (Rengel 2015). Stoga su potvrđene promjene u pH reakciji tla uslijed primjenom LB (Tablice 4.8 i 4.9) mogle imati različite utjecaje na unos i akumulaciju hranjivih tvari i elemenata u tragovima kod testiranih kultura (Tablice 4.11, 4.12, 4.14, 4.15), kao što je potvrđeno u prethodnim studijama (Quirantes et al. 2016; Ondrasek i sur., 2021). Dobro je poznato da pH reakcija tla utječe na pokretljivost metala, povećavajući njihovu prisutnost u otopini

rizosfere (Kicińska et al. 2021; Adamczyk-Szabela i Wolf 2022). Na primjer, Ca i Mg kao važni makronutrijenti dostupniji su biljkama pri višim (neutralnim do alkalnim) pH vrijednostima (Slika, 5.2; Hansen et al. 2018.), što može objasniti veću koncentraciju i nakupljanje Ca u stabljici i zrnu prosa i korijenu suncokreta, te veće nakupljanje Mg u zrnu i stabljici suncokreta (Tablice 4.12 i 4.15). Rezultati upućuju na moguću preraspodjelu Ca unutar suncokreta ili kompetitivnu dinamiku unosa koja utječe na prijenos u zrno (Tablica 4.12). Uočeno smanjenje Mg u korijenju suncokreta i zrnu buče (Tablica 4.14) može se pripisati antagonističkim interakcijama između iona Ca i Mg u biljnim stanicama, gdje biljke ovise o homeostatskoj ravnoteži između Ca^{2+} i Mg^{2+} za optimalan rast i razvoj (Tang i Luan, 2017.).



Slika 5.2. Utjecaj pH tla na raspoloživost elemenata (Modificirano prema Lončarić i sur., 2015).

Osim pH, dostupnost elemenata u tragovima u rizosferi kontroliraju svojstva tla i biljke te brojne interakcije korijena s okolnim tlom. Posljedično, povećana dostupnost mikronutrijenata kao što su Fe i Zn izražena je u kiselim tlima ili u tlima gdje su korišteni poboljšivači tla na bazi otpadnih materijala koji sadrže Fe/Zn (Rengel 2015), kao što je LB (Tablica 4.1). Stoga je povećana koncentracija Fe i Zn (Tablica 4.1) i pH reakcija u

luvisolu pod primjenom LB-a (Tablica 4.8 i 4.9) vrlo vjerojatno utjecala na njihovu mobilnost i dostupnost u rizosferi te nakupljanje u zrnu i stabljici prosa i suncokreta (Tablica 4.12). Posljedično, povećana dostupnost mikronutrijenata kao što su Mn u korijenu suncokreta i buče te Zn u korijenu buče (Tablica 4.14) vjerojatno je posljedica promjena u kemijskim karakteristikama tla ili fiziologiji korijena izazvanih dodatkom LB-a, koji je u biti izravan izvor ne samo glavnih elemenata, već i nekoliko metala u tragovima uključujući Mn i Zn, čime se pojačavaju njegovi meliorativni učinci u tlu (Hossain et al., 2021.), posebno kada pomiče pH tla iz kiselog u neutralni/alkalni medij (Tablica 4.9).

Nadalje, smanjena koncentracija Mn u zrnu i stabljici prosa (Tablica 4.11) može se objasniti: i) smanjenom dostupnošću i unosom Mn^{2+} tj. lako fitoraspoloživih oblika Mn u usporedbi s njegovim manje bioraspoloživim visokovalentnim oksidima, nastalim autooksidacijom u alkalnim uvjetima (Rengel 2015; Adamczyk-Szabela i Wolf 2022), i ii) poboljšanom adsorpcijom Mn na čestice tla pod višom pH reakcijom (Fageria i sur., 2002), nakon primjene LB-a (Tablica 4.8).

S obzirom na eksperimentalne uvjete u ovom istraživanju, tj. kiselo tlo siromašno hranivim tvarima, osiromašeno organskim C i kapacitetom kationske izmjene (CEC) (Tablica 4.4), dodatak LB-a obogaćenog alkalnim hidro/oksidima i karbonatima (Tablica 4.1 i 4.3) vjerojatno je doveo do zasićenja CEC-om, osiguravajući da potencijalno dostupni Cd i Mo oblici ostanu u otopini tla koja je dostupna biljkama (Tablica 4.8). Neka su istraživanja ukazala na mogućnost (ponovne) aktivacije karbonatno vezanih Cd oblika nakon primjene fizikalno-kemijskih alkalnih matrica vrlo slični primjenjenom LB-u. Na primjer, povećana akumulacija Cd u rotkvicama uzgojenim u kiselom Kambisolu dopunjenom biopepelom iz dna ložišta i/ili dolomitom bila je povezana s promjenama u relativnim udjelima potencijalno dostupnih frakcija Cd poput onih u kompleksu s karbonatima i amorfnim oksidima (Ondrasek i sur., 2021b). Osim toga, Shaheen i Rinklebe (2015) izvijestili su da se koncentracija Cd u pokretnim i potencijalno mobilnim frakcijama tla povećala za >6% dodatkom pepela u usporedbi s kontrolnim tlom. Za razliku od većine drugih elemenata u tragovima, veća bioraspoloživost Mo u alkalnim (u odnosu na kisele) uvjete (Bolan et al., 2003) vjerojatno je pridonijela povećanoj koncentraciji i nakupljanju Mo u testnim kulturama nakon primjene LB-a (Tablice 4.11 i 4.12).

Dio objavljene literature potvrdio je da primjena biopepela može značajno smanjiti unos

teških metala u poljoprivredne kulture, a što je i potvrđeno na pokusnoj lokaciji Ivan Dvor (Tablica 4.14). Na primjer, u kiselom tlu kontaminiranom metalima gdje je riža bila testni usjev, primjena 20 g/kg lebdećeg pepela smanjila je unos Cd u rižu za 78% (Gu i sur., 2013.). U pokusu s četiri usjeva u polju Chi i sur. (2022) potvrdili su da su koncentracije Cd značajno smanjene nakon dodavanja biopepela. Razni mehanizmi mogu pridonijeti učinku LB-a na koncentraciju i akumulaciju Cd u usjevima, uključujući imobilizaciju Cd povećanjem pH tla, adsorpcije, taloženja i inhibicije unosa i transporta Cd iz korijena (Chi i sur., 2022). Prisutnost drugih kationa (poput Ca^{2+} i Mg^{2+}) iz LB-a mogla bi biti u kompeticiji s Cd^{2+} za adsorpcijska mjesta na površini korijena, smanjujući adsorpciju Cd, a komponente LB-a mogle bi imobilizirati Cd u tlu, smanjujući time njegovu bioraspoloživost (Chi i sur., 2022; Tablice 4.14, 4.15). Nakon drugog vegetacijskog razdoblja (Tablice 4.14 i 4.15), trend smanjenja koncentracije i akumulacije Cd u korijenu usjeva ukazuje na produženi učinak LB-a koji bi mogao biti posljedica dugotrajne stabilizacije pH tla i imobilizacije Cd.

Iz perspektive sigurnosti hrane, važno je istaknuti da, iako koncentracija Cd u stabljici nije bila značajno povišena dodatkom LB-a, povećana akumulacija u stabljici suncokreta (0,269 mg/kg) i bundeve (0,011 mg/kg) (Tablica 4.15) sugerira da umjerene doze LB-a mogu pospješiti transportne mehanizme ili translokaciju Cd-a iz korijena u nadzemne dijelove biljke, unatoč općenito nižim koncentracijama u korijenu (Tablica 14). Međutim, prema Uredbi Europske komisije (2021), utvrđene razine Cd ostaju ispod dopuštenih granica za poljoprivrednu proizvodnju (suncokret <0,500 mg/kg, bundeva <0,1 mg/kg). Maksimalno dopuštene količine ne odnose se na uljarice koje se koriste isključivo za prešanje i rafinaciju ulja te se stavljaju na tržište kao prehrambeni proizvodi (Uredba Europske komisije 2021/1323). Nadalje, važno je naglasiti da se dijelovi biljke (korijen i stabljika) ne koriste za ljudsku prehranu.

Rezultati su pokazali da se učinci LB-a mogu podijeliti na izravne i rezidualne učinke. Razumijevanje produženog djelovanja LB-a u tlu, ključno je za određivanje njegovih optimalnih intervala primjene, tako da se LB može koristiti uz minimalne troškove i uz minimalan utjecaj s osvrtnom na negativne učinke u okolišu.

6. ZAKLJUČCI

- Fizikalno-kemijske analize pokazale su da LB iz postrojenja na biomasu ima složen fizikalno-kemijski sastav, izrazito je alkalnan ($\text{pH} > 12$), obogaćen makro/mikronutrijentima te je količina toksičnih elemenata u tragovima (Cd, Mo, Pb, Hg, As, Cr, Co) i organskih onečišćujućih tvari (PCB-a i PAH-ova) ispod MDK za njegovu primjenu u poljoprivrednim tlima i proizvodnji hrane prema trenutno važećoj nacionalnoj regulativi. Analiza XRD-om pokazala je prilično ujednačen mineralni sastav ispitivanog LB-a. Utvrđeni su difrakcijski maksimumi, njihov položaj i intenzitet minerala od kojih je sadržavao uglavnom kalцит, kvarc, hidroskilapatit, arkanit, portlandit, piroluzit, cristobalit, fairchildit. SEM-EDS analiza LB-a utvrdila je vrlo složenu morfološku strukturu različitih veličina i oblika s hrapavom površinom, visokom poroznošću i velikom površinom koju čine nano i mikro čestice, s bogatom prisutnošću Ca, Mg, P, K i Si, te dobro razvijenom površinom. Analiza SIMS-a utvrdila je dominantne elemente kao što su K, Ca, Si, Mg, Fe, Na te prisutnost njihovih specifičnih izotopa u spektru. FTIR-ATR spektri LB-a potvrdili su prisutnost karakterističnih vrpca bogatih alkalijski aktiviranim oksidima.
- U uvjetima organskog uzgoja na otvorenom polju, koji uključuju vrlo kiseli luvisol, primjena rastućih doza LB-a učinkovito je poboljšala kemijska svojstva tla siromašnog hranivima na obje pokusne lokacije. To je rezultiralo značajnim povećanjem pH tla i koncentracijama makro- i mikroelemenata (P, K, Ca, Fe, Mo, Mn), bez indikacija onečišćenja tla teškim metalima iznad MDK. Iako je zabilježen značajan porast EC tla nakon prve vegetacijske sezone, povećani slanitet tla nije primijećen nakon druge vegetacije.
- Primjena rastućih doza LB-a (do 8 t/ha) također je utjecala na povećanje prinosa zrna i suhe tvari stabljike prosa i suncokreta, kao i suhe tvari korijena prosa na lokaciji Široko Polje. Ova poboljšanja pratila su povećanja koncentracije i akumulacije ključnih elemenata kao što su Ca, Mg, Zn, Fe i Mo u biljnim organima. Na lokaciji Ivan Dvor, primjena LB-a (do 8 t/ha) dovela je do povećanja prinosa suhe tvari zrna, stabljike i korijena suncokreta (od 4–13t LB/ha) tijekom prve vegetacijske sezone. Kod buče, u drugoj vegetacijskoj sezoni, zabilježeno je povećanje prinosa, iako statistički nije bilo značajno. Istraživanje na lokaciji Ivan Dvor također je pokazalo značajno povećanje akumulacije Ca, Mg, Zn, Fe i Na u biljnim organima test kultura, uz smanjenje

koncentracije Cd u korijenu suncokreta i buče te povećanje Cd u stabljici.

- Općenito, primjena biopepela ima potencijal povećati ili smanjiti koncentracije ključnih makro- i mikronutrijenata, kao i teških metala u različitim dijelovima biljaka, ovisno o primijenjenoj dozi. Rezultati ukazuju na to da biopepeo može biti koristan za poboljšanje mineralnog sastava tla i povećanje prinosa, ali je ključno pažljivo upravljati dozama kako bi se izbjegli potencijalno štetni učinci, uključujući nakupljanje toksičnih metala.
- Sveobuhvatno istraživanje pruža vrijedne uvide u učinkovitost i šire ekološke utjecaje korištenja LB-a u poljoprivredi. Korištenjem biopepela kao djelomične zamjene za konvencionalna sredstva za kalcizaciju tla, može se značajno smanjiti količina LB-a koja se mora zbrinjavati. Rezultati provedenog istraživanja nude pouzdane smjernice za održiviji pristup agromelioraciji, predstavljajući inovativno rješenje za povećanje produktivnosti usjeva na kiselim tlima siromašnim hranivima putem korištenja ovog potencijalno izazovnog nusproizvoda, koji dolazi iz modernih kogeneracijskih postrojenja na biomasu

7. LITERATURA

70/1 – Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development Preamble, United Nations (UN), 2015

Abedi T., Mojiri A. (2020). Cadmium Uptake by Wheat (*Triticum aestivum* L.): An Overview. *Plants* 9(4): 500. <https://doi.org/10.3390/PLANTS9040500>

Adamczyk-Szabela D., Wolf W.M. (2022). The Impact of Soil pH on Heavy Metals Uptake and Photosynthesis Efficiency in *Melissa officinalis*, *Taraxacum officinalis*, *Ocimum basilicum*. *Molecules* 27(15): 4671. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27154671/S1>

Agegnehu G., Amede T., Erkossa T., Yirga C., Henry C., Tyler R., Nosworthy M.G., Beyene S., Sileshi, G.W. (2021). Extent and management of acid soils for sustainable crop production system in the tropical agroecosystems: a review. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science* 71(9): 852–869. <https://doi.org/10.1080/09064710.2021.1954239>

Agrela F, Cabrera M., Morale M.M., Zamorano M., Alshaaer. (2019). Biomass fly ash and biomass bottom ash. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: 23-58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102480-5.00002-6>

Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R., Wang M-Q. (2021). Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics* 9(3):42. [10.3390/toxics9030042](https://doi.org/10.3390/toxics9030042)

Arshad M. A., Soon Y. K., Azooz R. H., Lupwayi N. Z., Chang S. X. (2012). Soil and Crop Response to Wood Ash and Lime Application in Acidic Soils. *Agronomy Journal*, 104 (3). [10.2134/agronj2011.0355](https://doi.org/10.2134/agronj2011.0355)

Asokbunyarat V., van Hullebusch E.D., Lens P.N.L., Annachhatre A.P. (2015). Coal bottom ash as sorbing material for Fe(II), Cu(II), Mn(II), and Zn(II) removal from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution* 143:226. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2415-5>

Ban C.C., Ramli M. (2011) The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview.

Resources, Conservation and Recycling 55:669–685.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>

Banak A., Mandić O., Kovačić M., Pavelić D. (2012). Late Pleistocene climate history of the Baranja loess plateau – evidence from the Zmajevac loess-paleosol section (northeastern Croatia). *Geologia Croatica* 65:3. <https://doi.org/10.4154/GC.2012.30>

Bang-Andreasen T, Nielsen JT, Voriskova J, Heise J, Rønn R, Kjøller R, Hansen HCB and Jacobsen CS. (2017). Wood Ash Induced pH Changes Strongly Affect Soil Bacterial Numbers and Community Composition. *Frontiers in Microbiology* 8: 1400. doi: 10.3389/fmicb.2017.01400

Bašić F., Bogunović M., Božić M., Husnjak S., Jurić I., Kisić I., Mesić M., Mirošević N., Romić D., Žugec I. (2007). Regionalisation of Croatian agriculture. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 72(1): 27-38.

Basu M., Pande M., Bhadoria P.B.S., Mahapatra S.C. (2009). Potential fly-ash utilization in agriculture: a global review. *Progress in Natural Science* 19: 1173–1186.

Behera S.K., Shukla A.K. (2015). Spatial Distribution of Surface Soil Acidity, Electrical Conductivity, Soil Organic Carbon Content and Exchangeable Potassium, Calcium and Magnesium in Some Cropped Acid Soils of India. *Land Degradation and Development* 26: 71–79.

Belorkar S.A. (2021). 20 - Biostimulants: Promising probiotics for plant health. *Biocontrol Agents and Secondary Metabolites Applications and Immunization for Plant Growth and Protection* 469–481. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822919-4.00020-X>

Berra M., Mangialardi T., Paolini A.E. (2015). Reuse of woody biomass fly as in cement-based materials. *Construction and Building Materials* 76:286–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>

Bhavya V.P., Thippeshappa G.N., Sarvajna B. S., Nandish M., Anil Kumar S. (2022). Influence of fly ash on physical and chemical properties of acid soil. *Journal of Pharmaceutical Innovation* 11, 42–51. 10.2134/jeq2001.302596x.

Bidar G., Waterlot C., Verdin A., Proix N., Courcot D., Détriché S., Fourrier H., Richard A., Douay F. (2016). Sustainability of an in situ aided phytostabilisation on highly contaminated soils using fly ashes: Effects on the vertical distribution of physicochemical parameters and trace elements. *Journal of Environmental Management* 171, 204–216.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.029>.

Błońska E., Prazuch W., Boron P., Lasota J. (2023). Effects of wood ash on the soil properties and fungal community structure in a beech forest in Poland. *Geoderma Regional* 34(8), e00676. [10.1016/j.geodrs.2023.e00676](https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2023.e00676)

Boca Santa R.A.A., Soares C., Riella H.G. (2016). Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. *Journal of Hazardous Materials* 318: 145–153. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416306148>.

Bolan N.S., Adriano D.C., Curtin D.B.T. (2003). Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Advanced Agronomy* 78:215–72. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)78006-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)78006-1).

Bonfim-Silva E.M., Martinez-Santos T., da Silva T.J.A., Rackel R.D., Pinheiro E.A.R., Duarte T.F. (2022). Wood ash as a vegetative-growth promoter in soils with subsurface compaction. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 26(4): 258–265. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v26n4p258-265>

Brazão Farinha C., de Brito J., Veiga R. (2019). Influence of forest biomass bottom ashes on the fresh, water and mechanical behaviour of cement-based mortars. *Recycling* 149: 750–759. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.06.020>

Bunevicien K., Drapanauskaite D., Mazeika R., Tivikiene V., Baltrusaitis J. (2020). Granulated biofuel ash as a sustainable source of plant nutrients. *The Journal for a Sustainable Circular Economy*. <https://doi.org/10.1177/0734242X20948952>

Campbell C.G., Garrido F., Illera V., García-González T.M. (2006). Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. *Appl. Geochem.* 21: 1030–1043.

Carević I., Banjad Pečur I., Štirmer N., Milovanović B., Baričević A. (2016). Potencijal biopepela i stanje u Republici Hrvatskoj. *Hrvatski savez građevničkih inženjera*.

Carević I., Serdar M., Štirmer N., Ukrainczyk N. (2019). Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials. *Journal of Cleaner Production* 229:1045–64. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.321>

Casinillo L.F., Lyn Abapo A.V, Julianna Martinez S.C., Milleza K.R., Jean Remoto M.A.

(2024). Effects of Eggshells and Wood Ashes as Organic Fertilizers on the Growth Performance of Scallions (*Allium fistulosum* L.). *Journal of Science and Mathematics Letters* 12(1): 18–26. <https://doi.org/10.37134/jsml.vol12.1.3.2024>

Cerqueira B., Vega F.A., Serra C., Silva L.F.O., Andrade M.L. (2011). Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: A preliminary study of the distribution of Cu²⁺ and Cu²⁺/Pb²⁺ on a Bt horizon surfaces. *Journal of Hazardous Materials* 195, 15: 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.059>

Chen X., Yu W., Cai Y., Zhang S., Muneer M.A., Zhu Q., Xu D., Ma C., Yan X., Li Y., Huang S., Wu L., Zhou S., Zhang F. (2022). How to identify and adopt cleaner strategies to improve the continuous acidification in orchard soils? *Journal of Cleaner Production* 330: 129826. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.129826>

Chi Y., Peng L., Tam N. F. yee, Lin Q., Liang H., L W. C., Ye Z. (2022). Effects of fly ash and steel slag on cadmium and arsenic accumulation in rice grains and soil health: A field study over four crop seasons in Guangdong, China. *Geoderma* 419: 115879. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2022.115879>

Correa J., Postma J.A., Watt M., Wojciechowski T. (2019). Soil compaction and the architectural plasticity of root systems. *Journal of Experimental Botany* 70, 6019–6034. <https://doi.org/10.1093/jxb/erz383>

Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31986L0278> [Pristupljeno 06.07.2024]

Council Regulation (EC) No 834/2007 of 28 June 2007 on organic production and labelling of organic products and repealing Regulation (EEC) No 2092/91. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2007/834/oj/eng> [Pristupljeno 06.07.2024]

Czop M., Kajda-Szcześniak M. (2010). Content of heavy metals in ashes after burning biomass briquette. *Archives of Journal of Waste Management and Environmental* 12(1):67–76

Czop M., Kajda-Szcześniak M. (2013) Environment impact of straw based fuel combustion. *Archives of Journal of Waste Management Environmental Protection* 39(4):71–80. <https://doi.org/10.2478/aep-2013-0031>

Dahl O., Nurmesniemi H., Pöykiö R., Watkins G. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology* 90: 871-878.

Dai Z., Zhang X., Tang C., Muhammad N., Wu J., Brookes P. C., Xu J. (2017). Potential role of biochars in decreasing soil acidification - A critical review. *Science of The Total Environment* 581: 601–611. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.12.169>

Dane J.H., Topp G.C. (2002) *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*. Soil Science Society of America 5, Madison, 1692 p.

Demeyer A., Nkana J. C. V., Verloo M. G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77:287-295.

Dhillon G. S., Gillespie A., Peak D., Van Rees K. C. J. (2017). Spectroscopic investigation of soil organic matter composition for shelterbelt agroforestry systems. *Geoderma*, 298, 1 – 13. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.016>.

Dhindsa H.S., Sharma R.D., Kumar R. (2016). Role of fly ash in improving soil physical properties and yield of wheat (*Triticum aestivum*). *Agricultural Science Digest* 36, 97–101. [10.18805/asd.v36i2.10626](https://doi.org/10.18805/asd.v36i2.10626).

Dijkstra J.J., Van Der Sloot H.A., Comans R.N.J. (2006). The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry* 21: 335–351.

Ding J., Yang S., Shi Q., Wei Y., Wang F. (2020). Using apparent electrical conductivity as indicator for investigating potential spatial variation of soil salinity across seven oases along tarim river in southern xinjiang, China. *Remote Sensing* 12(16) 2601. <https://doi.org/10.3390/rs12162601>.

Directive 2008/98/EC of the European parliament and the of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance), 2008. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0098> [Pristupljeno 6.5. 2024.].

Directive 2009/28/EC of 23 April 2009 on the Promotion of the Use of Energy from Renewable Sources and Amending and Subsequently Repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/ EC, European Union, 2009, available at: <https://eurlex.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj> [Pristupljeno 6.5.2024.].

Dong H., Huang L., Zhao L., Zeng Q., Liu X., Sheng Y., Shi L., Wu G., Jiang H., Li F., Zhang L., Guo D., Li G., Hou W., Chen H. (2022). A critical review of mineral–microbe interaction and co-evolution: mechanisms and applications. *National Science Review* 9(10). <https://doi.org/10.1093/NSR/NWAC128>

Doudart de la Grée G.C.H., Florea M.V.A., Keulen A., Brouwers H.J.H. (2015). Contaminated biomass fly ashes - characterization and treatment optimization for reuse as building materials. *Waste Management* 49:96–109. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.023>

Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ). Zahtjev za dostavu meteoroloških podataka i informacija. (2024). [Pristupljeno 25.07.2024]

Elhaisoufi W., Ghoulam C., Barakat A., Zeroual Y., Bargaz A. (2022). Phosphate bacterial solubilization: A key rhizosphere driving force enabling higher P use efficiency and crop productivity. *Journal of Advanced Research* 38:13-28. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2021.08.014>

Fageria N., Baligar V., Clark R. (2002). Micronutrients in crop production. *Advanced Agronomy* 77: 185-268.

Faizan M., Alam P., Hussain A., Karabukut F., Tonny S.H., Cheng S.H., Yusuf M., Adil M.F., Sehar S., Alomrani S.O., Albalawi T., Hayat S. (2024). Phytochelatin: Key regulator against heavy metal toxicity in plants. *Plant Stress* 11:100355. <https://doi.org/10.1016/j.stress.2024.100355>

FAO (2015) Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Climate change and food security: risks and responses*. ISBN 978-92-5-108998-9

FAO. *Guidelines for Soil Description*, 4th ed.; FAO: Rome, Italy, 2006; p. 97. ISBN 92-5-105521-1. Available online: <https://www.fao.org/3/a0541e/a0541e.pdf> [Pristupljeno 14.6.2023.].

Feriancová A., Pajtášová M., Moricová K., Pecušová B. (2020). Using of wood ash as the alternative filler for preparation of rubber mixtures. *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering* 776: 012087. [10.1088/1757-899X/776/1/012087](https://doi.org/10.1088/1757-899X/776/1/012087)

Fernández-Ugalde O., Tóth G. (2017). Pedotransfer functions for predicting organic carbon in subsurface horizons of European soils. *European journal of soil science*. 68, 5. <https://doi.org/10.1111/ejss.12464>

Ferrarezi R.S., Lin X., Gonzalez Neira A.C., Tabay Zambon F., Hu H., Wang X., Huang J.H., Fan G. (2022). Substrate pH Influences the Nutrient Absorption and Rhizosphere Microbiome of Huanglongbing-Affected Grapefruit Plants. *Frontiers in Plant Science* 13:856937. doi: 10.3389/fpls.2022.856937.

Florentino A.L., Masullo L.S., Ferraz A.V., Mateus N.S., Monteleone R.C.R., Pastoriza L.B.B., Rocha J.H.T., Alleoni L.R.F., Lavres J., de Moraes Gonçalves J.L. (2021). Nutritional status of Eucalyptus plantation and chemical attributes of a Ferralsol amended with lime and copper plus zinc. *Forest Ecology and Management* 502:119742. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2021.119742>

Freire M., Lopes H., Tarelho L.A.C. (2015). Critical aspects of biomass ashes utilization in soils: Composition, leachability, PAH and PCDD/F. *Waste Management* 46: 304–315. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.036>

Gámiz B., Hall K., Spokas K.A., Cox L. (2019). Understanding activation effects on low temperature biochar for optimization of herbicide sorption. *Agronomy* <https://doi.org/10.3390/agronomy9100588>

Gao L., Becker E., Liang G., Houssou A. A., Wu H., Wu X., Cai D., Degré A. (2017). Effect of different tillage systems on aggregate structure and inner distribution of organic carbon. *Geoderma*, 288, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.11.005>.

Garcia R., Pizarro C., Alvarez A., Lavin A.G., Bueno J.L. (2015). Study of biomass combustion wastes. *Fuel* 148:152–159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>

Garg R. N., Pathak H., Das D. K., Tomar R. K. (2015). Use of flyash and biogas slurry for improving wheat yield and physical properties of soil. *Environ Monit Assess.* 107(1-3):1-9. doi: 10.1007/s10661-005-2021-x

Gautam M., Agrawal M. (2021). Environmental Footprints and Eco-Design of Products and Processes 123–160.

Gill K., Malhi S., Lupwayi N. (2015). Wood Ash Improved Soil Properties and Crop Yield for Nine Years and Saved Fertilizer. *Journal of Agricultural Sciences* 7, 72. doi:10.5539/jas.v7n12p72. 10.5539/jas.v7n12p72.

Golewski G.L. (2022). The role of pozzolanic activity of siliceous fly ash in the formation of the structure of sustainable cementitious composites. *Sustainable Chemistry* 3: 520–534. <https://doi.org/10.3390/suschem3040032>

Gu H.H., Li F.P., Guan X., Xu Y. L. Liu Y. J., Chen X. T., Wang X. H., Wang Z. (2013). Effects of fly ash on heavy metal uptake of rice growing on multi-metal contaminated acidic soil. *Advanced Materials Research* 680: 94–99. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.680.94>

Haider F.U., Liqun C., Coulter J.A., Cheema S.A., Wu J., Zhang R., Wenjun M., Farooq M. (2021). Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 211(15):111887. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887>

Halamić J., Miko S. (2009). *Geochemical Atlas of the Republic of Croatia*; Croatian Geological Survey: Zagreb, Croatia, 87, ISBN 978-953-6907-18-2.

Hansen M., Kepfer-Rojas S., Bjerager P.E.R., Holm P.E., Skov S., Ingerslev M. (2018). Effects of ash application on nutrient and heavy metal fluxes in the soil and soil solution in a Norway spruce plantation in Denmark. *Forest Ecology and Management* 424:494–504. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.05.005>

Hayashi S., Takahashi T., Kanehashi K., Kubota N., Mizuno K., Kashiwakura S., Sakamoto T., Nagasaka T. (2010). Chemical state of boron in coal fly ash investigated by focused-ion-beam time-offlight secondary ion mass spectrometry (FIB-TOF-SIMS) and satellite-transition magic angle spinning nuclear magnetic resonance (STMAS NMR). *Chemosphere* 80:881–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.015>

He H., Dong Z., Peng Q., Wang X., Fan C., Zhang X. (2017). Impacts of coal fly ash on plant growth and accumulation of essential nutrients and trace elements by alfalfa (*Medicago sativa*) grown in a loessial soil. *Journal of Environmental Management* 197: 428–439. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.028>

Horvatinec J., Buczny J., Ondrasek G. (2024). Fly ash application impacts master physicochemical pedovariables: A multilevel meta-analysis. *Journal of Environmental Management* 368: 122066. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122066>

Horvatinec J., Romić D., Macan J., Stipičević S., Ondrasek G. (2015). Fly bioash drives complex pH-mediated soil-plant interactions in acid nutrient-depleted Luvisol, improving the yield and biomass performance of millet (*Panicum miliaceum* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Journal of Agriculture and Food Research* 101653. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.101653>

Hossain M.B., Khan M.H.R., Khanom S., Hossain S.A. (2021). Amelioration of soil acidity

by the application of maize straw ash in mixed soil. *International Journal of biological sciences* 30(2): 207–219. <https://doi.org/10.3329/dujbs.v30i2.54647>

Hou H., Su L., Guo D., Xu, H. (2023). Resource utilization of solid waste for the collaborative reduction of pollution and carbon emissions: Case study of fly ash. *Journal of Cleaner Production* 383: 135449. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.135449>

HRN EN ISO/IEC 17021-1. (2017). Conformity assessment -- Requirements for bodies providing audit and certification of management systems -- Part 1: Requirements. International Organisation for Standardisation. Croatian Standard Institute

HRN ISO 10523. (2012). Water quality -- Determination of pH. International Organisation for Standardisation. Croatian Standard Institute. Croatian Standard Institute

Hrvatski operator tržišta energije (HROTE) (2023). Sustav poticanja proizvodnje električne energije iz OIEiK. GOdišnji izvještaj za 2023. godinu. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/<https://files.hrote.hr/files/PDF/OIEiK/GI%20OIEiK%202023.pdf> [Pristupljeno: 11.11.2024].

Hrvatski operator tržišta energije d.o.o. (HROTE) (2017). Godišnji izvještaj o uspostavi eko bilančne grupe u 2017. godini. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://files.hrote.hr/files/EKO_BG/DOKUMENTI/EKO_bilancna_grupa_godisnji_izvjestaj_za_2017.pdf [Pristupljeno: 3.6.2024.].

Husnjak S. *Sistematika tala Hrvatske*; Hrvatska Sveučilišna Naklada: Zagreb, Croatia, 2014; p. 368.

Husson O., Sarthou J.P., Bousset L., Ratnadass A., Schmidt H.P., Kempf J., Husson B., Tingry, S., Aubertot J.N., Deguine J.P., Goebel F.R., LAmichhane J.R. (2021). Soil and plant health in relation to dynamic sustainment of Eh and pH homeostasis: A review. *Plant Soil* 466, 391–447. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05047-z>.

IAEA. *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment*; Technical Reports Series No. 295; International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 1989.

Ibeto C.N., Lag-Brotos A.J., Marshall R., Semple K.T. (2023). Wood ash effects on soil properties and *Lactuca sativa* growth in soils amended with digestate and poultry litter. *Journal of Plant Nutrition*, 46(7), 1231–1245. <https://doi.org/10.1080/01904167.2022.2067065>

Ijkić D., Kovačević V., Rastija M., Antunović M., Horvat D., Josipović M., Varga I. (2019). Long term effect of Fertdolomite on soil, maize and wheat status on acid soil of eastern Croatia. *Journal of Central European Agriculture* 20 (1): 461–474. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/20.1.2140>.

Indiramma P., Sudharani C.H., Needhidasan S. (2020). Utilization of fly ash and lime to stabilize the expansive soil and to sustain pollution free environment – An experimental study. *Materials Today: Proceedings* 22: 694–700. [10.1016/j.matpr.2019.09.147](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.147)

Islam M.R., Akter A., Hoque M.A., Farzana S., Uddin S., Talukder M.M.H., Alsanie W.F., Gaber A., Hossain M.A. (2021). Lime and Organic Manure Amendment: A Potential Approach for Sustaining Crop Productivity of the T. Aman-Maize-Fallow Cropping Pattern in Acidic Piedmont Soils. *Sustainability* 13: 9808. <https://doi.org/10.3390/su13179808>

ISO 10390; Soil Quality—Determination of pH. HRN: Insch, UK, 2004.

ISO 11265; Soil Quality—Determination of EC. HRN: Insch, UK, 2004.

ISO 14235; Soil Quality—Determination of Organic Carbon by Sulfochromic Oxidation. HRN: Insch, UK, 2004.

IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. International soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, 4th ed.; International Union of Soil Sciences (IUSS): Vienna, Austria, 2022. https://eurasian-soil-portal.info/wp-content/uploads/2022/07/wrb_fourth_edition_2022-3.pdf [Pristupljeno 14.6.2023].

Jafer H., Atherton W., Sadique M., Ruddock F., Loffill E. (2018). Stabilisation of soft soil using binary blending of high calcium fly ash and palm oil fuel ash. *Applied Clay Science* 152, 323–32. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.030>.

Jain S., Tembhurkar A.R. (2023). Growth, remediation, and yield assessment of *Jatropha curcas*, *Millettia pinnata*, and *Helianthus annuus* on fly ash amended soil: a comparative study. *Acta Physiol Plant* 45, 35. <https://doi.org/10.1007/s11738-023-03516-9>.

Jalal M., Pouladkhan A., Harandi O.F., Jafari D. (2015). Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete. *Construction and Building Materials* 94:90–104. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.001>

- Jiménez-González M. A., Álvarez A. M., Carral P., Almendros G. (2019). Chemometric assessment of soil organic matter storage and quality from humic acid infrared spectra. *Science of The Total Environment*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.231>.
- Johan P.D., Ahmed O.H., Omar L., Hasbullah N.A. (2021). Phosphorus Transformation in Soils Following Co-Application of Charcoal and Wood Ash. *Agronomy* 11. <https://doi.org/10.3390/agronomy11102010>
- Johansen J.L., David M.F., Ekelund F., Vestergård M. (2019). Wood ash decreases cadmium toxicity to the soil nematode *Caenorhabditis elegans*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 172: 290–295. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2019.01.092>
- Johansen J.L., Nielsen M.L., Vestergård M., Mortensen L.H., Cruz-Paredes C., Rønn R., Kjøller R., Hovmand M., Christensen S., Ekelund F. (2021). The complexity of wood ash fertilization disentangled: Effects on soil pH, nutrient status, plant growth and cadmium accumulation. *Environmental and Experimental Botany* 185: 104424. <https://doi.org/10.1016/J.ENVEXPBOT.2021.104424>
- Jukić M., Čurković L., Šabarić J., Kerolli-Mustafa M. (2017). Fractionation of heavy metals in fly ash from wood biomass using the BCR sequential extraction procedure. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 99:524–529. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2160-0>
- Kajda-Szcześniak M. (2014) Characteristic of ashes from fireplace. *Archives Waste Management Environmental Protection* 16(3):73–78
- Kalembkiewicz J., Galas D., Sitarz-Palczak E. (2018). The Physicochemical Properties and Composition of Biomass Ash and Evaluating Directions of its Applications. *Polish Journal of Environmental Studies* 27(6). [10.15244/pjoes/80870](https://doi.org/10.15244/pjoes/80870)
- Kaya F., Schillaci C., Keshavarzi A., Başayığit L. (2022). Predictive Mapping of Electrical Conductivity and Assessment of Soil Salinity in a Western Türkiye Alluvial Plain. *Land* 11, 2148. <https://doi.org/10.3390/land11122148>
- Kayesh E., Gomasta J., Bilkish N., Akter Koly K., Rani Mallick S. (2023). A Holistic Approach of Organic Farming in Improving the Productivity and Quality of Horticultural Crops. U: *Organic Fertilizers – New Advances and Applications* (ur. Khalid Rehman Hakeem). [10.5772/intechopen.1001589](https://doi.org/10.5772/intechopen.1001589)
- Kicińska A., Pomykała R., Izquierdo-Diaz M. (2021). Changes in soil pH and mobility of

heavy metals in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 73(1).
<https://doi.org/10.1111/ejss.13203>

Kilburn M.R., Clode P.L. (2014). Elemental and isotopic imaging of biological samples using NanoSIMS BT - electron microscopy: methods and protocols. In: Kuo, J. (Ed.), *Methods in Molecular Biology*. Humana Press, Totowa, NJ, pp. 733e755. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-776-1_33.

Krivoshein P. K., Volkov D. S., Rogova O. B., Proskurnin M. A. (2022). FTIR Photoacoustic and ATR Spectroscopies of Soils with Aggregate Size Fractionation by Dry Sieving, *ACS Omega*, 7(2), 2177 – 2197. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05702>.

Kumar S., Singh J., Mohapatra S.K. (2017). Influence of Particle Size on Leaching characteristic of fly ash. 15th International Conference on Environmental Science and Technology.

Kumar V., Singh J., Kumar P. (2019). Heavy metals accumulation in crop plants: Sources, response mechanisms, stress tolerance and their effects. U: *Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation*. Agriculture and Environmental Science Academy, Haridwar, India.10.26832/AESA-2019-CAE-0161-04

Kumari N., Mohan C. (2021). *Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties*. U: *Clay and Clay Minerals* (Ur. Gustavo Morari Do Nascimento). IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.97672>

Lal R. (2015). Restoring Soil Quality to Mitigate Soil Degradation. *Sustainability* 7(5): 5875-5895. <https://doi.org/10.3390/su7055875>

Lal R. (2020). Soil organic matter and water retention. *Agronomy Journal* 112 (5), 3265–3277. <https://doi.org/10.1002/agj2.20282>.

Lammel D.R., Barth G., Ovaskainen O. Cruz L.M., Ryo M., de Souza E.M., Pedrosa F.O. (2018). Direct and indirect effects of a pH gradient bring insights into the mechanisms driving prokaryotic community structures. *Microbiome* 6: 106. <https://doi.org/10.1186/s40168-018-0482-8>

Lee D.S., Lim S.S., Park H.J., Yang H.I., Park S.I., Kwak J.H., Choi W.J. (2019). Fly ash and zeolite decrease metal uptake but do not improve rice growth in paddy soils contaminated with Cu and Zn. *Environment International* 129: 551-564. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019302685>

- Li J., Jia Y., Dong R., Huang R., Liu P., Li X., Wang Z., Liu G., Chen Z. (2019). Advances in the Mechanisms of Plant Tolerance to Manganese Toxicity. *International Journal of Molecular Sciences* 20(20):5096. [10.3390/ijms20205096](https://doi.org/10.3390/ijms20205096)
- Li J-Y., Wang N., Xu R.-K., Tiwari D. (2010). Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation. *Pedosphere* 20:645–54. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60054-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60054-9).
- Li X.G., Rengel Z., Mapfumo E., Bhupinderpal-Singh. (2007). Increase in pH stimulates mineralization of “native” organic carbon and nitrogen in naturally saltaffected sandy soils. *Plant and Soil* 290: 269e282. <https://doi.org/10.1007/s11104-006-9158-4>
- Lončarić Z., Rastija D., Karalić K., Popović B., Ivezić V., Lončarić R. (2015). Kalcizacija tala u pograničnome području. *Poljoprivredni fakultet u Osijeku*, 75, Osijek, Hrvatska. http://bib.irb.hr/datoteka/771122.Handbook_07_Internet.pdf [Pristupljeno 15.1.2025.]
- Lucchini P., Quilliam R.S., DeLuca T.H., Vamerli T., Jones D.L. (2014). Increased bioavailability of metals in two contrasting agricultural soils treated with waste wood-derived biochar and ash. *Environmental Science and Pollution Research* 21:3230–3240. [10.1007/s11356-013-2272-y](https://doi.org/10.1007/s11356-013-2272-y)
- Madejová J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31:1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Magdziarz A., Gajek M., Nowak-Woźny D., Wilk M. (2018). Mineral phase transformation of biomass ashes—Experimental and thermochemical calculation. *Renewable Energy* 128:446–459. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.057>
- Mamedov A.I., Fujimaki H., Tsunekawa A., Tsubo M., Levy G.J. (2021). Structure stability of acidic Luvisols: Effects of tillage type and exogenous additives. *Soil and Tillage Research* 206: 104832. <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104832>
- Maresca A., Hansen M., Ingerslev M., Astrup T.F. (2018). Column leaching from a Danish forest soil amended with wood ashes: fate of major and trace elements. *Biomass Bioenergy* 109:91–9. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.014>
- Maresca A., Hyks J., Astrup T.F. (2017). Recirculation of biomass ashes onto forest soils: ash composition, mineralogy and leaching properties. *Waste Management* 70: 127e138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.008>

Maresca A., Krüger O., Herzel H., Adam C., Kalbe U., Astrup T.F. (2019). Influence of wood ash pre-treatment on leaching behaviour, liming and fertilising potential. *Waste Management*, 83: 113–122. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.11.003>

Marschner P. (2012). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Third Edition. Academic Press is an imprint of Elsevier.

Maynard J. J., Johnson M. G. (2018). Applying fingerprint FTIR spectroscopy and chemometrics to assess soil ecosystem disturbance and recovery, *Journal of Soil and Water Conservation*, 73(4), 443 – 451. DOI: <https://doi.org/10.2489/jswc.73.4.443>.

Mendes L.A., Avellan A., Cruz N.C., Palito C., Römken P.F.A.M., Amorim M.J.B., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. (2021). Biomass ash formulations as sustainable improvers for mining soil health recovery: linking soil properties and ecotoxicity. *Environmental Pollution* 291, 118165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118165>

Menges F. "Spectragryph - optical spectroscopy software", Version 1.2.16, 2022, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>

Mercl F., Tejnecký V., Ságová-Marečková M., Dietel K., Kopecký J., Břendová K., Kulhánek M., Košnář Z., Száková J., Tlustoš P. (2018). Co-application of wood ash and *Paenibacillus mucilaginosus* to soil: the effect on maize nutritional status, root exudation and composition of soil solution. *Plant and Soil* 428(1–2): 105–122. <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3664-z>

Meriño-Gergichevich C., Luengo-Escobar A., Alarcón D., Reyes-Díaz M., Ondrasek G., Morina F., Ogass K. (2021). Combined Spraying of Boron and Zinc During Fruit Set and Premature Stage Improves Yield and Fruit Quality of European Hazelnut cv. Tonda di Giffoni. *Frontiers in Plant Science* 12: 984.

Meriño-Gergichevich C., Reyes-Díaz M., Guerrero J., Ondrasek G. (2017). Physiological and nutritional responses in two highbush blueberry cultivars exposed to deficiency and excess of boron. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 17. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162017005000024>

Meriño-Gergichevich G., Alberdi M., Ivanov A.G., Reyes-Díaz M. (2010). Al³⁺, Ca²⁺ interaction in plants growing in acid soils: Al-phytotoxicity response to calcareous amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10 (3): 217 -243.

Mesić M., Husnjak S., Bašić F., Kisić I., Gašpar I., Florijančić T., Lužaić R. (2009). Excessive

Soil Acidity as a Negative Factor for Development of Croatia Agriculture, *Environmental Science*.

Miao L., Lu C., Jiao C. (2023). Thermodynamic parameter analysis of water vapor adsorption process of fly ash concrete material. *CSCM* 18, e02119. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02119>.

Michalik M., Wilczyńska-Michalik W. (2012) Mineral and chemical composition of biomass ash. *European Mineralogical Conference* 1:423. <https://doi.org/10.13140/2.1.4298.5603>

Milovanović B., Štirmer N., Carević I., Baričević A. (2019). Wood biomass ash as a raw material in concrete industry. *Građevinar* 71, 6. <https://doi.org/10.14256/JCE.2546.2018>

Mir B.A., Sridharan A. (2013). Physical and compaction behaviour of clay soil–fly ash mixtures. *Geotechnical and Geological Engineering* 31, 1059–72. <https://doi.org/10.1007/s10706-013-9632-8>.

Miricioiu M.G., Niculescu V.-C. (2020). Fly ash, from recycling to potential raw material for mesoporous silica synthesis. *Nanomaterials* 10: 474. <https://doi.org/10.3390/nano10030474>.

Mirowski T. (2016) Utilization of biomass for energy purpose versus reduction of emission of air pollutants from municipal and household sector. *Rocznik Ochrony Środowiska* 18(1):466–477

Mladenović Nikolić N.N., Kandić A.B., Trivunac K.V., Mirković M.M., Vukanac I.S., Nenadović S.S., Kljajević M. (2022). Radiological and Structural Characterization of Raw and Alkali-Activated Wood Ash and Metakaolin Blends. *Sustainability* 14: 12960. <https://doi.org/10.3390/su142012960>

Moayedi H., Aghel B., Abdullahi M.M., Nguyen H., Safuan A., Rashid A. (2019). Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. *Journal of Cleaner Production* 117851, 237. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117851>.

Modolo R.C.E., Ferreira V.M., Tarelho L.A., Labrincha J.A., Senff L., Silva L. (2013). Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion. *Construction and Building Materials* 45: 275-281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.093>

Mohammadi A., Anukam A.I., Granström K., Eskandari S., Zywalewska M., Sandberg M., Bosede Aladejana E. (2022). Effects of wood ash on physicochemical and morphological characteristics of sludge-derived hydrochar pellets relevant to soil and energy applications.

Biomass and Bioenergy 163: 106531. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106531>

Moragues-Saitua L., Arias-González A., Gartzia-Bengoetxea N. (2017). Effects of biochar and wood ash on soil hydraulic properties: A field experiment involving contrasting temperate soils. *Geoderma* 305: 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.041>

Moyin-Jesu E.I. (2015). Use of different organic fertilizers on soil fertility improvement, growth and head yield parameters of cabbage (*Brassica oleraceae* L). *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 4: 291-298.

Msimbira L.A, Smith D.L. (2020). The Roles of Plant Growth Promoting Microbes in Enhancing Plant Tolerance to Acidity and Alkalinity Stresses. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 4. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00106>

Nakagawa S., Lagisz M., O'Dea R.E., Rutkowska J., Ynag Y., Noble D.W.A., Senior A.M., (2021). The Orchard Plot: Cultivating a Forest Plot for Use in Ecology, Evolution and Beyond. *Res. Synth. Methods*. <https://doi.org/10.1002/jrsm.1424>.

Narodne novine NN 71/19 (2019). Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Zagreb, Croatia. <https://www.zakon.hr/cms.htm?id=39921>. [Pristupljeno 12.8.2024.].

Narodne novine NN 90/15 (2015). Pravilnik o katalogu otpada, Zagreb, Croatia. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_08_90_1757.html [Pristupljeno 12.8.2024.].

Nayak A.K., Bhaduri D., Mohanty S., Kumar A., Sahu S.G. (2018). *Management of Fly Ash for Sustainable Soil Health, Soil Amendments for Sustainability*, 1st edition.

Neina D. (2019). The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science* 5794869. <https://doi.org/10.1155/2019/5794869>

Nierop K.G., Jansen B., Vrgut J.A., Verstraten J.M. (2002). Copper complexation by dissolved organic matter and uncertainty assessment of their stability constants. *Chemosphere* 49(10):1191–1200. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00504-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00504-0)

Nuzzo A., Buurman P., Cozzolino V., Spaccini R., Piccolo A. (2020). Infrared spectra of soil organic matter under a primary vegetation sequence, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 7(6). <https://doi.org/10.1186/s40538-019-0172-1>.

Ochecova P., Tlustos P., Szakova J., Mercl F., Maciak M. (2016). Changes in Nutrient Plant

Availability in Loam and Sandy Clay Loam Soils after Wood Fly and Bottom Ash Amendment. *Agronomy Journal* 108(2): 487–497. <https://doi.org/10.2134/AGRONJ2015.0143>

Okoli N.A., Nwafor I.C., Umegbolu T. Emma-Okafo, Onwuchekwa C.U. (2023). Integrated Application of Wood Ash and Inorganic Fertilizers on The Growth and Yield of Garden Egg (*Solanum aethiopicum* L.). Proceedings of the First Faculty of Agriculture International Conference, Nnamdi Azikiwe University, Awka, Nigeria

Omil B., Piñeiro V., Merino A. (2013). Soil and tree responses to the application of wood ash containing charcoal in two soils with contrasting properties. *Forest Ecology and Management* 295: 195–212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2013.01.024>

Ondrasek G., Kovačić M.B., Carević I., Štirmer N., Stipičević S., Udiković-Kolić N., Filipović V., Romić D., Rengel Z. (2021c). Bioashes and their potential for reuse to sustain ecosystem services and underpin circular economy *Renewable and Sustainable Energy Reviews*: 151, 111540. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111540>

Ondrasek G., Kranjčec F., Bubalo Kovačić M., Horvatinec J., Čoga L., Slunjski S., Jurkić V., Brnadić Cestar Ž. (2021). Primjena pepela iz biomase radi unaprjeđenja poljoprivredne proizvodnje i plodnosti tla – Izvješće za 2021. godinu

Ondrasek G., Kranjčec F., Bubalo Kovačić M., Horvatinec J., Čoga L., Slunjski S., Jurkić V., Brnadić Cestar Ž. (2022). Primjena pepela iz biomase radi unaprjeđenja poljoprivredne proizvodnje i plodnosti tla – Izvješće za 2022. godinu

Ondrasek G., Kranjčec F., Filipović L., Filipović V., Bubalo Kovačić M., Badovinac I.J., Peter R., Petravić M., Macan J., Rengel Z. (2021b). Biomass bottom ash & dolomite similarly ameliorate an acidic low-nutrient soil, improve phytonutrition and growth, but increase Cd accumulation in radish. *Science of The Total Environment* 753:141902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141902>

Ondrasek G. (2022). Amelioration Potential of Biomass-Derived Ashes in Agroecosystems. *Journal of Rice Research* 15 (Special Issue). <https://doi.org/10.58297/QJPG9372>

Ondrasek G., Kranjčec F., Horvatinec J., Bubalo Kovačić M., Husnjak S., Čoga L., Babić D., Rašeta D., Volarić N., Fulajtar E., Rashid M.I., Včev A., Petrinc B. (2023). Fly Bioash Ameliorates Acid Luvisol and Increases Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Yield in Field Conditions without Compromising the Risk of Radioactive Contamination. *Agronomy*: 13,

1899. <https://doi.org/10.3390/agronomy13071899>

Ondrasek G., Meriño-Gergichevich C., Manterloa-Barroso C., Seguel Fuentealba A., Meier Romero S., Savić R., Cholin S.S. Horvatinec J. (2024). Bio-based resources: systemic & circular solutions for (agro)environmental services. *Royal Society of Chemistry* 14: 23466–23482. [10.1039/d4ra03506b](https://doi.org/10.1039/d4ra03506b)

Ondrasek G., Rengel Z. (2021). Environmental Salinization Processes: Detection, Implications & Solutions. *Science of the Total Environment* 754, 142432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142432>.

Ondrasek G., Zovko M., Kranjčec F., Savić R., Romić D., Rengel Z. (2021a). Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *Journal of Cleaner Production* 124650. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124650>.

Origin(Pro), Version Number (e.g. "Version 2022"). OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

Ottosen L.M., Sigvardsen N.M. (2024). Heavy metal leaching from wood ash before and after hydration and carbonation. *Environmental Science and Pollution Research* <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33221-0>

Palma D., Fuess L.T., de Lima-Model A.N., Zanella da Conceição K., Cereda M.P., Ferreira Tavares M.H., Gomes S.D. (2018). Using dolomitic limestone to replace conventional alkalization in the biodigestion of rapid acidification cassava processing wastewater. *Journal of Cleaner Production* 172:2942–53. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.118>

Panda R.B., Biswal T. (2018). Impact of Fly Ash on Soil Properties and Productivity: *IJAEB*. 11, 275–283. [10.30954/0974-1712.04.2018.8](https://doi.org/10.30954/0974-1712.04.2018.8).

Park J-H, Eom J-H, Lee S-L, Hwang S-W, Kim S-H, Kang S-W, Yun J-J., Cho J-S., Lee Y-H., Seo D-C. (2020). Exploration of the potential capacity of fly ash and bottom ash derived from wood pellet-based thermal power plant for heavy metal removal. *Science of The Total Environment* 740: 140205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.14020>

Pärnpuu S., Astover A., Tõnutare T., Penu P., Kauer K. (2022). Soil organic matter qualification with FTIR spectroscopy under different soil types in Estonia, *Geoderma Regional*, 28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2022.e00483>.

Parolo M. E., Savini M. C., Loewy R. M. (2017). Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption, *Journal of Environmental Management* 196, 316 – 322, ISSN 0301 – 4797

Patterson S.J., Acharya S.N., Thomas J.E., Bertschi A.B., Rothwell R.L. (2004). Integrated soil and crop management: Barley biomass and grain yield and canola seed yield response to land application of wood ash. *Agronomy Journal* 96(4):971-977. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.018>

Penn C.J., Camberato J.J. (2019). A Critical Review on Soil Chemical Processes that Control How Soil pH Affects Phosphorus Availability to Plants. *Agriculture* 9:120. <https://doi.org/10.3390/agriculture9060120>

Petrinec B.; Šoštarić M., Babić D. (2019). The role of physics in radioecology and radiotoxicology. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* 70, 3–13.

Pires L.F., Auler A.C., Roque W.L., Mooney S.J. (2020). X-ray microtomography analysis of soil pore structure dynamics under wetting and drying cycles. *Geoderma* 15 (362), 114103. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114103>.

Pöykiö R., Nurmesniemi H., Dahl O., Mäkelä M. (2014). Chemical fractionation method for characterization of biomass-based bottom and fly ash fractions from large-sized power plant of an integrated pulp and paper mill complex. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24:588–96. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63099-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63099-5)

Qin S., Rong F., Zhang M., Su G., Wang W., Wu L., Wu A., Chen F. (2023). Biochar Can Partially Substitute Fertilizer for Rice Production in Acid Paddy Field in Southern China. *Agronomy* 13: 1304.

Quirantes M., Romero E., Nogales R. (2016). Nutrient availability in a calcareous soil amended with different types of biomass ash. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 47:2271–80. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1243702>

R Core Team., 2021. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

Rabot E., Wiesmeier M., Schlüter S., Vogel H.-J. (2018). Soil structure as an indicator of soil functions: A review. *Geoderma*. 314, 122–137. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.009>.

- Ramanathan S., Gopinath S.C.B., Arshad M.K.M., Poopalan P. (2020). Nanostructured aluminosilicate from fly ash: potential approach in waste utilization for industrial and medical applications. *Journal of Cleaner Production* 253:119923. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119923>
- Rengel Z. (2015). Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 15 (2): 397–409.
- Riding M.J., Herbert B.M.J., Ricketts L., Dodd I., Ostle N., Semple K.T. (2015). Harmonising conflicts between science, regulation, perception and environmental impact: the case of soil conditioners from bioenergy. *Environment International* 75: 52–67 Dostupno na: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014003195>
- Risse M., Gaskin J. (2010). Best management practices for wood ash as agricultural soil amendment. Bulletin 1142, UGA Cooperative Extension, Athens.
- Rocha R.A., da Silva T.J.A., Bonfim-Silva E.M., Duarte T.F., de Oliveira N.P.R. (2023). Cultivation of *Urochloa brizantha* under different soil densities and doses of wood ash. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 27(3): 230–238. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v27n3p230-238>
- Romdhane L., Ebinezer L.B., Panozzo A., Barion G., Cortivo C.D., Radhouane L., Vamerall T. (2021). Effects of Soil Amendment With Wood Ash on Transpiration, Growth, and Metal Uptake in Two Contrasting Maize (*Zea mays* L.) Hybrids to Drought Tolerance. *Frontiers in Plant Science* 12: 661909. doi: 10.3389/fpls.2021.661909
- Romić D., Ondrašek G., Romić M., Borošić J., Vranješ M., Petošić D. (2008). Salinity and irrigation method affect crop yield and soil quality in watermelon (*Citrullus lanatus* L.) growing. *Irrigation and Drainage* 57 (4): 463–469. doi:10.1002/ird.358
- Romic D., Romic M., Zovko M., Bakic H., Ondrasek G. (2012). Trace metals in the coastal soils developed from estuarine floodplain sediments in the Croatian Mediterranean region. *Environmental Geochemistry and Health* 34(4): 399–416.
- RStudio Team (2020). RStudio: Integrated Development for R. RStudio, PBC, Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.
- Sadovski A. N. (2019). Study on pH in water and potassium chloride for Bulgarian soils. *Eurasian Journal of Soil Science* 8(1): 11–16. 10.18393/ejss.477560

- Safdar H., Amin A., Shagiq Y., Ali A., Yasin R., Shoukat A., Ul Hussam M., Sarwar M.I. (2019). A review: Impact of salinity on plant growth. *Nat Sci* 17: 34–40. 10.7537/marsnsj170119.06.
- Saha A., Sekharan S., Manna U., Sahoo L. (2020). Transformation of non-water sorbing fly ash to a water sorbing material for drought management. *Scientific Reports* 10, 18664. 10.1038/s41598-020-75674-6.
- Sahu G., Ghosh Bag A., Chatterjee N., Kumar Mukherjee A. (2017). Potential use of flyash in agriculture: A way to improve soil health. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 6 (6): 873–880.
- Salamon K., Buljan M., Šarić I., Petravić M., Bernstorff S. (2017). Ta₂N₃ nanocrystals grown in Al₂O₃ thin layers. *Beilstein J. Nanotechnol.* 8: 2162–2170. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.215>.
- Saletnik B., Zagula G., Bajcar M., Czernicka M., Puchalski C. (2018). Biochar and Biomass Ash as a Soil Ameliorant: The Effect on Selected Soil Properties and Yield of Giant Miscanthus (*Miscanthus x giganteus*). *Energies* 11: 2535.
- Sangwan P., Nimi C., Nain T., Singh R., Sharma N. (2024): Discrimination of Soil Samples Collected from Haryana (India) Using Non-destructive ATR-FTIR Spectroscopy Coupled with Multivariate Statistical Analysis. *Indian Journal of Science and Technology* 17(11): 1087-1096.
- Sardans J., Peñuelas J. (2021). Potassium Control of Plant Functions: Ecological and Agricultural Implications. *Plants* 10(2):419. <https://doi.org/10.3390%2Fplants10020419>
- Schönegger D., Gómez-Brandón M., Mazzier T., Insam H., Hermanns R., Leijenhorst E., Bardelli T., Juárez M.F.D. (2018). Phosphorus fertilising potential of fly ash and effects on soil microbiota and crop. *Resources, Conservation & Recycling* 134: 262–270.
- Šegota T., Filipčić A. (2003). Köppen's Classification of Climates and the Problem of Corresponding Croatian Terminology. *Geoadria* 8: 17–37.
- Škorić A. (1982). *Pedologija (Svojstva i geneza tla)*. Interna skripta Sveučilište Zagreb, Zagreb 1982.
- Shah S.H.H., Wang J., Hao X., Thomas B.W. (2022). Modelling soil salinity effects on salt water uptake and crop growth using a modified denitrification-decomposition model: A

phytoremediation approach. *J Environ Manage* 301: 1. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113820>

Shaheen S.M., Rinklebe J. (2015). Impact of emerging and lowcost alternative amendments on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil. *Ecological Engineering* 74: 319e326. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.10.024>

Shanchez-Shancez A., Cerdan M., Jorda J.D., Amat B., Cortina, J. (2019). Characterization of soil mineralogy by FTIR: application to the analysis of mineralogical changes in soil affected by vegetation patches. *Springer Nature Switzerland AG; Plant soil* 439;447-458.

Shetty R., Prakash N.B. (2020). Effect of different biochars on acid soil and growth parameters of rice plants under aluminium toxicity. *Scientific Reports* 10(1) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69262-x>

Shi R., Li J., Xu R., Qian W. (2016). Ameliorating effects of individual and combined application of biomass ash, bone meal and alkaline slag on acid soils. *Soil and Tillage Research* 162:41–5. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.04.017>.

Shi R., Li J., Jiang J., Mehmood K., Liu Y., Xu R., Qian W. (2017). Characteristics of biomass ashes from different materials and their ameliorative effects on acid soils. *Journal of Environmental Sciences* 55:294–302. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.015>

Shrivastava P., Kumar R. (2015). Soil salinity: A serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation. *Saudi Journal of Biological Sciences* 22(2): 123–131. <https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2014.12.001>

Silva F.C., Cruz N.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. (2019). Use of biomass ash-based materials as soil fertilisers: critical review of the existing regulatory framework. *Journal of Cleaner Production* 214: 112e124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.268>

Singh A.K., Masto R.E., Hazra B., Esterle J., Singh P.K. (2020). Utilization of coal and biomass ash. *Ash from coal biomass combust., cham: springer international publishing* 89–37. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56981-5_3

Sintorini M.M., Widyatmoko H., Sinaga E., Aliyah N. (2021). Effect of pH on metal mobility in the soil. *Earth and Environmental Science* 737:012071. doi:10.1088/1755-1315/737/1/012071

Socrates G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley &

Sons Ltd. West Sussex, England.

Song M., Lin S., Takahashi F. (2020). Coal fly ash amendment to mitigate soil water evaporation in arid/semi-arid area: An approach using simple drying focusing on sieve size and temperature. *Resources, Conservation and Recycling* 156, 104726. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104726>.

Soni S., Jha A.B., Dubey R.S., Sharma P. (2022). Mitigating cadmium accumulation and toxicity in plants: The promising role of nanoparticles. *Science of The Total Environment* 912(20):168826. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168826>.

Šoštarić M., Petrincec B., Avdić M., Petroci L., Kovačić M., Zgorelec Ž., Skoko B., Bituh T., Senčar J., Branica G., Franić Z., Franulović I., Raašeta D., Bešlić I., Babić D. (2021). Radioactivity of soil in Croatia I: Naturally occurring decay chains. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* 72, 6–14. doi: 10.2478/aiht-2021-72-3439

Sprynskyy M., Kowalkowski T., Tutu H., Cozmuta L.M., Cukrowska E.M., Buszewski B. (2011). The Adsorption Properties of Agricultural and Forest Soils Towards Heavy Metal Ions (Ni, Cu, Zn, and Cd). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 20(1):12-29. 10.1080/15320383.2011.528467

Stătescu F., Cotiușcă Zăuca D., Vasile Pavel L. (2013). Soil structure and eater-stable aggregates. *Environmental Engineering and Management Journal* 12(4): 741–745. 10.30638/eemj.2013.091

Štirmer N., Carević I. (2022). Utilization of Wood Biomass Ash in Concrete Industry. *IntechOpen*. doi: 10.5772/intechopen.102549

Strielkowski W., Civín L., Tarkhanova E., Tvaronavičienė M., Petrenko Y. (2021). Renewable energy in the sustainable development of electrical power sector: A review. In *Energies* 14: 24. <https://doi.org/10.3390/en14248240>

Sun X., Li, J., Zhao X., Zhu B., Zhang G. (2016). A Review on the Management of Municipal Solid Waste Fly Ash in American. *Procedia Environmental Sciences* 31: 535–540. <https://doi.org/10.1016/J.PROENV.2016.02.079>

Szpunar-Krok E., Szostek M., Pawlak R., Gorzelany J., Migut D. (2022). Effect of Fertilisation with Ash from Biomass Combustion on the Mechanical Properties of Potato Tubers (*Solanum tuberosum* L.) Grown in Two Types of Soil. *Agronomy* 12(2): 379. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY12020379/S1>

- Takahashi T., Ikeda T., Fujita K., Nanzyo M. (2006). Effect of liming on organically complexed aluminum of nonallophanic Andosols from northeastern Japan. *Geoderma* 130: 26–34
- Tang R.J., Luan S. (2017). Regulation of calcium and magnesium homeostasis in plants: from transporters to signaling network. *Current Opinion in Plant Biology* 39: 97–105. <https://doi.org/10.1016/J.PBI.2017.06.009>
- Tao G., Geladi P., Lestander T.A., Xiong S., Geladi P., Xiong S. (2012). Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(5): 3481–3506. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.039>
- Tao L., Li F-b., Liu C-s., Feng X-h, Gu L-l, Wang B-r., Wen S-l., Xu M-g. (2019). Mitigation of soil acidification through changes in soil mineralogy due to long-term fertilization in southern China. *Catena* 174: 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.11.023>
- Teong I. T., Felix N. L. L., Mohd S., Sulaeman A. (2016). Characterization of Soil Organic Matter in Peat Soil with Different Humification Levels using FTIR, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 136, 1, 012010. 10.1088/1757-899X/136/1/012010.
- The European Green Deal – European Commission, https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en [Pristupljeno 10.5.2024.].
- The HighScore suite, T. Degen M., Sadki E., Bron U., König G., Nénert; Powder Diffraction / Volume 29 / Supplement S2 / December 2014, pp S13-S18
- Thind H. S., Singh Y., Singh B., Singh V., Sharma S., Vashistha M., Singh G. (2012). Land application of rice husk ash, bagasse ash and coal fly ash: Effects on crop productivity and nutrient uptake in rice–wheat system on an alkaline loamy sand. *Field Crops Research*. 135:137–144. doi: 10.1016/j.fcr.2012.07.012
- Tinti A., Tugnoli V., Bonora S., Francioso O. (2015). Recent applications of vibrational mid-infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review. *Journal of Central European Agriculture*, 16(1), 1 – 22. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/16.1.1535>.
- Tosti L., van Zomeren A., Pels J.R., Dijkstra J.J., Comans R.N.J. (2019). Assessment of biomass ash applications in soil and cement mortars. *Chemosphere* 223:425–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.045>

Trivedi J.S., Nair S., Iyyunni C. (2013). Optimum Utilization of Fly Ash for Stabilization of SubGrade Soil using Genetic Algorithm. *Procedia Engineering* 51, 250–258. doi: 10.1016/j.proeng.2013.01.034.

Turan C., Javadi A., Vinai R., Cuisinier O., Russo G., Consoli N.C. (2019). Mechanical properties of calcareous fly ash stabilized soil. *Eurocoalash 2019*, University of Dundee, Scotland, UK.

Turan M., Kitir N., Uras D., Ünek C., Nikerel E., Soğutmaz Özdemir B., Tarhan L. (2017). Nonsymbiotic and Symbiotic Bacteria Efficiency for Legume Growth Under Different Stress Conditions. *U: Microbes for Legume Improvement* (Ur. A. Zaidi). Springer International Publishing.

Ukwattage N.L., Ranjith P.G., Bouazza M. (2013). The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon). *Fuel* 109: 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.016>

Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E. (2018) The elemental composition of biomass ashes as a preliminary assessment of the recovery potential. *Mineral Resources Management* 34(4):115–132. <https://doi.org/10.24425/122593>

United Nations (UN). (2015). *Transforming our World. The 2030 Agenda for Sustainable Development*. <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/21252030%20Agenda%20for%20Sustainable%20Development%20web.pdf>

Ünsever Y.S., Diallo M.L. (2019). Stabilization of clay soils using fly ash. *Black Sea Journal of Engineering and Science* 2: 81–87.

Upadhyay S.K., Singh G., Rani N., Rajput V.D., Seth C.S., Dwivedi P., Minkina T., Wong M.H., Show P.L., Khoo K.S. (2024). Transforming bio-waste into value-added products mediated microbes for enhancing soil health and crop production: Perspective views on circular economy. *Environmental Technology & Innovation*, 34: 103573. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2024.103573>

Van Antwerpen R., van Heerden P.D.R., Keeping M.G., Titshall L.W., Jumman A., Tweddle P.B., van Antwerpen T., Ramouthar P.V., Campbell P.L. (2022). Chapter Two - A review of field management practices impacting root health in sugarcane. *Advances in Agronomy* 173: 79–162. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2022.02.002>

Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L., Vassileva C.G. (2010). An overview of the chemical

composition of biomass. *Fuel* 89:913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

Vassilev S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C.G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105:40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>

Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105:19–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>

Vassilev S.V., Vassileva C.G., Baxter D. (2014). Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. *Fuel* 129:292–313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.001>

Visconti F., de Paz J.M. (2016). Electrical Conductivity Measurements in Agriculture: The Assessment of Soil Salinity. *New Trends and Developments in Metrology*. InTech. (Preuzeto s: <http://dx.doi.org/10.5772/62741>).

Volkov D.S., Rogova O.B., Proskurnin M.A. (2021.). Organic Matter and Mineral Composition of Silicant soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. *Agronomy*, 11, 1879.

Voshell S., Mäkelä M., Dahl O. (2018). A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 96:479–86. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>

Voukkali I., Papamichael I., Loizia P., Zorpas A.A. (2024). Urbanization and solid waste production: prospects and challenges. *Environmental Science and Pollution Research* 31(12): 17678–17689. <https://doi.org/10.1007/S11356-023-27670-2/METRICS>

Vu V.-A., Cloutier A., Bissonnette B., Blanchet P., Duchesne J. (2019). The Effect of Wood Ash as a Partial Cement Replacement Material for Making Wood-Cement Panels. *Materials* 12: 2766. <https://doi.org/10.3390/ma12172766>

Wang M., Wu S., Guo J., Zhang X., Yang Y., Chen F., Zhu R. (2019). Immobilization of cadmium by hydroxyapatite converted from microbial precipitated calcite. *Journal of Hazardous Materials* 366: 684–693. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418311890>.

- Wang T., Cao X., Chen M., Lou Y., Wang H., Yang Q., Pan H., Zhunge Y. (2022). Effects of Soil Acidification on Bacterial and Fungal Communities in the Jiaodong Peninsula, Northern China. *Agronomy* 12(4):927. <https://doi.org/10.3390/agronomy12040927>
- Xing Z., Du C., Tian K., Ma F., Shen Y., Zhou J. (2016). Application of FTIR-PAS and Raman spectroscopies for the determination of organic matter in farmland soils. *Talanta*, 156 – 157, 197 – 205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.076>
- Xu D., Carswell A., Zhu Q., Zhang F., Vries W. (2020). Modelling long-term impacts of fertilization and liming on soil acidification at Rothamsted experimental station. *Science of the Total Environment* 713: 136249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136249>
- Xu P., Zhang Q., Qian H., Yang F., Zheng L. (2021). Investigating the mechanism of pH effect on saturated permeability of remolded loess. *Engineering Geology* 284, 105978. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2020.105978>
- Yin K., Chan W.-P., Dou X., Ahamed A., Lisak G., Chang V.W.-C. (2020). Human exposure and risk assessment of recycling incineration bottom ash for land reclamation: a showcase coupling studies of leachability, transport modeling and bioaccumulation. *Journal of Hazardous Materials* 385: 121600. Dostupno na <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419315547>
- Yousuf A., Manzoor S.O., Youssouf M., Malik Z.A., Khawaja K.S. (2020). Fly Ash: Production and Utilization in India—An Overview. *Journal of Materials and Environmental Science*: 911–921.
- Yunusa I.A.M., Eamus D., De Silva D.L., Murray B.R., Burchett M.D., Skilbeck G.C., Heidrich C. (2006). Fly-ash: an exploitable resource for management of Australian agricultural soils. *Fuel* 85: 2337–2344.
- Zagvozda M., Dimter S., Rukavina T., Grubeša I.N. (2018). Possibilities of bioash application in road building. 5: 393–402. <https://doi.org/10.14256/JCE.2074.2017>
- Zeng M., De Vries W., Bonten L.T.C., Zhu Q., Hao T., Liu X., Xu M., Shi X., Zhang F., Shen J. (2017). Model-Based Analysis of the Long-Term Effects of Fertilization Management on Cropland Soil Acidification. *Environmental Science and Technology* 51(7): 3843–3851. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05491>
- Zeri M., Alvalá R.C.S., Carneiro R., Cunha-Zeri G., Costa J. M., Rossato Spatafora L., Urbano D., Vall-Llossera M., Marengo J. (2018). Tools for communicating agricultural

drought over the Brazilian semiarid using the soil moisture index. *Water*. 10, 1421. <https://doi.org/10.3390/w10101421>.

Zgorelec Ž.; Šoštarić M., Babić D., Šestak I., Mesić M., Perčin A., Petrinec B. (2021). Effects of fertilisation on radionuclide uptake by maize from an acidic soil in northwestern Croatia. *Soil and Tillage Resources* 212, 105030.

Zhai J., Burke I.T., Stewart D.I. (2021). Beneficial management of biomass combustion ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 151: 111555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111555>

Zhao H., Huang X., Liu F., Hu X., Zhao X., Wang L., Gao P., Li X., Ji P. (2021). Potential of using a new aluminosilicate amendment for the remediation of paddy soil co-contaminated with Cd and Pb. *Environmental Pollution* 269: 116198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116198>

Zhu X.F., Shen R.F. (2023). Towards sustainable use of acidic soils: Deciphering aluminum-resistant mechanisms in plants. *Fundamental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2023.03.004>

ŽIVOTOPIS AUTORA

Jelena Horvatinec, mag.ing.agr. rođena je 18.12.1991. godine u Zagrebu gdje je završila XV. Gimnaziju (MIOC). Diplomom magistra inženjera biljnih znanosti stekla je 2019. na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu s velikom pohvalom (*magna cum laude*), gdje se odmah nakon studija zaposlila na Zavodu za ribarstvo, pčelarstvo, lovstvo i specijalnu zoologiju. 2021 zaposlila se na Zavodu za melioracije, odsjek Agroekologija. Do sada (ko)autor je na 12 znanstvenih radova (A1, Q1), 4 stručna rada, 7 sažetaka u međunarodno priznatim zbornicima. Nagrađivana je više puta: Srebrna medalja – Međunarodna izložba inovacija ARCA (2022.), Inovacija godine 2023 – u kategoriji inovatora pojedinca ili tima unutar javne ustanove (fakulteti, ili istraživačko razvojne institucije), Srebrna medalja – Međunarodna izložba inovacija ARCA ARCA i AGRO-ARCA (2024.), Nagrada za najbolji znanstveni rad doktoranda u akademskoj godini 2023. /2024. – Agronomski fakultet (2024.). Usavršavala se na znanstvenim i stručnim institucijama: Universidad de La Frontera, Chile – Center of Plant, Soil Interaction and Natural Resources Biotechnology, Scientific and Tehnological Bioresource Nucleus, Faculty of Agricultural Sciences and Environment – Department of Agricultural Production; Vrije Universiteit Amsterdam; Royal Statistical Society London, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Sveučilišni računski centar Zagreb. Suradnik je u nastavi na 7 modula na Sveučilištu u Zagrebu, od kojih je 1 na preddiplomskom studiju (Poljoprivredne melioracije), 6 na diplomskom studiju (Biogeokemija, Korištenje i zaštita voda, Odvodnja, Laboratorijske metode i upravljanje podacima, Biogeochemistry, Use and conservation of water resources, Analytical chemistry and laboratory methods). Sudjelovala je u provedbi 3 radionice Festivala znanosti, 3 CROAGRO i 2 AGRO ARCA te na 2. Smotre Sveučilišta u Zagrebu. Sudjelovala je u >10 televizijskih emisija u kojima je promovirala znanost. Članica je European Geosciences Union i Hrvatskog tloznanstvenog društva. Također, kao voditelj projekata u kulturi napisala je i sudjelovala u provedbi na >20 projekata, urednik 1 i autor 2 monografije, izvršni producent 1 glazbenog albuma, autor/izvođač na 2 studijska albuma te je višestruko istaknuta i odlikovana raznim priznanjima i diplomama za izniman doprinos i uspješan rad u razvijanju i promicanju hrvatske kulture.

Lista radova iz CroRIS – CROSBİ bibliografije:

<https://www.croris.hr/crosbi/searchByContext/2/37569>