

USPOREDBA UČINKOVITOSTI UREĐAJA ZA PROČIŠĆIVANJE OTPADNIH VODA U KONTINENTALNOM I PRIMORSKOM DIJELU HRVATSKE U RAZDOBLJU OD SEDAM GODINA

Harambašić, Daria

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:184:821908>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Daria Harambašić

USPOREDBA UČINKOVITOSTI UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA
U KONTINENTALNOM I PRIMORSKOM DIJELU HRVATSKE U RAZDOBLJU OD
SEDAM GODINA

Diplomski rad

Rijeka, 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Daria Harambašić

USPOREDBA UČINKOVITOSTI UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA
U KONTINENTALNOM I PRIMORSKOM DIJELU HRVATSKE U RAZDOBLJU OD
SEDAM GODINA

Diplomski rad

Rijeka, 2019.

Mentor rada: Doc.dr.sc Darija Vukić Lušić, dipl.sanit.ing.

Diplomski rad obranjen je dana _____ u/na _____

_____, pred povjerenstvom u sastavu:

1. _____

2. _____

3. _____

Rad ima 67 stranica, 43 slike, 7 tablica, 19 literaturnih navoda.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici doc.dr.sc Dariji Vukić-Lušić, dipl.sanit.ing koja je imala pozitivan utjecaj na mene tijekom diplomskog studija. Hvala na izdvojenom vremenu, iznimnom trudu i pomoći oko izrade diplomskog rada. Također se zahvaljujem djelatniku Odsjeka za kontrolu otpada i otpadnih voda Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, dr.sc. Marinu Gladu koji je pomogao oko materijala i statistike ovog rada.

Posebnu zahvalu upućujem majci koja mi je omogućila upis na diplomski studij, usmjeravala me u potrebnim trenucima i pomogla mi da postanem osoba kakva jesam. Zahvalu upućujem i svojoj sestri koja me svojim primjerom dodatno motivirala, prijateljima i svima koji su mi bili podrška na mom akademskom putu.

HVALA!

SAŽETAK

Biološki uređaji za pročišćavanje prikladno su rješenje za pročišćavanje otpadnih voda za razne veličine naselja i pogodni su za područja gdje je potreban veći stupanj zaštite recipijenta. U ovom diplomskom radu prikazani su rezultati sedmogodišnjeg ispitivanja (2012. – 2018.) fizikalnih i kemijskih pokazatelja kakvoće otpadne vode na kontinentalnom i primorskom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Cilj je bio utvrditi postoji li razlika u efikasnosti uređaja (primorskog i kontinentalnog) obzirom na učinak turističke sezone koji je izražen u obalnim područjima. Ulazne koncentracije svih analiziranih pokazatelja bile su veće kod primorskog uređaja, dok je kod kontinentalnog uređaja bilo statistički značajno veće opterećenje uređaja zbog razlike u protoku otpadne vode; što uzrokuje i veće opterećenje recipijenta. Rezultati pokazuju veći učinak uklanjanja ukupnog dušika i fosfora kod kontinentalnog uređaja, sa statistički značajnom razlikom za dušik. Udio uzoraka u kojem nije zadovoljen kriterij Pravilnika bio je najveći za ukupni dušik i fosfor kod oba uređaja, međutim veći je kod kontinentalnog uređaja (za dušik 21 %, za fosfor 36 %), u odnosu na primorski (za dušik 10 %, za fosfor 30 %). Jedina utvrđena razlika u učinkovitosti između primorskog i kontinentalnog uređaja tijekom ljetne sezone je veća učinkovitost primorskog uređaja za KPK, što ukazuje na dobro funkcioniranje ovog uređaja i pod najvećim opterećenjem.

S ciljem zaštite okoliša, a time i ljudskog zdravlja u Republici Hrvatskoj, potrebno je postaviti veće standarde za pročišćavanje otpadnih voda obzirom da su nepročišćene otpadne vode veliki zagađivači prirodnih recipijenata i podzemnih voda. Također, nužna su ulaganja u izgradnju kanalizacijske mreže u manjim naseljima kako bi se smanjilo nekontrolirano ispuštanje otpadnih voda.

Ključne riječi: biološki uređaji za pročišćavanje, otpadne vode, kontinentalni uređaj, primorski uređaj

SUMMARY

Biological wastewater treatment plants are a suitable solution for wastewater treatment for various settlement sizes and are suitable for areas where a greater degree of recipient protection is required. This master's thesis presents the results of a seven-year test (2012-2018) of the physical and chemical indicators of wastewater quality on a continental and coastal wastewater treatment plant. The purpose was to determine whether there is a difference in the efficiency of the device (continental and coastal) due to the impact of the tourist season, which is expressed in the coastal areas. The inlet concentrations of all analyzed indicators were higher for the coastal device, while for the continental device there was a statistically significant higher load of the device due to the difference in wastewater flow; which also causes a higher load on the recipient. The results show a higher effect of removal of total nitrogen and phosphorus by a continental device, with a statistically significant difference for nitrogen. The proportion of samples that did not meet the criterion of the Ordinance was highest for total nitrogen and phosphorus for both devices, however it was higher for the continental device (for nitrogen by 21%, for phosphorus by 36%), compared to coastal (for nitrogen by 10%, for phosphorus 30%). The only difference in effectiveness between the continental and coastal device during the summer season is greater efficiency of coastal device for COD, which indicates the good functioning of the device under the greatest load.

In order to protect the environment and human health in the Republic of Croatia, it is necessary to set higher standards for wastewater treatment, since untreated wastewater is a major pollutant of natural recipients and groundwater. Also, investments are needed to build a sewage network in smaller settlements to reduce uncontrolled wastewater discharges.

Keywords: biological treatment plants, wastewater, continental device, coastal device

SADRŽAJ

1	UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA	1
1.1	Kakvoća vode	1
1.1.1	Fizikalni pokazatelji kakvoće vode	1
1.1.2	Kemijski pokazatelji kakvoće vode	2
1.1.3	Biološki pokazatelji kakvoće vode	4
1.2	Podjela otpadnih voda	5
1.2.1	Sanitarne otpadne vode	5
1.2.2	Industrijske otpadne vode	6
1.2.3	Oborinske vode	7
1.2.4	Procjedne vode	7
1.3	Odvodnja otpadnih voda	7
1.3.1	Mješoviti sustav	8
1.3.2	Razdjelni sustav	9
1.4	Ispusti otpadne vode	9
1.5	Pročišćavanje otpadnih voda	10
1.5.1	Kontinentalni uređaj za pročišćavanje	13
1.5.2	Primorski uređaj za pročišćavanje	13
1.5.3	Mulj	13
2	CILJ ISTRAŽIVANJA	14
3	MATERIJALI I METODE	15
3.1	Uzorkovanje vode	15
3.2	Fizikalni pokazatelji	15
3.2.1	Suspendirana tvar (filtracija uzorka)	15
3.3	Kemijski pokazatelji	16
3.3.1	Biokemijska potrošnja kisika	16
3.3.2	Kemijska potrošnja kisika	17
3.3.3	Ukupni fosfor	17
3.3.4	Ukupni dušik	18
3.3.4.1	Kjeldahl dušik	18
3.3.4.2	Nitriti	19
3.3.4.3	Nitrati	19
3.4	Statistička obrada	20
3.4.1	Mann-Whitney U Test	20
3.4.2	Kruskal-Wallis H test	21
4	REZULTATI	22
4.1	Koncentracije pokazatelja na ulazu	22
4.1.1	Koncentracije parametara po godinama	22
4.1.1.1	Kontinentalni uređaj	22
4.1.1.2	Primorski uređaj	26
4.1.2	Koncentracije parametara po sezonama	29
4.1.2.1	Kontinentalni uređaj	29
4.1.2.2	Primorski uređaj	31
4.1.3	Kontinentalni vs primorski uređaj (ukupne koncentracije)	33
4.2	Količina ispuštene prerađene otpadne vode (protok)	34
4.3	Opterećenje uređaja	35
4.3.1	Kontinentalni uređaj	35
4.3.2	Primorski uređaj	35
4.3.3	Kontinentalni vs primorski uređaj	36
4.3.3.1	Ukupno opterećenje	36

4.3.3.2	Po sezonama	37
4.4	Učinak uređaja za pročišćavanje	39
4.4.1	Učinak po godinama	39
4.4.1.1	Kontinentalni uređaj	39
4.4.1.2	Primorski uređaj	40
4.4.2	Učinak po sezonama	41
4.4.2.1	Kontinentalni uređaj	41
4.4.2.2	Primorski uređaj	41
4.4.3	Kontinentalni vs primorski uređaj	42
4.4.3.1	Ukupni učinak po pokazatelju	42
4.4.3.2	Učinak po godinama	42
4.4.3.3	Učinak po sezonama	43
4.5	Udio nezadovoljavajućih uzoraka prema kriteriju uklanjanja	44
4.5.1	Kontinentalni uređaj	44
4.5.2	Primorski uređaj	48
4.6	Opterećenje recipijenta	51
4.6.1	Po godinama	51
4.6.1.1	Kontinentalni uređaj	51
4.6.1.2	Primorski uređaj	51
4.6.2	Po sezonama	51
4.6.2.1	Kontinentalni uređaj	51
4.6.2.2	Primorski uređaj	52
4.6.3	Kontinentalni vs primorski uređaj	53
4.6.3.1	Ukupno	53
4.6.3.2	Po sezonama	55
5	RASPRAVA.....	59
6	ZAKLJUČCI.....	64
7	LITERATURA.....	66
	ŽIVOTOPIS.....	VII

1 UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

1.1 Kakvoća vode

Otpadne vode nastaju čovjekovim korištenjem vode iz vodoopskrbnog sustava u različite svrhe. Time se mijenjaju njezina fizikalna, kemijska i biološka svojstva. U koje namjene će se voda upotrijebiti ovisi o sastavu, svojstvima i koncentraciji određenih tvari u vodi. Zbog toga je važno odrediti kakvoću vode, odnosno veličinu pokazatelja tvari i energije koje se nalaze u vodi. Skupine pokazatelja kojima se ocjenjuje kakvoća vode su fizikalni, kemijski i biološki (1).

1.1.1 Fizikalni pokazatelji kakvoće vode

Fizikalni pokazatelji određuju svojstva vode s obzirom na boju, miris, izgled, okus, temperaturu, ali njima ne možemo prosuditi upotrebljivost vode. Fizikalni pokazatelji kakvoće vode su: suspendirane tvari, mutnoća, boja, okus, miris, temperatura (1).

Suspendirane čestice u vodama su organskog ili anorganskog porijekla. U tvari anorganskog porijekla ubrajamo pijesak, glinu, ilovaču, dok se pod organskom tvari misli na mikroorganizme (živa organska tvar) ili čestice uginulih organizama (mrtva organska tvar).

Povećane koncentracije suspendiranih tvari uzrokuju mutnoću vode, što ju čini neupotrebljivom za vodoopskrbu ili druge svrhe. Talože se na mjestima gdje je smanjena brzina tečenja vode i tako mijenjaju stanište životnim zajednicama koje su na dnu mora ili slatkih voda.

Suspendirane tvari čine jezgru na koju se mogu adsorbirati molekule nekih drugih štetnih tvari te su mogući nosioci patogenih mikroorganizama. Mjerna jedinica suspendiranih tvari izražava se kao količina suspendiranih tvari u jedinici obujma vode (mg/l, g/m³). Ukupne suspendirane tvari dijelimo na taložive i netaložive. Taložive su one koje se u određenom vremenu (60 minuta) istalože na dnu posude u obliku stošca (1).

1.1.2 Kemijski pokazatelji kakvoće vode

Kemijskim pokazateljima utvrđujemo u kakvom je stanju vodni sustav. Dijelimo ih u nekoliko skupina:

- tvari koje se nalaze u prirodnim vodama,
- tvari koje po koncentraciji i sastavu ne ugrožavaju upotrebu vode, ali su nepoželjne kod većih količina,
- tvari koje po koncentraciji i sastavu onemogućuju upotrebu vode, mogu biti toksične.

Kemijski pokazatelji kojima se ocjenjuje kakvoća vode su: ukupno otopljene tvari, koncentracija vodikovih iona, alkalitet, tvrdoća, otopljeni plinovi, organske tvari, hranjive tvari, metali i ostali (1).

U prirodnim vodama organsku tvar nalazimo u raspršenom ili otopljenom obliku. Organska tvar u vodi može biti rezultat biokemijskih procesa ili ispiranja zemljišta oborinskom vodom te kao sastojak gradskih ili industrijskih otpadnih voda. Masti, ugljikohidrati i bjelančevine su najzastupljenije organske tvari u otpadnim vodama. Hlapljive organske tvari, pesticidi i površinski aktivne tvari organske su molekule koje se nalaze u otpadnim vodama, ali u manjim količinama.

Ukupnu organsku tvar otpadnih voda čine biološki razgradive i nerazgradive tvari. Mikroorganizmi u vodi biološku tvar koja je razgradiva koriste za hranu i tako troše kisik. Time se povećava količina ugljikovog dioksida što uzrokuje smanjenje koncentracije vodikovih iona i povećanje koncentracije nekih teških metala. Promjenom navedenih vrijednosti smanjuje se kakvoća vode. Razgradnju organske tvari u vodi označavamo kao biokemijsku potrošnju kisika (BPK).

Biokemijska potrošnja kisika je ona količina kisika koja je potrebna da se razgradi organska tvar pomoću mikroorganizama. S obzirom da se razgradnja organske tvari odvija duže

vrijeme, uvedena je petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), koja se odvija na temperaturi od 20 °C. Izražava se u mg/l O₂ (1).

Osim što je mjerilo opterećenja otpadnih voda organskom tvari, BPK₅ također služi kao važan pokazatelj učinkovitosti rada uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (3).

Nerazgradive organske tvari u vodi mogu biti prirodno prisutne (tanini, celuloza, ligninske tvari) ili kao posljedica čovjekovih aktivnosti (pesticidi, deterdženti, fenoli, ugljikovodici). Navedeni spojevi mogu biti vrlo toksični, sprječavati razvoj algi u vodnom sustavu, stvarati film na površini vode i ometati otapanje kisika iz zraka, vodi daju neugodan miris i okus. Količina nerazgradive organske tvari u vodi je kemijska potrošnja kisika (KPK). To je masena koncentracija kisika utrošena za oksidaciju otopljene i raspršene tvari u određenim uvjetima, ekvivalentna je količini potrošenog oksidacijskog sredstva. Izražava se u mg/l O₂ (2).

Najvažnije hranjive tvari potrebne za proizvodnju organskih tvari, odnosno zelenih biljaka i algi su dušik i fosfor. Dušik se u atmosferi nalazi u plinovitom stanju (N₂) te u određenim uvjetima oksidira u dušik-oksid, a u vodni sustav dolazi oborinskom vodom. Dušikovi spojevi u vodi se najvećim dijelom nalaze kao rezultat razgradnje organskih tvari, a dodatne količine ispiru se s poljoprivrednih zemljišta koja su tretirana umjetnim gnojivom.

Kada u vodnom sustavu ima većih količina otopljenog kisika događaju se procesi razgradnje organske tvari od amonijaka, preko nitrita do nitrata. Taj proces naziva se nitrifikacija. Amonijak je plin koji otopljen u vodi čini ravnotežu s amonij-ionom (NH₄⁺), ta ravnoteža rezultat je vrijednosti pH i temperature vode. Nitrifikacija se odvija u aerobnim uvjetima pomoću bakterija (autotrofni organizmi). Količina kisika u procesu se smanjuje do te mjere da nastaju anaerobni uvjeti. U tom trenutku počinje postupak denitrifikacije kojeg obavljaju heterotrofni organizmi. Denitrifikacija se može odvijati na dva načina:

- desimilativnom redukcijom (heterotrofne bakterije reduciraju nitrata i nitrite u dušik),

- asimilativna redukcija (nitrati i nitriti se reduciraju u amonijak pomoću kojeg heterotrofi izgrađuju nove stanice).

Organski dušik i amonijak u vodi troše kisik, amonijak je toksičan za organizme koji se nalaze u vodi i ometa dezinfekciju klorom, zbog čega su ovi spojevi u vodi nepoželjni. Općenito, dušikovi spojevi su pokazatelji organskog zagađenja i vremena kada je nastalo zagađenje vode. Amonijak ukazuje na nedavno onečišćenje, nitriti blisko, dok su nitrati znak davnog zagađenja (1).

Razgradnjom organske tvari, ispiranjem poljoprivrednih zemljišta prirodne se vode obogaćuju i fosfatima. Fosfate u vodi možemo naći u obliku ortofosfata, polifosfata i organski vezanog fosfora. U otpadnim vodama fosfate nalazimo zbog upotrebe deterdženata u industriji i kućanstvu. Oni ne predstavljaju rizik za zdravlje i nisu toksični, ali se pomoću njih povećava proizvodnja algi i zelenih biljaka, odnosno eutrofikacija vodnih sustava. Dušikovi i fosfori spojevi izražavaju se u mg/l N ili mg/l P.

1.1.3 Biološki pokazatelji kakvoće vode

Biološke procjene stanja vodnih sustava temelje se na promjenama u ekosustavu koje su posljedica mijenjanja abiotičkih čimbenika (1). Obzirom na velik broj toksičnih spojeva u vodi i njihov međusobni utjecaj koji je posljedica fizikalni-kemijskih čimbenika, kakvoću vode pouzdanije je ocijeniti i biološkim pokazateljima.

Promjene životnih zajednica i staništa osim pod utjecajem povremenih većih koncentracija otpadnih tvari, događaju se i kod kontinuirane pojave manjih količina tvari i energije. Biološkim pokazateljima utvrđuju se manje pokretni organizmi kojima se može u kratkom vremenu primijetiti promjena staništa. Primjenom indikatorskih organizama ocjenjuje se stanje vodnog sustava.

Biološki pokazatelji kakvoće vode su:

- stupanj saprobnosti,
- stupanj biološke proizvodnje,
- mikrobiološki pokazatelji,
- stupanj toksičnosti,
- indeks razlike (1).

1.2 Podjela otpadnih voda

Otpadne vode svrstavaju se u nekoliko skupina ovisno u koje svrhe se koriste, odnosno kojim načinom se vode onečišćuju. Skupine otpadnih voda su:

- sanitarne otpadne vode,
- industrijske otpadne vode,
- oborinske vode,
- procjedne vode.

1.2.1 Sanitarne otpadne vode

Sanitarne otpadne vode su vode koje se koriste za ispunjavanje čovjekovih sanitarnih potreba i životnih funkcija. Nastaju u kućanstvima, uredima, hotelima i ostalim objektima sa sanitarnim čvorom. Specifične su zbog opterećenosti organskom tvari, a sastav i koncentracija otpadnih tvari u vodama koje se upotrebljavaju u kućanstvu ovisi o navikama stanovništva, klimi, količini vode kojom se raspolaže u vodoopskrbi.

Karakteristika sanitarnih otpadnih voda zbog opterećenosti organskom tvari je razgradnja pomoću mikroorganizama, prema stupnju biološke razgradnje postoje tri stanja:

- svježja voda (biorazgradnja nije napredovala, koncentracija otopljenog kisika nije značajno manja od koncentracije u vodovodnoj vodi)
- odstajala voda (kisik je potrošen biološkom razgradnjom)

- trula voda (biorazgradnja je napredovala i u vodi su prisutni anaerobni uvjeti) (3).

Temperatura otpadne vode je veća nego kod vodovodne vode, što uzrokuje brže biološke procese, otopljeni kisik se troši i postoji mogućnost truljenja vode. Trula voda nepoželjna je u kanalizacijskom sustavu zbog toga što se anaerobnom razgradnjom stvara ugljikov dioksid i sumporovodik koji oksidira u sumpornu kiselinu.

Kućanske otpadne vode neugodnog su mirisa i neuglednog izgleda, što je uzrok dodatnog onečišćenja prijemnika otpadnih voda (3).

1.2.2 Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode nastaju tehnološkim procesima u različitim industrijskim pogonima, pa se zbog toga razlikuju po sastavu. Dvije su skupine industrijskih otpadnih voda:

- biološki razgradive ili kompatibilne (prehrambena industrija; mogu se odvoditi zajedničkom kanalizacijom zajedno s kućanskim vodama)
- biološki nerazgradive ili inkompatibilne (kemijska ili metalna industrija; potrebno ih je pročistiti prije miješanja s kućanskom otpadnom vodom) (3).

Biološki nerazgradive vode potrebno je pročistiti zbog kontrole toksičnih i perzistentnih tvari koje se nakupljaju u živim organizmima, kako bi se izdvojile zapaljive i eksplozivne tvari te kako bi eliminirali inhibitore koji ometaju rad uređaja za pročišćavanje.

Svakim tehnološkim procesom nastaju različite tvari koje završavaju u otpadnim vodama, ponekad mogu biti toksične ili se teško razgrađuju, kao što su kiseline, lužine, metali, naftni derivati, mineralna ulja, sintetički kemijski spojevi i sve ostale tvari koje ne čine sastav prirodnih voda.

1.2.3 Oborinske vode

Vode koje ispiru atmosferu i prenose sastojke koji se u nekom području ispuštaju u atmosferu nazivaju se oborinske vode. U gradovima stupanj onečišćenja oborinskih voda ovisi o prometu, trajanju kišnog ili sušnog razdoblja, industriji, vrsti površinskog pokrova. Koncentracija onečišćujućih tvari tijekom velike količine padalina znatno se mijenja. Najviše su zagađeni dotoci nakon zatopljivanja ili topljenja snijega, kada prikupljena nečistoća tijekom niskih temperatura dođe u kanalizaciju kao posljedica čišćenja ulica.

1.2.4 Procjedne vode

Procjedne vode su podzemne vode koje prolaze slojevima tla i na taj način se filtriraju. Kod određenih objekata (duboki podrumi) prilikom odvodnje otpadnih voda dolazi do procjeđivanja podzemnih voda, takve vode potrebno skupiti posebnim ili zajedničkim kanalizacijskim sustavom.

1.3 Odvodnja otpadnih voda

Sustavi pomoću kojih se odvodi otpadna voda zovu se kanalizacijski sustavi. Svrha kanalizacijske mreže je skupljanje otpadnih voda u gradskim i industrijskim područjima, odvodnja vode do mjesta pročišćavanja, pročišćavanje otpadne vode do potrebnog stupnja koji je propisan zakonom te ispuštanje vode u prijemnik. Dijelovi kanalizacijskog sustava su:

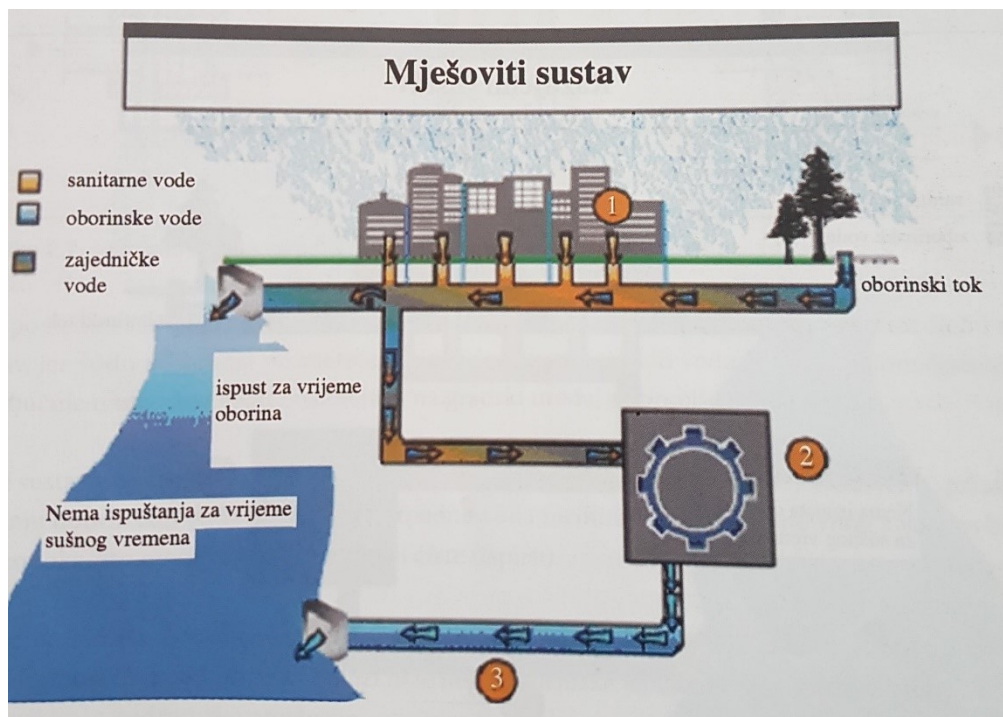
- kućna kanalizacija unutar jednog ili više objekata jednog vlasnika,
- priključak na kanalizaciju,
- javna kanalska mreža sa svojim objektima,
- uređaj za pročišćavanje otpadnih voda,
- ispust (3).

Osnovni sustavi odvodnje otpadnih voda su mješoviti i razdjelni.

1.3.1 Mješoviti sustav

Ovim sustavom se sve vrste voda koje nastaju na području kanaliziranog sliva odводе istim kanalima do uređaja za pročišćavanje.

Slika 1. prikazuje mješoviti sustav gradske kanalizacije i ispuste oborinske i nepročišćene vode za vrijeme kišnog, odnosno suhog razdoblja. U kišnom razdoblju oborinske i sanitarne vode ispuštaju se u prijemnik kišnim opterećenjima bez prethodnog pročišćavanja. U sušnom razdoblju protok se smanjuje, kada nema oborina kanalizacijom prolazi sanitarna otpadna voda koju je potrebno pročititi. Ponekad se na glavnom sabirnom kanalu grade rasteretne građevine pomoću kojih se za vrijeme učestalih oborina dio oborinske vode ispušta u prijemnik. U slučajevima kada se voda ispušta u prijemnik bez prethodnog pročišćavanja, u obzir se uzimaju propisi o kakvoći ispuštene vode.



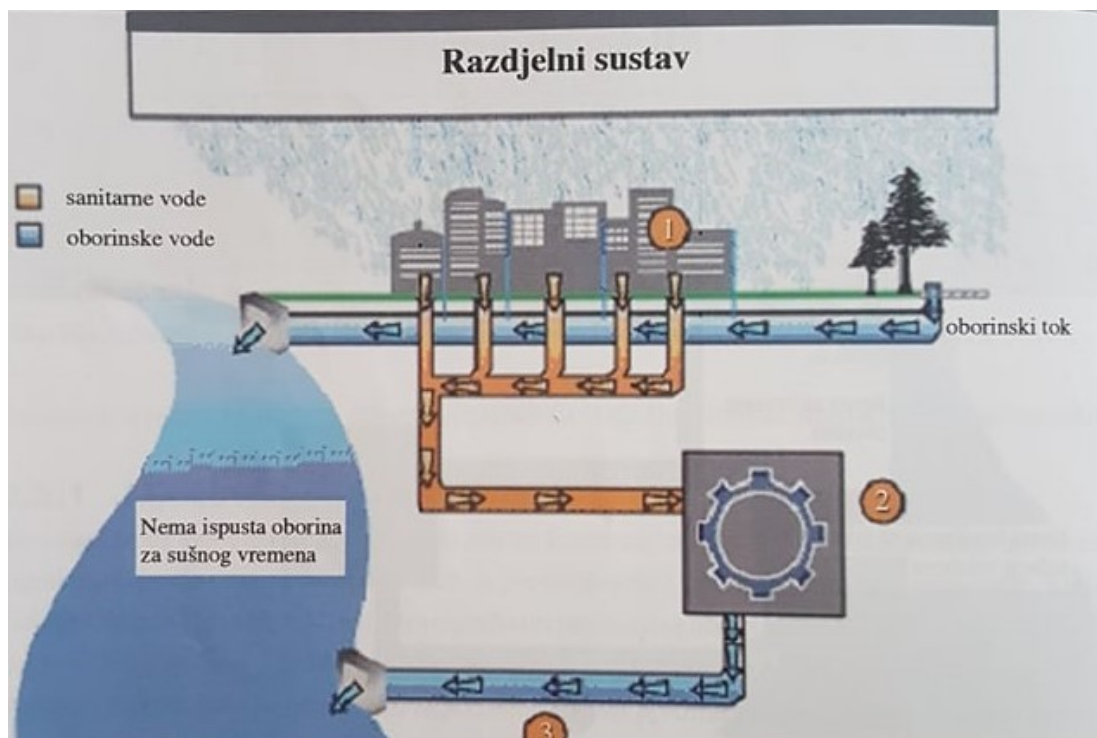
Slika 1. Mješoviti kanalizacijski sustav

Izvor: Tušar, B. (2009). Pročišćavanje otpadnih voda. Zagreb: Kigen d.o.o.

1.3.2 Razdjelni sustav

U razdjelnom sustavu postoje dvije ili više kanalskih mreža koje odvojeno odvođe otpadnu vodu nastalu na području određene kanalizacijske mreže.

Slika 2. prikazuje razdjelni sustav gradske kanalizacije, gdje kanali za oborinsku vodu najkraćim putem idu do prijemnika i često se ispuštaju bez pročišćavanja. U novije vrijeme oborinske vode smatraju se onečišćenima i zbog toga je prije ispuštanja potreban odgovarajući tretman. Sanitarne otpadne vode u razdjelnom sustavu protječu u cijelosti do uređaja za pročišćavanje uz kontrolu dotjecanja što rezultira boljim pročišćavanjem.



Slika 2. Razdjelni sustav

Izvor: Tušar, B. (2009). Pročišćavanje otpadnih voda. Zagreb: Kigen d.o.o.

1.4 Ispusti otpadne vode

Na kraju kanalizacijskog sustava gradi se uređaj za pročišćavanje otpadnih voda i ispušt. Ispust je objekt kojim se otpadna voda (pročišćena ili nepročišćena) ispušta u vodni sustav, a može biti obalni ili potopljeni. Prema vrsti vode koju ispuštaju postoji ispušt oborinskih voda,

ispust iz rasteretnih građevina, ispuštavanje otpadne vode poslije pročišćavanja i ispuštavanje nepročišćene ili djelom pročišćene vode (3).

Otpadne vode imaju značajan utjecaj na kakvoću vode prijemnika u koji se ispuštaju, zbog toga je potrebna kontrola uvjeta ispuštanja. Onečišćenje vode vodnih sustava prati se pokazateljima koji su određeni Zakonom o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14). Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) propisani su standardi, odnosno granične vrijednosti pokazatelja koje otpadne vode moraju zadovoljavati prije ispuštanja u vodne sustave (Tablica 1). Stupanj pročišćavanja otpadnih voda ovisi o veličini naselja i karakteristikama prijemnika u koji se ispuštaju.

Tablica 1. Granične vrijednosti emisija promatranih parametara prema Pravilniku (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) (4)

<i>Pokazatelji</i>	<i>Izraženi kao</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrijednost</i>
<i>Fizikalni pokazatelj</i>			
Suspendirana tvar		mg/l	35
<i>Kemijski pokazatelji</i>			
BPK₅	O ₂	mg/l	25
KPK	O ₂	mg/l	125
Ukupni dušik	N	mg/l	15
Ukupni fosfor	P	mg/l	2

1.5 Pročišćavanje otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda je proces koji se odvija na vodnim građevinama s postrojenjima kojima se pročišćavaju otpadne vode prije ispuštanja u prijemnik. Uređaje za

pročišćavanje prema stupnju pročišćavanja dijelimo na prethodni stupanj, prvi stupanj, drugi stupanj i treći stupanj pročišćavanja.

Tablica 2. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

<i>Prethodni stupanj</i>	<i>Prvi stupanj</i>	<i>Drugi stupanj</i>	<i>Treći stupanj</i>
Postupci kojima se iz otpadnih voda uklanjaju krupne tvari, pijesak i šljunak, masti, ulja.	Fizikalni i/ili kemijski procesi pročišćavanja kojima se iz otpadnih voda uklanja 50 % suspendirane tvari, vrijednost BPK ₅ se smanjuje za 20 %.	Biološki i/ili drugi procesi pročišćavanja kojima se iz otpadnih voda smanjuje koncentracija organske tvari; suspendirana tvar i BPK ₅ za 70 – 90 % i koncentracija KPK za 75 % .	Fizikalno-kemijski, biološki i drugi procesi pročišćavanja kojima se iz otpadnih voda smanjuje koncentracija hranjivih tvari (dušik i fosfor) za 80 %.

Odgovarajući stupanj pročišćavanja označava primjenu onog stupnja pročišćavanja ili načina ispuštanja vode kojim se postižu dopuštene vrijednosti za određene pokazatelje u ispuštenim vodama i prirodnom prijemniku.

Na uređaje za pročišćavanje moguće je ugraditi dvije tehnološke linije; liniju otpadne vode i liniju mulja. Tehnološke linije sastoje se od niza procesa koji imaju određenu tehnološku ulogu, a oni mogu biti fizikalni, fizikalno-kemijski ili biološki. Uklanjanjem onečišćujućih tvari tehnološkim procesima, vrednuje se učinak pročišćavanja otpadnih voda. Učinkovitost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda ovisi o tome koji stupanj obrade se koristi u tehnološkom procesu. Za svaki stupanj obrade vode postoje odgovarajući objekti i oprema koji doprinose da se otpadna tvar ukloni na pravilan način.

Prilikom planiranja izgradnje uređaja za pročišćavanje potrebno je utvrditi osjetljivost prijemnika u koji će se ispuštati obrađena voda. Razlikujemo nekoliko vrsta osjetljivih područja prijemnika:

- manje osjetljiva – područja gdje se otpadne vode ispuštaju uz odgovarajući stupanj pročišćavanja,
- osjetljiva – područja gdje se otpadne vode ispuštaju uz treći stupanj pročišćavanja,
- vrlo osjetljiva – područja gdje je zabranjeno ispuštati otpadne vode bez obzira na stupanj pročišćavanja (3).

Uređaji za pročišćavanje dijele se prema veličini na:

- uređaje veličine do 10 000 ES (ekvivalent stanovnika)
- uređaje veličine od 10 000 do 50 000 ES
- uređaje veće od 50 000 ES.

Ekvivalentni stanovnik (ES) je oznaka za jedinicu opterećenja koju primjenjujemo prilikom izražavanja kapaciteta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Vrijednost ES dobiva se dijeljenjem ukupne biokemijske potrošnje kisika s vrijednosti koja označava jednog stanovnika.

1.5.1 Kontinentalni uređaj za pročišćavanje

Otpadne vode iz kućanstva, industrije i oborinske vode mješovitim sustavom dovode se do uređaja za pročišćavanje. Biološki uređaj za pročišćavanje čija je učinkovitost analizirana u ovom istraživanju, pročišćava otpadnu vodu do trećeg stupnja i obrađuje mulj nastao tijekom procesa. Kapacitet kontinentalnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda iznosi 100 000 ES. Nakon pročišćavanja voda se ispušta u oborinski kanal koji se ulijeva u potok i dalje u rijeku.

1.5.2 Primorski uređaj za pročišćavanje

Mješovitim sustavom otpadne vode dovode se do uređaja za pročišćavanje koji se sastoji od glavnog kolektora i dvije crpne postaje. Otpadna voda nakon mehaničkog pročišćavanja i skupljanja u prihvatnom bazenu crpne postaje, prepumpava se na uređaj za biološko pročišćavanje koji pročišćava otpadnu vodu do drugog stupnja. Na kraju procesa voda se odvodi do prihvatnog bazena podmorskog ispusta i ispušta se u more.

1.5.3 Mulj

Biološkim i kemijskim procesima tijekom pročišćavanja otpadnih voda nastaje otpadni proizvod, odnosno mulj. Način zbrinjavanja i obrade mulja u Hrvatskoj nije u potpunosti određen propisima ili uputama, a gradnja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda postaje sve intenzivnija što stvara probleme komunalnim društvima koja su odgovorna za pročišćavanje otpadnih voda. S ciljem smanjenja količine otpada, nastali mulj s 25% čvrste tvari neutralizira se i dobiva krajnji produkt s 85% suhe tvari, koji se zbog izolacijskih svojstava može ponovo upotrijebiti (građevinska industrija).

2 CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja u diplomskom radu bio je usporediti učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda u dva različita dijela Hrvatske, primorskom i kontinentalnom, te utvrditi utječe li turistička sezona na smanjenje učinkovitosti primorskog uređaja.

Na kontinentalnom i primorskom uređaju analizirane su ulazne koncentracije pokazatelja (suspendirana tvar, kemijska potrošnja kisika, biokemijska potrošnja kisika, ukupni dušik i ukupni fosfor). Procijenjeno je opterećenje pojedinog uređaja, kao i opterećenje recipijenta, uzimajući u obzir protoke. Također, procijenjena je učinkovitost pojedinog uređaja u odnosu na pojedine pokazatelje. Dobiveni rezultati uspoređeni su s kriterijem minimalnog uklanjanja propisanim aktualnom regulativom.

Varijacije promatranih vrijednosti praćene su po godinama (sedmogodišnje razdoblje, od 2012. do 2018.), te sezonski (proljeće, ljeto, jesen i zima).

3 MATERIJALI I METODE

3.1 Uzorkovanje vode

Sastav otpadne vode mijenja se tijekom sata, dana, tjedna ili sezone. Uzimanje reprezentativnog uzorka presudno je za dobivanje točnih rezultata analize, za to se koriste automatski uzorkivači kao u ovom istraživanju.

Kompozitni uzorak, sastavljen od dotoka otpadne vode u razdoblju od 24 sata uzimanoga u vremenskim razmacima, ulili smo u plastičnu posudu 1000 ml, u hladnjaku na temperaturi do 4 °C dostavili u laboratorij isti dan. Uzorci su se uzimali na ulazu i izlazu te se prilikom uzorkovanja mjerila temperatura zraka, temperatura vode te je zabilježena svrha analize, vrsta vode, datum uzorkovanja, oznaka uzorka, vrijeme uzorkovanja, ime i potpis osobe koja je uzorkovala. Uzorci su se analizirali unutar 24 sata od uzorkovanja.

3.2 Fizikalni pokazatelji

Od fizikalnih pokazatelja u uzorcima otpadnih voda određivala se suspendirana tvar u razdoblju od 2012. do 2018. godine. Primijenio se postupak koji se koristi za određivanje suspendirane tvari u vodi za ljudsku potrošnju, prirodnim, izvorskim, stolnim, površinskim, podzemnim te otpadnim vodama prema normi HRN EN 872:2008. Postupak se temelji na filtriranju uzorka kroz filter od staklenih vlakana.

3.2.1 Suspendirana tvar (filtracija uzorka)

Filter je potrebno sušiti na $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ najmanje sat vremena i nakon toga ga ohladiti u eksikatoru. Ohlađena posudica s filterom se izvaže i stavlja na sušenje 15 minuta. Nakon ponovnog hlađenja se važe i odvaga se zabilježi u gramima. Filter se stavlja u ljevak za filtraciju tako da je glatka strana dolje i priključi se na vakuum. Posuda s uzorkom temperiranim na sobnoj temperaturi se promućka te se ulije u menzuru i zabilježi volumen uzorka (50 do 250

ml). Nakon filtracije, demineraliziranom vodom (20 ml) ispere se menzura i filter, kao i stjenke lijevka za filtraciju. Kada se uzorak profiltrira, vakuum se otpusti i filter se pomoću pincete stavi u posudicu i suši na $105 \pm 2^\circ\text{C}$ najmanje sat vremena. Nakon sušenja hladi se u eksikatoru, posudica s filterom se važe i ponovo suši 15 minuta. Ohlađena posudica se važe i zabilježi se odvaga u gramima (5).

Količina suspendirane tvari izračuna se prema formuli opisanoj u normi, a rezultat se izražava u mg/L.

3.3 Kemijski pokazatelji

Biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika, ukupan fosfor i ukupan dušik su kemijski parametri koji su se određivali u uzorcima otpadnih voda od 2012. do 2018. godine.

3.3.1 Biokemijska potrošnja kisika

Biokemijska potrošnja kisika u uzorcima određivala se respirometrijskom metodom. Respirometrijskom metodom mjeri se količina kisika koju mikroorganizmi utroše za razgradnju organske tvari u otpadnoj vodi (6).

Prije analize uzorci se homogeniziraju i zasite kisikom, ovisno o očekivanoj vrijednosti BPK₅ određeni volumen uzorka se ulije u smeđu bocu s magnetičima za miješanje. Očekivana vrijednost BPK₅ je 80% od vrijednosti kemijske potrošnje kisika. Svaki uzorak analizira se dva puta, jedan s volumenom za očekivanu vrijednost BPK₅ i drugi veći ili manji od prvog, ovisi o procjeni. Zatim je potrebno dodati inhibitor nitrificirajućih bakterija, dvije granule natrijevog hidroksida te se boca zatvori OxiTop čepom. Hermetički zatvoren uzorak inkubira se 5 dana na temperaturi od 20 °C. Mikroorganizmi procesom staničnog disanja troše kisik i tako nastaje ugljikov dioksid. Ugljikov dioksid se apsorbira na granulama natrijevog hidroksida i dolazi do

promjene tlaka koju mjeri Oxi Top čep. Tijekom analize uzorci se miješaju kako bi se mogla odvijati izmjena plinova.

Poslije pet dana mjerenja, računa se biokemijska potrošnja kisika prema formuli navedenoj u obrascu OB 5.4/87-0/1-230 i izražava se u mg/L kao O₂.

3.3.2 Kemijska potrošnja kisika

Kemijska potrošnja kisika u uzorcima otpadne vode u razdoblju od 2012. do 2018. godine analizirana je metodom prema međunarodnoj normi HRN ISO 15705 – Metoda s malim zatvorenim epruvetama (ISO 15705:2002).

Uzorke je potrebno homogenizirati i nakon toga se odpipetira 20 mL uzorka u epruvetu. Ukoliko se očekuje velika vrijednost kemijske potrošnje kisika (> 1000 mg/L) uzorci se razrijede. Epruveta se promućka i počinje digestija u zagrijanom bloku na temperaturi od $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Digestija traje otprilike 2 sata u prisustvu sumporne kiseline i kalijevog bikromata s dodatkom srebra sulfata i živa (II) sulfata. Nakon prvih sat vremena epruvetu je potrebno promućkati nekoliko puta i vratiti u blok na digestiju. Nakon digestije epruvete se moraju ohladiti na sobnu temperaturu. Vrijednosti se mjere na spektrofotometru mjerenjem apsorpcije na valnoj duljini od 600 ± 20 nm za epruvete raspona 0-1000 mg/L kao O₂, za epruvete raspona 0-150 mg/L kao O₂ mjerenje apsorpcije provodi na valnoj duljini 440 ± 20 nm, a kao slijepa proba koristi se 2,0 mL destilirane vode (7).

Vrijednosti rezultata se prikazuju u mg/L kao O₂.

3.3.3 Ukupni fosfor

Ukupni fosfor u uzorcima otpadne vode u razdoblju od 2012. do 2018. godine određivao se Hach metodom s test kivetama LCK 349.

Ukupni fosfor u kiseloj otopini reagira s ionima molibdata i antimona te nastaje antimon fosfomolibdat kompleks. Redukcijom kompleksa askorbinskom kiselinom dolazi do plavog obojenja (7).

Prije analize uzorke je potrebno ohladiti na sobnu temperaturu i homogenizirati. Ukloni se folija s čepa na test kivetu, 2,0 ml uzorka pipetom se doda u testnu kivetu i zatvori. Testna kiveta se protrese kako bi se sadržaj iz čepa mogao otopiti. Nakon toga provodi se digestija u termobloku HT 200 S 15 minuta. Testna kiveta se ohladi na sobnu temperaturu, protrese se i doda 0,2 mL reagensa B te se nakon toga zatvori čepom iz bočice C i okrene nekoliko puta. Poslije 10 minuta kiveta se okrene još nekoliko puta i vrijednost apsorbance se mjeri pomoću spektrofotometra (8).

Vrijednosti rezultata ukupnog fosfora izražavaju se u mg/L kao P.

3.3.4 Ukupni dušik

Ukupni dušik određivao se zbrojem koncentracija Kjeldahl dušika, nitrita i nitrata u uzorcima otpadnih voda u razdoblju od 2012. do 2018. godine.

3.3.4.1 Kjeldahl dušik

Postupak koji se koristio za određivanje Kjeldahl dušika određen je međunarodnom normom HRN EN 25663, Kakvoća vode – Određivanje dušika po Kjeldahlu – Metoda nakon mineralizacije sa selenom (ISO 5663:1984; EN 25663:1993).

Uzorak se homogenizira, pomoću menzure 50 mL uzorka stavi se u Kjeldahl tubu zatim se doda 10 mL sumporne kiseline i Kjeldahl tableta. Istim načinom se pripremi slijepa proba u kojoj se umjesto uzorka koristi 50 mL destilirane vode. Kjeldahl tuba se stavi u jedinicu za razaranje, spoji se s neutralizacijom para te se zagrijava do 480°C. Kada je sadržaj tikvice zelenkast i želatinozan razgradnja je završena, odnosno dušik je prešao u amonijev sulfat. Uzorak je potrebno ohladiti na sobnu temperaturu. Nakon toga slijedi destilacija kojom oslobođeni amonijak iz amonij sulfata prelazi u bornu kiselinu. U tubu se doda 50 mL natrijevog

hidroksida i 40 mL destilirane vode. Destilat se skuplja u tikvici, u koju se prije početka doda 30 mL 4 % borne kiseline. Borna kiselina prelazi iz tamno ljubičaste u zelenkastu jer otopina postaje lužnata. Nakon destilacije slijedi titracija slijepe probe i uzoraka 0,1 mol/L kloridnom kiselinom uz indikator metilnog modrila i metilnog crvenila (9).

Koncentracija Kjeldahl dušika dobiva se računski, a izražava se u miligramima dušika po litri uzorka.

3.3.4.2 Nitriti

Postupak za određivanje nitrita određen je međunarodnom normom HRN EN 26777, Kakvoća vode – Određivanje nitrita – Molekularna apsorpcijska spektrofotometrijska metoda (ISO 6777:1984; EN 26777:1993).

40 ml uzorka stavi se u odmjernu tikvicu od 50 ml. Nakon toga doda se 1,0 ml reagensa za razvijanje boje (4- aminobenzen sulfonamin), tikvica se promućka i razrijedi destiliranom vodom do oznake. Ponovno se promućka i stoji 20 minuta nakon čega se spektrofotometrom mjeri apsorbancija otopine kod 540 nm.

Koncentracija nitrita računa se pomoću jednadžbe kalibracijskog pravca te se izražava u miligramima po litri uzorka (mg/L kao N) (10).

3.3.4.3 Nitrati

Za određivanje nitrata primijenio se postupak određen prema Standard Methods 22 Edition:2012, 4500 – NO₃⁻ B., Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method.

Za taloženje organske tvari u vodi, doda se 5 ml aluminijevog sulfata i 5 ml 1N natrijevog hidroksida u 100 ml uzorka otpadne vode. Profiltrira se 50 ml otopine i doda se 1 ml 1N kloridne kiseline.

Nakon toga se pomoću spektrofotometra mjeri apsorbancija slijepe probe i uzoraka pri valnoj duljini od 220 nm i 275 nm.

Koncentracija nitrata dobiva se pomoću jednadžbe kalibracijskog pravca, izražena kao dušik u miligramima po litri uzorka (mg/L kao N) (11).

3.4 Statistička obrada

Podaci dobiveni istraživanjem mogu se prikazati kvalitativno (opisno) ili kvantitativno (brojčano), kada želimo prikazati mjeru raspršenosti podataka. Ukoliko dobiveni rezultati odstupaju od normalnih podataka, istraživanjem dobivamo mali broj rezultata te varijanca unutar skupina nije veća od one između skupina, za prikaz podataka koristimo neparametrijske testove. U ovom istraživanju korišteni su sljedeći neparametrijski testovi:

- Mann-Whitney U Test za utvrđivanje razlike određenih parametara,
- Kruskal-Wallis H test za utvrđivanje razlike prilikom usporedbe više skupina parametara.

3.4.1 Mann-Whitney U Test

Mann-Whitney U test je neparametrijski test nulte hipoteze kojim ispitujemo vjerojatnost hoće li nasumična vrijednost iz jedne grupe podataka biti veća ili manja od vrijednosti druge grupe. Koristi se za određivanje razlike između dva nezavisna uzorka, odnosno razlike njihovih medijana. Prvi korak kod većeg broja podataka je svrstati podatke u niz, poredati ih po veličini i zatim ih podijeliti u rangove počevši od najmanje vrijednosti koju označavamo brojem 1. Ukoliko postoje dvije jednake vrijednosti dodjeljuje se rang dobiven računanjem srednje vrijednosti njihovih rangova. Nakon toga rangovi se zbrajaju te se vrijednost U dobiva pomoću sljedeće formule:

$$U_1 = R_1 - \frac{n_1(n_1 + 1)}{2}$$

gdje je R_1 zbroj rangova jedne grupe, a n_1 broj podataka unutar grupe (12).

3.4.2 Kruskal-Wallis H test

Kruskal-Wallis test proširuje Mann-Whitney U test te za razliku od spomenutog testa kojim uspoređujemo dva nezavisna uzorka, služi za uspoređivanje dvaju ili više nezavisnih uzoraka. Kruskal-Wallis test je odgovarajući parametrijskom testu ANOVA (analiza varijance). Metoda se temelji na rangiraju podataka počevši od 1 do N, ukoliko se pojave dvije jednake vrijednosti rang se dobiva računski kao i kod Mann-Whitney U testa. Slijedi zbrajanje rangova i računanje vrijednosti H prema formuli iz Kruskal-Wallis testa. Distribuciju vrijednosti za H možemo izraziti pomoću distribucije hi-kvadrata kojeg očitavamo iz tabličnih vrijednosti. U slučaju kada je vrijednost H veća od hi-kvadrata, razlika između uzoraka je statistički značajna (13).

4 REZULTATI

U razdoblju od 2012. do 2018. godine analizirani su uzorci na ulazu i izlazu kontinentalnog i primorskog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Od fizikalnih pokazatelja analizirana i praćena je suspendirana tvar, a od kemijskih pokazatelja biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika, ukupan dušik te ukupan fosfor.

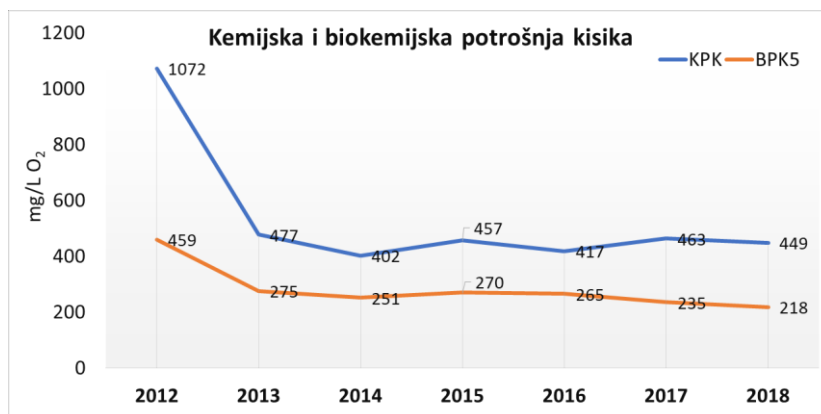
U navedenom razdoblju praćene su koncentracije parametara na ulazu i izlazu, učinak uređaja za pročišćavanje, opterećenje uređaja, opterećenje recipijenta te je analiziran udio uzoraka koji ne zadovoljava kriterije Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16). Vrijednosti svih pokazatelja praćene su po godinama i sezonama (proljeće, ljeto, jesen i zima).

4.1 Koncentracije pokazatelja na ulazu

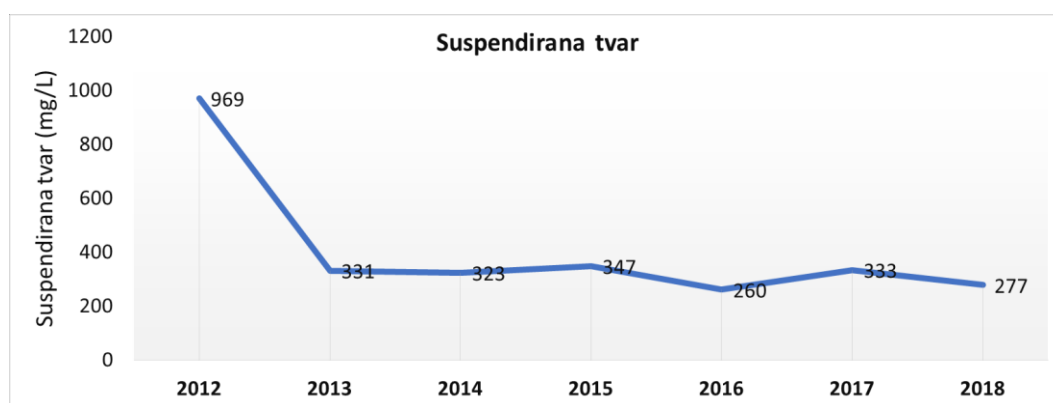
4.1.1 Koncentracije parametara po godinama

4.1.1.1 Kontinentalni uređaj

U razdoblju od 2012. do 2018. godine na kontinentalnom uređaju za pročišćavanje ispitano je ukupno 168 uzoraka otpadne vode. U razdoblju od sedam godina primjećuje se pad u koncentracijama KPK, BPK₅ i suspendirane tvari na ulazu uređaja za pročišćavanje. Godišnje srednje vrijednosti za KPK kretale su se u rasponu 402-1072 mg/L O₂, za BPK₅ 218-459 mg/L O₂, za suspendiranu tvar 277-969 mg/L. Najveće koncentracije za sva tri pokazatelja zabilježene su 2012. godine (Slike 3 i 4).

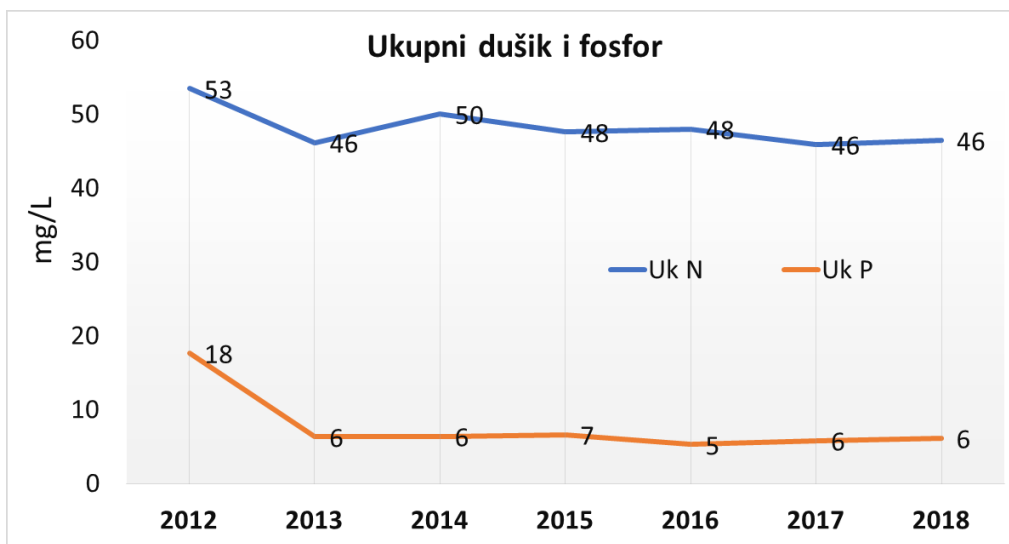


Slika 3. Koncentracije KPK i BPK₅ na ulazu u kontinentalni uređaj po godinama (2012. – 2018. godine)



Slika 4. Koncentracija suspendirane tvari na ulazu u kontinentalni uređaj po godinama (2012. - 2018. godine)

Koncentracije ukupnog dušika i fosfora su nakon izmjerenih vrijednosti također bile maksimalne u 2012. godini (53 mg/L Uk P i 18 mg/L Uk N), dok su u preostalom razdoblju istraživanja koncentracije bile vrlo slične (Slika 5).



Slika 5. Koncentracija ukupnog dušika i fosfora na ulazu u kontinentalni uređaj po godinama (2012. - 2018. godine)

Kruskal–Wallis H testom je utvrđeno da se istraživane godine prema ispitivanim pokazateljima statistički značajno ne razlikuju.

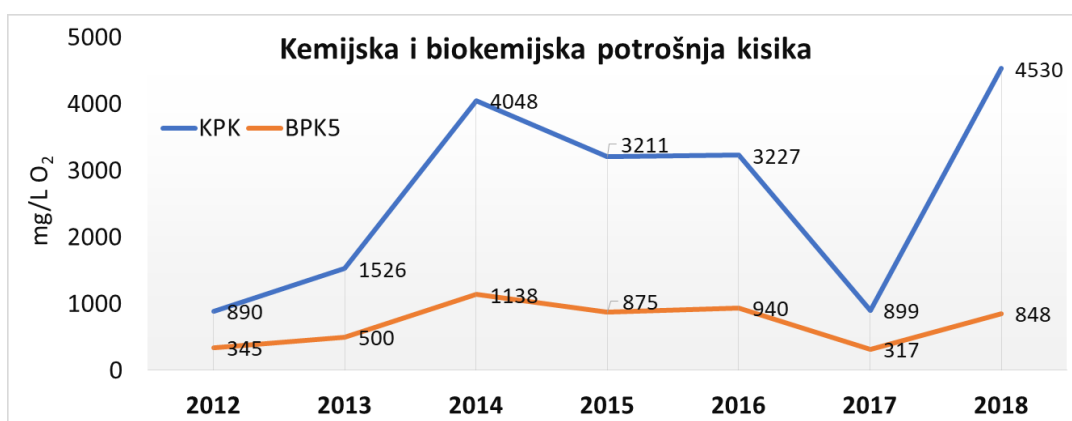
Tablica 3. Pokazatelji kakvoće otpadne vode kontinentalnog u razdoblju 2012. – 2018. godine s MDK vrijednostima iz Pravilnika (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16)

godina/ pokazatelj	2012		2013		2014		2015		2016		2017		2018		MDK
	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	
KPK	1071,5	15,1	476,8	17,3	401,5	14,3	456,9	14,6	417,3	10,5	463,3	15,4	448,7	14,8	125
BPK₅	459,2	1,8	274,8	3,5	251,0	2,0	269,8	2,7	265,0	2,1	235,3	2,4	218,2	2,3	25
Uk N	53,5	5,4	46,2	5,1	50,0	5,2	47,6	5,9	48,0	5,3	45,9	5,1	46,5	5,9	15
Uk P	17,7	1,0	6,3	0,8	6,4	1,0	6,6	1,1	5,3	1,0	5,8	0,8	6,1	1,0	2
Sus. tv.	969,4	4,3	331,1	4,1	323,0	3,5	347,4	6,7	260,0	3,4	333,3	4,0	277,0	4,3	35

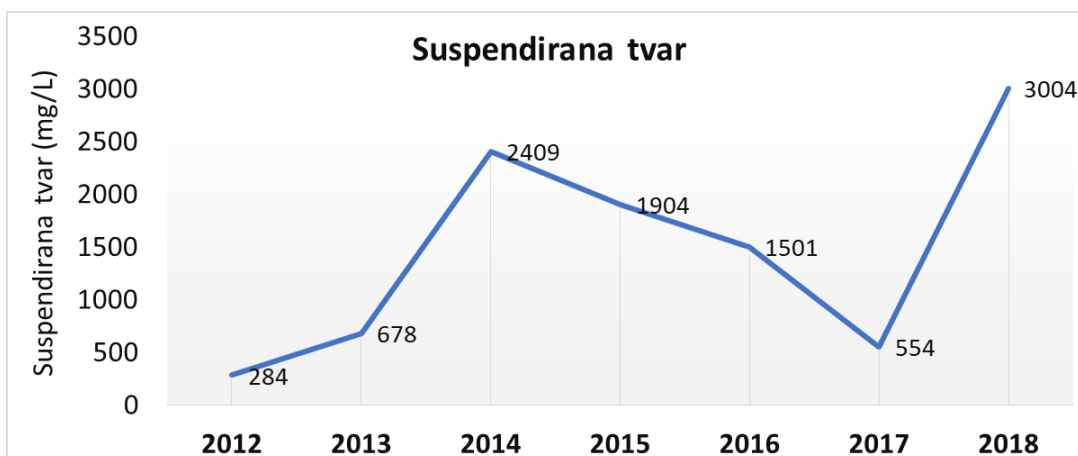
4.1.1.2 Primorski uređaj

U razdoblju od 2012. do 2018. godine na primorskom uređaju za pročišćavanje ispitano je ukupno 28 uzoraka otpadne vode.

Srednje godišnje vrijednosti za KPK kretale su se od 890 (2012.) do 4530 (2018.) mg/L O₂, BPK₅ 317 (2017.) do 1138 (2014.) mg/L O₂, za suspendiranu tvar 284 (2012.) do 3004 (2018.) mg/L (Slike 6 i 7).

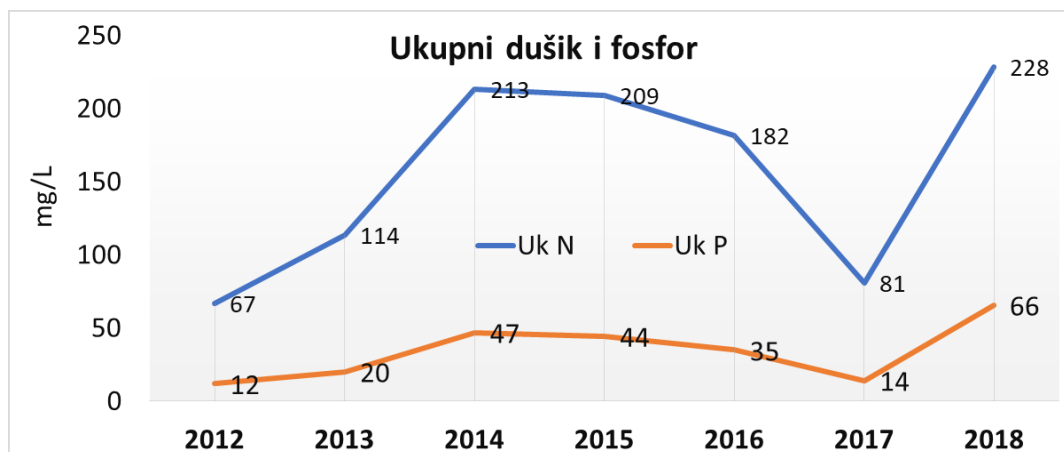


Slika 6. Koncentracije KPK i BPK₅ na ulazu u primorski uređaj po godinama (2012. – 2018. godine)



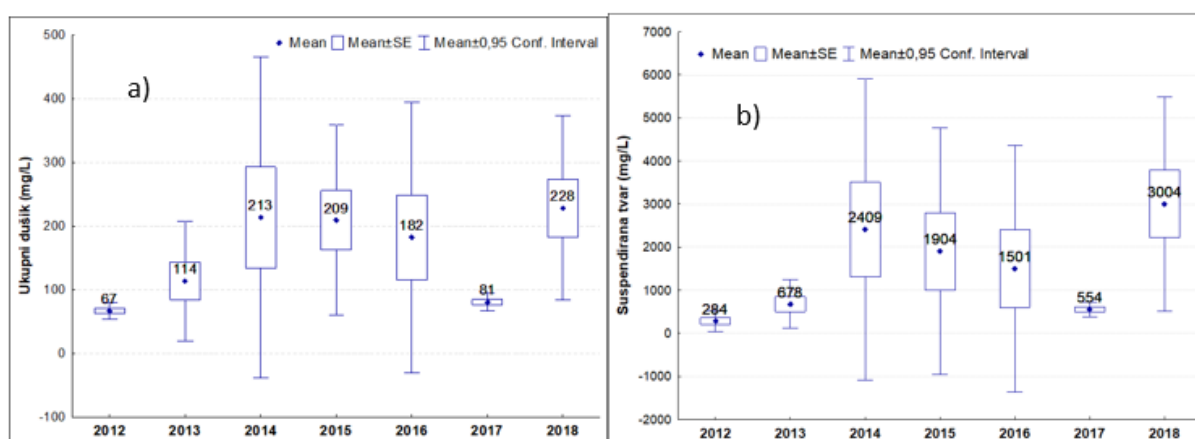
Slika 7. Koncentracija suspendirane tvari na ulazu u primorski uređaj po godinama (2012. – 2018. godine)

Maksimalne koncentracije ukupnog dušika i fosfora izmjerene su u 2018. godini (raspon vrijednosti za ukupni N: 67-228 mg/L; ukupni P: 12-66 mg/L) (Slika 8).



Slika 8. Koncentracija ukupnog dušika i fosfora na ulazu u primorski uređaj po godinama (2012. - 2018. godine)

Kruskal–Wallis H testom utvrđene su statistički značajne razlike između ispitanih godina za pokazatelje suspendirana tvar (KW-H (6, N=28)=12,578; $p < 0,050$) i ukupni dušik (KW-H (6, N=28)=15,250; $p < 0,018$). Za oba pokazatelja 2018. godina bila je značajno opterećenija od 2012. (Slika 9).



Slika 9. Rezultati Kruskal-Wallis H testa koncentracije a) ukupnog dušika i b) suspendirane tvari na ulazu u primorski uređaj po godinama

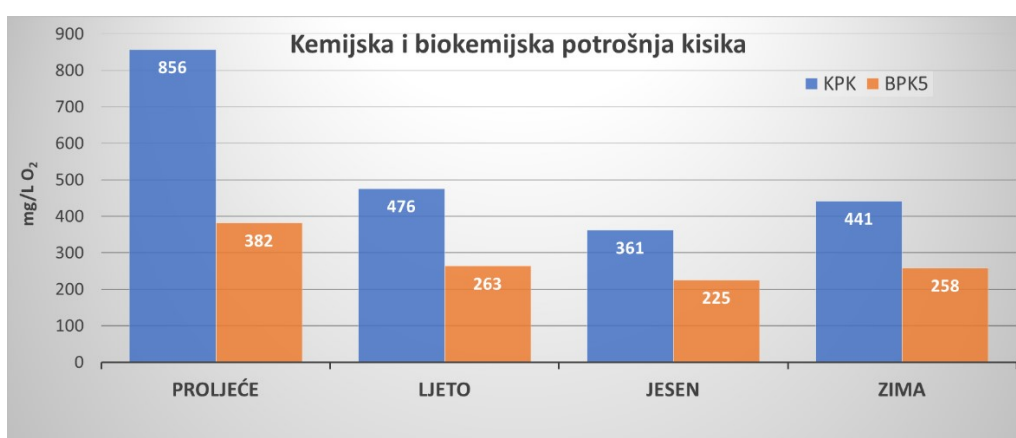
Tablica 4. Pokazatelji kakvoće otpadne vode primorskog uređaja u razdoblju 2012. – 2018. godine s MDK vrijednostima iz Pravilnika (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16)

godina/ pokazatelj	2012		2013		2014		2015		2016		2017		2018		MDK
	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	
KPK	890,3	17,8	1525,5	39,5	4048,3	34,3	3210,5	37,0	3227,0	24,5	898,5	24,6	4530,0	19,7	125
BPK₅	345	2,6	499,5	6,5	1137,5	7,5	875,3	5,3	940,3	8,5	316,8	5,5	847,5	7,0	25
Uk N	66,9	13,6	113,8	30,8	213,3	24,6	209,2	22,5	181,9	26,8	80,7	15,0	228,3	11,9	15
Uk P	11,9	3,7	20,2	4,4	47,0	4,5	44,4	4,4	34,9	3,8	14,2	3,3	65,8	2,8	2
Sus. tv.	283,5	3,8	677,5	10,1	2409,0	14,6	1903,5	15,0	1500,5	6,4	554,0	10,4	3003,5	2,7	35

4.1.2 Koncentracije parametara po sezonama

4.1.2.1 Kontinentalni uređaj

Srednje sezonske koncentracije kemijske i biokemijske potrošnje kisika te suspendirane tvari prikazane su na Slikama 10 i 11. Minimumi vrijednosti za sva tri pokazatelja mjereni su u jesen (KPK: 361 mg/L O₂; BPK₅: 225 mg/L O₂; suspendirana tvar: 253 mg/L), a maksimalne u proljeće (KPK: 856 mg/L O₂; BPK₅: 382 mg/L O₂; suspendirana tvar: 690 mg/L).

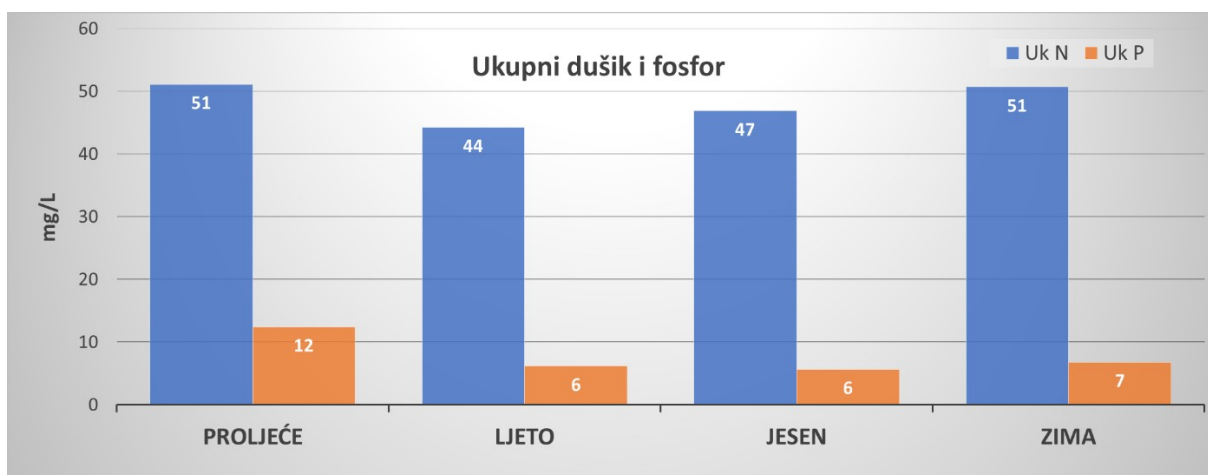


Slika 10. Koncentracija kemijske i biokemijske potrošnje kisika na ulazu u kontinentalni uređaj po sezonama



Slika 11. Koncentracija suspendirane tvari na ulazu u kontinentalni uređaj po sezonama

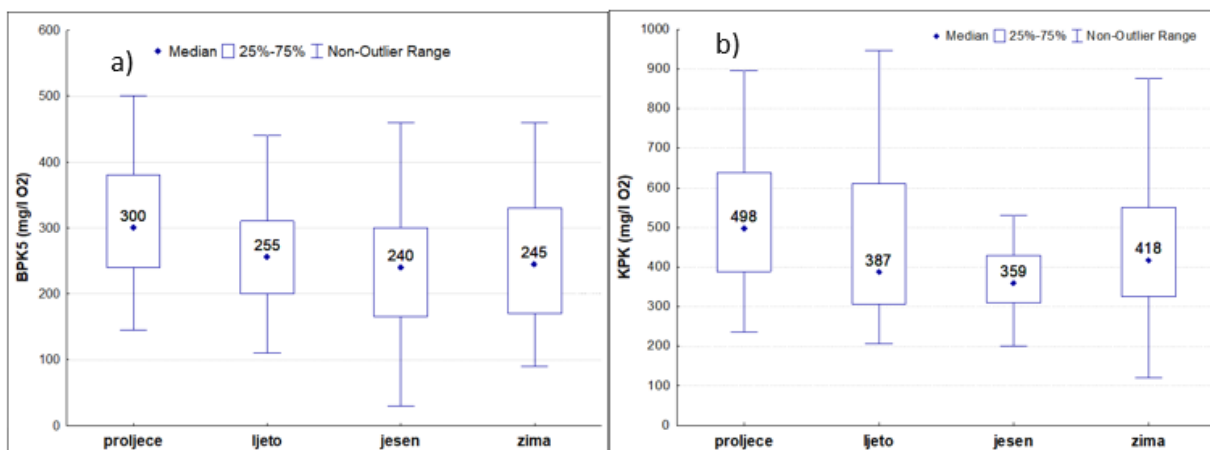
Najveće opterećenje ulazne vode dušikom zabilježeno je u proljeće i zimu (51 mg/L), a najmanje ljeti (44 mg/L). Opterećenje fosforom najizraženije je u proljeće (12 mg/L), dok su u ostalim sezonama mjerene manje vrijednosti (oko 6 mg/L) (Slika 12).



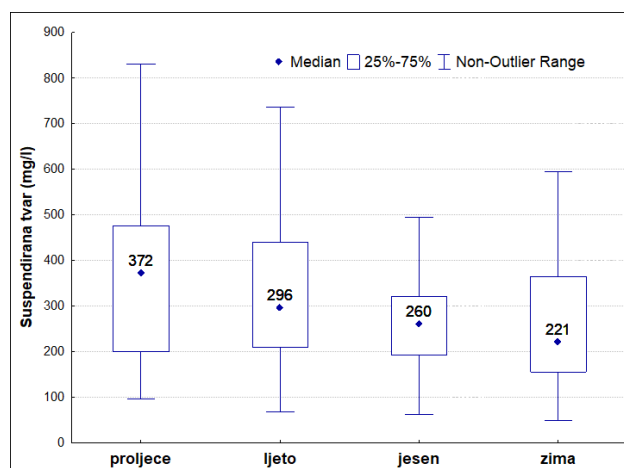
Slika 12. Koncentracija ukupnog dušika i fosfora na ulazu u kontinentalni uređaj po sezonama

Kruskal-Wallis H test ukazao je da su vode na ulazu u kontinentalni uređaj statistički značajno opterećenije u KPK, BPK₅ i suspendiranoj tvari u proljeće.

Tako je utvrđeno da je sezona proljeća statistički značajno opterećenija od jeseni u koncentracijama KPK (KW-H (3, N=168)=18,764; p=0,0003), BPK₅ (KW-H (3, N=168)=13,654; p=0,003) i suspendirane tvari (KW-H (3, N=168)=11,850; p=0,008) (Slike 13 i 14).



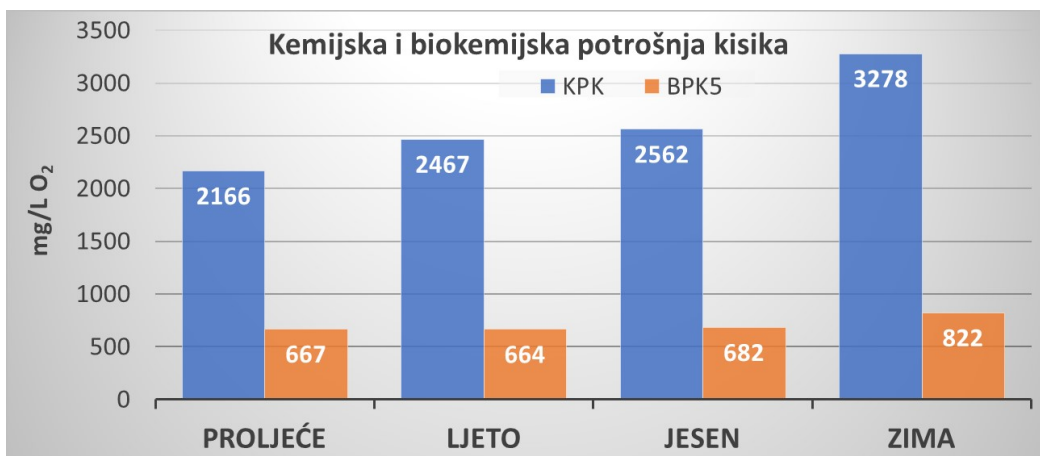
Slika 13. Rezultati Kruskal-Wallis H testa koncentracije a) biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) i b) kemijske potrošnje kisika (KPK) na ulazu u kontinentalni uređaj po sezonama



Slika 14. Rezultati Kruskal-Wallis H testa koncentracije suspendirane tvari na ulazu u kontinentalni uređaj po sezonama

4.1.2.2 Primorski uređaj

Srednje sezonske koncentracije kemijske i biokemijske potrošnje kisika te suspendirane tvari prikazane su na Slikama 15 i 16. Maksimumi srednjih sezonskih vrijednosti za sva tri pokazatelja mjereni su zimi (KPK: 3278 mg/L O₂; BPK₅: 822 mg/L O₂; suspendirana tvar: 1907 mg/L), a minimalne vrijednosti za KPK u proljeće (2166 mg/L O₂), a za BPK₅ (664 mg/L O₂) i suspendiranu tvar u ljetno (1219 mg/L).

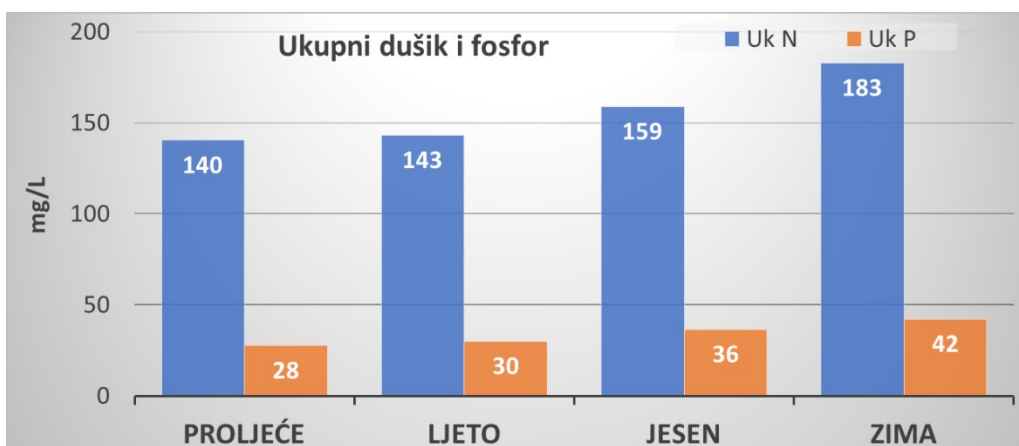


Slika 15. Koncentracija kemijske i biokemijske potrošnje kisika na ulazu u primorski uređaj po sezonama



Slika 16. Koncentracija suspendirane tvari na ulazu u primorski uređaj po sezonama

Najveće srednje sezonske koncentracije ukupnog dušika i fosfora mjerene su zimi (183 i 42 mg/L), a najmanje u proljeće (140 i 28 mg/L) (Slika 17).



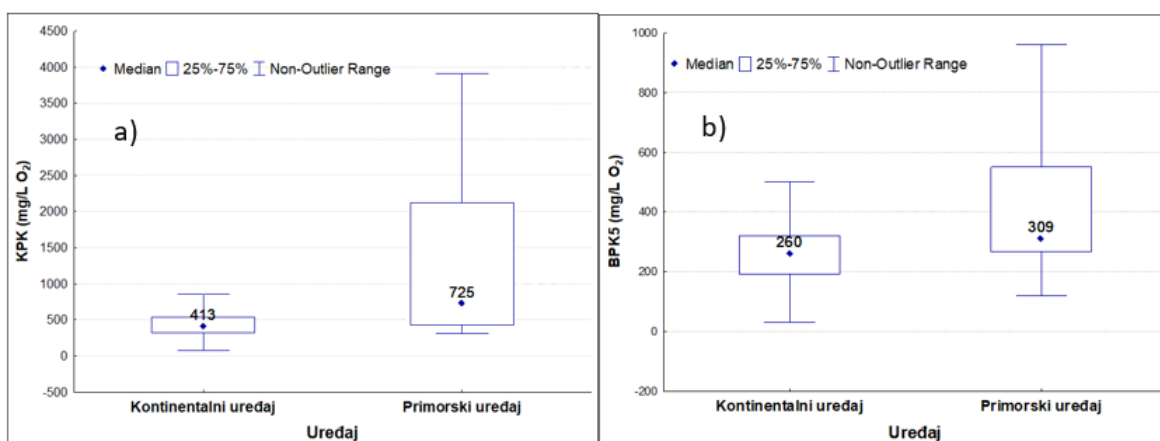
Slika 17. Koncentracija ukupnog dušika i fosfora na ulazu u primorski uređaj po sezonama

Statistička analiza podataka (Kruskal-Wallis H test) pokazala je da se sezone uzorkovanja prema ispitanim pokazateljima statistički značajno ne razlikuju.

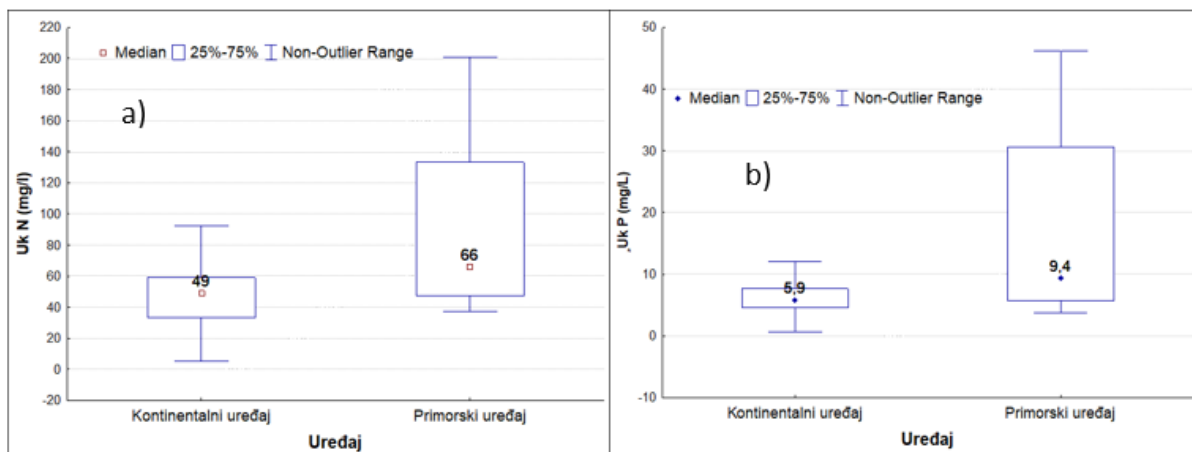
4.1.3 Kontinentalni vs primorski uređaj (ukupne koncentracije)

Ulazne koncentracije svih pokazatelja višestruko su veće na primorskom uređaju u odnosu na kontinentalni: za KPK pet puta, za BPK₅ i ukupni dušik tri puta, za ukupni fosfor i suspendiranu tvar četiri puta.

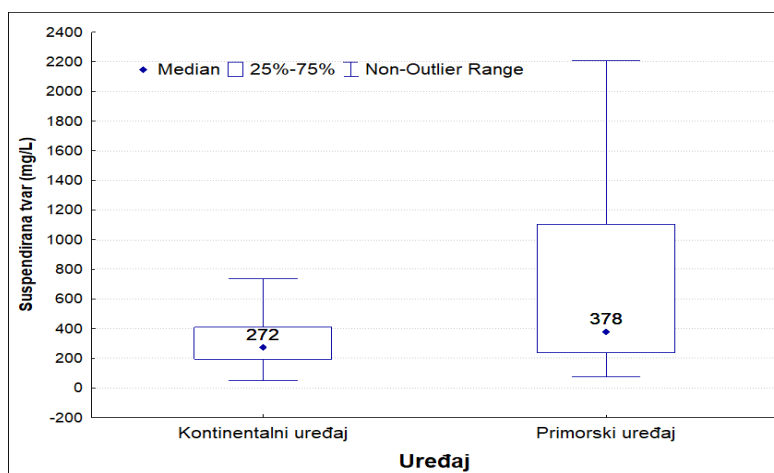
Mann-Whitney U testom utvrđene su statistički veće koncentracije u ulaznim koncentracijama primorskog uređaja u odnosu na kontinentalni, za sve promatrane pokazatelje: KPK (MW-U, $Z=-4,752$; $p<0,0001$), BPK₅ (MW-U, $Z=-3,681$; $p<0,0001$), suspendirana tvar (MW-U, $Z=-3,038$; $p=0,0002$), ukupni dušik (MW-U, $Z=-4,154$; $p<0,0001$), ukupni fosfor (MW-U, $Z=-4,001$; $p<0,0001$) (Slike 18, 19 i 20).



Slika 18. Rezultati Mann-Whitney U testa ulaznih koncentracija za a) kemijsku potrošnju kisika (KPK) i b) biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅) na kontinentalnom i primorskom uređaju



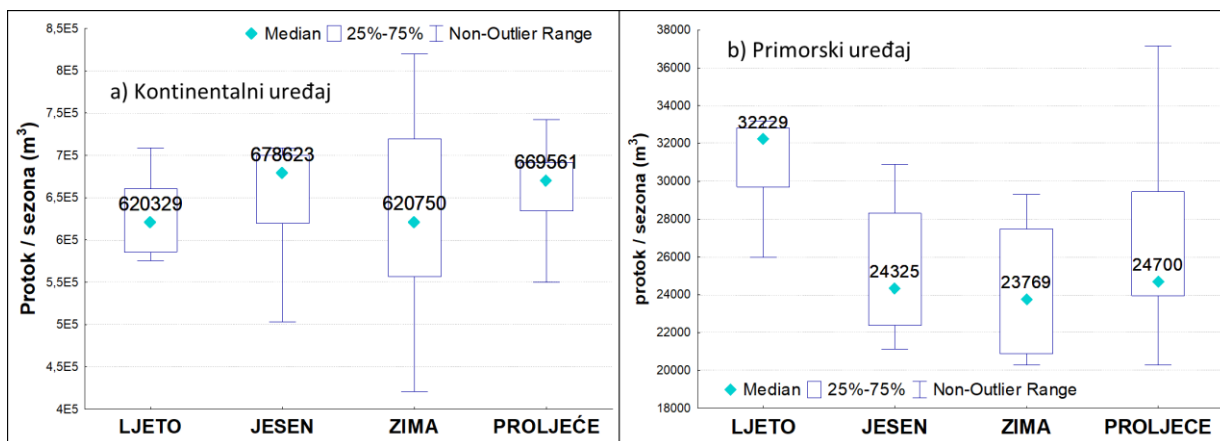
Slika 19. Rezultati Mann-Whitney U testa ulaznih koncentracija za a) ukupni dušik (Uk N) i b) ukupni fosfor (Uk P) na kontinentalnom i primorskom uređaju



Slika 20. Rezultati Mann-Whitney U testa ulaznih koncentracija za suspendiranu tvar na kontinentalnom i primorskom uređaju

4.2 Količina ispuštene prerađene otpadne vode (protok)

Na Slici 20. prikazana je količina ispuštene prerađene otpadne vode (protok u m³) za kontinentalni i primorski uređaj po sezonama (Slika 21.)



Slika 21. Protok (m³) po sezoni na a) kontinentalnom i b) primorskom uređaju

Kruskal-Wallis H test nije ukazao na statistički značajnu razliku u protoku po sezonama na kontinentalnom uređaju, dok je na primorskom u ljeto protok bio značajno veći u odnosu na zimu (KW-H (3, N=32)=9,9602; p=0,019). Protok na kontinentalnom uređaju bio je za oko 23 puta veći, u odnosu na primorski.

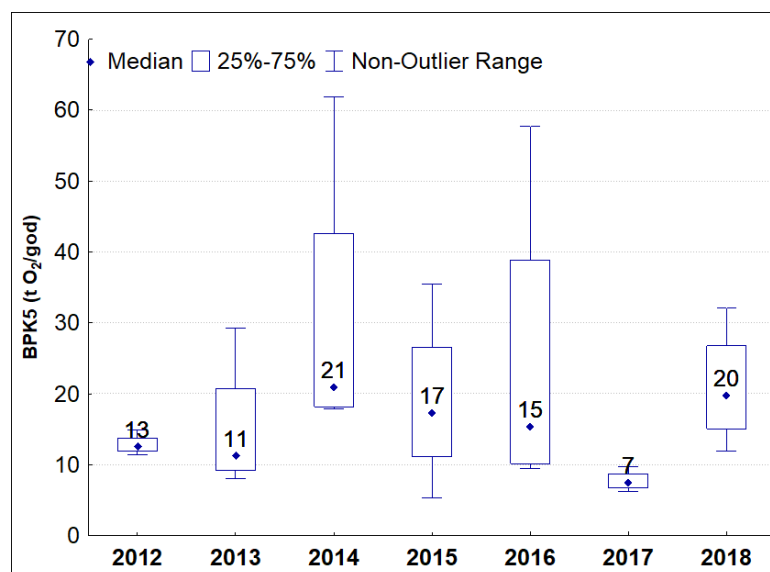
4.3 Opterećenje uređaja

4.3.1 Kontinentalni uređaj

Statističkom analizom dobivenih rezultata za sve ispitane pokazatelje nije utvrđena statistički značajna razlika za opterećenje kontinentalnog uređaja, niti prema godinama niti prema sezonama.

4.3.2 Primorski uređaj

Statističkom analizom utvrđeno je kako nema razlike u opterećenju primorskog uređaja po sezonama, dok je po godinama utvrđena statistički značajna razlika. Prema rezultatima Kruskal-Wallis H testa opterećenje BPK₅ (t O₂/godišnje) značajno je veće 2014. godine u odnosu na 2017. (Slika 22).

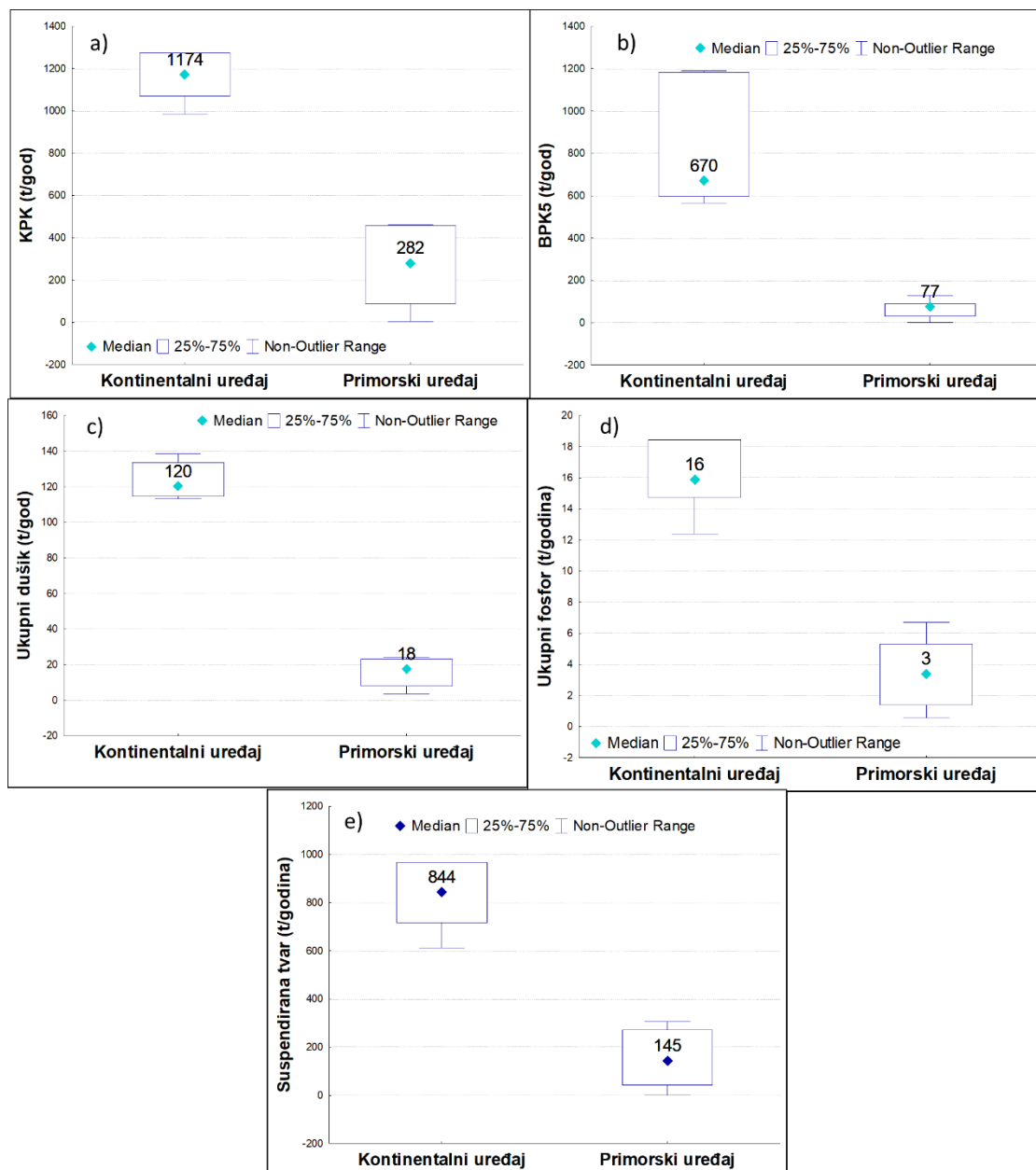


Slika 22. Rezultati Kruskal-Wallis H testa za opterećenja primorskog uređaja po godinama za BPK₅

4.3.3 Kontinentalni vs primorski uređaj

4.3.3.1 Ukupno opterećenje

Rezultati Mann-Whitney U testa pokazuju statistički značajno veće opterećenje svih ispitanih pokazatelja na kontinentalnom uređaju u odnosu na primorski (MW-U, $Z=6,325$; $p<0,001$) (Slika 23).

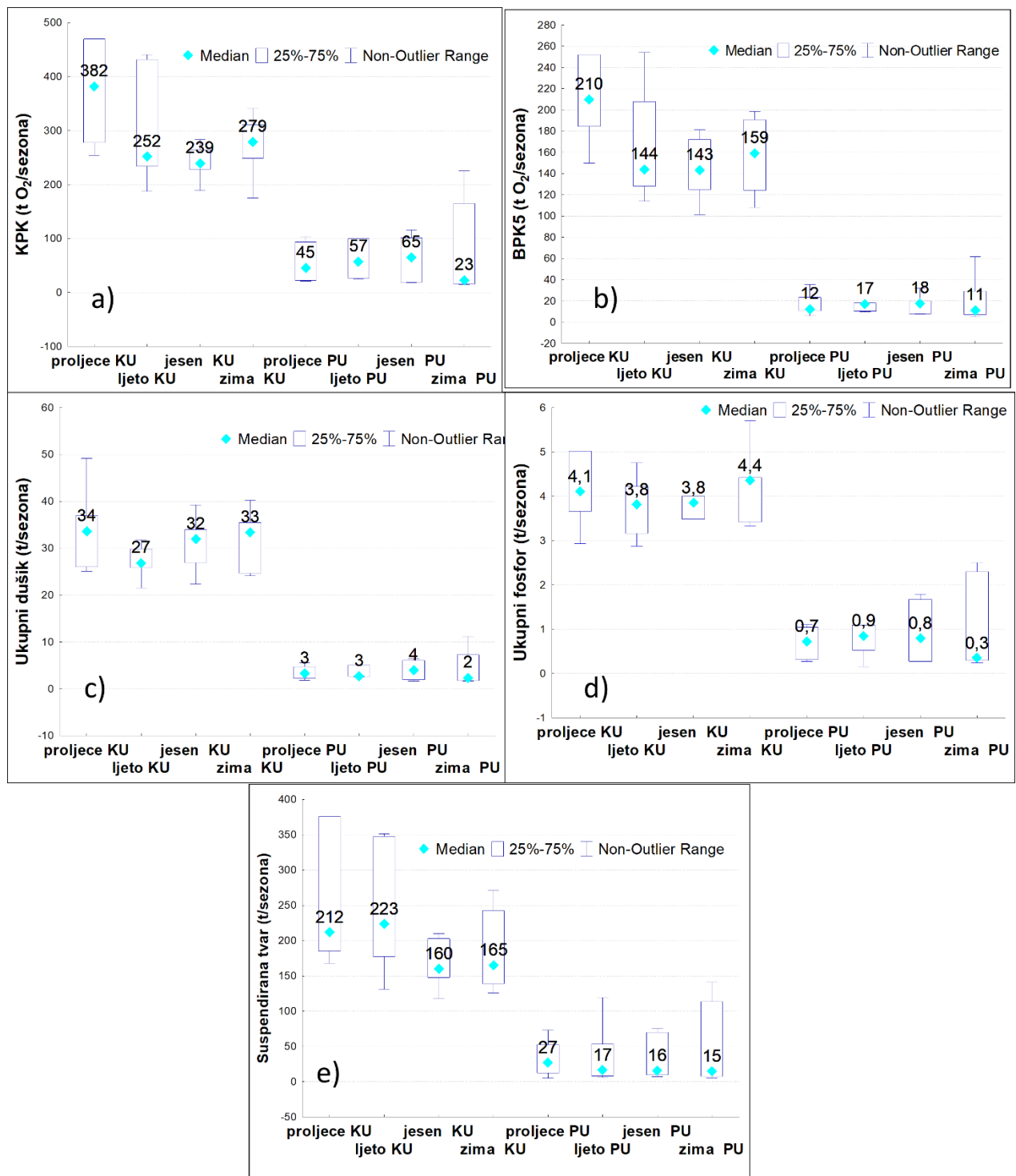


Slika 23. Rezultati Mann-Whitney U testa ukupnog opterećenja uređaja za a) kemijsku potrošnju kisika (KPK) b) biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅) c) ukupni dušik d) ukupni fosfor e) suspendiranu tvar

4.3.3.2 Po sezonama

Uspoređujući (Kruskal-Wallis H test) kontinentalni i primorski uređaj utvrđena je statistički značajna razlika opterećenja uređaja po sezonama za sve ispitane pokazatelje, koji su činili veće opterećenje na kontinentalnom. Tako su maksimumi opterećenja na kontinentalnom uređaju mjereni u proljeće za KPK, BPK₅ i ukupni dušik, zimu za ukupni fosfor te ljeto za

suspendiranu tvar. Na primorskom uređaju maksimumi opterećenja mjereni su u jesen za KPK, BPK₅ i ukupni dušik, u ljeto za ukupni fosfor i proljeće za suspendiranu tvar (Slika 24).



Slika 24. Rezultati Kruskal-Wallis H testa opterećenja uređaja po sezonama za pokazatelje a) KPK b) BPK₅ c) ukupni dušik d) ukupni fosfor i e) suspendiranu tvar (Susp. tv.)

KU – Kontinentalni uređaj, PU – Primorski uređaj

4.4 Učinak uređaja za pročišćavanje

4.4.1 Učinak po godinama

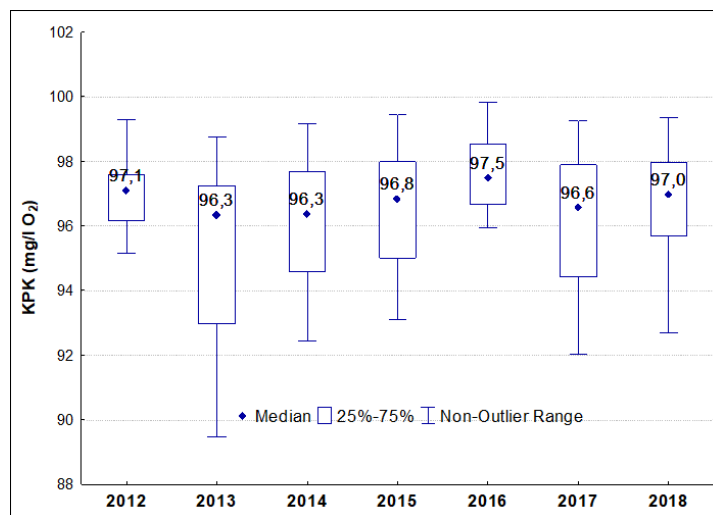
4.4.1.1 Kontinentalni uređaj

U Tablici 5. prikazan je postotak uklanjanja pojedinog pokazatelja po godinama u istraživanom razdoblju od 2012. do 2018. godine na kontinentalnom uređaju.

Tablica 5. Učinak uklanjanja na kontinentalnom uređaju po pojedinom pokazatelju s MDK vrijednostima iz Pravilnika (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) u razdoblju od 2012. do 2018. godine.

godina/ pokazatelj	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	Sr. vrijednost	MD K
KPK	99	96	96	97	97	97	97	97	75
BPK₅	100	99	99	99	99	99	99	99	70
Uk N	90	89	90	88	89	89	87	89	70
Uk P	94	87	84	84	81	86	84	86	80
Sus. tv.	100	99	99	98	99	99	98	99	90

Statističkom analizom rezultata (Kruskal-Wallis H test) utvrđeno je da značajna razlika u učinkovitosti uređaja prema pojedinim pokazateljima između promatranih godina postoji jedino za KPK (KW-H (6, N= 168) = 12,248; $p < 0,0567$). Najveća učinkovitost utvrđena je 2016. godine (KPK; 97,5%), dok je 2013. za isti pokazatelj učinak uređaja bio najmanji (96,3%) (Slika 25).



Slika 25. Rezultati Kruskal-Wallis H testa učinkovitosti kontinentalnog uređaja po godinama za kemijsku potrošnju kisika (KPK)

4.4.1.2 Primorski uređaj

U Tablici 6. prikazan je postotak uklanjanja pojedinog pokazatelja po godinama u istraživanom razdoblju od 2012. do 2018. godine na primorskom uređaju.

Tablica 6. Učinak uklanjanja na primorskom uređaju po pojedinom pokazatelju s MDK vrijednostima iz Pravilnika (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) u razdoblju od 2012. do 2018. godine.

godina/ pokazatelj	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	Sr. vrijednost	MD K
KPK	98	97	99	99	99	97	100	98	75
BPK₅	99	99	99	99	99	98	99	99	70
Uk N	80	73	88	89	85	81	95	85	70
Uk P	69	78	90	90	89	77	96	84	80
Sus. tv.	100	99	99	99	100	99	100	100	90

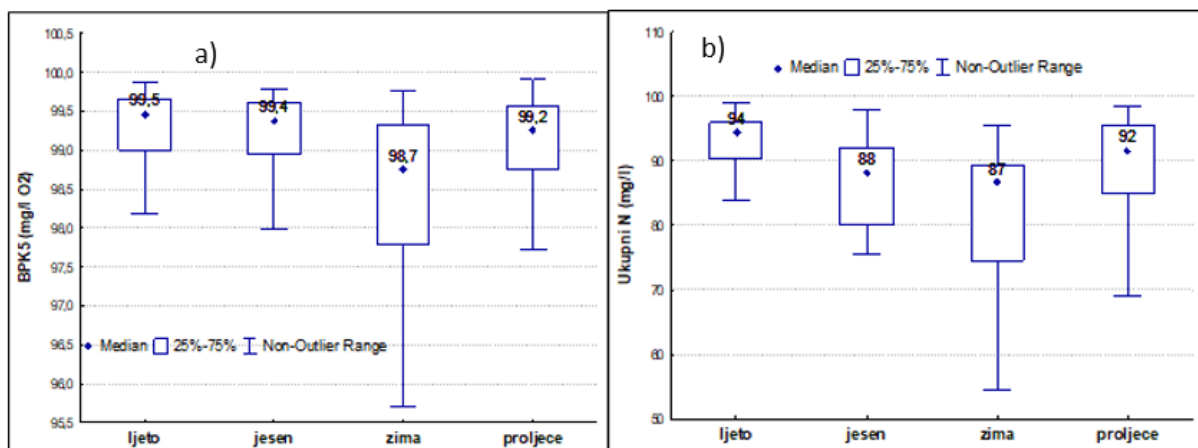
Kruskal-Wallis H testom je utvrđeno da između promatranih godina nema statistički značajne razlike u učinku rada primorskog uređaja.

4.4.2 Učinak po sezonama

4.4.2.1 Kontinentalni uređaj

Promatranjem učinkovitosti kontinentalnog uređaja po sezonama, utvrđeno je kako je učinak veći u toplijim mjesecima za sve promatrane pokazatelje (suspendirana tvar, BPK₅, KPK, ukupan dušik, ukupan fosfor) s obzirom na hladnije razdoblje.

Statistički značajna razlika između medijana utvrđena je Kruskal-Wallis H testom i pokazuje kako je vrijednost BPK₅ značajno manja zimi u odnosu na ostala godišnja doba, (KW-H(3, N = 168)=17,637; p=0,0005 (Slika 26a). Također, učinak za ukupni N značajno je manji tijekom zime i jeseni u odnosu na ljeto i tijekom zime u odnosu na proljeće (KW-H(3, N = 168)=27,943; p<0,0001 (Slika 26b).



Slika 26. Rezultati Kruskal-Wallis H testa učinkovitosti kontinentalnog uređaja po sezonama za a) BPK₅ i b) ukupni N

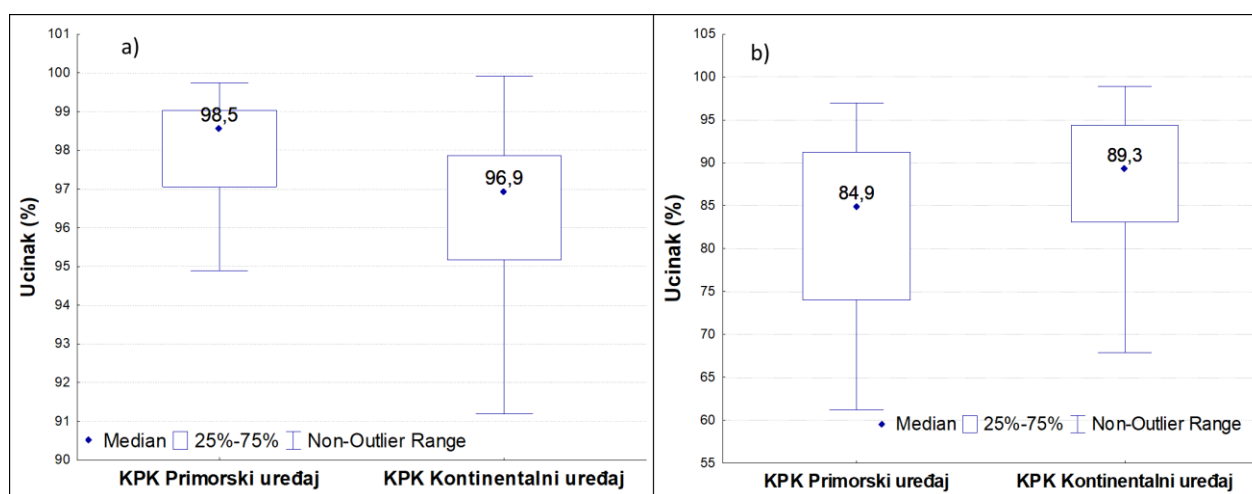
4.4.2.2 Primorski uređaj

Za primorski uređaj nije utvrđena statistički značajna razlika za promatrane pokazatelje po sezonama (Kruskal-Wallis H test).

4.4.3 Kontinentalni vs primorski uređaj

4.4.3.1 Ukupni učinak po pokazatelju

Statističkom analizom (Mann-Whitney U test) utvrđena je statistički značajna razlika ukupnog učinka za parametre KPK i ukupni dušik. Vrijednost medijana za KPK veća je za primorski uređaj (MW-U, $Z=2,495$; $p=0,013$), dok je za ukupni dušik vrijednost medijana veća kod kontinentalnog uređaja (Slika 27).



Slika 27. Rezultati Mann-Whitney U testa ukupnog učinka a) za kemijsku potrošnju kisika (KPK) i b) za ukupni dušik (Uk N)

4.4.3.2 Učinak po godinama

U Tablici 7. prikazana je srednja vrijednost % uklanjanja u istraživanom razdoblju (2012. – 2018.) za svaki ispitivani pokazatelj kakvoće otpadne vode, s MDK vrijednostima iz Pravilnika (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16). Iz rezultata se može uočiti nešto bolji učinak za uklanjanje ukupnog dušika (89 %) i fosfora (86 %) kod kontinentalnog uređaja u odnosu na primorski (85 % za ukupni dušik i 84 % za ukupni fosfor).

Tablica 7. Učinak uklanjanja po pojedinom pokazatelju s MDK vrijednostima iz Pravilnika (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) u razdoblju od 2012. do 2018. godine. kontinentalni vs primorski uređaj

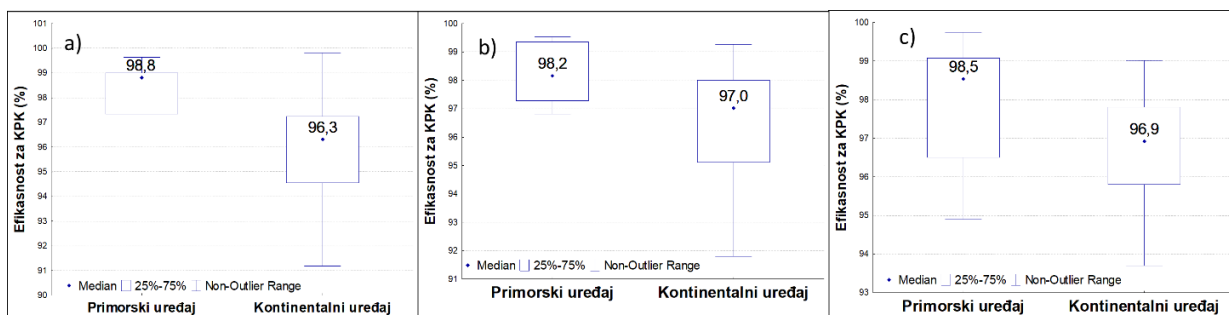
godina/ pokazatelj	Sr. vrijednost	Sr. vrijednost	MDK
	KONTINENTALNI	PRIMORSKI	
KPK	97	98	75
BPK₅	99	99	70
Uk N	89	85	70
Uk P	86	84	80
Sus. tv.	99	100	90

Statističkom analizom (Mann-Whitney U test) utvrđena je statistički značajna razlika učinka uređaja po godinama za pokazatelje KPK, ukupni dušik i suspendirana tvar. Veći učinak kod primorskog uređaja zabilježen je za KPK u 2014. i 2018. godini (MW-U, $Z=2,495$; $p=0,013$; $Z=3,086$; $p=0,002$), te za suspendiranu tvar u 2018. godini (MW-U, $Z=3,151$; $p=0,002$). Za pokazatelj ukupni fosfor učinak je u 2012. godini bio veći kod kontinentalnog uređaja (MW-U, $Z=-2,823$; $p=0,005$), a u 2015. i 2018. kod primorskog (MW-U, $Z=3,151$; $p=0,002$; $Z=2,167$; $p=0,030$).

4.4.3.3 Učinak po sezonama

Mann-Whitney U testom utvrđena je statistički značajna razlika sezonskog učinka između dva istraživana uređaja za sljedeće pokazatelje: KPK, BPK₅ i ukupni N.

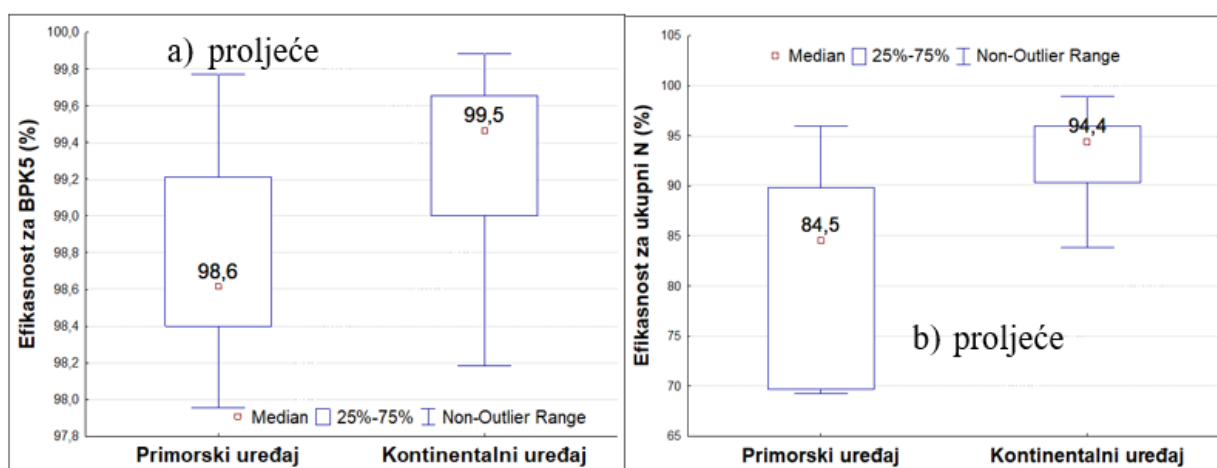
Učinak za KPK značajno je veći kod primorskog uređaja u odnosu na kontinentalni u sezonama proljeće, ljeto i jesen (MW-U, $Z=2,486$; $p=0,005$; MW-U, $Z=2,086$; $p=0,037$; MW-U, $Z=2,486$; $p=0,005$) (Slika 28).



Slika 28. Rezultati Mann-Whitney U testa sezonskog učinka za kemijsku potrošnju kisika (KPK) a) jesen b) proljeće i c) ljeto

Učinak za BPK₅ (MW-U, $Z=-2,000$; $p=0,046$) i ukupni N (MW-U, $Z=-2,371$; $p=0,018$)

veći je kod kontinentalnog uređaja u proljeće (Slika 29).



Slika 29. Rezultati Mann-Whitney U testa u sezoni proljeća za a) biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅) i b) ukupni dušik (ukupni N)

4.5 Udio nezadovoljavajućih uzoraka prema kriteriju uklanjanja

Usporedbom vrijednosti koncentracija promatranih pokazatelja s Pravilnikom o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) utvrđeno je kako koncentracije ukupnoga dušika i ukupnog fosfora u određenom broju uzoraka ne odgovaraju propisanim kriterijima.

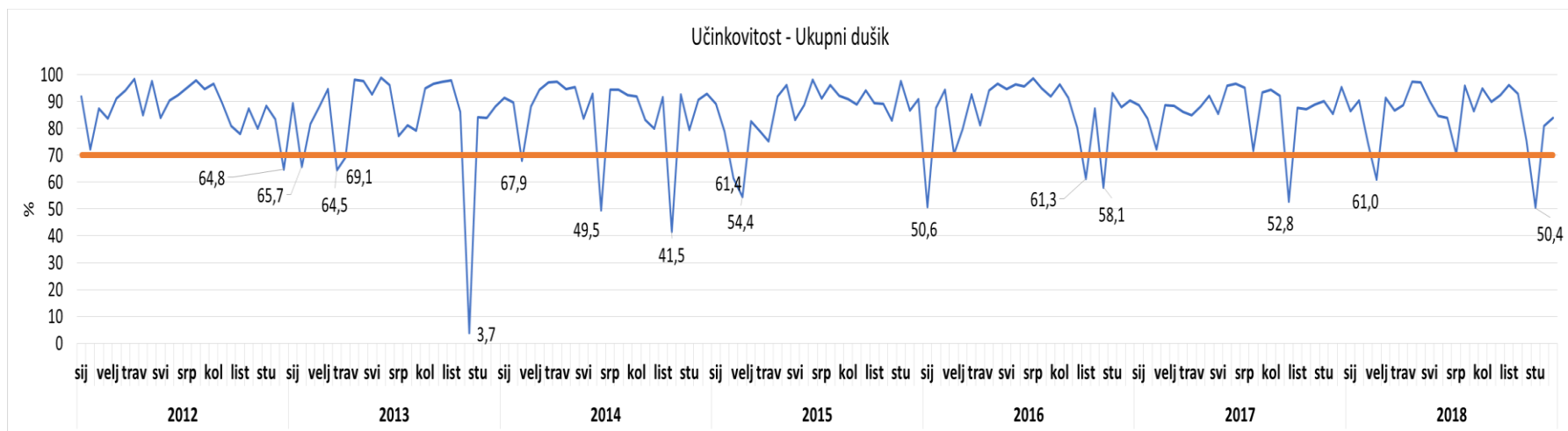
4.5.1 Kontinentalni uređaj

Od ukupnog broja ispitanih uzoraka ($N=168$) u razdoblju od 2012. do 2018. godine za pokazatelj ukupni dušik 16 (10%) uzoraka nije zadovoljilo kriterij Pravilnika, prema kojem

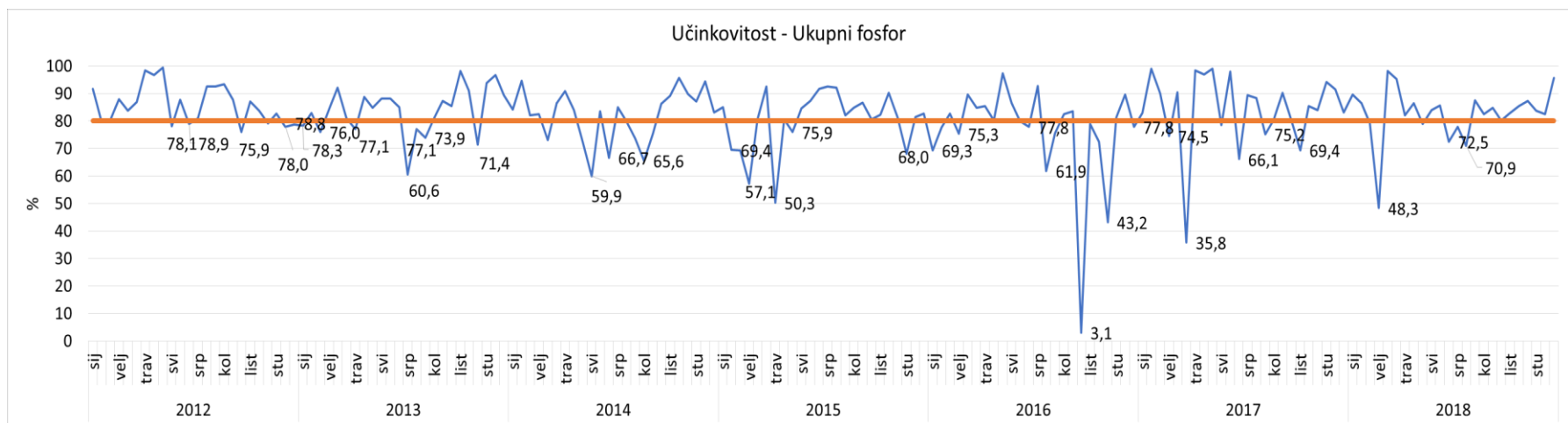
minimalni učinak uređaja za ukupni dušik mora biti 70 %. Petnaest uzoraka koji nisu zadovoljili navedeni kriterij imali su učinak u rasponu od 41,5 do 69,1 %, dok je u jednom uzorku zabilježen učinak od samo 3,7 % (studenj 2013.) (Slika 30). 2013. godina obilježena je s najvećim brojem uzoraka koji nisu zadovoljili kriterij za dušik (4 uzorka). Sezonska pojavnost nezadovoljavajućih uzoraka bila je sljedeća: najveća zimi (N=7), zatim u jesen (N=6), proljeće (N=2) i ljeto (N=1).

Propisani minimalni učinak za ukupni fosfor prema Pravilniku (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) iznosi 80 %, a taj kriterij nije zadovoljilo čak 50 (30 %) uzoraka (Slika 31). Raspon učinkovitosti nezadovoljavajućih uzoraka prema kriteriju ukupnog fosfora bio je 35,8 do 79,6 %, s jednom izrazito niskom vrijednosti od 3,1 % (rujan 2016.). Najveći broj nezadovoljavajućih uzoraka za ukupni fosfor (N=11) zabilježen je u 2016. godini, a sezonska distribucija nezadovoljavajućih uzoraka bila je sljedeća: najveća zimi i ljeti (N=15), te po 10 uzoraka u proljeće i jesen.

Broj uzoraka kod kojih oba kriterija (za ukupni N i P) nisu zadovoljena je 10 (6 %).

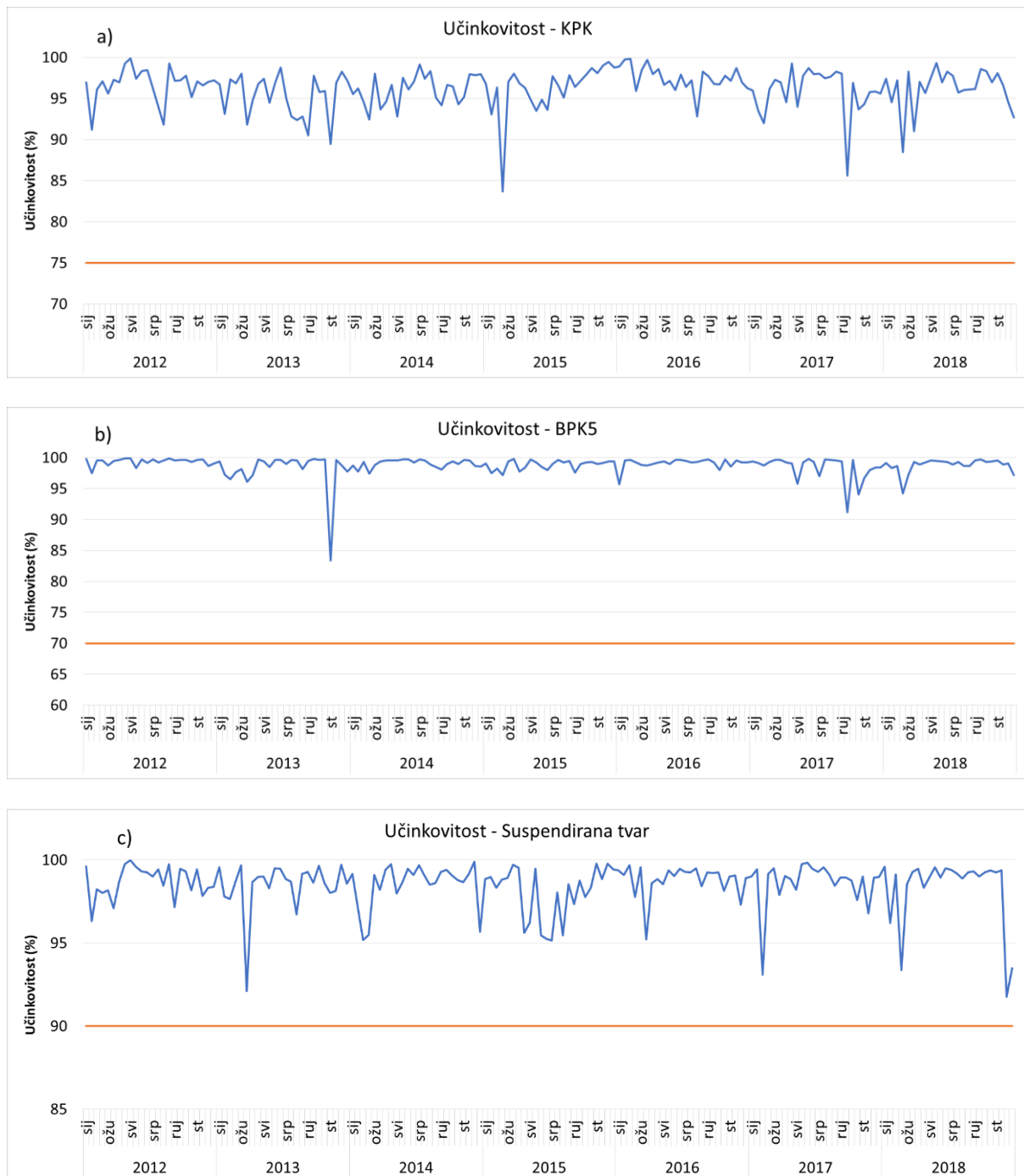


Slika 30. Efikasnost kontinentalnog uređaja za ukupni dušik



Slika 31. Efikasnost kontinentalnog uređaja za ukupni fosfor

Svi ispitani uzorci zadovoljili su kriterije za KPK (75%) , BPK₅ (70 %) i suspendiranu tvar (90 %) (Slika 32).



Slika 32. Efikasnost kontinentalnog uređaja za a) kemijsku potrošnju kisika (KPK) b) biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅) i c) suspendiranu tvar

4.5.2 Primorski uređaj

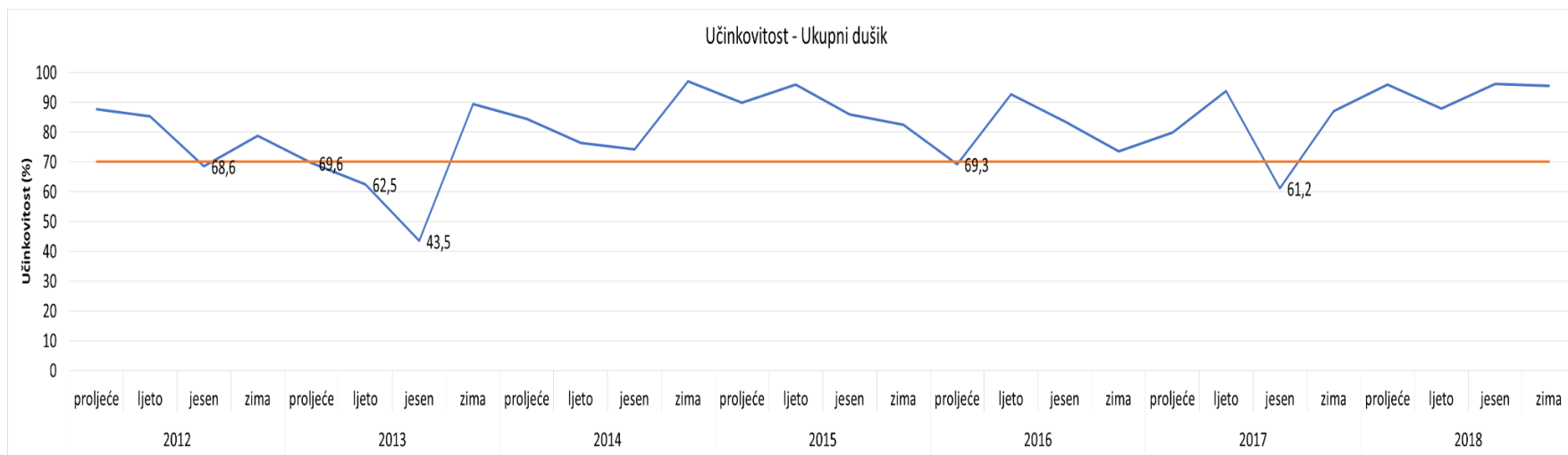
Kod primorskog uređaja, kao i kod kontinentalnog, uzorci su ocjenjeni kao nezadovoljavajući zbog smanjene učinkovitosti za smanjenje opterećenja ukupnog fosfora (minimalno 70 %) i dušika (minimalno 80 %).

Od ukupnog broja uzoraka (28) u sedmogodišnjem razdoblju minimalno smanjenje opterećenja za dušik nije zadovoljeno kod 6 (21 %) uzoraka, a raspon učinkovitosti kod ovih uzoraka kretao se od 43,5 do 69,6 % (Slika 33). Po sezonama, najveći broj nezadovoljavajućih uzoraka bio je u jesen i proljeće (po tri), te po dva u ljeto i zimi.

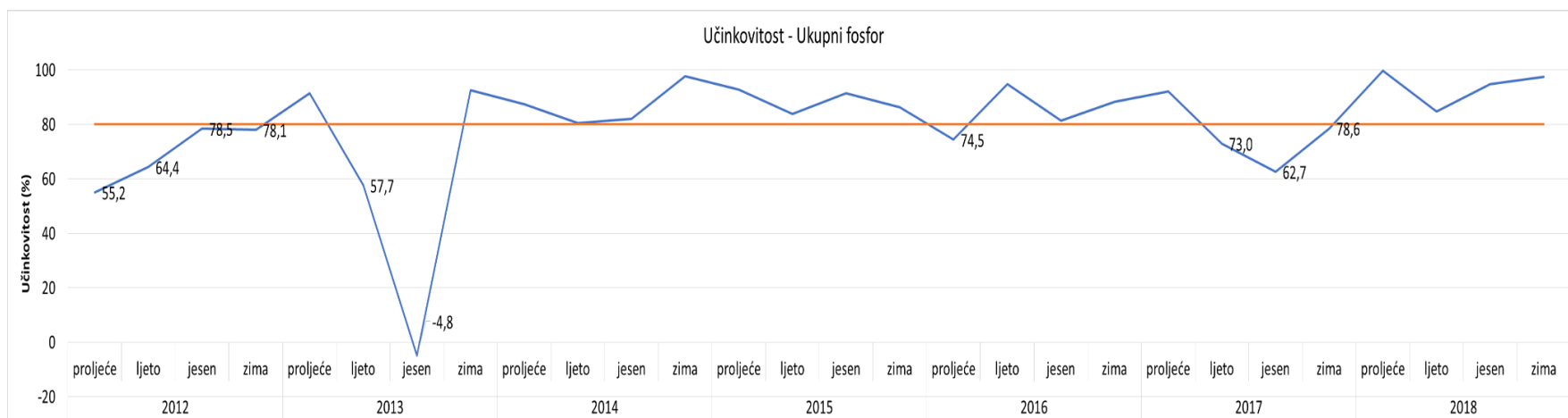
Kriterij za fosfor nije zadovoljilo 10 (36 %) uzoraka s rasponom smanjenja opterećenja od 55,2 do 78,6 %, te jednim uzorkom kod kojeg je došlo čak do povećanja opterećenja nakon procesa pročišćavanja (-4,8 %, jesen 2013.) (Slika 34).

2013. godina obilježena je s najvećim brojem uzoraka koji nisu zadovoljili kriterij za dušik (tri uzorka), a od sezona to je jesen (četiri uzorka), zatim proljeće (tri uzorka), te ljeto i zima (po dva uzorka). Kriterij za fosfor nije zadovoljio niti jedan ispitani uzorak u 2012. godini, dok su se po sezonama ravnomjerno pojavljivali (po 3 uzorka u ljeto i jesen te 2 u proljeće i zimi).

Broj uzoraka kod kojih oba kriterija (za ukupni N i P) nisu zadovoljena je 5 (18 %).

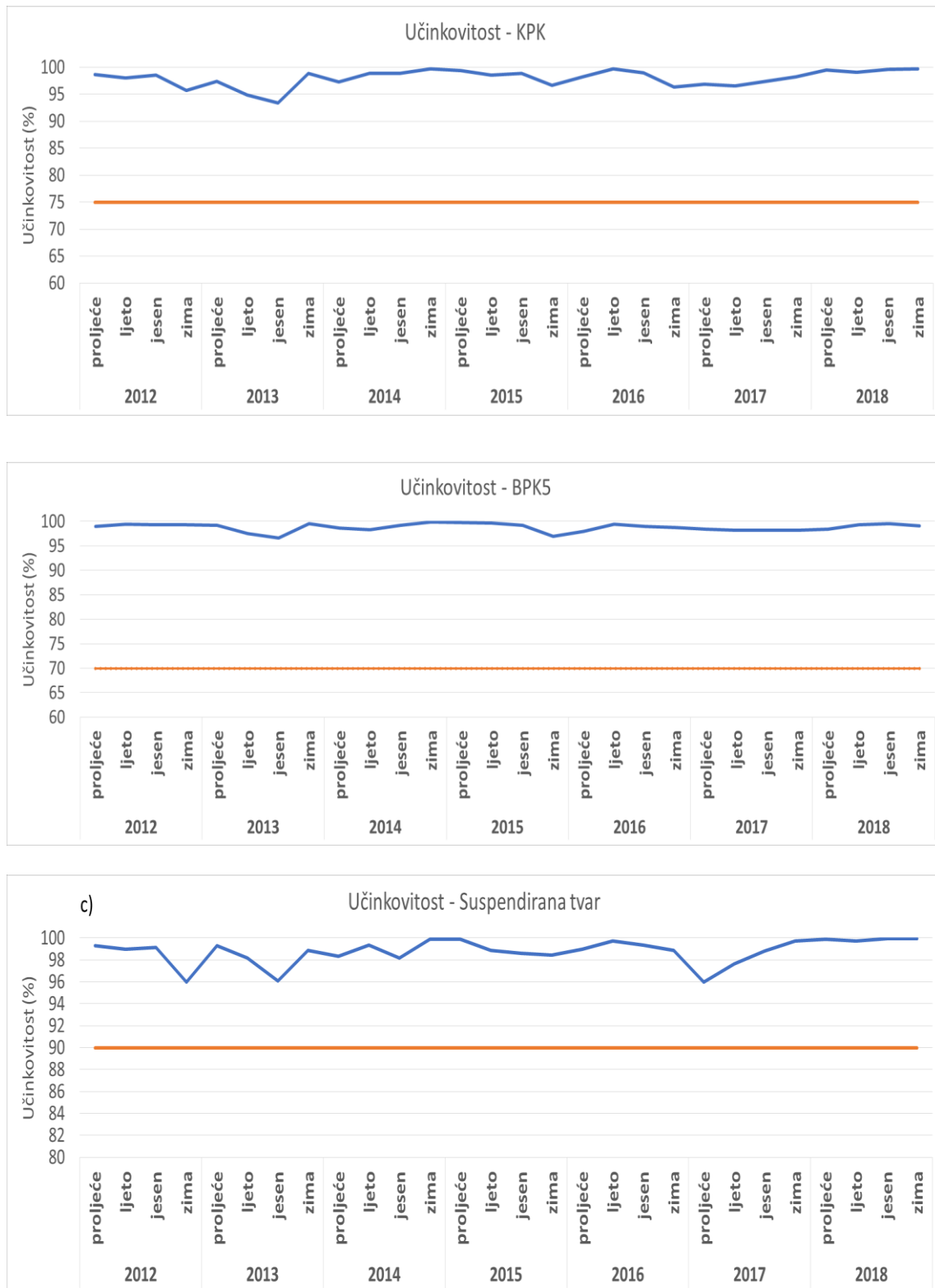


Slika 33. Efikasnost primorskog uređaja za ukupni dušik



Slika 34. Efikasnost primorskog uređaja za ukupni fosfor

Svi ispitani uzorci zadovoljili su kriterije za KPK (75%) , BPK₅ (70 %) i suspendiranu tvar (90 %) (Slika 35).



Slika 35. Efikasnost primorskog uređaja za a) kemijsku potrošnju kisika (KPK) b) biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅) i c) suspendiranu tvar

4.6 Opterećenje recipijenta

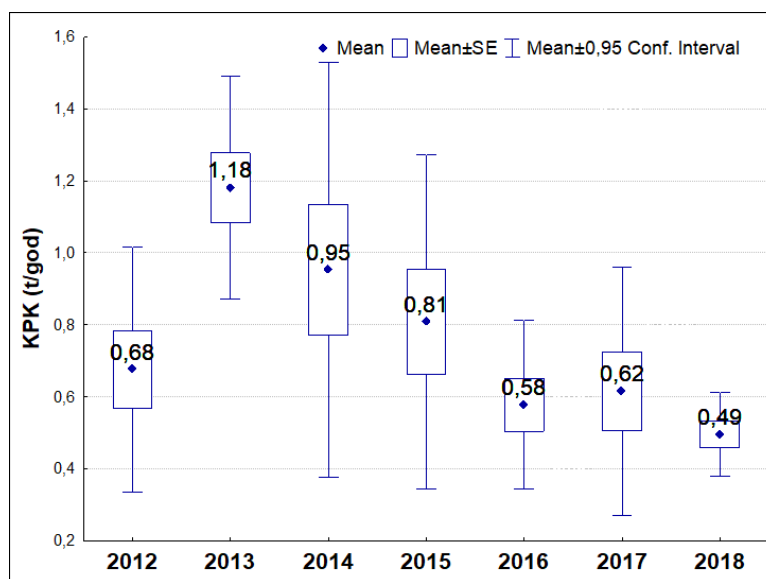
4.6.1 Po godinama

4.6.1.1 Kontinentalni uređaj

Kruskal-Wallis H testom nije utvrđena statistički značajna razlika opterećenja recipijenta kod kontinentalnog uređaja, unutar godina promatranog razdoblja za ispitivane pokazatelje.

4.6.1.2 Primorski uređaj

Statističkom analizom utvrđena je statistički značajna razlika u vrijednostima opterećenja recipijenta (t/god) za kemijsku potrošnju kisika između promatranih godina. Kruskal-Wallis H testom utvrđeno je 2018. godine manje KPK opterećenje u odnosu na 2013. (KW-H (6, N=28)=14,187; $p < 0,028$) (Slika 36).



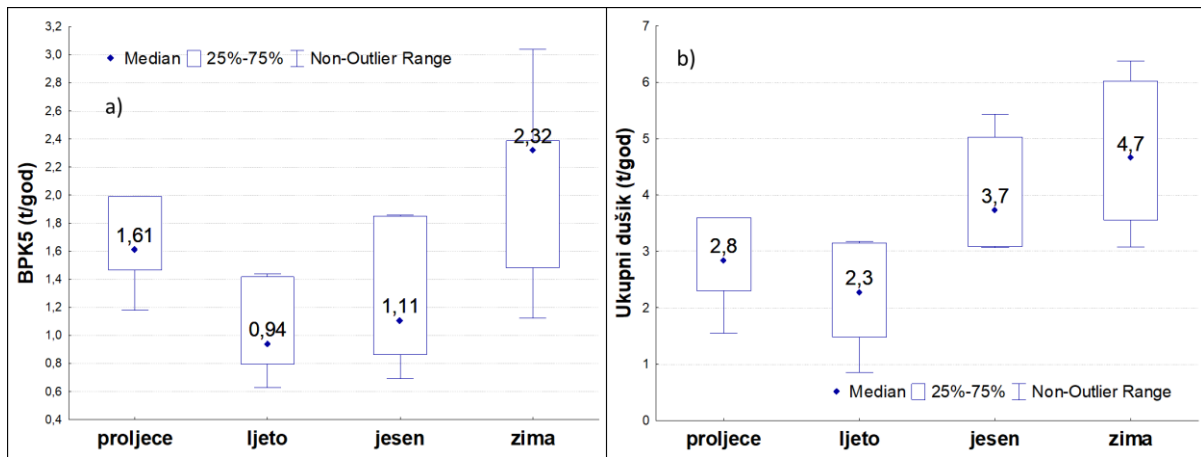
Slika 36. Rezultati Kruskal-Wallis H testa opterećenja recipijenta za KPK za primorski uređaj po godinama

4.6.2 Po sezonama

4.6.2.1 Kontinentalni uređaj

Rezultati Kruskal-Wallis H testa ukazuju na statistički značajne razlike za opterećenje recipijenta po sezonama za BPK₅ (KW-H(3, N=28)=13,396; $p=0,004$) te ukupni dušik (KW-

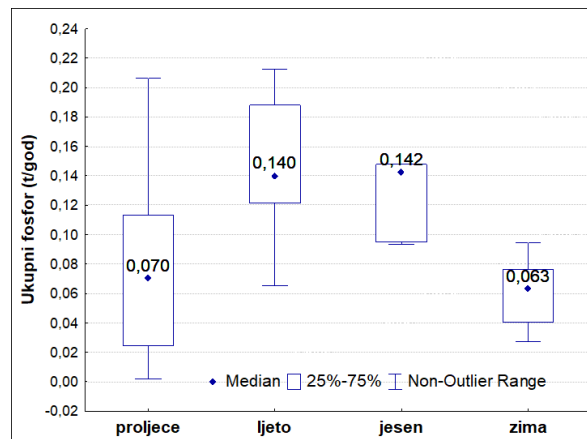
$H(3, N 28)=12,981; p=0,005$). Opterećenje recipijenta BPK_5 i ukupnim dušikom zimi je veće u odnosu na ljeto (Slika 37).



Slika 37. Rezultati Kruskal-Wallis H testa opterećenja recipijenta po sezonama za a) biokemijsku potrošnju kisika (BPK_5) i b) ukupni dušik

4.6.2.2 Primorski uređaj

Promatrajući opterećenje recipijenta po sezonama, utvrđena je statistički značajno veće opterećenje recipijenta u ljeto i jesen u odnosu na zimu ($KW-H(3, N=28)=12,9340; p=0,005$) (Slika 38).

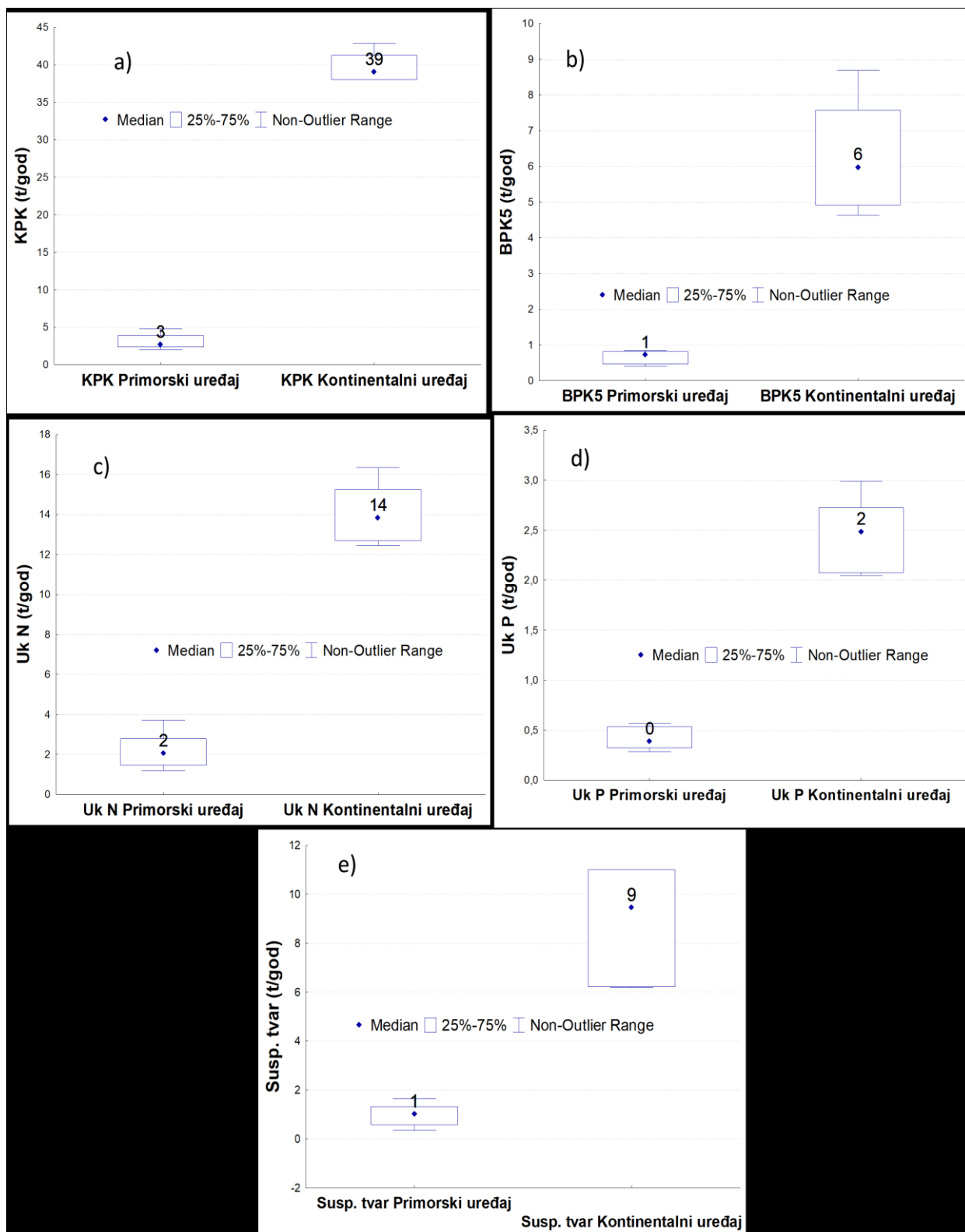


Slika 38. Rezultati Kruskal-Wallis H testa opterećenja recipijenta primorskog uređaja po sezonama za ukupni fosfor

4.6.3 Kontinentalni vs primorski uređaj

4.6.3.1 Ukupno

Uspoređujući kontinentalni i primorski uređaj Mann-Whitney U testom utvrđena je statistički značajna razlika ($p < 0,05$) ukupnog opterećenja recipijenta za sve ispitane pokazatelje: KPK (MW-U, $Z = -3,131$; $p = 0,002$), BPK_5 (MW-U, $Z = -3,131$; $p = 0,002$), ukupni dušik (MW-U, $Z = -3,131$; $p = 0,002$), ukupni fosfor (MW-U, $Z = -3,131$; $p = 0,002$), suspendirana tvar (MW-U, $Z = -3,131$; $p = 0,002$). Opterećenje recipijenta je kod svih pokazatelja veće kod kontinentalnog uređaja (Slika 39).



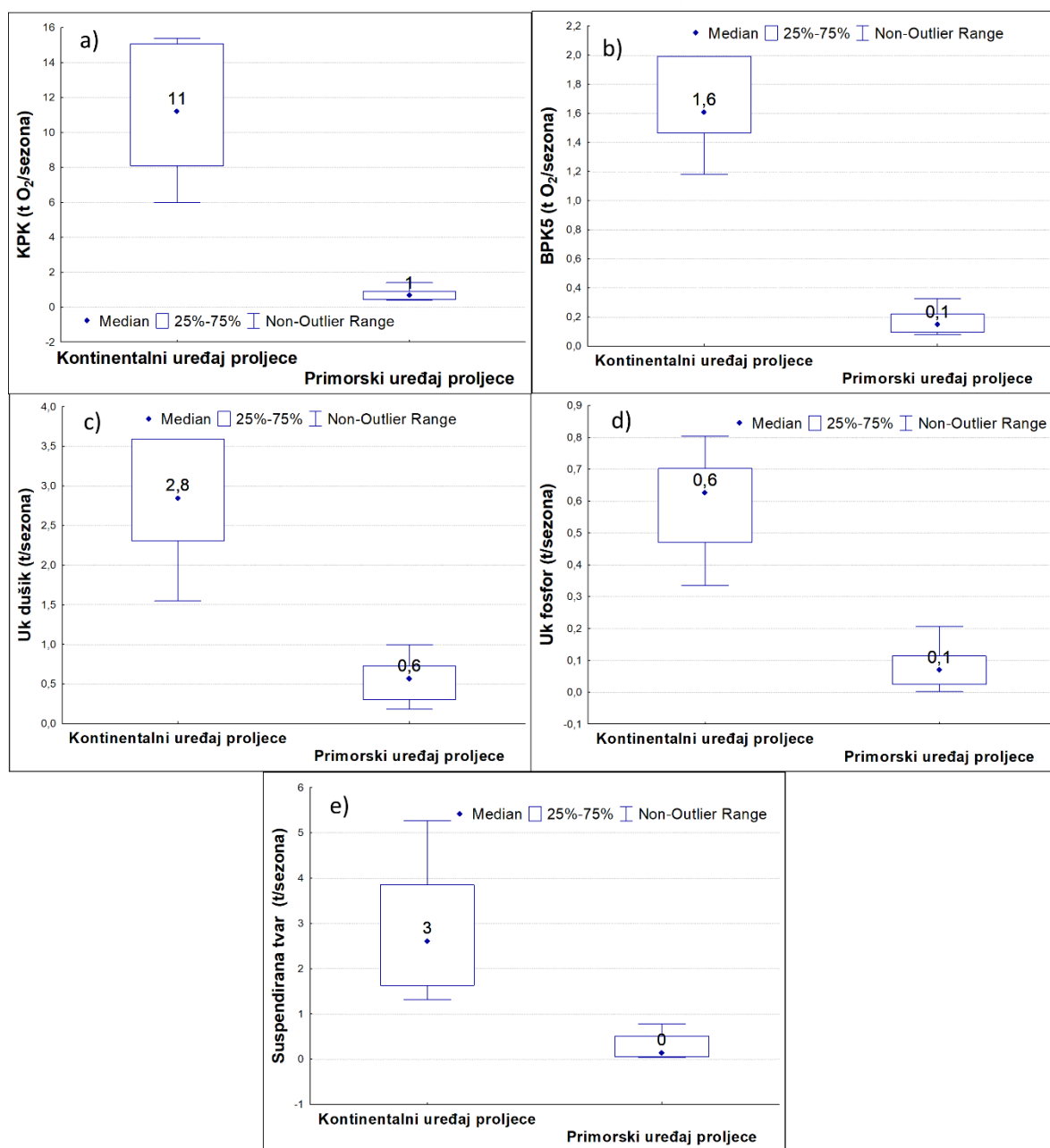
Slika 39. Rezultati Mann-Whitney U testa ukupnog opterećenja recipijenta kontinentalnog i primorskog uređaja za a) KPK b) BPK₅ c) ukupni dušik (Uk N) d) ukupni fosfor (Uk P) e) suspendiranu tvar (Susp. tvar)

4.6.3.2 Po sezonama

Mann-Whitney U test je pokazao da je opterećenje recipijenta po sezonama također značajno veće kod kontinentalnog uređaja, za sve ispitane pokazatelje.

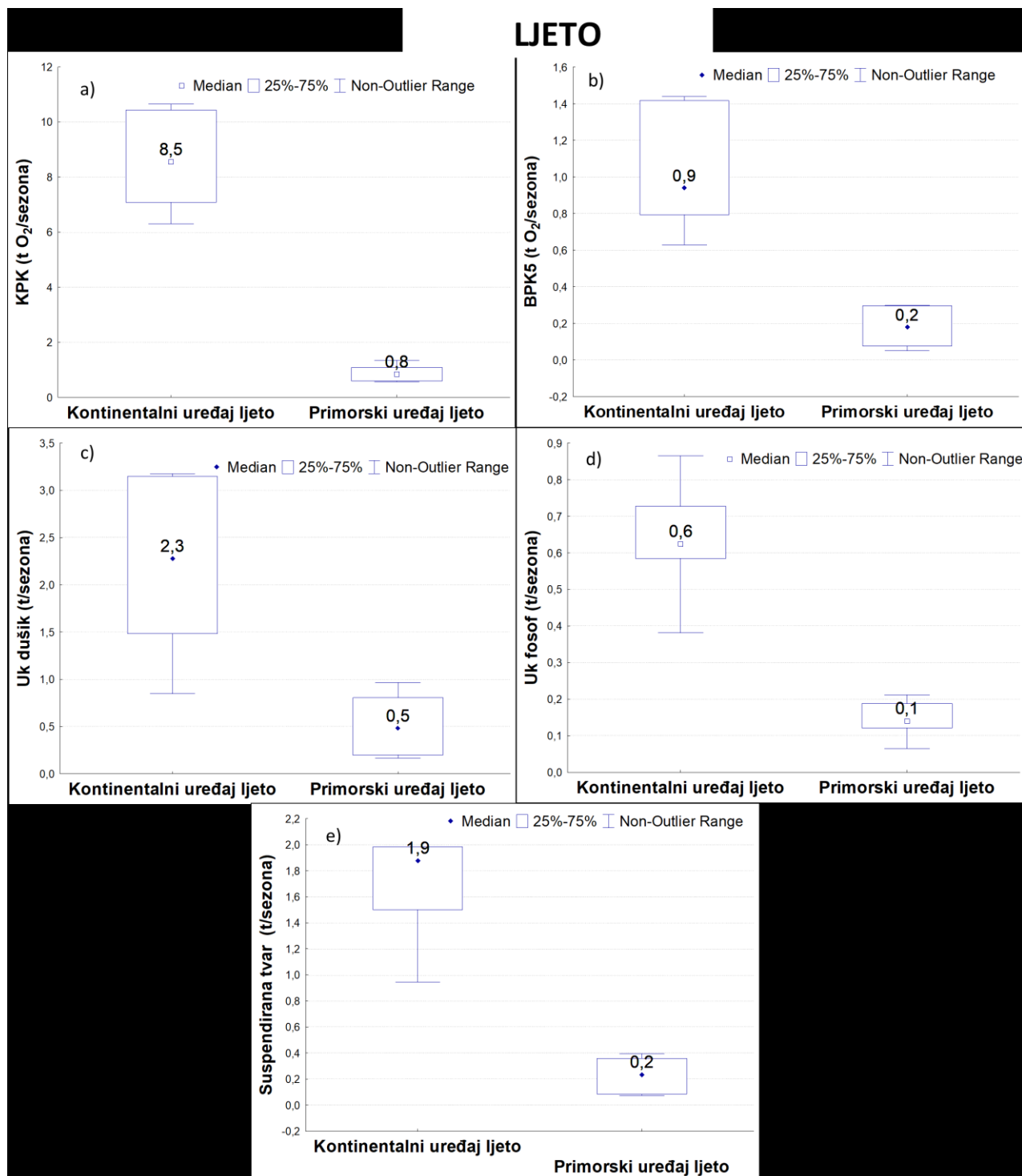
Na Slici 40. prikazana je značajna razlika u opterećenju za proljeće za KPK, BPK₅, ukupni dušik, ukupni fosfor i suspendiranu tvar (MW-U, Z=-3,131; p=0,002).

PROLJEĆE



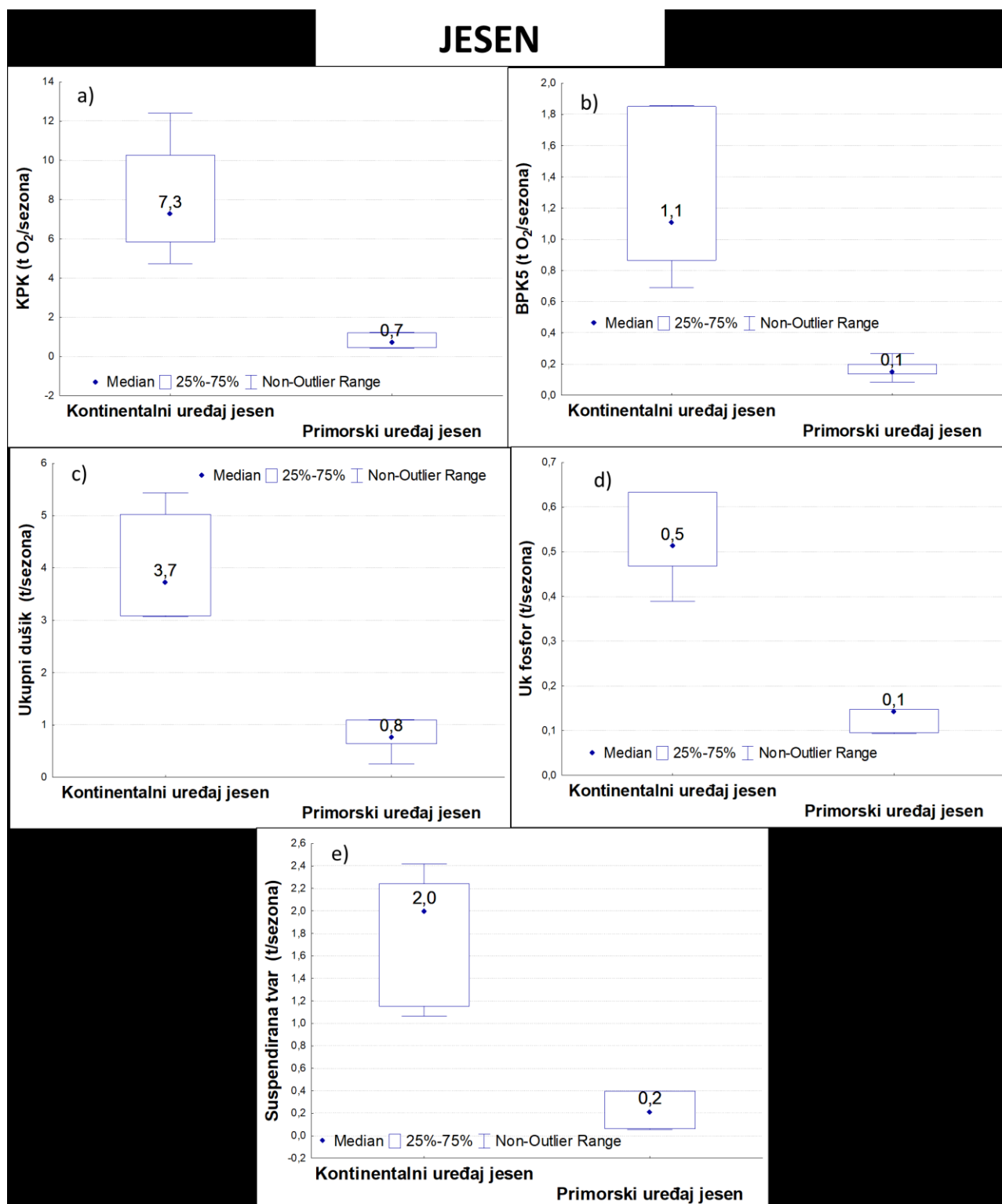
Slika 40. Rezultati Mann-Whitney U testa proljetnog opterećenja recipijenta kontinentalnog i primorskog uređaja za a) KPK b) BPK₅ c) ukupni dušik (Uk N) d) ukupni fosfor (Uk P) e) suspendiranu tvar (Susp. tvar)

Na Slici 41. prikazana je značajna razlika u opterećenju za ljeto za KPK, BPK₅, ukupni fosfor i suspendiranu tvar (MW-U, Z=3,130; p=0,002), te za ukupni dušik (MW-U, Z=3,003; p=0,003).



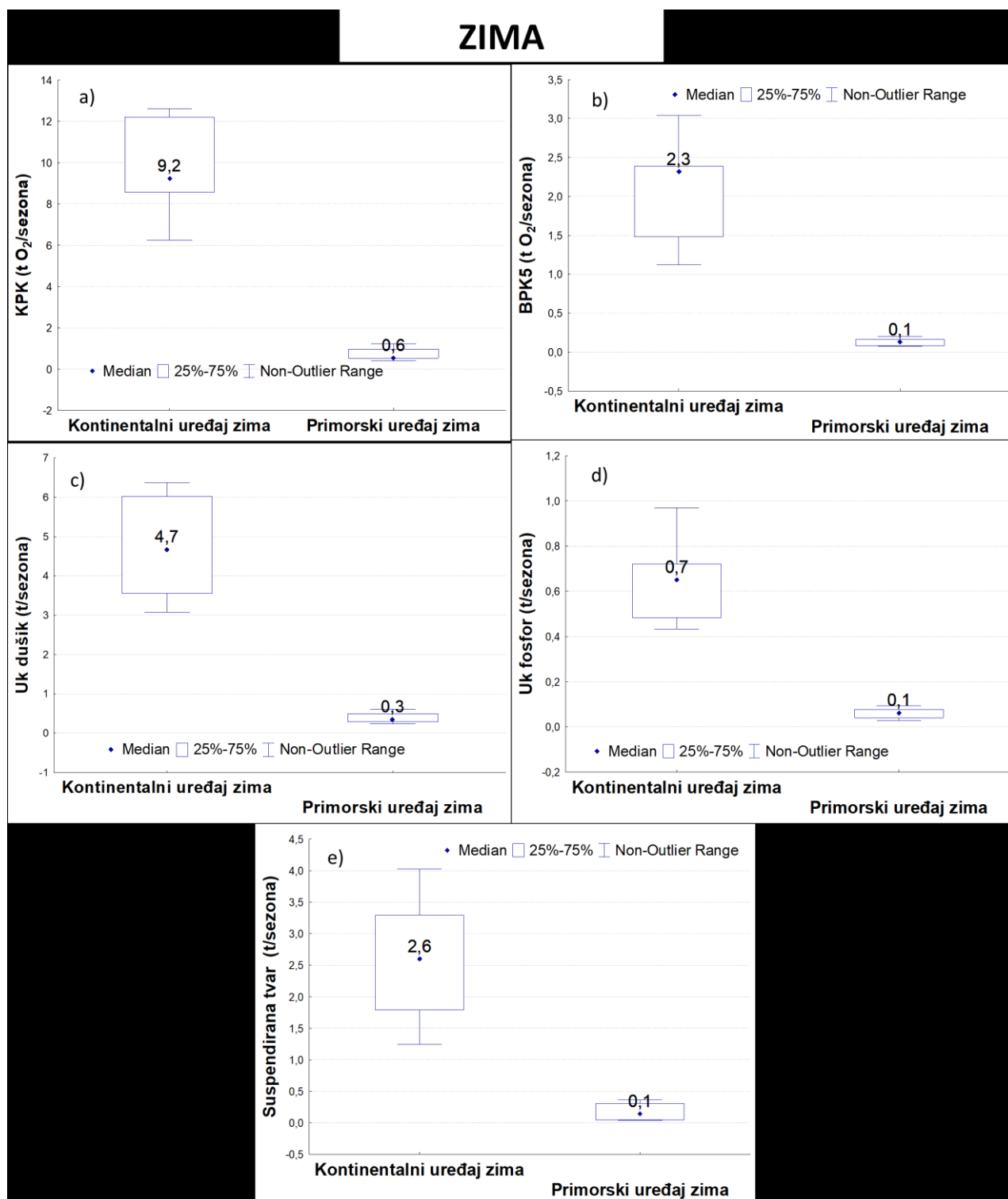
Slika 41. Rezultati Mann-Whitney U testa ljetnog opterećenja recipijenta kontinentalnog i primorskog uređaja za a) KPK b) BPK₅ c) ukupni dušik (Uk N) d) ukupni fosfor (Uk P) e) suspendiranu tvar (Susp. tvar)

Na Slici 42. prikazana je značajna razlika u opterećenju za jesen za KPK, BPK₅, ukupni dušik, ukupni fosfor i suspendiranu tvar (MW-U, Z=3,130; p=0,002).



Slika 42. Rezultati Mann-Whitney U testa jesenskog opterećenja recipijenta kontinentalnog i primorskog uređaja za a) KPK b) BPK₅ c) ukupni dušik (Uk N) d) ukupni fosfor (Uk P) e) suspendiranu tvar (Susp. tvar)

Na Slici 43. prikazana je značajna razlika u opterećenju za zimu za KPK, BPK₅, ukupni dušik, ukupni fosfor i suspendiranu tvar (MW-U, Z=3,130; p=0,002).



Slika 43. Rezultati Mann-Whitney U testa zimskog opterećenja recipijenta kontinentalnog i primorskog uređaja za a) KPK b) BPK₅ c) ukupni dušik (Uk N) d) ukupni fosfor (Uk P) e) suspendiranu tvar (Susp. tvar)

5 RASPRAVA

Analizom rezultata istraživanja učinkovitosti pročišćavanja otpadne vode u kontinentalnom i primorskom dijelu Hrvatske utvrđena je razlika u vrijednosti ulaznih koncentracija promatranih parametara, ukupnom, godišnjem i sezonskom opterećenju uređaja, godišnjem i sezonskom učinku uređaja kao i godišnjem i sezonskom opterećenju recipijenta. Utvrđena je i razlika u udjelu uzoraka koji nisu zadovoljili kriterij Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16).

Usporedbom rezultata analize otpadnih voda koje se obrađuju na kontinentalnom i primorskom uređaju utvrđena je statistički značajna razlika u ulaznim koncentracijama u razdoblju od 2012. do 2018. godine. Primorski uređaj ima 3-5 puta veće vrijednosti koncentracija za sve promatrane parametre. Mogući razlog za navedeno je utjecaj industrijske djelatnosti koja je razvijena na području kontinentalnog uređaja, dok na području primorskog uređaja industrija gotovo da i nije prisutna. Na glavni odvodni kolektor kontinentalnog uređaja priključen je kolektor industrijskih otpadnih voda (mesne i farmaceutske industrije te pivovare). Otpadne vode iz navedenih pogona pročišćavaju se na uređajima za predtretman tehnoloških otpadnih voda, nakon čega se preko kolektorske mreže odvođe do uređaja za pročišćavanje. Tako na glavni kolektor dolaze već djelomično pročišćene vode, s već smanjenim koncentracijama ispitivanih pokazatelja. Miješanje s komunalnim otpadnim vodama dovodi do razrjeđenja koncentracija tih pokazatelja. S druge strane, analiza podataka Državnog hidrometeorološkog zavoda pokazala je da je količina oborina u promatranom razdoblju na području primorskog uređaja bila za oko 70 % veća (9.484 l) od područja kontinentalnog uređaja (6.299 l). Međutim, očigledno je jači utjecaj oborinskih voda na primorskom uređaju u manjoj mjeri reducirao koncentracije ispitivanih pokazatelja, u odnosu na industrijske vode kontinentalnog uređaja. Vrijednosti ulaznih koncentracija za kontinentalni uređaj u razdoblju

od 2012. do 2018. su u padu, dok je za primorski uređaj 2018. godina, zajedno s 2014., bila najopterećenija.

Istraživanje povezanosti količine oborina i srednje dnevne temperature zraka s vrijednostima ulaznih i izlaznih koncentracija KPK, BPK₅ i suspendirane tvari, provedeno u Čakovcu tijekom ljetnih mjeseci 2015. godine pomoću RAPS metode, nije bilo učinkovito zbog velikih razlika u količini oborinama u promatranom razdoblju. RAPS metoda temelji se na određivanju točke najveće ili najmanje vrijednosti te se između vertikalnih linija na prikazu definiraju podnizovi. Usporedbom ulaznih i izlaznih vrijednosti parametara KPK, BPK₅ i suspendirane tvari sa srednjom dnevnom temperaturom zraka, vidljivo je kako ulazni nizovi svih ispitanih parametara sadrže izraženije podnizove s obzirom na srednje vrijednosti. Izlazni podnizovi nemaju značajnijih povećanja odnosno smanjenja vrijednosti. S obzirom da rezultati analize ne pokazuju povezanost između određenih parametara, pretpostavlja se kako je potreban duži vremenski period za definiranje linearnih trendova dobivenih podnizova (14).

Danas se sve više koristi razdjelni kanalizacijski sustav, kod kojeg se oborinske vode odvođe zasebnim sustavom kanalizacije. Razdjelni sustav kanalizacije ima određene prednosti s obzirom na mješoviti sustav kada je riječ o radu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Dotok vode na uređaj za pročišćavanje je ravnomjerniji; količina i sastav otpadnih voda ne variraju kao kod mješovitog sustava odvodnje, nema većih razlika između kišnog i sušnog razdoblja, što zahtijeva dodatne objekte za regulaciju procesa pročišćavanja otpadnih voda u vrijeme kišnog razdoblja (retencijski bazeni, taložnice) (15).

Istraživanjem je utvrđen smanjeni učinak kontinentalnog uređaja za BPK₅ tijekom zime te ukupni dušik tijekom jeseni i zime, dok na primorskom uređaju nije uočen sezonski utjecaj na efikasnost uređaja. Možemo pretpostaviti da do smanjenog učinka pročišćavanja na kontinentalnom uređaju u hladnijem razdoblju godine dolazi zbog niskih okolišnih temperatura. Više temperature ubrzavaju biološke procese u vodi te se samim time postupak pročišćavanja

odvija brže i učinkovitije (16). Primorski uređaj nalazi se u području s blažim klimatskim uvjetima, pa stoga navedeni utjecaj nije izražen.

Statistički značajna razlika utvrđena je i u opterećenju recipijenta, gdje su svi parametri u razdoblju od 2012. do 2018. godine veći za kontinentalni uređaj. To možemo objasniti s oko 23 puta većim protokom na kontinentalnom uređaju (prosječne godišnje vrijednosti u promatranom razdoblju od 643.216 m³, broj stanovnika oko 30.000) u odnosu na primorski (prosječne godišnje vrijednosti u promatranom razdoblju od 27.453 m³, broj stanovnika oko 7.000). Na primorskom uređaju protok je u ljeto bio značajno veći u odnosu na zimu, što je očekivano i može se povezati s povećanim brojem korisnika tijekom turističke sezone, pri čemu je recipijent u ljeto i jesen bio značajnije opterećen s ukupnim fosforom u odnosu na zimu. Što se tiče kontinentalnog uređaja, protok je bio ujednačen tijekom cijele godine, ali je opterećenje recipijenta BPK₅ i ukupnim N bilo veće zimi u odnosu na ljeto.

Uklanjanje fosfora i dušika predstavlja najveće probleme prilikom pročišćavanja otpadnih voda, a ti su elementi u najvećoj mjeri i uzročnici eutrofikacije. Rezultati istraživanja pokazuju kako je najveći broj uzoraka koji nisu zadovoljili kriterij Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16) upravo za ukupni dušik i ukupni fosfor. Uspoređujući godine istraživanja, 2013. je zabilježen najveći broj nezadovoljavajućih uzoraka za dušik kod oba uređaja, a kada promatramo sezone najviše nezadovoljavajućih uzoraka kod kontinentalnog uređaja bilo je zimi, a kod primorskog uređaja u jesen i proljeće. Prema rezultatima, još je veći broj nezadovoljavajućih uzoraka za fosfor kod oba uređaja. 2016. godine bilo je najviše uzoraka koji nisu zadovoljili kriterij Pravilnika za kontinentalni uređaj, a za primorski uređaj u 2012. godini niti jedan uzorak nije bio zadovoljavajući. Kada govorimo o učinku uklanjanja dušika i fosfora, on je veći kod kontinentalnog uređaja koji u primjeni ima treći stupanj pročišćavanja, čime se u velikoj mjeri smanjio unosa hranjivih soli u recipijent. Uklanjanje dušika i fosfora potrebno je u vodnim

područjima (crnomorski i jadranski sliv) koja su proglašena osjetljivim zbog zaštite od eutrofikacije, a prema literaturi spomenuti stupanj pročišćavanja otpadnih voda u Republici Hrvatskoj ima samo 6 uređaja za pročišćavanje, od ukupno njih 108 (17).

Rezultati ovog istraživanja ukazuju kako na postupak pročišćavanja otpadnih voda utječu klimatske prilike (temperatura, oborine), broj stanovnika te njihove navike, kao i vrsta i veličina industrije čije se otpadne vode odvođe do uređaja za pročišćavanje.

Cilj upravljanja vodama je zaštita ljudskog zdravlja, a prioritet je što veći postotak priključenosti stanovništva, kako na javni vodoopskrbni sustav, tako i na sustav javne odvodnje. Zdravstveni standard stanovništva vezan za kakvoću pitke vode kao i kakvoću vode za kupanje, ovisi o učinkovitosti vodnocomunalnog sustava. U Republici Hrvatskoj prisutna je nedovoljna priključenost stanovništva na sustav javne vodoopskrbe i odvodnje. Dok je na javni vodoopskrbni sustav priključeno oko 72 % stanovništva, na sustav javne odvodnje priključeno je samo 43% stanovništva, a samo se 28% otpadnih voda pročišćava (18). Obzirom na mali postotak otpadnih voda koji se pročišćava u Hrvatskoj, potrebno je ukazati na veću važnost kakvoći otpadne vode, kao dijelu hidrološkog ciklusa u prirodi.

Standard vodoopskrbe stanovništva značajno se razlikuje u pojedinim dijelovima Hrvatske. Prisutan je velik broj lokalnih vodovoda koji nisu u sustavu javne vodoopskrbe. Također, u manjim naseljima (do 10.000 stanovnika) otpadne vode se ispuštaju u recipijent bez prethodnog pročišćavanja, čime se ugrožava stanje vodenog ekosustava. Iz navedenih podataka možemo zaključiti kako su nužna ulaganja u izgradnju vodnocomunalnog sustava u manjim mjestima da bi se dostigli europski standardi priključenosti stanovništva na sustav javne vodoopskrbe i odvodnje. Dobro stanje voda pokušava se postići provedbom Plana upravljanja vodnim područjima za razdoblje 2016. - 2021., kojim se između ostalog određuju mjere pročišćavanja otpadnih voda kao i Višegodišnjim programom gradnje komunalnih vodnih

građevina 2014. – 2023. Ovaj dokument temelj je za gradnju sustava javne odvodnje otpadnih voda, pročišćavanje otpadnih voda te obradu mulja nastalog na uređajima (19).

Prema provedenom istraživanju jedina utvrđena razlika u učinkovitosti između primorskog i kontinentalnog uređaja tijekom ljetne sezone je veća učinkovitost primorskog uređaja za KPK, što ukazuje na dobro funkcioniranje ovog uređaja i pod najvećim opterećenjem.

6 ZAKLJUČCI

- Vrijednosti ulaznih koncentracija za kontinentalni u uređaj u razdoblju od 2012. do 2018. su u padu, s maksimumom zabilježenim 2012. godine; ispitani pokazatelji nisu se statistički značajno razlikovali po godinama; proljeće je opterećenije KPK, BPK₅ i suspendiranom tvari od jeseni
- Za primorski uređaj najveće koncentracije bilježe se 2014. i 2018. godine za sve pokazatelje; ukupni dušik i suspendirana tvar statistički su značajno veći u 2018. godini u odnosu na 2012.; zimi su ulazne koncentracije veće, ali razlika nije statistički značajna
- U razdoblju od 2012. do 2018. godine ulazne koncentracije svih pokazatelja višestruko su veće su na primorskom uređaju u odnosu na kontinentalni: za KPK pet puta, za BPK₅ i ukupni dušik tri puta, za ukupni fosfor i suspendiranu tvar četiri puta
- Ukupni protok je na kontinentalnom uređaju bio 23 puta veći od protoka na primorskom uređaju; po sezonama na kontinentalnom uređaju protok je ujednačen, dok je na primorskom uređaju ljetni protok bio značajno veći u odnosu na zimski
- Opterećenje kontinentalnog uređaja ne mijenja se po godinama i sezonski; kod primorskog uređaja je opterećenje BPK₅ bilo statistički veće 2014. godine u odnosu na 2017.
- Na primorskom uređaju u ljetnoj sezoni bilježi se maksimum opterećenja uređaja samo za pokazatelj ukupni fosfor
- Kod kontinentalnog uređaja niža okolišna temperatura utječe na učinak, koji je manji u hladnijem razdoblju godine (zima i jesen); kod primorskog uređaja učinak se značajno ne mijenja kroz ispitivane godine i sezone

- Učinak uklanjanja ukupnog dušika i fosfora je nešto veći kod kontinentalnog uređaja (za dušik je razlika i statistički značajna) što je posljedica činjenice da kontinentalni uređaj ima treći stupanj pročišćavanja kojim se uklanjaju i hranjive soli dok primorski uređaj ima drugi stupanj pročišćavanja; ljeti je uklanjanje KPK značajno učinkovitije na primorskog uređaju
- Jedina utvrđena razlika u učinkovitosti između primorskog i kontinentalnog uređaja tijekom ljetne sezone je veća učinkovitost primorskog uređaja za KPK
- Opterećenje recipijenta veće je za sve pokazatelje kod kontinentalnog uređaja (zbog puno većeg protoka); zimi je recipijent kod kontinentalnog uređaja opterećeniji BPK₅ i ukupnim dušikom u odnosu na ljeto; kod primorskog uređaja ljeto i jesen opterećeniji su ukupnim fosforom od zime
- Udio uzoraka kod kojih nije zadovoljen kriterij minimalnog uklanjanja veći je kod kontinentalnog uređaja (za dušik 21 %, za fosfor 36 %), u odnosu na primorski (za dušik 10 %, za fosfor 30 %), iako je učinak uklanjanja bio nešto veći kod kontinentalnog uređaja: za ukupni dušik (89 %) i ukupni fosfor (86 %), u odnosu na primorski (85 % za ukupni dušik i 84 % za ukupni fosfor)

7 LITERATURA

1. Tedeschi, S. (1997). Zaštita voda. Zagreb: Hrvatsko društvo građevinskih inženjera.
2. Margeta, J. (2007). Oborinske i otpadne vode: teret onečišćenja, mjere zaštite. Split: Građevinsko-arhitektonski fakultet Split.
3. Tušar, B. (2009). Pročišćavanje otpadnih voda. Zagreb: Kigen d.o.o.
4. Narodne novine. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Zagreb: Narodne novine 80/2013, 43/2014, 2720/15, 3/2016.
5. Hrvatska norma HRN EN 872:2008, prvo izdanje 2008., Kakvoća vode – Određivanje suspendiranih tvari – Metoda filtriranjem kroz filter od staklenih vlakana (EN 872:2005).
6. Standard Methods 22nd Edition , 2012., Biokemijska potrošnja kisika- 5210 D respirometrijska metoda.
7. Međunarodna norma HRN ISO 15705, prvo izdanje, 2003., Kakvoća vode – Određivanje indeksa kemijske potrošnje kisika (KPK) – Metoda s malim zatvorenim epruvetama (ISO 15705:2002).
8. Hach metoda s test kivetama LCK 349.
9. Hrvatska norma HRN EN 25663; prvo izdanje, 2008., Kakvoća vode – Određivanje dušika po Kjeldahlu – Metoda nakon mineralizacije sa selenom (ISO 5663:1984; EN 25663:1993).
10. Hrvatska norma HRN EN 26777, prvo izdanje, 1998., Kakvoća vode – Određivanje nitrita – Molekularna apsorpcijska spektrofotometrijska metoda (ISO 6777:1984; EN 26777:1993).
11. Standard Methods 22 Edition:2012, 4500 – NO₃⁻ B., Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method.
12. Mann-Whitney U test. Wikipedia.

Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Mann–Whitney_U_test

Pristupljeno: 30.6.2019

13. Kruskal-Wallis H test. Wikipedia.

Dostupno na : https://en.wikipedia.org/wiki/Kruskal–Wallis_one-way_analysis_of_variance

Pristupljeno: 30.6.2019

14. Đurin, Bojan. Ptiček Siročić, Anita. Muhar, Anamarija. Analiza povezanosti pokazatelja kakvoće otpadne vode s temperaturom i oborinama pomoću RAPS metode. // Hrvatske vode, 2017., 247-252.

15. Polančec, Gordana. Šperac Marija: Rješenje kanalizacije naselja. // Electronic Journal of the Faculty of Civil Engineering Osijek, broj 2 (2011.), 89-100.

16. Jendričko Vedrana. Završni rad: Pročišćavanje otpadnih voda, 2015.

Dostupno na: <https://repositorij.vuka.hr/islandora/object/vuka:252/preview>

Pristupljeno: 4.9.2019

17. Brajković Marko. Ćosić-Flajsig Gorana. Širac Siniša. Primjena tehnologija trećeg stupnja pročišćavanja otpadnih voda u Hrvatskoj. // Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena. Opatija: Hrvatske vode, 2011. 1073-1085.

18. Drmić, Ružica. Povodom Svjetskog dana voda, 22.ožujka 2011.// Hrvatska vodoprivreda, 2011., 8-10.

19. Kos, Elizabeta. Otpadne vode- pravni okvir, projekti i reforma vodokomunalnog sektora. // Hrvatska vodoprivreda, 2017., 13-17.

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime	Daria Harambašić
Adresa	Trg Eugena Kumičića 8, 48 000 Koprivnica
Telefonski broj	099 246 4733
E-mail	daria1111@gmail.com
Državljanstvo	Hrvatsko
Datum rođenja	26.12.1992.

Obrazovanje i osposobljavanje

20.rujan 2017.	Stručni ispit
Naziv ustanove	Ministarstvo zdravstva
Kolovoz 2016. – srpanj 2017.	Stručno osposobljavanje za rad bez zasnivanja radnog odnosa
Naziv ustanove	Zavod za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije
Listopad 2012.- rujan 2015.	Stručni studij sanitarnog inženjerstva
Naziv kvalifikacije	Stručna prvostupnica (baccalaurea) sanitarnog inženjerstva; bacc.sanit.ing
Naziv ustanove	Zdravstveno veleučilište u Zagrebu
Rujan 2008. - srpanj 2012	Srednja škola
Naziv ustanove	Gimnazija „Fran Galović“, Koprivnica

Osobne vještine i kompetencije

Strani jezik	Engleski jezik B1, njemački jezik A1
Računalne vještine	Poznavanje MS Office paketa, korištenje interneta
Vozačka dozvola	Vozačka dozvola B kategorije