

Sezonske varijacije u emisijama komunalnih otpadnih voda na području Kvarnerskog zaljeva

Tipura, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:762851>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Ivona Tipura

**SEZONSKE VARIJACIJE U EMISIJAMA KOMUNALNIH OTPADNIH VODA NA
PODRUČJU KVARNERSKOG ZALJEVA**

Diplomski rad

Rijeka, 2021.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Ivona Tipura

**SEZONSKE VARIJACIJE U EMISIJAMA KOMUNALNIH OTPADNIH VODA NA
PODRUČJU KVARNERSKOG ZALJEVA**

Diplomski rad

Rijeka, 2021.

Mentor rada: Doc.dr.sc. Marin Glad, dipl.sanit.ing.

Diplomski rad obranjen je dana 15.07.2021. na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. Izv. prof. dr. sc. Darija Vukić Lušić, dipl. sanit. ing.
2. Doc. dr. sc. Arijana Cenov, dipl. sanit. ing.
3. Doc. dr. sc. Marin Glad, dipl. sanit. ing.

Rad ima 60 stranica, 19 slika, 5 tablica, 69 literaturnih navoda.

Ovim radom zahvaljujem se...

...mentoru Doc.dr.sc Marinu Glad, dipl.sanit.ing koji mi je omogućio izradu ovoga rada pod svojim vodstvom. Hvala Vam na strpljenju, prenesenom znanju i svim stručnim savjetima koji su me usmjeravali u pisanju ovoga rada. Vaš odnos prema studentima i nesebično pružanje savjeta i pomoći poslužit će mi kao primjer...

...odsjeku za kontrolu otpada i otpadnih voda Zdravstveno – ekološkog odjela Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko – goranske županije, na trudu i nesebičnoj pomoći prilikom analiziranja uzoraka...

...svim prijateljima koji su moje dane studiranja učinili lakšima i ljepšima...

...Marku na ukazanoj podršci, razmijevanju i pruženoj ljubavi...

...mojoj obitelji, ponajviše majci Ireni i ocu Nenadu koji su me ohrabivali, vjerovali u mene te mi bili podrška u svakom segmentu moga života .

Ovaj rad posvećujem majci Ireni.

Ivona Tipura

SAŽETAK:

Obalno područje Jadranskoga mora, u posljednje je vrijeme pod izrazitim utjecajem sve većeg razvoja turizma uključujući porast urbanizacije i sve većeg broja turista, što posljedično pridonosi značajnijoj emisiji onečišćivala komunalnih otpadnih voda u područje Jadranskoga mora. Zbog navedenog, cilj ovoga rada bio je utvrditi pridonosi li ljetna turistička sezona doista povećanom opterećenju pojedinim pokazateljima u područje Kvarnerskoga zaljeva. Istraživanje je obuhvaćalo tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) smještena u Kvarnerskom zaljevu u razdoblju od pet godina (2016. – 2020.). Pratili su se koncentracije suspendirane tvar, kemijske potrošnje kisika, biokemijske potrošnje kisika, ukupnog dušika i ukupnog fosfora te protok otpadnih voda kao podloga za izračunavanje opterećenja Kvarnerskoga zaljeva ispitivanim pokazateljima.

Uređaji za pročišćavanje sadrže samo prethodni mehanički stupanj pročišćavanja uz korištenje dugih podmorskih ispusta što je u praksi duž cijele Jadranske obale. Očekivano, svi pokazatelji uglavnom su bili iznad MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020). Međutim, koncentracije pojedinih zagađivala grupiranih po mjesecima u petogodišnjem razdoblju nisu se statistički značajno razlikovale. Stoga je izračunato srednje dnevno opterećenje svakim pokazateljem grupirano po mjesecima. Analizom podataka utvrđeno je statsitički značajno veće opterećenje recipijenta u ljetnim mjesecima za svaki pokazatelj. Nadalje, ukupno opterećenje grupirano je po sezonama (proljeće, ljeto, jesen, zima) te je najveći udio opterećenja otpadnih voda bio ljeti za svaki pokazatelj.

Ključne riječi: otpadne vode, sezonske varijacije, Kvarnerski zaljev, opterećenje, uređaji za pročišćavanje

ABSTRACT:

Recently, the Adriatic coast has been heavily influenced by the development of the world tourism, which includes the growth of urbanization and the number of tourists which, consequently, contribute to significant emissions of municipal wastewater in the Adriatic Sea. Therefore, the aim of this research was to determine whether the summer's tourist season contributes to the increased load of certain indicators in the Kvarner Bay. The research subjects were three wastewater treatment plants located in the Kvarner Bay and the research covered a period of five years (2016-2020). During this period, the concentrations of suspended matter, COD, BOD₅, total nitrogen and total phosphorus, wastewater flows, as well as the load of the Kvarner Bay with each studied indicator were monitored.

All three treatment plants had a mechanical stage of treatment with long submarine outlets. Therefore it is expected all indicators to have values above the maximum allowable concentration. Based on concentrations it could not be determined whether the summer contributed to higher pollutant emissions. Therefore, the mean daily flow was taken into account, which was used to calculate the mean daily load by each indicator. The analysis showed a statistically significant higher daily load on the recipient in the summer for each indicator. The total load by each indicator in the period of five years was grouped by seasons and it was concluded that the largest share of wastewater load was in the summer (for each indicator).

Keywords: wastewater, seasonal variations, Kvarner Bay, wastewater load, wastewater flow, wastewater treatment plants (WWTPs)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Odpadne vode	1
1.1.1. Komunalne otpadne vode i njihova podjela.....	2
1.1.1.1. Kućanske otpadne vode	2
1.1.1.2. Industrijske otpadne vode	2
1.1.1.3. Oborinske vode	3
1.1.1.4. Procjedne otpadne vode	3
1.2. Pokazatelji onečišćenja otpadnih voda	3
1.2.1. Fizikalni pokazatelji onečišćenja	3
1.2.1.1. Suspendirana tvar.....	4
1.2.2. Kemijski pokazatelji onečišćenja.....	5
1.2.2.1. Organske tvari.....	5
1.2.2.1.1. Biokemijska potrošnja kisika (BPK).....	5
1.2.2.1.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK)	6
1.2.2.2. Hranjive tvari	7
1.2.2.2.1. Dušik i njegovi spojevi	8
1.2.2.2.2. Fosfor i njegovi spojevi.....	10
1.3. Pročišćavanje otpadnih voda.....	11
1.3.1. Prethodni stupanj pročišćavanja.....	11
1.3.2. Primarni stupanj pročišćavanja	12
1.3.3. Sekundarni stupanj pročišćavanja.....	13
1.3.4. Tercijarni stupanj pročišćavanja	13
1.3.4.1. Uklanjanje dušikovih spojeva	14
1.3.4.2. Uklanjanje fosfornih spojeva	15
1.4. Zakonska regulativa	15
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	17
3. MATERIJALI I METODE	18
3.1. Područje istraživanja i uzorkovanje	18
3.2. Fizikalni pokazatelji.....	18
3.2.1. Suspendirana tvar.....	18
3.3. Kemijski pokazatelji	19
3.3.1. Biokemijska potrošnja kisika	19
3.3.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK)	19
3.3.3. Kjeldahl dušik	20
3.3.4. Nitriti.....	21

3.3.5. Nitrati	22
3.3.6. Ukupni dušik	24
3.3.7. Ukupni fosfor	24
3.4. Statistička analiza.....	25
4. REZULTATI.....	26
4.1. Koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama	26
4.1.1. Koncentracije suspendirane tvari po pojedinom UPOV	26
4.1.2. Koncentracije suspendirane tvari po mjesecima	27
4.2. Koncentracija kemijske potrošnje kisika	28
4.2.1. Koncentracija kemijske potrošnje kisika po pojedinom UPOV.....	28
4.2.2. Koncentracije kemijske potrošnje kisika po mjesecima	30
4.3. Koncentracija biokemijske potrošnje kisika	31
4.3.1. Koncentracija biokemijske potrošnje kisika po pojedinom UPOV	31
4.3.2. Koncentracije biokemijske potrošnje kisika po mjesecima	32
4.4. Koncentracija ukupnog dušika.....	33
4.4.1. Koncentracije ukupnog dušika po pojedinim UPOV	33
4.4.2. Koncentracije ukupnog dušika po mjesecima.....	34
4.5. Koncentracija ukupnog fosfora.....	35
4.5.1. Koncentracije ukupnog fosfora po pojedinim UPOV	35
4.5.2. Koncentracije ukupnog fosfora po mjesecima.....	36
4.6. Protok otpadnih voda	37
4.6.1. Dnevni protok otpadnih voda po pojedinom UPOV	37
4.6.2. Dnevni protok grupiran po mjesecima.....	38
4.7. Dnevno opterećenje otpadnih voda.....	39
4.7.1. Dnevno opterećenje otpadnih voda iz pojedinog UPOV	39
4.7.2. Dnevno opterećenje otpadnih voda po pojedinim mjesecima.....	40
4.7.2.1. Opterećenje suspendiranom tvari.....	40
4.7.2.2. Opterećenje kemijskom potrošnjom kisika (KPK)	41
4.7.2.3. Opterećenje biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5)	42
4.7.2.4. Opterećenje ukupnim dušikom	44
4.7.2.5. Opterećenje ukupnim fosforom.....	45
4.8. Petogodišnje opterećenje u otpadnim vodama.....	46
4.8.1. Petogodišnje opterećenje po sezonama.....	46
4.9. PCA analiza	48
5. RASPRAVA	49
6. ZAKLJUČAK.....	54

7. LITERATURA 55

1. UVOD

Glavnim problemom današnjice ne smatra se samo količina pitke vode, već ključnu problematiku predstavlja upravo njezina kakvoća. Eksponencionalan porast stanovništva i razvoj industrije, rezultirao je produkcijom velike količine otpadnih voda, ali i krutog razgradivog i nerazgradivog otpada. Povećanjem količine otpadnih voda povećava se potreba i za energijom koja je potrebna za njezino pročišćavanje. U većini slučajeva, otpadne vode ispuštaju se u prirodni prijemnik bez prethodne obrade i time predstavljaju opasnost za vodeni okoliš te direktno ili indirektno narušavaju normalnu funkciju vodenih organizama [Tedeschi, 1997; Glancer-Šoljan i sur., 2001; Puntarić i sur., 2012;].

Prije naglog porasta stanovništva i industrijalizacije, voda je imala izraženo svojstvo samopročišćavanja. Sada je taj proces znatno otežan zbog sve većeg onečišćenja i zbog upotrebe umjetnih spojeva čija razgradnja vrlo otežana. [Tedeschi, 1997; Perišić, 2012].

Dostupnost slatke vode u svijetu uvelike se smanjuje zbog čega smo prisiljeni na potragu za novim izvorima vode. S ciljem očuvanja prirodnih resursa pitke vode, neophodna je učestalija primjena uređaja za pročišćavanje otpadne vode, racionalnije korištenje voda u prirodi te zamjena postojećih tehnologija tako zvanim čistim tehnologijama. Nekada se kao vrlo jednostavno rješenje zbrinjavanja otpadnih voda koristio postupak razrjeđenja koji podrazumijeva ispuštanje prethodno nepročišćene otpadne vode u velike prijemnike s dobrom izmjenom vode. Takav pristup pokazao se neodrživim jer je bilo pitanje vremena pojave značajnog i trajnog narušavanja ekosustava u prirodnom vodenom okolišu [Tedeschi, 1997].

1.1. Otpadne vode

Voda je dragocjeni prirodni resurs koji konstantno recirkulira u hidrološkom ciklusu vode. Voda čija su fizikalna, kemijska ili biološka svojstva promijenjena zbog unošenja različitih oblika onečišćenja poput organskih ili anorganskih materijala, patogenih mikroorganizama, teških metala ili drugih štetnih tvari nesigurnih za prirodni ekosustav, naziva se otpadna voda [Bora i Dutta, 2014]. Svaki dio vode koji se iskoristio za neku svrhu, bilo da se radi o industrijskim, komunalnim ili oborinskim otpadnim vodama, potrebno je prikupiti, obraditi u postrojenjima za pročišćavanje i tek onda ispustiti u prijemnike. Na taj način postiže se minimalan štetni utjecaj otpadne vode na okoliš. Prirodni prijemnici pročišćenih otpadnih voda mogu biti sve prirodne vode poput rijeka, jezera, i priobalnih

mora, ali vrlo važno je naglasiti da se velika količina otpadne vode može kvalitetno obraditi te ponovno upotrijebiti za određenu namjenu [Jurac, 2009].

1.1.1. Komunalne otpadne vode i njihova podjela

Komunalne otpadne vode su vode koje potječu iz različitih tipova gospodarstva, tehnoloških procesa, kućanstva te oborinske otpadne vode koje se kanaliziraju putem zajedničkog sustava u uređaj za pročišćavanje te nakon postupka njihove obrade, ispuštaju prijemnike [Radoš, 2018].

Uobičajena podjela komunalnih otpadnih voda definira se prema podrijetlu i načinu njezinog onečišćenja. Dijelimo ih na: kućanske otpadne vode, industrijske otpadne vode, oborinske vode i procjedne vode [Tušar, 2009].

1.1.1.1. Kućanske otpadne vode

Kućanske otpadne vode su vode koje nastaju uslijed svakodnevne upotrebe vode namijenjene za vodoopskrbu stanovništva unutar gradova i naselja. Svjež oblik kućanskih otpadnih voda zemljanog je mirisa, sive boje i mutnog izgleda. Može sadržavati velike suspendirane i plutajuće krutine (plastika, vrećice, krpe, fekalije), manje suspendirane krutine (djelomično raspadnute fekalije, papir, ostaci voća i povrća) te koloidne suspenzije [Mara, 2004]. Temeljno svojstvo ovakvog tipa otpadne vode je njezina biološka razgradivost jer je izrazito opterećena organskom tvari koju najvećim dijelom čine bjelančevine i ugljikohidrati. Razgradnja organske tvari započinje čim ona dospije u vodu, a svježina otpadne vode može se identificirati po koncentraciji otopljenog kisika. U svježim otpadnim vodama koncentracija otopljenog kisika otprilike je jednaka koncentraciji kao u vodovodnoj vodi, dok s vremenom, zbog uznapredovanog procesa razgradnje organske tvari, u odstajalim vodama koncentracija kisika pada te se s vremenom razvijaju anaerobni uvjeti. U kućanskim otpadnim vodama, nalaze se mikroorganizmi poput bakterija i virusa, no ipak od ukupnog broja, samo je manji dio patogenih. [Tedeschi, 1997].

1.1.1.2. Industrijske otpadne vode

Podjela industrijskih otpadnih voda bazira se na mogućnosti njihove biološke razgradnje. Biološki razgradive industrijske otpadne vode potječu najčešće iz prehrambenih industrija i imaju mogućnost odvodnje zajedno s kućanskim otpadnim vodama. S druge strane, biološki nerazgradive otpadne vode često su kontaminirane teškim metalima, aromatskim ugljikovodicima, kiselinama i lužinama, mineralnim uljima i fenolima te je za njihovu odvodnju, zajedno s kućanskim otpadnim vodama, nužna prethodna obrada [Tedeschi, 1997].

1.1.1.3. Oborinske vode

U prošlosti, oborinske otpadne vode smatrale su se čistim oblikom vode koji je sastavni dio hidrološkog ciklusa, bez mogućnosti značajnog onečišćenja prirodnog sliva. Pojavom sve većeg onečišćenja atmosfere, prometa te primjene umjetnih gnojiva i pesticida, ove otpadne vode imaju značajnu ulogu pri onečišćenju bilo kojeg oblika vodnog sustava [Tedeschi 1997].

1.1.1.4. Procjedne otpadne vode

Procjedne otpadne vode još jedan su oblik otpadnih voda specifičnog zagađenja, koji nastaje procjeđivanjem vode kroz odlagalište otpada. Takav tip vode smeđe je do crne boje, a svojim prolaskom kroz slojeve odlagališta otapa tvari opasne za okoliš, te su izrazito neugodnog mirisa. Njihov sastav uključuje 70 % organske tvari, ali su izrazito opterećene i amonijakom zbog razgradnje prisutnih proteina. Ovaj tip otpadne vode nužno je drenažnom odvodnjom sakupiti, obraditi i tek onda ispustiti u prijemnike [Mikulić, 2011].

1.2. Pokazatelji onečišćenja otpadnih voda

Pokazatelje onečišćenja otpadnih voda dijelimo na fizikalne, kemijske i biološke te ih je nužno učestalo kontrolirati radi procjene kvalitete otpadnih voda. Oni najznačajniji, koji će se pratiti u ovom istraživanju i pomoću kojih će se najlakše utvrditi sezonske varijacije u emisijama otpadnih voda, opisani su detaljno u narednim poglavljima.

1.2.1. Fizikalni pokazatelji onečišćenja

Najznačajniji fizikalni pokazatelji onečišćenja otpadnih voda su boja, mutnoća, temperatura, miris i suspendirana tvar. Prema boji lako se može procijeniti kakvoća otpadne vode kao i njezina starost. Naime, svježna voda svijetlo sive je boje, dok je starija voda, kojoj je potreban duži period prolaska u sustavu odvodnje, tamno sive do tamno smeđe boje. Tada dolazi do pojave septičkih tj. anaerobnih uvjeta. Uz boju, usko povezana fizikalna karakteristika otpadne vode je njezin miris. Miris čine plinovi koji nastaju razgradnjom organske tvari, a miris svježije otpadne vode, manje je neugodan od mirisa otpadne vode koja je podvrgnuta anaerobnom raspadanju. Uzrok karakterističnog mirisa ustajale, odnosno septičke vode je sumporovodik (H_2S) koji nastaje redukcijom sulfata u sulfid od strane anaerobnih mikroorganizama [Von Sperling, 2007].

Temperatura je jedan od važnih parametara zbog svog značajnog utjecaj na brzinu kemijske reakcije. Temperatura otpadne vode nešto je viša od temperature pitke vode zbog utjecaja kućanskih otpadnih voda koje nastaju pod utjecajem čovjekovih svakodnevnih djelatnosti [Göksel i sur., 2013]. Također, temperatura ima bitan utjecaj i na mikrobiološku aktivnost, topljivost plinova i viskoznost [Von Sperling, 2007]. Ovisno o zemljopisnom području, srednja godišnja temperatura otpadnih voda varira od 10 °C do 21,1 °C [Göksel i sur., 2013]. Temperatura otpadne vode također ima ključnu ulogu u uklanjanju određenih tvari tijekom postupaka pročišćavanja.. Xu i suradnici [2019] navode da niske temperature bitno smanjuju učinke procesa uklanjanja dušikovih spojeva – nitrifikaciju i denitrifikaciju.

Mutnoća (turbiditet) je definirana kao optičko svojstvo vode pri čemu se svjetlost raspršuje ili apsorbira od strane suspendiranih čestica u vodi, umjesto da kroz vodu prolazi bez promjene smjera [Mullins i sur., 2018]. Veličina i površina suspendiranih čestica znatno utječu na apsorpciju, odnosno raspršivanje. Mjerenje mutnoće vode važan je parametar za određivanje kvalitete vode te je važan pokazatelj učinkovitosti sustava za pročišćavanje otpadnih voda [Göksel i sur., 2013].

1.2.1.1. Suspendirana tvar

Jedan od najpraktičnijih fizikalnih pokazatelja razine onečišćenja i kvalitete otpadnih voda je suspendirana tvar. Pod pojmom suspendirana tvar, smatraju se sve čestice koje u postupku filtracije zadržavaju na filter papiru veličine pora 0, 45 μm [Glancer-Šoljan i sur., 2001]. Suspendirane se tvari mogu podijeliti na temelju kemijskih karakteristika na organske i na anorganske. Jednostavan način prema kojem se količina organske, odnosno anorganske tvari može odrediti je postupak žarenja pri visokim temperaturama pri čemu organski dio lako sagorijeva, dok anorganski dio zaostaje u obliku pepela [Göksel i sur., 2013]. Još jedna neizbježna podjela suspendiranih tvari je s obzirom na njihovu taloživost. Taložive suspendirane tvari su one koje se mogu istaložiti u periodu od jednoga sata. Ovaj postupak provodi se u Imhoff – ovom lijevku konusnog oblika te se izražava u ml/L. Frakcija koja se unutar sat vremena nije uspjela istaložiti čini netaloživu suspendiranu tvar, a ovaj postupak pokazao se vrlo korisnim prilikom procjene učinkovitosti uklanjanja suspendirane tvari pomoću taložnika u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda [Von Sperling, 2007].

Postupci uklanjanja suspendirane tvari prije ispuštanja otpadnih voda značajni su kako bi se spriječio negativni ekološki i estetski utjecaj na vodeni ekosustav. Suspendirane tvari vodu čine mutnom te postoji mogućnost njihovog taloženja na dnu vodnog recipijenta čija je

brzina toka smanjena i čija je izmjena vode slaba. U takvim sustavima, zbog prisutnosti istaloženih razgradivih organskih tvari, lako može doći do stvaranja hipoksičnih, ali i anoksičnih uvjeta zbog postupka razgranje [Tedeschi, 1997].

U uređajima za pročišćavanje otpadne vode, postupci taloženja smatraju se najučinkovitijim postupkom uklanjanja suspendiranih tvari. Iako se tim postupkom ukloni najveća količina suspendirane tvari, u obzir se treba uzeti i prisutnost teško taloživih suspendiranih tvari. Naime, za uklanjanje teško taložive suspendirane tvari koristi se postupak flotacije koji uključuje aeraciju i podizanje čestica manje gustoće na površinu taložnika. Isplivane suspendirane čestice uklanjaju se zgrtačima mulja [Nemerow, 2016].

1.2.2. Kemijski pokazatelji onečišćenja

Najčešći kemijski pokazatelji onečišćenja otpadnih voda, kao i najznačajniji pokazatelji kakvoće, podrazumijevaju organske tvari i hranjive tvari.

1.2.2.1. Organske tvari

Organske tvari prisutne u komunalnim otpadnim vodama imaju značajan utjecaj na jedan od glavnih ekoloških problema u vodenim ekosustavima. Prisutnost organskih tvari uzrokuje smanjenje otopljenog kisika kojeg mikroorganizmi troše za njihovu razgradnju. Organsku tvar prisutnu u otpadnim vodama čine najvećim dijelom proteini ($\approx 40\%$), zatim slijede ugljikohidrati (≈ 25 do $\approx 50\%$), masti i ulja ($\approx 10\%$) te u najmanjoj količini prisutni su fenoli, urea i pesticidi. Organske tvari mogu se podijeliti na razgradive i na one teško razgradive [Von Sperling, 2007].

U praksi, nije potrebno zasebno klasificirati organske tvari u smislu proteina, ugljikohidrata te masti i ulja, nego se koriste izravne ili neizravne metode za kvantifikaciju organskih tvari. U ovom diplomskom radu, koristit će se indirektna metoda za određivanje organske tvari koje uključuju biokemijsku potrošnju kisika (BPK) i kemijsku potrošnju kisika (KPK). Direktna metoda određivanja organske tvari je određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC – *Total Organic Carbon*) [Göksel i sur., 2013].

1.2.2.1.1. Biokemijska potrošnja kisika (BPK)

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) definirana je kao količina kisika potrebna mikroorganizmima za razgradnju organske tvari u određenom vremenu i pri određenoj temperaturi. Potpuna razgradnja organske tvari traje nekoliko dana (20 dana ili više), ovisno

o karakteristikama otpadne vode. Međutim, kako bi se skratilo vrijeme laboratorijskog ispitivanja uvode se standardni čimbenici:

- vrijeme od 5 dana
- temperatura od 20 °C.

Iz ovih standardnih čimbenika proizlazi parametar petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK5) te se izražava u mg/l kao O₂.

Iz razloga što se za određivanje biološki razgradive organske tvari koriste živi mikroorganizmi, metode su vrlo osjetljive i zahtjevaju neke od opreza. Ukoliko se radi o kućanskim otpadnim vodama koje sadrže veću količinu organske tvari, postoji mogućnost da se unutar pet dana potroši sav kisik prisutan u uzorku. U tom slučaju teško je odrediti opterećenost organskom tvari te se tada provodi razrijeđenje [Göksel i sur., 2013]. U nekim slučajevima, ukoliko se radi o industrijskim otpadnim vodama koje prethodno nisu obrađene te sadrže toksične komponente ili su pak prošle kroz obradu na visokim temperaturama i zbog toga sadrže zanemarivu količinu živih mikroorganizama, takve uzorke potrebno je dodatno nacijepiti mikrobnom kulturom. Mikrobne kulture namijenjene za dodatno nacijepijivanje dodaju se u uzorke u obliku aktivnog mulja izoliranog u precesima biološke obrade otpadnih voda [Marais i Ekama, 1976; Glancer-Šoljan i sur., 2001; Dhall i sur., 2012]. Također, osim što se kisik troši za razgradnju organskih tvari u otpadnim vodama, jedan dio kisika nužan je i za razgradnju dušikovih spojeva, odnosno za proces oksidacije amonijaka u nitrit u procesu nitrifikacije. Da bi se izmjerila koncentracija kisika utrošenog isključivo na razgradnju organske materije, dodaju se inhibitori nitrifikacije koji inhibiraju rast nitrificirajućih mikroorganizama [V Chapman, 1996; Glancer-Šoljan i sur., 2001; Göksel i sur., 2013].

Osim što je važan pokazatelj opterećenja otpadne vode biorazgradivom organskom tvari, BPK5 se često koristi i za procjenu učinkovitosti uređaja za pročišćavanje [Tušar, 2009].

1.2.2.1.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika (KPK) ekvivalentna je količini potrošenog kisika potrebnog za razgradnju ukupne organske tvari uz primjenu jakog oksidacijskog sredstva [Hu i Grasso, 2005; Kishimoto i Okumura, 2018]. KPK test koristi jaki kemijski oksidans u zagrijanoj otopini sumporne kiseline gdje organska tvar oksidira u CO₂ i H₂O. Potrošnja kisika potrebna za razgradnju, određuje se mjerenjem potrošene količine oksidansa titrimetrijskom ili

kolorimetrijskom metodom. Podaci o ispitivanju dostupni su za dva do tri sata te omogućuju bržu procjenu i kontrolu kvalitete otpadne vode.

Zbog jednostavnosti primjene i jake oksidacijske sposobnosti, najkorišteniji oksidans koji se danas široko primjenjuje je kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$) [Boyales, 1997]. Većina organskih tvari vrlo se lako oksidira, no postoje iznimke poput nekih ravnolančanih karboksilnih kiselina, ili pak aromatski spojevi poput benzena pri čemu je u postupku određivanja KPK potrebno primjenjivati srebrov sulfat (Ag_2SO_4) kao katalizator koji će pospješiti bolju razgradnju teško razgradivih organskih spojeva [Boyales, 1997; Glancer-Šoljan i sur, 2001]. Međutim, uobičajena prisutnost kloridnih iona u vodi još jedan je ograničavajući faktor KPK testa. Kloridi mogu izreagirati sa srebrovim ionima te istaložiti srebrov klorid i na taj način umanjiti katalitičku aktivnost srebrovog sulfata. [Hu i Grasso, 2005]. Osim klorida, takve smetnje mogu izazvati i drugi halogenidi poput bromida i jodida pri čemu mogu izazvati lažno povišene KPK vrijednosti. U tu svrhu, da bi se olakšao način određivanja samo organske tvari dodaje se živin sulfat ($HgSO_4$) kao korisno sredstvo za eliminaciju takvih smetnji [Shi i sur., 2019].

Osim što su BPK5 i KPK glavni pokazatelji učinkovitosti pročišćavanja otpadnih voda i sukladnosti ispuštanja otpadnih voda prema važećim propisima, u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, primjenjuje se i parametar omjera BPK5/KPK koji ukazuje na biorazgradivost otpadne vode te je koristan prilikom procjene tretmana kojim će se otpadna voda tretirati [Jouanneau i sur., 2014]. U ovisnosti o biorazgradivosti organske tvari, omjer BPK5/KPK nalazi se u rasponu od 0 do 1. Omjer $BPK5/KPK > 0,6$ ukazuje da je otpadna voda lako biološki razgradiva te je za takav tip vode moguće primjeniti biološki proces pročišćavanja. Omjer $BPK5/KPK < 0,3$ ukazuje na to da je voda zagađena nerazgradivom organskom tvari koju mikroorganizmi nisu u stanju razgraditi ili su pak u vodi prisutne toksične tvari porijeklom iz industrijskih otpadnih voda. U tom slučaju primjena biološkog stupnja pročišćavanja neće biti moguća. Ako je omjer BPK5/KPK u rasponu od 0,3 do 0,6, u procesu obrade otpadne vode potrebno je dodatno naciepljivanje kulturom mikroorganizama jer će proces biološke razgranje biti relativno spor [Perić i sur., 2012; Abdalla i Hammam, 2014].

1.2.2.2. Hranjive tvari

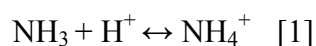
Ključna posljedica nakupljanja prekomjerne količine hranjivih tvari u vodenim ekosustavima je pojava eutrofikacije. Dušik i fosfor općenito se smatraju ključnim hranjivim

tvarima koje dovode do te pojave, a poljoprivredne i urbane aktivnosti smatraju se glavnim izvorima hranjivih tvari u vodenim ekosustavima. Eutrofikacija ima brojne negativne učinke na vodene ekosustave. Prekomjerna količina hranjivih tvari uzrokovat će prekomjeren rast algi i biljnih organizama te kao posljedica njihove razgradnje vrlo lako dolazi do potrošnje kisika i stvaranja anoksičnih uvijeta. Ono što dodatno utječe na smanjenje otopljenog kisika u vodi je potrošnja kisika potrebnog za oksidaciju dušikovih spojeva pomoću specifičnih mikroorganizama. Takvi uvjeti pogubni su za ribe i druge vodene organizme te se smataju ozbiljnim čimbenikom narušavanja biološke raznolikosti. Nadalje, prekomjerno cvjetanje pojedinih algi može imati štetan učinak na zdravlje ljudi i životinja zbog proizvodnje toksičnih tvari. Glavni uzrok prekomjenog nagomilavanja hranjivih tvari je primjena prirodnih ili umjetnih gnojiva, detergenata, ispuštanje nepročišćene otpadne vode te procjeđivanje oborinskih voda [Carpenter i sur., 1998; De Borja i sur., 2016].

1.2.2.2.1. Dušik i njegovi spojevi

Dušik se u otpadnoj vodi nalazi u obliku organskih i anorganskih spojeva. U okolišu se može pronaći unutar svojih sedam oksidacijskih stanja, a promijene iz jednog u drugo oksidacijsko stanje ostvaruje se biološkim djelovanjem mikroorganizama. Primjerice, amonijev ion (NH_4^+) oksidacijskog je stanja -3, a s druge strane, ako je dušik u obliku nitrata (NO_3^{2-}), tada je njegovo oksidacijsko stanje +5 [Sedlak, 1991]. Anorganski oblici dušika najčešće prisutni u otpadnoj vodi su amonijak, amonijev ion, nitrat i nitrit. Organski dušik podrazumijeva sve tvari kod kojih je dušik vezan za ugljik te se najčešće javlja u obliku proteina, aminokiselina i uree koji se relativno brzo hidroliziraju u amonijak [Wall, 2013]. Kada se u prirodnim vodenim ekosustavima pronađe veća količina organskih dušikovih spojeva i amonijaka, tada je to pokazatelj svježeg zagađenja komunalnim otpadnim vodama. U svježim otpadnim vodama, 60 % dušika nalazi se u organskom obliku, dok ostalih 40 % dušika čini amonijev oblik. Oksidirani oblik dušika (nitrat i nitrit), u svježim otpadnim vodama nalazi se u vrlo malim koncentracijama [Sedlak, 1991; Wall, 2013]. Organski dušik i amonijak laboratorijski se određuju zajedničkom metodom po Kjeldahlu koja se uspotavila korisnom metodom za određivanje organskog dušika kada se dio već razgradio do amonijaka. Stoga, Kjeldahl dušik čini zbroj organskog dušika i amonijaka (ioniziranog ili neioniziranog), a sam princip metode se temelji na prevođenju dušične organske tvari u amonijak uz pomoć jake kiseline i visoke temperature [Wall, 2013].

Amonijak se u prirodnim ili otpadnim vodama može pojaviti u obliku iona (NH_4^+) ili u slobodnoj neioniziranoj formi (NH_3) prema slijedećoj dinamičkoj ravnoteži [1]:



Oblik u kojem će se amonijak pojaviti u vodi ovisi o pH vrijednosti vodenog medija. Ako se radi o prirodnim vodama čiji je pH blizu neutralnog (7,0) ili je pak pH vrijednost $< 6,9$, tada će amonijak biti u svom ioniziranom obliku (NH_4^+) [Von Sperling, 2007; Trygar, 2009]. Takav oblik amonijaka ne predstavlja izravnu opasnost za okoliš. Opasnost od ioniziranog amonijaka može nastupiti nakon njegove oksidacije u nitrat u procesu nitrifikacije [Lájer, 2012]. Ako se pH vode poveća iznad 8, tada će koncentracija neioniziranog amonijaka (NH_3) naglo početi rasti te će u takvoj formi postati toksičan za ribe i druge vodene organizme zbog mogućnosti slobodnog difundiranja kroz epitel membrane [Wall, 2013; Huang i sur. 2018]. U rijetkim situacijama, kada je $\text{pH} \approx 9,5$, koncentracija NH_3 i NH_4^+ približno je jednaka [Von Sperling, 2007].

U prisutnosti otopljenog kisika u vodi, procesom nitrifikacije, amonijak se oksidira u nitrat u procesu koji uključuje dva koraka. U prvom koraku aerobne nitrificirajuće bakterije iz roda *Nitrosomonas* pretvaraju amonij u nitrit, dok druga skupina aerobnih nitrificirajućih bakterija iz roda *Nitrobacter* dovršava pretvorbu nitrita u nitrat. Te dvije reakcije su povezane i brzo se nastavljaju zbog čega su količine nitrita u vodi obično niske i kratkotrajne [Sedlak, 1991; Trygar, 2009]. Ovim procesom troše se znatne količine otopljenog kisika što može predstavljati prijetnju organizmima prisutnim u vodenom okolišu. Isto tako, alge koriste amonij i nitrate kao hranjivo za izgradnju sebi važnih organskih spojeva te će prekomjerna količina hranjiva izazvati njihov prekomjeren rast – eutrofikaciju [Wall, 2013]. Kao posljedica eutrofikacije, cijela površina vodenog tijela može postati prekrivena vodenim algama koje smanjuju prodor svjetlosti potrebne za normalno funkcioniranje organizama prisutnih u dubljim slojevima [Niculescu, 2017]. Ako je u vodi prisutna povišena koncentracija nitrata, to je indikator ranijeg ispuštanja komunalnih otpadnih voda kada je proces oksidacije već uznapredovao [Tedeschi 1997].

Nakon nekog vremena, kada se u vodenom mediju potroši sav otopljeni kisik i kada nastupe anaerobni uvjeti, nitrat se u procesu denitrifikacije reducira u plinoviti dušik (N_2). Za razliku od nitrifikacije, za čije su odvijanje potrebne samo dvije skupine mikroorganizama, proces denitrifikacije može obavljati relativno širok raspon bakterija [Cret i sur., 2012].

U praksi i u laboratorijskim ispitivanjima radi olakšanog praćenja stanja u okolišu te radi kontrole ispuštanja otpadnih voda, koristi se parametar ukupni dušik. Ukupni dušik uključuje anorganski i organski dušik, izuzev plinovitog dušika (N_2), te se dobije računski

zbrajanjem Kjeldahl dušika (amonijak i organski dušik), nitrita i nitrata [Koistinen i sur., 2019].

1.2.2.2.2. Fosfor i njegovi spojevi

Kako bi se spriječila pojava eutrofikacije vodenih tijela, uz dušikove spojeve, nužno je i kontrolirati fosfor i njegove spojeve koji također predstavljaju ograničavajuće hranjivo za rast vodenih algi. Fosfor (P) je ključan element svih živih organizama, glavna je komponenta DNK i RNK molekula te je neophodan za eneietski metabolizam svih živih bića. Izniman porast populacije, povezan je sa povećanom potrebom hrane poljoprivrednog porijekla, što zapravo u velikoj mjeri ovisi o upotrebi mineralnih fosfornih gnojiva. Stoga, najveći izvor fosfornih spojeva u vodenom okolišu antropogenog je porijekla, a osim što se ponajviše koristi u poljoprivredi i pri proizvodnji mineralnih gnojiva, fosforni spojevi su glavna komponenta i sintetskih detergenata [Kroiss i sur., 2011; Koistinen i sur., 2017].

U prirodnom okruženju, fosfor potječe iz stijena te je prisutan u obliku čestica kao mineral niske topljivosti i u takvom je obliku njegova dostupnost biljkama i algama prilično ograničena. Kada su u vodenom sustavu prisutni aerobni uvjeti, razgradnja organskih fosfornih spojeva također će rezultirati pojavom fosfornih spojeva niske dostupnosti za biljne organizme. Suprotno tome, u anaerobnim uvjetima proces razgradnje rezultat će oslobađanjem topljivih oblika fosfora lako dostupnih algama. Dakle, prirodno okruženje predstavlja ograničeni izvor fosfornih spojeva, te dokle god se takvi spojevi nalaze u aerobnim uvjetima, njihova količina neće biti dovoljna za normalan rast algi [Kroiss i sur., 2011].

Glavni izvori zagađenja vodenih ekosustava fosfornim spojevima su emisije komunalnih i industrijskih otpadnih voda te odvodnja sa poljoprivrednih zemljišta. Fosforni spojevi u komunalne otpadne vode dospijevaju putem ljudskih izlučevina i putem primjene detergenata. Industrije koje se bave proizvodnjom detergenata i mineralnih fosfornih gnojiva prisiljene su pak na primjenu naprednijih tehnologija za uklanjanje fosfornih spojeva iz otpadne vode prije njihovog ispuštanja u prirodne recipijente [Kroiss i sur., 2011; Ruzhitskaya i Gogina, 2017]. Najčešći oblici fosfora prisutnih u otpadnim vodama su organski fosforni spojevi, ortofosfati i polifosfati. Od 70 do 90 % fosfora u otpadnoj vodi čine topljivi ortofosfati i polifosfati koji se mogu hidrolizirati u ortofosfate [Ruzhitskaya i Gogina, 2017]. Ortofosfati još se nazivaju i reaktivni fosfor, u potpunosti je biorasploživ te je jedini oblik fosfora koji se prilikom laboratorijskog određivanja može direktno odrediti. U

postupku određivanja ukupnog fosfora u otpadnim vodama, nužna je prethodna obrada, tj. kiselna hidroliza u kojoj će se sav fosfor prevesti u ortofosfate te će se oni određivati spektrofotometrijski. Važno je naglasiti da fosfor u otpadnoj vodi može biti topljiv (ortofosfati i polifosfati), ali i vezan za suspendiranu organsku tvar. Stoga je prilikom određivanja ortofosfata uzorak potrebno profiltrirati kroz membranski filter papir s porama promjera 0.45 µm [Von Sperling, 2007; Ruzhitskaya i Gogina, 2017; Dijkstra i sur., 2020].

1.3. Pročišćavanje otpadnih voda

S ciljem zaštite ljudskog zdravlja te u svrhu sprječavanja neprihvatljive štete za vodeni okoliš, nužno je primijeniti postupke pročišćavanja svakog oblika otpadne vode. U tu svrhu potrebno je dizajnirati vodene građevine s točno određenim tokom i mehanizmom pročišćavanja kako bi taj proces bio što učinkovitiji. Postupci pročišćavanja dijele se na četiri osnovna stupnja koja uključuju:

- prethodni stupanj pročišćavanja
- prvi (primarni) stupanj pročišćavanja
- drugi (sekundarni) stupanj pročišćavanja
- treći (tercijarni) stupanj pročišćavanja [Pescod, 1992].

1.3.1. Prethodni stupanj pročišćavanja

Prethodni stupanj pročišćavanja sadrži nekoliko glavnih građevina čija je glavna uloga uklanjanje grubih krutina iz otpadne vode te se sastoji od rešetke, pjeskolova i mastolova. Iz kanalizacijskog se sustava otpadne vode pomoću crpnih postaja koje sadrže pružne pumpe prenose do ključnih građevina za njihovo pročišćavanje. Otpadna voda prvo nailazi na rešetke koje mogu biti različitih dimenzija, ovisno o vrsti i količini otpadnih voda koje uređaj obrađuje [Tušar, 2009]. Rešetke su građene od uspravnih šipki te se dijele na fine, srednje i grube rešetke, a glavna im je uloga uklanjanje velikih nerazgradivih i plutajućih predmeta poput lišća, grančica, plastike, krpa i papira. Uklanjanje ovih sastojaka provodi se u svrhu zaštite čitavog postrojenja i opreme od mogućih oštećenja, začepjenja i nakupljanja neželjenog materijala koji će ometati procese pročišćavanja [Asthana i sur., 2016].

Nakon rešetki, postavljaju se pjeskolovi u kojima se postupkom taloženja uklanjaju pijesak, šljunak i druge anorganske tvari veće gustoće od vode. Svrha uklanjanja navedenih tvari je sprječavanje erozije i začepjenja cjevovoda i pumpi [Asthana i sur., 2016]. U postupku taloženja pijeska nastoji se izbjeći istovremeno taloženje organske tvari. U tu se svrhu vrlo često koriste aerirani pjeskolovi koji su se pokazali najučinkovitijima, a osim toga

aeracija pridonosi obogaćenju otpadne vode kisikom [Pescod, 1992; Tedeschi, 1997; Tušar, 2009].

Uz pjeskolov, druga bitna građevina je mastolov u kojem se prirodnim procesom isplivavanja (flotacije) uklanjaju tvari čija je gustoća manja od gustoće vode, što uključuje odvajanje masti i ulja. Ovim postupkom moguće je ukloniti čak do 90 % masnoća u nekoliko minuta. Vrlo često se u praksi primjenjuje istovremena kombinacija pjeskolova i mastolova uz uvođenje mjehurića zraka na koje lako prijanjaju čestice ulja i masti, ali i suspendirane čestice veće gustoće od gustoće otpadne vode [Asthana i sur., 2016].

Nakon primjene pjeskolova i mastolova slijedi primjena primarnog stupnja pročišćavanja otpadnih voda, a vrlo često se između prethodnog i primarnog stupnja postavljaju građevine za egalizaciju odnosno ujednačavanje protoka otpadne vode. U pojedinim dijelovima dana kada su izraženije ljudske ili industrijske aktivnosti moguća su veća opterećenja uređaja što pridonosi slabijoj učinkovitosti pročišćavanja. Kako bi se olakšalo održavanje jednolike količine protoka, grade se takve građevine s kontroliranim otpuštanjem vode u daljnje postupke pročišćavanja [Tedeschi, 1997; Tušar, 2009; Asthana i sur., 2016].

1.3.2. Primarni stupanj pročišćavanja

Nakon prolaska kroz objekte za prethodnu obradu, otpadna voda još uvijek sadrži suspendirane tvari koje se uspješno uklanjaju u procesu sedimentacije u primarnim taložnicima. Značajan dio suspendiranih tvari organskog je porijekla te ovaj postupak podrazumijeva i smanjenje opterećenja BPK5 vrijednosti [Von Sperling, 2007]. Primarni taložnici najčešće su kružnoga oblika, duboki 3 – 5 m, u kojima se otpadna voda zadržava 2 – 3 sata. Na dnu taložnika izdvaja se talog (primarni mulj) koji se crpkama odvodi na daljnju obradu, kao i mulj prikupljen s površine taložnika [Pescod, 1992].

Uz lako taložive suspendirane tvari, u otpadnoj je vodi prisutna značajna količina pahuljičastih tj. koloidnih čestica malih dimenzija za čiji je proces taloženja potreban dugotrajan period. Osim što su vrlo malih dimenzija, karakteristika koloidnih čestica je i njihova negativna nabijenost što uzrokuje njihovo međusobno odbijanje te je proces njihovog odvajanja dodatno otežan. Da bi se proces njihovog uklanjanja ubrzao, primjenjuju se procesi koagulacije i flokulacije. U procesu koagulacije najčešće se dodaju soli aluminijske i željezne u svrhu destabilizacije naboja. Nakon destabilizacije, slijedi proces flokulacije koji

podrazumijeva adsorpciju destabiliziranih koloidnih čestica na flokulant i stvaranje većih i „lakše taloživih“ pahuljica [Tedeschi 1997].

Tijekom primarne obrade otpadnih voda, količina suspendirane tvari smanjuje se za 50 – 70%, a BPK5 za 25 – 50% [Pescod, 1992].

1.3.3. Sekundarni stupanj pročišćavanja

Sekundarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda sastoji se od aeracijskog bazena i sekundarnog taložnika. Proces sekundarne obrade otpadnih voda zamišljeni su na način da oponašaju mehanizme razgradnje koji se inače javljaju u prirodnim vodenim tijelima. Stoga, glavnu ulogu u ovom stupnju pročišćavanja imaju upravo živi mikroorganizmi. Nakon primarnog taloženja, u otpadnoj vodi zaostaje biorazgradiva otopljena i koloidna organska tvar koja se u aeracijskim bazenima razgrađuje aerobnim biološkim procesima obrade od strane mikroorganizama. Mikroorganizmi, pretežno bakterije, metaboliziraju organsku tvar te na taj način dobivaju energiju potrebnu za rast, razvoj i razmnožavanje. Razgradnjom organske tvari nastaju krajnji anorganski produkti, uglavnom CO₂, H₂O i NH₃.

Nakon razgradnje u aeracijskim bazenima u prisutnosti kisika, mikroorganizmi se iz vode odvajaju sedimentacijom u sekundarnim taložnicima. Talog izdvojen u ovom postupku naziva se aktivni biološki mulj koji se ponovno reciklira natrag u aeracijski bazen kako bi se osigurala dovoljna količina mikroorganizama za aerobnu razgradnju. Višak mulja odvodi se na obradu, a pročišćena voda ispušta se u prijemnike ili se pak podvrgava tercijarnom stupnju pročišćavanja [Pescod, 1992; Von Sperling 2007].

1.3.4. Tercijarni stupanj pročišćavanja

Tercijarnim stupnjem pročišćavanja otpadnih voda dobiva se visoka razina pročišćavanja te se ovi postupci primjenjuju kada je iz otpadne vode potrebno ukloniti određene sastojke koji se ne mogu ukloniti primarnim ili sekundarnim stupnjem pročišćavanja [Pescod, 1992]. Metode tercijarnog pročišćavanja se dijele na fizikalne, kemijske i biološke postupke koji uključuju čitav niz metoda potrebnih za precizno uklanjanje pojedinih sastojaka. Ovi postupci primjenjuju se kao završni postupci obrade otpadne vode, a neki od primjera su adsorpcija, membranska filtracija, ionska izmjena i dezinfekcija kojima se teži otkloniti mutnoća, boja, mikroorganizmi, hranjive tvari, teški metali ili je pak nužno omekšati vodu ili smanjiti njezinu slanost [Tedeschi, 1997].

Postupci tercijarne obrade otpadnih voda najširu primjenu imaju u uklanjanju dušika i fosfora u svrhu sprječavanja eutrofikacije. Njihovo uklanjanje postiže se primjenom aktivnog mulja s odabranim mikroorganizmima uz kombinaciju aerobnih i anaerobnih uvjeta [Iordache i sur., 2010].

1.3.4.1. Uklanjanje dušikovih spojeva

Za uklanjanje dušikovih spojeva uobičajeno se koriste biološki procesi uklanjanja zbog svoje ekonomske isplativosti te se u tu svrhu primjenjuju procesi nitrifikacije i denitrifikacije [Okabe i sur., 2011]. Ta dva proces zahtijevaju različite uvjete te se zbog toga odvijaju u dvije različite zone reaktora - aerobna i anaerobna zona [Komorowska – Kaufman i sur., 2006].

Nitrifikacija se provodi u dva koraka te je za svaki pojedini korak odgovorna zasebna skupina prokariotskih mikroorganizama. Za provođenje procesa nitrifikacije odgovorni su aerobni autotrofni nitrificirajući mikroorganizmi te je stoga nužno osigurati dovoljnu količinu kisika [Shammas, 1986].

U prvom koraku nitrifikacije, amonij oksidirajuće bakterije iz roda *Nitrosomonas* oksidiraju amonijak u nitrit. Slijedi oksidacija nitrita u nitrat pomoću nitrit oksidirajućih bakterija iz roda *Nitrobacter* što je ujedno i drugi korak nitrifikacije. Oksidacija nitrita brža je u odnosu na oksidaciju amonijaka pa je i zadržavanje nitrita u vodi relativno kratko [Okabe i sur., 2011; Ergas i Aponte – Morales, 2014]. Poznato je da populacija nitrificirajućih bakterija ima znatno niže prinose rasta od hetrotrofnih mikroorganizama koji su odgovorni za denitrifikaciju. Izrazito je osjetljiva na fizikalne, kemijske i okolišne čimbenike te je pojedine čimbenike kao što su temperatura, pH i koncentracija otopljenog kisika potrebno konstantno kontrolirati [Okabe i sur., 2011; Komorowska – Kaufman i sur., 2006]. Iako se nitrifikacija odvija u širokom rasponu temperature od 5 do 35 °C, maksimalna učinkovitost nitrifikacije uočena je pri 30 °C. Kada temperatura vode padne ispod 12 °C, učinkovitost naglo pada [Shammas, 1986]. Budući da pretvorba amonijaka u nitrate uzrokuje oslobađanje vodikovih iona, pH se vode može smanjiti do točke u kojoj nitrificirajuće bakterije više ne mogu djelovati. Za uspješno provođenje cjelokupnog procesa, nužno je održavati pH u rasponu od 7,2 do 9,0, koji se smatra onim optimalnim. Ukoliko pH padne ispod 6,9, stopa nitrifikacije značajno opada [Ergas i Aponte – Morales, 2014].

Kada se u vodi potroši sav otopljeni kisik potreban za oksidaciju amonijaka u nitrat, slijedi postupak denitrifikacije u kojem posebna skupina heterotrofnih mikroorganizama, u

anoksičnim uvjetima reducira nitrat u plinovite krajnje produkte – NO, N₂O ili N₂ u postupku od četiri koraka:



Ovi plinoviti oblici dušika lako odlaze iz otopine u atmosferu i na taj se način dušik uklanja iz vode. Najčešći denitrificirajući prokarioti su *Bacillus denitrificans*, *Pseudomonas stutzeri* i *Micrococcus denitrijicans* te im je zbog njihove aktivnosti u anaerobnim uvjetima potrebno osigurati dovoljnu količinu oksidiranog dušika i organskog ugljika. U nedostatku otopljenog kisika, ove bakterije koriste nitrite ili nitrate kao akceptore elektrona kako bi stvorile energiju, a organski ugljik koriste kao donor elektrona. U procesima pročišćavanja otpadnih voda, kao jeftini izvor organskog ugljika, vrlo često se koristi metanol [Cheremisinoff, 1996; Ergas i Aponte – Morales, 2014]. Kao i kod nitrifikacije, porastom temperature povećava se učinkovitost denitrifikacije te je optimalan raspon temperature za taj proces od 25 do 35 ° C [Gibert i sur., 2008]. Uz temperaturu, nužno je i osigurati pH u rasponu od 6,5 do 7,5 [Cheremisinoff, 1996].

1.3.4.2. Uklanjanje fosfornih spojeva

Iz razloga što se fosfor u prvom stupnju pročišćavanja izdvoji tek 10%, danas se sve više pozornosti pridaje tehnologijama trećeg stupnja pročišćavanja tijekom kojih je fosforne spojeve moguće ukloniti čak i do 100 % [Tušar, 2009; Tutić i sur., 2021]. Ekološki najprihvatljivija, ali i najučinkovitija metoda uklanjanja fosfora iz otpadnih voda je biološka metoda pomoću aktivnog mulja obogaćenog posebnim mikroorganizmima koji imaju sposobnost velike akumulacije fosfora. Ova metoda naziva se napredno biološko uklanjanje fosfora (engl. *Enhanced biological phosphorus removal*) – EBPR, a za njezino provođenje nužno je osigurati izmjenu anaerobnih i aerobnih uvjeta. Princip uklanjanja je da mikroorganizmi akumuliraju fosforne spojeve u obliku netopivih granula polifosfata, koji se zatim talože i uklanjaju kao otpadni mulj [Tutić, 2021; Ong i sur., 2016].

1.4. Zakonska regulativa

U svrhu zaštite vodenog okoliša u Republici Hrvatskoj, na temelju članka 70. stavka 3. Zakona o vodama [NN 66/2019], Ministarstvo zaštite okoliša i energetike donosi Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [NN 26/2020]. Pravilnik jasno definira pojam komunalnih otpadnih voda kao i način njezina prikupljanja, odvodnje, pročišćavanja te ispuštanja u prijemnike. U pravilniku se također ističe pojam podmorskog ispusta koji u pravilu mora biti na udaljenosti većoj od 500 m od obale, kao i na dubini većoj od 20 m.

Ovim pravilnikom propisane su granične vrijednosti za ukupno 65 različitih onečišćujućih tvari u otpadnim vodama kao i najmanji postotak smanjenja onečišćenja za njih pet. Tablica 1 ističe granične vrijednosti i najmanji postotak smanjenja onečišćenja za tvari koje se analiziraju u ovom diplomskom radu.

Tablica 1. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama i najmanji postotak smanjenja pojedinih onečišćivala prema Pravilniku [NN 26/2020]

<i>Pokazatelji</i>	<i>Izraženi kao</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Najmanji postotak smanjenja onečišćenja</i>
Suspendirana tvar		mg/l	35	90
BPK5	O ₂	mg/l	25	70
KPK	O ₂	mg/l	125	75
Nitriti	N	mg/l	1	
Nitrati	N	mg/l	2	
Ukupni dušik	N	mg/l	15	70
Ortofosfati	P	mg/l	1	
Ukupni fosfor	P	mg/l	2	80

Još jedna značajka koja je propisana ovim pravilnikom je metodologija i učestalost uzorkovanja otpadne vode na izlazu iz uređaja za pročišćavanje ili na samom ispustu. Uzorkovanje se provodi iz trenutačnog ili kompozitnog uzroka, a koji način uzorka će se analizirati propisano je vodopravnom dozvolom koju je svaki subjekt dužan posjedovati za određenu lokaciju. Kompozitno uzorkovanje provodi se svakih sat vremena. Ponekad je potrebno provoditi i uzorkovanje otpadne vode na ulazu uređaja za pročišćavanje kako bi se utvrdio učinak, tj. postignuto smanjenje opterećenja.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Predmet ovog rada je obrada podataka izmjerenih koncentracija pet pokazatelja emisija otpadnih voda (suspendirana tvar, kemijska potrošnja kisika, biokemijska potrošnja kisika, ukupni dušik i ukupni fosfor) iz tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Kvarnerskom zaljevu tijekom razdoblju od pet godina (2016.-2020.). Ciljevi ovoga rada su:

1. Utvrditi postoji li razlika u koncentracijama pet pokazatelja tijekom pet godina i to prema ispitivanim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda te prema mjesecima u godini.
2. Usporediti prosječna dnevna opterećenja ispitivanim pokazateljima ovisno o uređaju za pročišćavanje otpadnih voda te o mjesecima u godini.
3. Odrediti ukupno petogodišnje opterećenje Kvarnerskog zaljeva ispitivanim parametrima iz tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.
4. Potvrditi utjecaj ljetne turističke sezone na količine ispuštenih ispitivanih pokazatelja u Kvarnerski zaljev.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje istraživanja i uzorkovanje

Kvarnerski zaljev smješten je na samom sjeveroistoku Jadranskoga mora, između istočne obale Istre, Hrvatskog primorja te dvaju najvećih otoka Kvarnerskog zaljeva – Krka i Cresa. Osim Krka i Cresa, na području Kvarnerskog zaljeva smješteni su i otoci Lošinj, Pag i Rab. Površina Kvarnerskog zaljeva iznosi 500 km², dok se prosječna dubina kreće od oko 60 metara. Područje Kvarnera pod značajnim je utjecajem komunalnih otpadnih voda većih naselja i slatkovodnih dotoka rijeka od kojih je najveća Rječina. Kvarnerski zaljev smatra se prostorom otvorenog mora sa dobrom izmjenom morskih masa s ostatkom Jadranskoga mora [Mrša Haber, 2016]. Područje istraživanja ovog diplomskog rada su ispusti iz tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na području Kvarnerskoga zaljeva od kojih se dva ispusta nalaze u blizini obale otoka, a preostali jedan je smješten u blizini obale kopnenog dijela Kvarnerkoga zaljeva. Sva tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda imala su prethodni stupanj pročišćavanja.

3.2. Fizikalni pokazatelji

3.2.1. Suspendirana tvar

Postupak određivanja suspendirane tvari u uzorcima otpadne vode detaljno je opisan u normi HRN EN 872:2008. Količina suspendirane tvari određena je postupkom filtracije uz primjenu filter papira od staklenih vlakana te je potom količina zaostale suspendirane tvari na filter papiru određena gravimetrijski uz primjenu analitičke vage.

Filter papir prvotno je sušen u posudici na temperaturi od 105 ± 2 °C u trajanju od 60 minuta te je potom stavljen na hlađenje u eksikatoru sa silika gelom kako bi se spriječilo navlačenje vlage iz okoline. Nakon hlađenja, zajedno s posudicom, filter papir je izvagan. Postupak je ponavljan do konstantne mase. Pomoću pincete filter papir je prenešen na vakuum sisaljku za filtraciju. Uzorak otpadne vode nakon što se promućkao preliven je u menzuru, odmjereno je volumen od 50 do 250 mL te je potom izliven u lijevak s vakuumom. Nakon filtracije, stjenke menzure i filter papir isprane su destiliranom vodom. Nakon ispiranja, pažljivo s pincetom, filter papir je ponovno prenešen u posudicu, sušen na temperaturi od 105 ± 2 °C u trajanju od najmanje 60 min te je ponovno ohlađen u eksikatoru. Nakon hlađenja posudica s filter papirom ponovno je vagana do konstantne mase. Masa dobivena računskim oduzimanjem mase filter papira prije i poslije filtriranja i sušenja te

dijeljenjem s volumenom uzorka vode, predstavlja ukupnu količinu suspendirane tvari, TSS (engl. *Total Suspended Solids*) koja se izražava u mg/L.

3.3. Kemijski pokazatelji

3.3.1. Biokemijska potrošnja kisika

Biokemijska potrošnja kisika (BPK5) određena je respirometrijskom metodom prema postupku opisanom u normi Standard Methods 5210 D [2017] uz primjenu OxiTop sustava koja se temelji na preciznom mjerenju promjene tlaka u zatvorenoj tamnoj boci pod konstantnom temperaturom u trajanju od pet dana.

Nakon što je uzorak iztemperiran na temperaturu od 15 do 20 °C te je pH vrijednost namještena između 6,6 i 7,2, odmjerena je adekvatna količina uzorka (22,7 mL – 432,0 mL) u ovisnosti o očekivanoj vrijednosti BPK5 te je prenešena u staklenu bocu od tamnog stakla u koju su prethodno dodani magneti za miješanje. U uzorak je potom dodan inhibitor nitrifikacije, a boca se zatvorila čepom u koji su dodane granule NaOH koje adsorbiraju CO₂ nastao u procesu staničnog disanja mikroorganizama. Boca je potom dodatno zatvorena OxiTop čepom te je stavljena na magnetsku mješalicu u termostat na 20,0 ± 1,0 °C, na pet dana.

Kako mikroorganizmi u procesu staničnog disanja troše kisik, potrošeni kisik u stupcu vode nadomjesti se kisikom iz stupca zraka. Nastali CO₂ adsorbiran je na NaOH, a nastali podtlak automatski je mjerio i bilježio OxiTop čep. BPK5 vrijednost izražava se kao cijeli broj u mg/L kao O₂ te se izračunala prema formuli [3]:

$$BPK_5 = \frac{O \cdot F_V}{F_d} \quad [3]$$

gdje je:

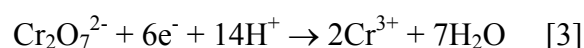
- BPK5 – vrijednost biokemijske potrošnje kisika (mg/L kao O₂)
- O – vrijednost očitana na OxiTop čepu
- F_V – faktor volumena
- F_d – faktor dana

3.3.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika (KPK) laboratorijski se određivala metodom s malim zatvorenim epruvetama prema međunarodnoj normi HRN ISO 15705:2003. Otpipetirano je 2 mL homogeniziranog uzorka u epruvetu koja je sadržavala sumpornu kiselinu, kalijev

dikromat, srebrov sulfat kao katalizator te živin (II) sulfat čija je uloga smanjenje interferencije kloridnih iona. Uzorak se razrjeđivao ukoliko se očekivala visoka KPK vrijednost.

Dobro zatvorena epruveta stavljena je na digestiju u blok zagrijan na 150 ± 5 °C u trajanju od dva sata pri čemu se odvijala oksidacija organske tvari uz pomoć kalijevog dikromata gdje je dikromat (Cr^{6+}) reduciran u kromat (Cr^{3+}) pri čemu je došlo do promjene boje iz narančaste u zelenu prema reakciji [4] [Hu i Grasso, 2005]:



Nakon jednog sata, epruvete su izvađene iz bloka, promućkane te vraćene u blok na digestiju. Nakon digestije, epruvete su ohlađene na sobnu temperaturu. Količina dikromata koji je reduciran tj. iskorišten za oksidaciju organske tvari, mjeren je spektrofotometrijski na valnoj duljini od 600 ± 20 nm za epruvete raspona 0 - 1000 mg/L kao O_2 ili na 440 ± 20 nm za epruvete raspona 0 - 150 mg/L kao O_2 . Paralelno s uzorkom pripremljena je slijepa proba koja je umjesto uzorka sadržavala destiliranu vodu.

3.3.3. Kjeldahl dušik

Kjeldahl dušik laboratorijski se određivao prema međunarodnoj normi HRN EN 25663:2008 - Metoda nakon mineralizacije sa selenom, a podrazumijeva organski i amonij dušik, izuzevši dušik iz nitrita i nitrata. Metoda je uključivala tri koraka – razgradnju u prisutstvu sumporne kiseline, destilaciju uz dodatak natrijeve lužine i titraciju s kloridnom kiselinom.

U Kjeldahl tubu dodano je 50 mL prethodno homogeniziranog uzorka, 10 mL sumporne kiseline i Kjeldahl tableta kao katalizator te je tuba priključena na jedinicu za razgradnju pri temperaturi od 480 °C. Kada je uzorak postao želatinozan, proziran i zelen tada se sav dušik preveo u amonijev sulfat te je nakon hlađenja provedena destilacija s natrijevom lužinom. Uređaj automatski dodaje 50 mL lužine i 40 mL destilirane vode te se iz amonijevog sulfata oslobodio amonijak, a destilat je sakupljen u Erlenmeyerovu tikvicu u koju je prethodno dodano 30 mL 4% - tne borne kiseline. Zbog prelaska otopine iz slabo kisele u lužnatu, boja se promijenila iz ljubičaste u zelenu. Paralelno s uzorkom pripremljena je i slijepa proba pri čemu je umjesto uzorka korištena destilirana voda.

Nakon destilacije otopina je titrirana s 0,1 N kloridnom kiselinom. Prvotno je titrirana slijepa proba do promjene boje iz zelene u ljubičastu, tj. do pH vrijednosti oko 4,5 te je potom

titriran uzorak do promjene boje u ljubičastu paralelno ga uspoređujući s intenzitetom boje slijepe probe.

Točna koncentracija Kjeldahl dušika izračunata je prema formuli [5], a izražava se u mg/L kao N.

$$\gamma_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \cdot c \cdot 14,01 \cdot 1000$$

gdje je:

- γ_N – koncentracija Kjeldahl dušika (mg/L kao N)
- V_1 – volumen HCl utrošenog za titraciju uzorka (mL)
- V_2 – volumen HCl utrošenog za titraciju slijepe probe (mL)
- V_0 – volumen uzorka (mL)
- c – množinska koncentracija HCl korištenog pri titraciji (mol/L).

3.3.4. Nitriti

Nitriti su se određivali sukladno međunarodnoj normi HRN EN 26777:1998 koja podrazumijeva spektrofotometrijsko određivanje na valnoj duljini od 540 nm. Princip je temeljen na reakciji nitrita i 4-aminobenzen sulfonamina uz prisutnost fosforne kiseline pri čemu nastaje diazonijeva sol koja zajedno s N-(1-naftil)-1,2-diaminoetan dihidrokloridom stvara ružičasto obojenje uzorka.

Zbog prisutnosti suspendirane tvari, uzorak je prvotno profiltriran kroz filter papir od staklenih vlakana. U odmjernu tikvicu odmjerenom je 40 mL uzorka, dodan je 1 mL reagensa za razvijanje boje te je odmjerna tikvica od 50 mL nadopunjena destiliranom vodom do oznake. Za uzorke kod kojih je pretpostavljena veća koncentracija nitrita, uziman je manji volumen. Usporedno s uzorkom, pripremljena je slijepa proba te je umjesto uzorka korištena destilirana voda. Uzorak se potom promućkao te je ostavljen 20 minuta kako bi se razvila ružičasta boja. Nakon tog perioda izmjerena je apsorbancija na spektrofotometru te je uz pomoć kalibracijske krivulje koja se izrađuje minimalno dva puta godišnje, uz pomoć serije standarda i jednadžbe kalibracijskog pravca, izračunata masena koncentracija nitrita u mg/L kao N prema navedenoj formuli [6]:

$$\gamma = \frac{40 \cdot (A_p \pm b)}{V \cdot a} \quad [6]$$

gdje je:

- γ – koncentracija nitrita (mg/L kao N)
- A_p – aprobanca očitana na spektrofotometru
- a – koeficijent smjera kalibracijskog pravca
- b – odsječak na osi y
- V – volumen uzorka (mL)

Za izradu kalibracijske krivulje korištena je standardna otopina natrijevog nitrita koncentracije 1,00 mg/L kao N. Za pripremu radnih standarda koristili su se alikvoti standardne otopine nitrita volumena prikazanih u Tablici 2, koji su otpipetirani u odmjerne tikvice od 50 mL te je potom sadržaj svake tikvice tretiran kao i uzorak otpadne vode.

Tablica 2. Volumeni standardne otopine nitrita potrebni za pripremu serije standarda pojedinih koncentracija

Volumen standardne otopine nitrita (mL)	Koncentracija nitritnog dušika (mg/L kao N)
0,0	0,0000
0,5	0,0125
1,0	0,0250
1,5	0,0375
2,0	0,0500
2,5	0,0625
5,0	0,1250
7,5	0,1875
10	0,2500

3.3.5. Nitrati

Princip određivanja nitrata sadržan je u normi Standard Methods 4500 - NO₃⁻ B [2017], a temelji se na apsorpciji nitratnih iona u UV području pri 220 nm i 275 nm. Nakon homogenizacije uzorka, odmjereno je 100 mL uzorka te je u svrhu taloženja organske tvari dodano 5 mL Al₂(SO₄)₃ i 5 mL NaOH. Tako pripremljeni uzorak filtriran je kroz filter papir te je filtratu dodan 1 mL 1 N HCl. Usporedno s uzorkom, na isti način tretirana je slijepa proba, a umjesto uzorka korištena je destilirana voda. Nakon pripreme uzorka i slijepa probe uslijedilo je mjerenje apsorbanca pomoću spektrofotometra na valnim duljinama od 220 i

275 nm te je uz pomoć kalibracijske krivulje pripremljene od serije standarda i jednadžbe kalibracijskog pravca izračunata masena koncentracija nitrata u mg/L kao N prema jednadžbi [7]:

$$A_{220} - (2 \cdot A_{275}) = a \cdot \gamma \quad [7]$$

gdje je:

- A_{220} – apsorbancija očitana na 220 nm
- A_{275} – apsorbancija očitana na 275 nm
- a – koeficijent smjera kalibracijskog pravca
- γ – masena koncentracija nitrata (mg/L kao N).

Ukoliko se u svrhu taloženja organske tvari koristio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i NaOH, tada se koncentracija nitrata izračunavala prema jednadžbi [8]:

$$\gamma = \frac{A_p \cdot 1,1}{a} \quad [8]$$

gdje 1,1 predstavlja faktor s kojim je potrebno množiti zbog razrijeđenja uzorka za 10 % iz razloga što su se dodavali navedeni reagensi.

Za izradu kalibracijske krivulje korištena je standardna otopina kalijevog nitrata koncentracije 10,0 mg/L kao N. Za pripremu radnih standarda koristili su se alikvoti standardne otopine volumena prikazanih u Tablici 3, koji su otpipetirani u odmjerne tikvice od 50 mL te je potom sadržaj svake tikvice tretiran kao i uzorak otpadne vode.

Tablica 3. Volumeni standardne otopine nitrata potrebni za pripremu serije standarda pojedinih koncentracija

Volumen standardne otopine nitrata (mL)	Koncentracija nitratnog dušika (mg/L kao N)
0,00	0,00
1,00	0,20
2,50	0,50
5,00	1,00
10,00	2,00
20,00	4,00
30,00	6,00

3.3.6. Ukupni dušik

Princip određivanja ukupnog dušika je računski te je dobiven zbrajanjem koncentracija prethodno određenog Kjeldahl dušika, nitrita i nitrata, a izražava se u mg/L kao N.

3.3.7. Ukupni fosfor

Ukupni fosfor u otpadnim vodama određivao se prema HACH metodi s test kivetama LCK 349. Sam princip metode isti je kao i princip određivanja ortofosfata koji podrazumijeva formiranje antimon fosfomolibdat kompleksa u prisutnosti ortofosfata, te potom redukciju kompleksa uz pomoć askorbinske kiseline uz stvaranje plavog obojenja. Dodatno što je ova metoda uključivala je digestija u termostatu pri čemu se razgrađivala organska tvar te se iz fosforne organske tvari oslobodio ukupni ortofosfat.

U testnu kivetu dodano je 2 mL uzorka te je ona zatvorena čepom koji u sebi sadrži reagens. Epruveta je potom promućkana i stavljena na digestiju na 100 °C u trajanju od 60 minuta. Nakon digestije, uzorak je ohlađen, dodan je reagens B, a testna kiveta je zatvorena čepom iz bočice C i promućkana. Nakon 10 minuta, ukupan fosfor mjeren je spektrofotometrijski. Rezultat je iskazan u mg/L kao P.

3.4. Statistička analiza

Za potrebe ovog diplomskog rada, u svrhu statističke analize podataka, korišten je programski paket TIBCO Statistica[®] 13.3.0. Prilikom usporedbe triju ili više nezavisnih uzoraka korišten je Kruskal – Wallis H test koji pripada skupini neparametrijskih testova, a razina statističke značajnosti bila je $p < 0,05$. Odabiru Kruskal – Wallis testa prethodio je Shapiro Wilk test kojim je provjerena distribucija podataka. Iz razloga što se podaci ne distribuiraju normalno, tj. ne slijede Gaussovu raspodjelu podataka te je broj istraživanih podataka mali, korišteni su neparametrijski testovi [Šopić i Car – Pušić, 2018]. Za potrebe računanja opterećenja bilo na dnevnoj, mjesečnoj ili petogodišnjoj razini, te za računanje sezonskih opterećenja i izradu grafikona korišten je program Microsoft Office Excel 2013. PCA je korišten kako bi se odredila raspodjela sezona na bazi pet ispitivanih pokazatelja.

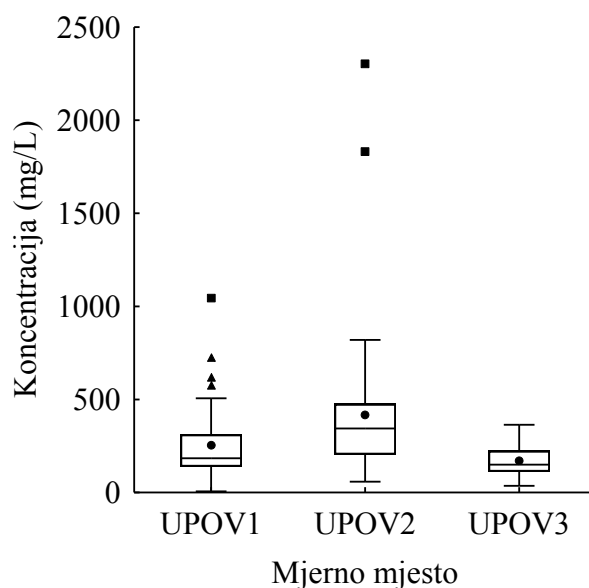
4. REZULTATI

U razdoblju od 2016. do 2020. analizirani su uzorci otpadne vode na izlaz iz tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda s mehaničkim stupnjem pročišćavanja (UPOV1, UPOV2, UPOV3). Od fizikalnih pokazatelja pratila se suspendirana tvar, a od kemijskih, kemijska potrošnja kisika, biokemijska potrošnja kisika, ukupni dušik i ukupni fosfor. Za svaki pojedini pokazatelj pratile su se koncentracije i opterećenje recipijenta, te protok otpadne vode, grupirajući podatke po uređajima i po mjesecima u godini.

4.1. Koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama

4.1.1. Koncentracije suspendirane tvari po pojedinom UPOV

Suspendirana tvar određena je u otpadnim vodama iz tri UPOV tijekom pet godina (2016. – 2020.). Ukupno je analizirano 167 uzoraka (UPOV1 N=61, UPOV2 N=61, UPOV3 N=45). Koncentracije suspendirane tvari u otpadnim vodama na izlazu iz UPOV prikazane su na Slici 1.



Slika 1. Koncentracije suspendirane tvari u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

Koncentracija suspendirane tvari na mjernom mjestu UPOV1 kretale su se u rasponu od 6,0 do 1044,0 mg/L, srednja vrijednost bila je 253,8 mg/L, a medijan 184,0 mg/L. Na mjernom mjestu UPOV2 minimalna koncentracija suspendirane tvari iznosila je 58,0 mg/L, a maksimalna 2304,0 mg/L. Srednja vrijednost iznosila je 417,0 mg/L a medijan 344,0 mg/L. Na UPOV3 je tijekom istraživanog razdoblja izmjerena koncentracija suspendirane tvari od

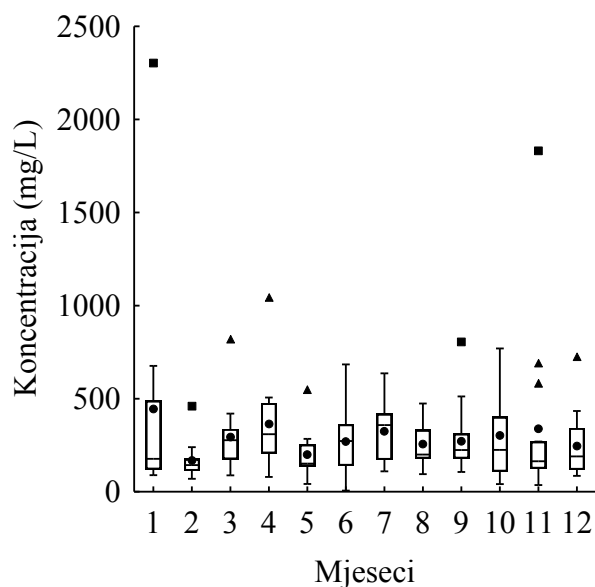
minimalnih 36,0 mg/L do maksimalnih 364,0 mg/L sa srednjom vrijednosti od 170,5 mg/L te medijanom od 150,0 mg/L. Prema srednjoj koncentraciji suspendirane tvari, mjerna mjesta svrstala su se u rastući niz: UPOV3 < UPOV1 < UPOV2. Statistički značajna razlika u koncentracijama suspendirane tvari na razini značajnosti od $p < 0,05$ bila je između UPOV1 i UPOV2 ($p = 0,002$) te između UPOV2 i UPOV3 ($p = 1,5 \times 10^{-7}$). Mjerna mjesta UPOV1 i UPOV3 imala su statistički značajno nižu koncentraciju suspendirane tvari od mjernog mjesta UPOV2.

4.1.2. Koncentracije suspendirane tvari po mjesecima

Na Slici 2 prikazane su koncentracije suspendirane tvari u otpadnim vodama na izlazu iz tri UPOV kroz pet godina, grupirane prema mjesecima u godini ($N_1=12$, $N_2=12$, $N_3=13$, $N_4=14$, $N_5=12$, $N_6=16$, $N_7=17$, $N_8=11$, $N_9=17$, $N_{10}=14$, $N_{11}=14$ i $N_{12}=15$). Srednja vrijednost koncentracija kretale su se u rasponu od 168,3 mg/L (veljača) do 444,4 mg/L (siječanj), a medijani od 143,0 mg/L (veljača) do 358,0 mg/L (srpanj). Maksimalna koncentracija izmjerena je u siječnju (2304,0 mg/L), a minimalna u lipnju (6,0 mg/L). Prema srednjoj vrijednosti koncentracija u razdoblju od pet godina mjeseci su svrstani u rastući niz:

$$2 < 5 < 12 < 8 < 6 < 9 < 3 < 10 < 7 < 11 < 4 < 1.$$

Rezultati Kruskal – Wallis H testa ukazuju da nema statistički značajne razlike između koncentracija suspendirane tvari grupiranih po mjesecima.

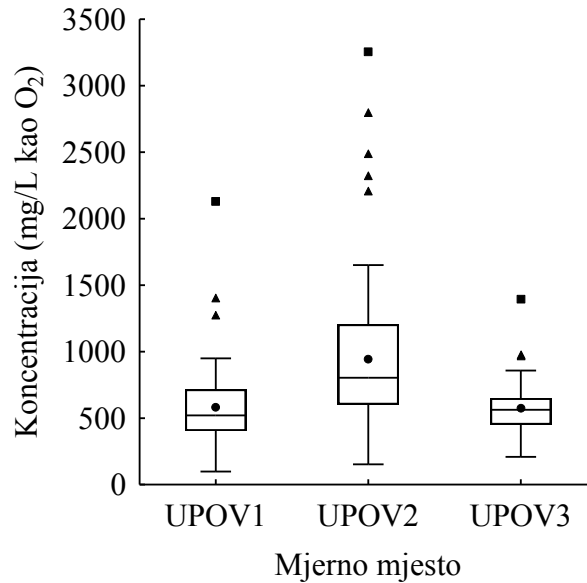


Slika 2. Koncentracije suspendirane tvari u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \top \perp □), medijan (-), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

4.2. Koncentracija kemijske potrošnje kisika

4.2.1. Koncentracija kemijske potrošnje kisika po pojedinom UPOV

Kemijska potrošnja kisika (KPK) određena je u otpadnim vodama tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) tijekom pet godina (2016. – 2020.). Ukupno je analizirano 167 uzoraka (UPOV1 N=61, UPOV2 N=61, UPOV3 N=45). Koncentracija KPK u otpadnim vodama na izlazu iz UPOV prikazane su na Slici 3.



Slika 3. Koncentracije kemijske potrošnje kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

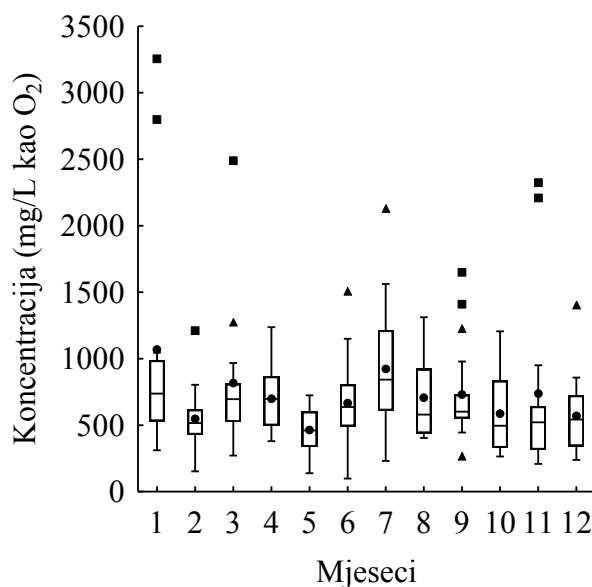
Koncentracije KPK na mjernom mjestu UPOV1 kretale su se u rasponu od 98,9 do 2130,0 mg/L kao O₂, srednja vrijednost bila je 582,8 mg/L kao O₂, a medijan 521,0 mg/L kao O₂. Na mjernom mjestu UPOV2 minimalna koncentracija KPK iznosila je 153,0 mg/L kao O₂, a maksimalna 3254,0 mg/L kao O₂. Srednja vrijednost iznosila je 943,7 mg/L kao O₂, a medijan 804,0 mg/L kao O₂. Na UPOV3 je tijekom istraživanog razdoblja izmjerena koncentracija KPK od minimalnih 209,0 mg/L kao O₂ do maksimalnih 1396,0 mg/L kao O₂ sa srednjom vrijednosti od 575,5 mg/L kao O₂ i medijanom od 563,0 mg/L kao O₂. Promatrajući srednju vrijednost KPK mjerna mjesta svrstala su se u rastući niz: UPOV3 < UPOV1 < UPOV2. Statistički značajna razlika u KPK vrijednostima na razini značajnosti od p<0,05 bila je između UPOV1 i UPOV2 (p=0,000045) i između UPOV2 i UPOV3 (p=0,000701). Mjerna mjesta UPOV1 i UPOV3 imali su statistički značajno nižu KPK vrijednost u odnosu na mjerno mjesto UPOV2.

4.2.2. Koncentracije kemijske potrošnje kisika po mjesecima

Na Slici 4 prikazane su koncentracije KPK u otpadnim vodama na izlazu iz tri UPOV kroz pet godina, grupirane prema mjesecima u godini ($N_1=12$, $N_2=12$, $N_3=13$, $N_4=14$, $N_5=12$, $N_6=16$, $N_7=17$, $N_8=11$, $N_9=17$, $N_{10}=14$, $N_{11}=14$, $N_{12}=15$). Srednje vrijednosti koncentracija kretale su se od 463,3 mg/L kao O_2 (svibanj) do 1068,5 mg/L kao O_2 (siječanj), a medijani od 461,0 mg/L kao O_2 (svibanj) do 843,0 mg/L kao O_2 (srpanj). Maksimalna koncentracija izmjerena je u siječnju (3254,0 mg/L kao O_2), dok je minimalna koncentracija izmjerena u lipnju (98,9 mg/L kao O_2). Prema srednjoj vrijednosti koncentracija u razdoblju od pet godina mjeseci su svrstani u rastući niz:

$$5 < 2 < 12 < 10 < 6 < 4 < 8 < 9 < 11 < 3 < 7 < 1.$$

Prema rezultatima Kruskal – Wallis H testa, nije utvrđena statistički značajna razlika između koncentracija KPK grupiranih po mjesecima.

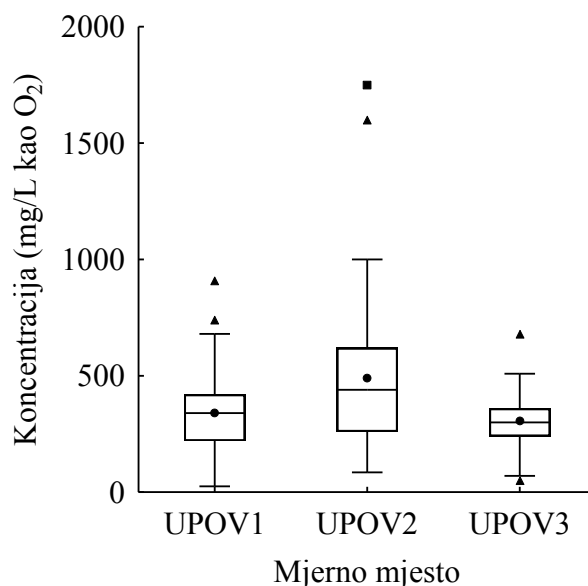


Slika 4. Koncentracije kemijske potrošnje kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

4.3. Koncentracija biokemijske potrošnje kisika

4.3.1. Koncentracija biokemijske potrošnje kisika po pojedinom UPOV

Biokemijska potrošnja kisika (BPK5) određena je u otpadnim vodama tri UPOV tijekom razdoblja od pet godina (2016. – 2020.). Ukupno je analizirano 167 uzoraka (UPOV1 N=61, UPOV2 N=61, UPOV3 N=45). Koncentracije BPK5 u otpadnim vodama na izlazi iz UPOV prikazane su na Slici 5.



Slika 5. Koncentracije BPK5 u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstremata i outliera (wisker T ⊥□), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

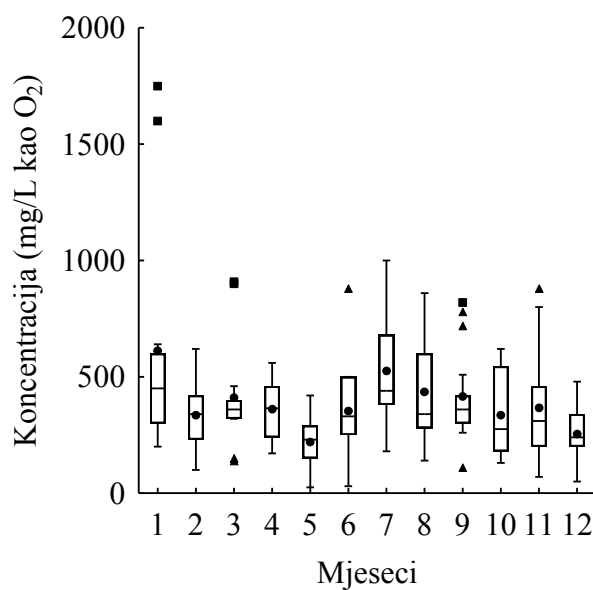
Koncentracije BPK5 na mjernom mjestu UPOV1 kretale su se u rasponu od 25,0 do 909,0 mg/L kao O₂, srednja vrijednost iznosila je 340,2 mg/L kao O₂, a medijan 340,0 mg/L kao O₂. Na mjernom mjestu UPOV2 minimalna koncentracija BPK5 iznosila je 85,0 mg/L kao O₂, a maksimalna 1750,0 mg/L kao O₂. Srednja vrijednost iznosila je 491,0 mg/L kao O₂, a medijan 440,0 mg/L kao O₂. Na UPOV3 je tijekom istraživanog razdoblja izmjerena koncentracija BPK5 od minimalnih 50,0 mg/L kao O₂ do maksimalnih 680 mg/L kao O₂ sa srednjom vrijednosti od 306,8 mg/L kao O₂ te medijanom od 300,0 mg/L kao O₂. Prema srednjoj koncentraciji BPK5 mjerna mjesta svrstala su se u rastući niz UPOV3 < UPOV1 < UPOV2. Statistički značajna razlika u vrijednostima BPK5 na razini značajnosti od $p < 0,05$ bila je između UPOV1 i UPOV2 ($p = 0,032$) te između UPOV2 i UPOV3 ($p = 0,004$). Mjerna mjesta UPOV1 i UPOV3 imala su statistički značajno nižu BPK5 vrijednost od mjernog mjesta UPOV2.

4.3.2. Koncentracije biokemijske potrošnje kisika po mjesecima

Na Slici 6 prikazane su koncentracije BPK5 u otpadnim vodama na izlazi iz tri UPOV kroz pet godina, grupirane prema mjesecima u godini ($N_1=12$, $N_2=12$, $N_3=13$, $N_4=14$, $N_5=12$, $N_6=16$, $N_7=17$, $N_8=11$, $N_9=17$, $N_{10}=14$, $N_{11}=14$ i $N_{12}=15$). Srednje vrijednosti koncentracija kretale su se u rasponu od 220,4 mg/L kao O_2 (svibanj) do 612,5 mg/L kao O_2 (siječanj), a medijani od 230,0 mg/L kao O_2 (svibanj) do 450,0 mg/L kao O_2 (siječanj). Maksimalna koncentracija je izmjerena u siječnju (1750,0 mg/L kao O_2), dok je minimalna koncentracija zabilježena u svibnju (25,0 mg/L kao O_2). Prema srednjoj vrijednosti koncentracija u razdoblju od pet godina, mjeseci su razvrstani u rastući niz:

$$5 < 12 < 10 < 2 < 6 < 4 < 11 < 3 < 9 < 8 < 7 < 1.$$

Kruskal – Wallis H testom utvrđena je statistički značajna razlika u koncentracijama BPK5 na razini značajnosti od $p < 0,05$ između: siječanj > svibanj ($p=0,045$), srpanj > svibanj ($p=0,003$) i srpanj > prosinac ($p=0,013$).

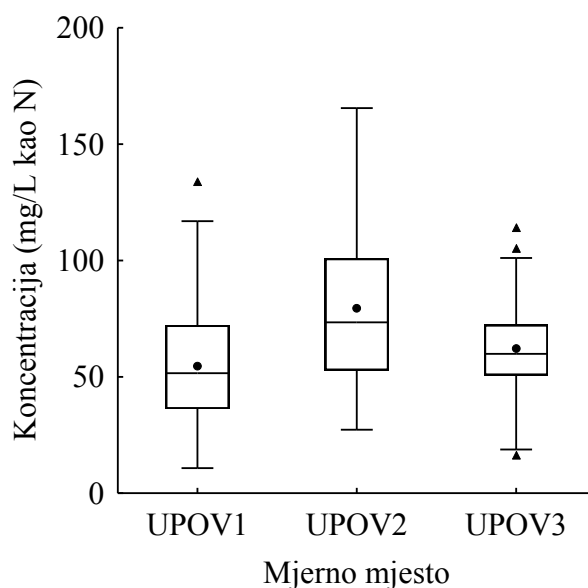


Slika 6. Koncentracije BPK5 u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outlieri (wisker T ⊥ □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

4.4. Koncentracija ukupnog dušika

4.4.1. Koncentracije ukupnog dušika po pojedinim UPOV

Ukupni dušik određen je u otpadnim vodama tri UPOV tijekom pet godina (2016. – 2020.). Ukupno je analizirano 167 uzoraka (UPOV1 N=61, UPOV2 N=61, UPOV3 N=45). Koncentracije ukupnog dušika u otpadnim vodama na izlazu UPOV prikazane su na Slici 7.



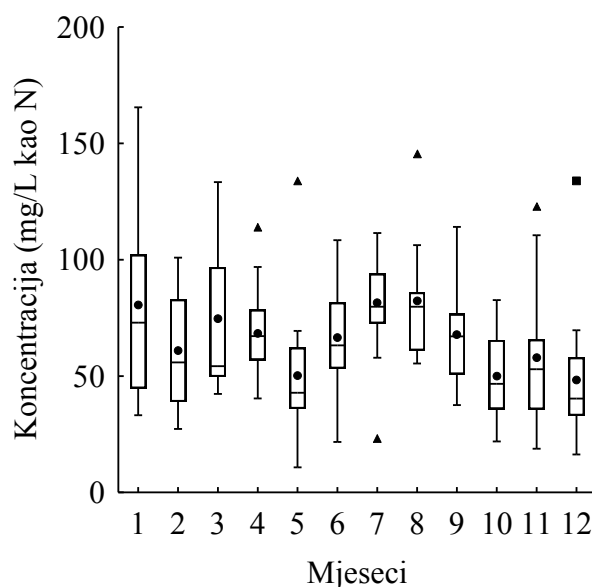
Slika 7. Koncentracije ukupnog dušika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \top \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

Koncentracije ukupnog dušika na mjernom mjestu UPOV1 kretale su se u rasponu od 10,8 do 133,9 mg/L kao N, srednja vrijednost bila je 54,6 mg/L kao N, a medijan 51,6 mg/L kao N. Na mjernom mjestu UPOV2 minimalna koncentracija ukupnog dušika iznosila je 27,3 mg/L kao N, a maksimalna 165,5 mg/L kao N. Srednja vrijednost iznosila je 79,5 mg/L kao N, a medijan 73,4 mg/L kao N. Na UPOV3 je tijekom istraživanog razdoblja izmjerena koncentracija ukupnog dušika od minimalnih 13,3 mg/L kao N do maksimalnih 114,1 mg/L kao N sa srednjom vrijednosti od 62,2 mg/L kao N te medijanom 59,9 mg/L kao N. Prema srednjoj koncentraciji ukupnog dušika mjerna mjesta svrstala su se u rastući niz: UPOV1 < UPOV3 < UPOV2. Statistički značajna razlika u koncentracijama ukupnog dušika na razini značajnosti od $p < 0,05$ bila je između UPOV1 i UPOV2 ($p = 0,000014$) te između UPOV2 i UPOV3 ($p = 0,044$). Mjerna mjesta UPOV1 i UPOV3 imala su statistički značajno nižu vrijednost ukupnog dušika od mjernog mjesta UPOV2.

4.4.2. Koncentracije ukupnog dušika po mjesecima

Na slici 8 prikazane su koncentracije ukupnog dušika u otpadnim vodama na tri UPOV kroz pet godina, grupirane prema mjesecima u godini ($N_1=12$, $N_2=12$, $N_3=13$, $N_4=14$, $N_5=12$, $N_6=16$, $N_7=17$, $N_8=11$, $N_9=17$, $N_{10}=14$, $N_{11}=14$ i $N_{12}=15$). Srednja vrijednost koncentracija ukupnog dušika kretale su se u rasponu od 48,4 mg/ L N (prosinac) do 82,3 mg/L kao N (kolovoz), a medijani od 40,3 mg/L kao N (prosinac) do 79,8 mg/L kao N (srpanj i kolovoz). Maksimalna koncentracija ukupnog dušika izmjerena je u siječnju (165,5 mg/L kao N) dok je najmanja koncentracija zabilježena u svibnju (10,8 mg/L kao N).

Rezultati Kruskal – Wallis H testa pokazuju statistički značajnu razliku u koncentracijama ukupnog dušika na razini značajnosti od $p < 0,05$ između: srpanj > svibanj ($p=0,025$), srpanj > listopad ($p=0,038$), srpanj > prosinac ($p=0,004$), kolovoz > prosinac ($p=0,033$).

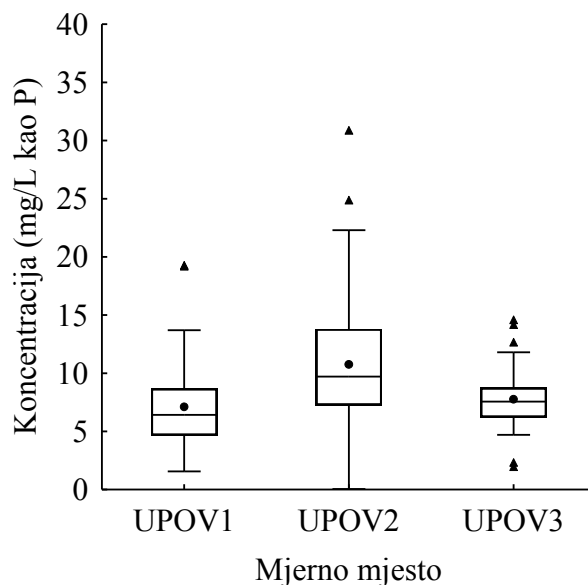


Slika 8. Koncentracije ukupnog dušika u otpadnoj vodi tijekom 5 godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T i L), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

4.5. Koncentracija ukupnog fosfora

4.5.1. Koncentracije ukupnog fosfora po pojedinim UPOV

Ukupni fosfor određen je u otpadnim vodama tri UPOV tijekom pet godina (2016. – 2020.). Ukupno je analizirano 165 uzoraka (UPOV1 N=61, UPOV2 N=59, UPOV3 N=45). Koncentracije ukupnog fosfora u otpadnim vodama na izlazu UPOV prikazane su na Slici 9.



Slika 9. Koncentracije ukupnog fosfora u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \top \perp □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

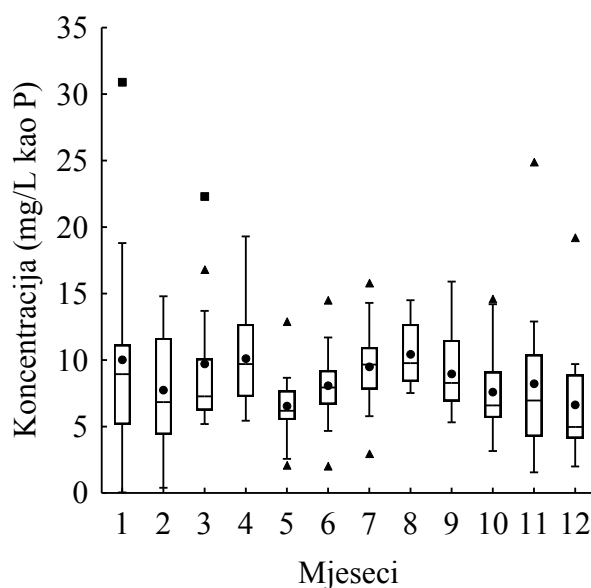
Koncentracije ukupnog fosfora na mjernom mjestu UPOV1 kretale su se u rasponu od 1,6 mg/L kao P 19,3 mg/L kao P, srednja vrijednost bila je 7,1 mg/L kao P, a medijan 6,5 mg/L kao P. Na mjernom mjestu UPOV2 minimalna koncentracija ukupnog fosfora iznosila je 0,1 mg/L kao P, a maksimalna 30,9 mg/L kao P. Srednja vrijednost iznosila je 10,8 mg/L kao P, a medijan 9,7 mg/L kao P. Na UPOV3 je tijekom istraživanog razdoblja izmjerena koncentracija ukupnog fosfora od minimalnih 2,0 mg/L kao P do maksimalnih 14,6 mg/L kao P sa srednjom vrijednosti od 7,8 mg/L kao P i medijanom 7,6 mg/L kao P. Prema srednjoj koncentraciji ukupnog fosfora mjerna mjesta svrstala su se u rastući niz: UPOV1 < UPOV3 < UPOV2. Statistički značajna razlika u koncentracijama ukupnog fosfora na razini značajnosti od $p < 0,05$ bila je između UPOV1 i UPOV2 ($p = 0,000002$) te između UPOV2 i UPOV3 ($p = 0,003$). Mjerna mjesta UPOV1 i UPOV3 imala su statistički značajno nižu koncentraciju ukupnog fosfora u odnosu na mjerno mjesto UPOV2.

4.5.2. Koncentracije ukupnog fosfora po mjesecima

Na Slici 10 prikazane su koncentracije ukupnog fosfora u otpadnim vodama na izlazu iz tri UPOV kroz pet godina, grupirane prema mjesecima u godini ($N_1=12$, $N_2=12$, $N_3=13$, $N_4=14$, $N_5=12$, $N_6=15$, $N_7=16$, $N_8=11$, $N_9=17$, $N_{10}=14$, $N_{11}=14$ i $N_{12}=15$). Srednje vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora kretale su se od 6,5 mg/L kao P (svibanj) do 10,4 mg/L kao P (kolovoz), a medijani od 5,0 mg/L kao P (prosinac) do 9,8 mg/L kao P (ožujak). Maksimalna koncentracija izmjerena je u siječnju (30,9 mg/L kao P), dok je minimalna koncentracija ukupnog fosfora zabilježena u također u siječnju (0,05 mg/L kao P), samo druge godine. Prema srednjoj vrijednosti koncentracija u razdoblju od pet godina, mjeseci su svrstani u rastući niz:

$$5 < 12 < 10 < 2 < 6 < 11 < 9 < 7 < 3 < 1 < 4 < 8.$$

Prema rezultatima Kruskal – Wallis H testa, nije utvrđena statistički značajna razlika između koncentracija ukupnog fosfora grupiranih po mjesecima.

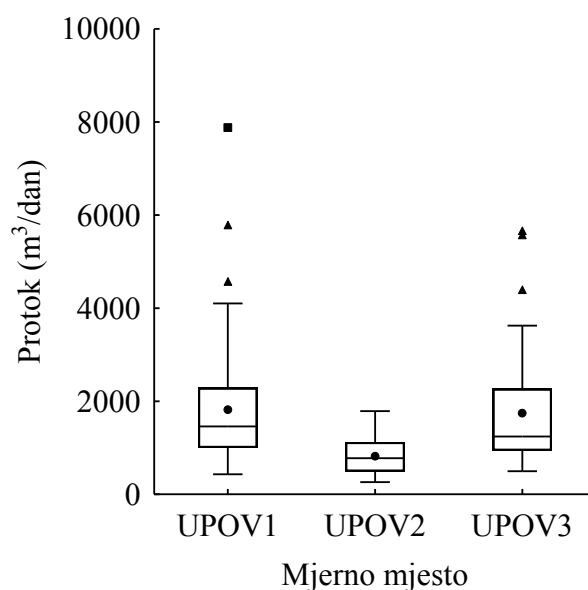


Slika 10. Koncentracije ukupnog fosfora u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥□), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

4.6. Protok otpadnih voda

4.6.1. Dnevni protok otpadnih voda po pojedinom UPOV

Pored praćenja koncentracija fizikalnih i kemijskih parametara u razdoblju 2016 – 2020., u dane uzorkovanja mjerio se i dnevni protok otpadne vode (m^3/dan), odnosno količina ispuštene obrađene otpadne vode. Ukupno je izmjereno 167 dnevnih protoka (UPOV1=61 UPOV2=61 i UPOV3=45). Na Slici 11 prikazan je dnevni protok na izlazima tri UPOV tijekom petogodišnjeg razdoblja ispitivanja.



Slika 11. Dnevni protok otpadne vode (m^3/dan) tijekom pet godina ispitivanja grupiran po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outlieri (wisker \top \perp □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

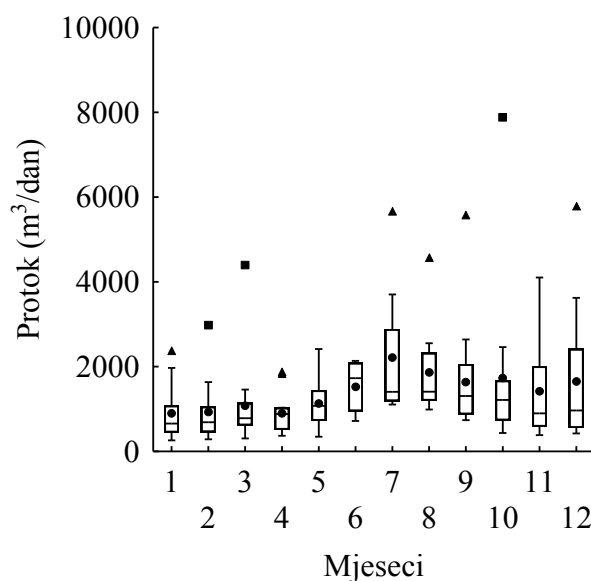
Dnevni protok na mjernom mjestu UPOV1 kretao se u rasponu od 431 do 7885 m^3/dan , srednja vrijednost bila je 1818 m^3/dan , a medijan 1459 m^3/dan . Na mjernom mjestu UPOV2 minimalni dnevni protok iznosio je 262 m^3/dan , a maksimalni 1789 m^3/dan . Srednja vrijednost iznosila je 818 m^3/dan , a medijan 775 m^3/dan . Na UPOV3 je tijekom istraživačkog razdoblja izmjeren minimalni dnevni protok od 495 m^3/dan do maksimalnim 5667 m^3/dan sa srednjom vrijednosti od 1741 m^3/dan te medijanom od 1241 m^3/dan . Prema srednjem dnevnom protoku mjerna mjesta svrstala su se u rastući niz: UPOV2 < UPOV3 < UPOV1. Statistički značajna razlika u dnevnom protoku otpadne vode na razini značajnosti od $p < 0,05$ bila je između UPOV1 i UPOV2 ($p = 1,97 \times 10^{-8}$) te između UPOV2 i UPOV3 ($p = 0,000002$). Dnevni protok mjernog mjesta UPOV2 bio je statistički značajno niži u odnosu na mjerno mjesto UPOV1 i UPOV3.

4.6.2. Dnevni protok grupiran po mjesecima

Na Slici 12 prikazan je dnevni protok otpadnih voda na izlazu iz tri UPOV kroz pet godina grupiran po mjesecima u godini ($N_1=12$, $N_2=12$, $N_3=13$, $N_4=14$, $N_5=12$, $N_6=15$, $N_7=15$, $N_8=11$, $N_9=17$, $N_{10}=14$, $N_{11}=14$ i $N_{12}=15$). Srednje vrijednosti dnevnog protoka kretale su se od 899,7 m³/dan (siječanj) do 2217 m³/dan (srpanj), a medijani od 658,0 m³/dan (siječanj) do 1729,0 m³/dan (lipanj). Maksimalan dnevni protok izmjeren je u listopadu (7885,0 m³/dan), dok je onaj najniži bio u siječnju (262,0 m³/dan). Prema srednjoj vrijednosti dnevnog protoka u razdoblju od pet godina, mjeseci su svrstani u rastući niz:

$$1 < 4 < 2 < 3 < 5 < 11 < 6 < 9 < 12 < 10 < 8 < 7.$$

Rezultati Kruskal – Wallis H testa pokazuju statistički značajnu razliku u dnevnom protoku na razini značajnosti od $p < 0,05$ između: srpanj > siječanj ($p=0,009$), srpanj > veljača ($p=0,008$), srpanj > ožujak ($p=0,03$), srpanj > travanj ($p=0,012$).



Slika 12. Dnevni protoci otpadne vode tijekom pet godina ispitivanja grupirani po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)

4.7. Dnevno opterećenje otpadnih voda

4.7.1. Dnevno opterećenje otpadnih voda iz pojedinog UPOV

Za prikaz srednje vrijednosti dnevnog opterećenja svakog promatranog zagađivala za svaki pojedini UPOV u promatranom petogodišnjem razdoblju, korištena je deskriptivna analiza podataka. U Tablici 4 prikazana je srednja vrijednost količine ispuštenog zagađivala po danu (kg/dan), koja je dnevno ispuštena područje Kvarnerskoga zaljeva putem svakog pojedinog uređaja za pročišćavanje.

Tablica 4. Srednje vrijednosti dnevnog opterećenja suspendiranom tvari, kemijskom potrošnjom kisika (KPK), biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5), ukupnim dušikom (Uk N) i ukupnim fosforom (Uk P) na osnovi petogodišnjih ispitivanja otpadne vode na tri mjerna mjesta nakon uređaja za pročišćavanje. Statistički značajna razlika između UPOV u opterećenju pojedinim pokazateljem na razini značajnosti $p < 0,05$ označena je zvjezdicom (*)

	Suspendirana tvar (kg/dan)	KPK (kg/dan kao O ₂)	BPK5 (kg/dan kao O ₂)	Uk N (kg/dan kao N)	Uk P (kg/dan kao P)
UPOV1	430,5	1025,3	587,8	92,6	11,8
UPOV2	338,3	788,8	417,1	64,0*	8,3*
UPOV3	282,3	927,9	481,6	98,8*	12,3*

Prema rezultatima dnevnih opterećenja pojedinim pokazateljima uređaji za pročišćavanje otpadnih voda svrstavaju se u rastuće nizove:

Sus: UPOV3 < UPOV2 < UPOV1

KPK: UPOV2 < UPOV3 < UPOV1

BPK5: UPOV2 < UPOV3 < UPOV1

Uk N: UPOV2 < UPOV1 < UPOV3

Uk P: UPOV2 < UPOV3 < UPOV1.

4.7.2. Dnevno opterećenje otpadnih voda po pojedinim mjesecima

U ovom poglavlju prikazane su srednje vrijednosti dnevnog opterećenja pojedinim zagađivalom grupirane po mjesecima unutar petogodišnjeg razdoblja. Dnevna opterećenja izračunata su pomoću izmjerenih koncentracija pokazatelja i dnevnog protoka otpadne vode i to prema jednadžbi [9]:

$$O = \frac{\gamma \times P}{1000} \quad [9]$$

gdje je:

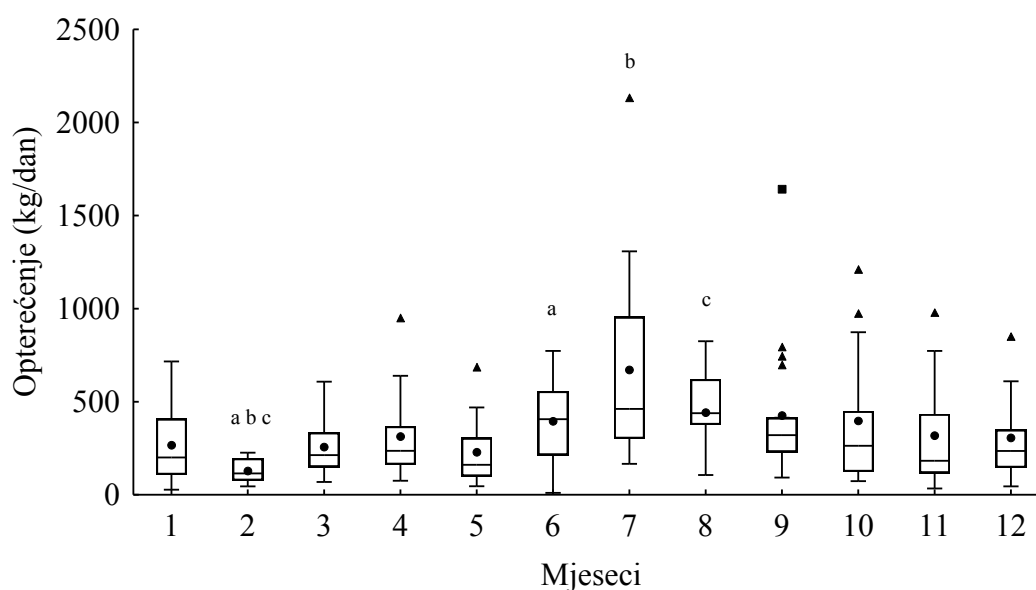
O – opterećenje (kg/dan)

γ – koncentracija (mg/L)

P – protok (m³/dan)

4.7.2.1. Opterećenje suspendiranom tvari

Dnevno opterećenje suspendiranom tvari u otpadnim vodama iz tri UPOV kroz pet godina grupirano je po mjesecima u godini i prikazano na Slici 13. Broj ispitanih uzoraka jednak je kao i kod prikaza koncentracija suspendirane tvari (Slika 2).



Slika 13. Dnevno opterećenje suspendiranom tvari u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outlieria (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$) označeni su istim slovima

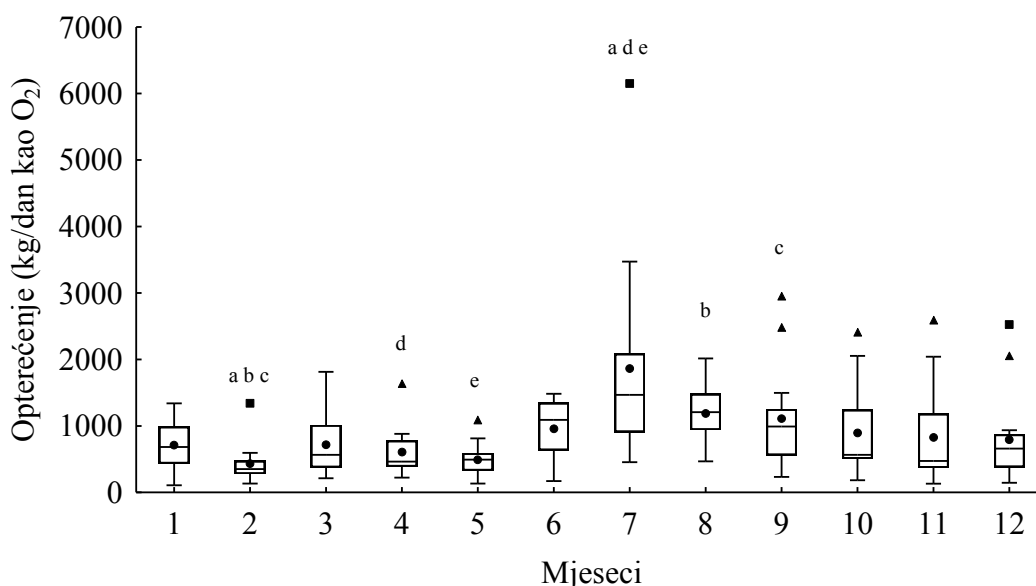
Tijekom ispitivanog razdoblja dnevna opterećenja suspendiranom tvari kretala su se u rasponu srednjih vrijednosti od 127,3 kg/dan (veljača) do 671,2 kg/dan (srpanj). Minimalna vrijednost medijana bila je 114,7 kg/dan (veljača), a maksimalna 461,5 kg/dan (srpanj). Najveće opterećenje suspendirane tvari izmjereno je u srpnju (2133,5 kg/dan), dok je najmanje opterećenje zabilježeno u lipnju (10,4 kg/dan). Prema 25-tom i 75-tom percentilu, najveći rasap dnevnih opterećenja tijekom pojedinog mjeseca zabilježen je u srpnju, a najmanji u veljači. Prema srednjoj vrijednosti dnevnih opterećenja suspendirane tvari tijekom pet godina, mjeseci su razvrstani u rastući niz:

$$2 < 5 < 3 < 1 < 12 < 4 < 11 < 6 < 10 < 9 < 8 < 7.$$

Statistički značajna razlika između podataka dnevnih opterećenja suspendirane tvari grupiranih po mjesecima, na razini značajnosti $p < 0,05$, prikazana je na Slici 13 (ista slova predstavljaju razliku između dva mjeseca). Lipanj, srpanj i kolovoz imaju statistički značajno veće opterećenje suspendiranom tvari u odnosu na veljaču.

4.7.2.2. Opterećenje kemijskom potrošnjom kisika (KPK)

Dnevno opterećenje kemijskom potrošnjom kisika (KPK) u otpadnim vodama iz tri UPOV kroz pet godina grupirano je po mjesecima u godini i prikazano na Slici 14. Broj ispiranih uzoraka jednak je kao i kod prikaza koncentracija KPK (Slika 4).



Slika 14. Dnevno opterećenje kemijskom potrošnjom kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstremata i outlier (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$) označeni su istim slovima

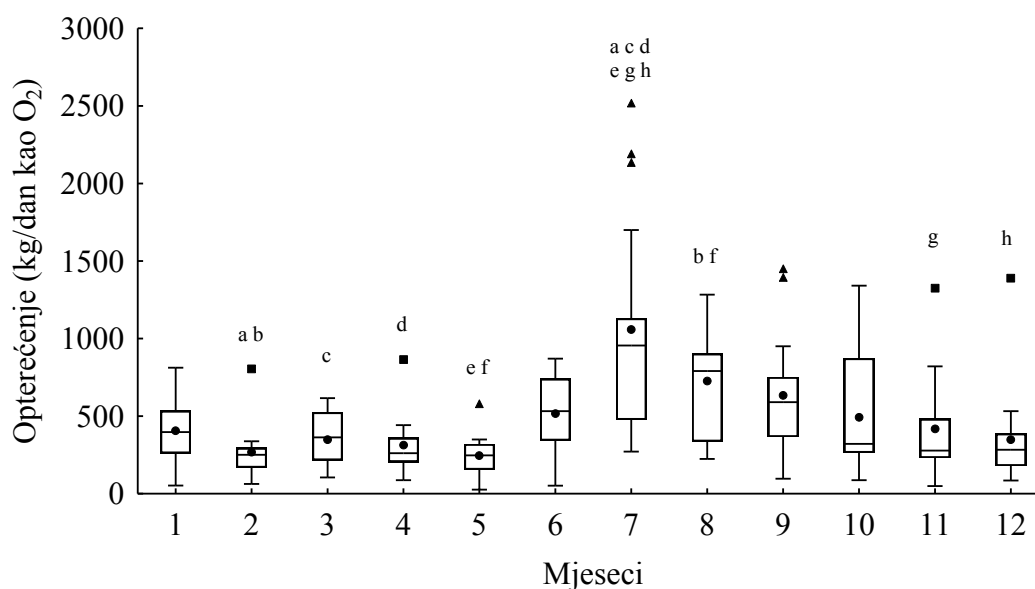
Tijekom ispitivanog razdoblja dnevna opterećenja kemijske potrošnje kisika kretala su se u rasponu srednjih vrijednosti od 434,8 kg/dan kao O₂ (veljača) do 1862,8 kg/dan kao O₂ (srpanj). Minimalna vrijednost medijana bila je 350,3 kg/dan kao O₂ (veljača), a maksimalna 1466,5 kg/dan kao O₂ (srpanj). Najveće opterećenje KPK izmjereno je u srpnju (6151,4 kg/dan kao O₂), dok je najmanje opterećenje zabilježeno u siječnju (107,4 kg/dan kao O₂). Prema 25-tom i 75-tom percentilu, najveći rasap dnevnih opterećenja tijekom pojedinih mjeseci zabilježen je u srpnju, a najmanji u veljači. Prema srednjoj vrijednosti dnevnih opterećenja suspendirane tvari tijekom pet godina, mjeseci su razvrstani u rastući niz:

$$2 < 5 < 4 < 1 < 3 < 12 < 11 < 10 < 6 < 9 < 8 < 7.$$

Statistički značajna razlika između podataka dnevnih opterećenja KPK grupiranih po mjesecima, na razini značajnosti $p < 0,05$, prikazana je na Slici 14 (ista slova predstavljaju razliku između dva mjeseca). Srpanj, kolovoz i rujana imaju statistički značajno veće opterećenje kemijskom potrošnjom kisika u odnosu na veljaču. Međutim, srpanj je osim u odnosu na veljaču, statistički značajno opterećeniji kemijskom potrošnjom kisika i u odnosu na travanj i svibanj.

4.7.2.3. Opterećenje biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5)

Dnevno opterećenje biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5) u otpadnim vodama iz tri UPOV kroz pet godina grupirano je po mjesecima u godini i prikazano na Slici 15. Broj ispiranih uzoraka jednak je kao i kod prikaza koncentracija BPK5 (Slika 6).



Slika 15. Dnevno opterećenje biokemijskom potrošnjom kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥ □), medijan (-), srednja vrijednost (•), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$) označeni su istim slovima.

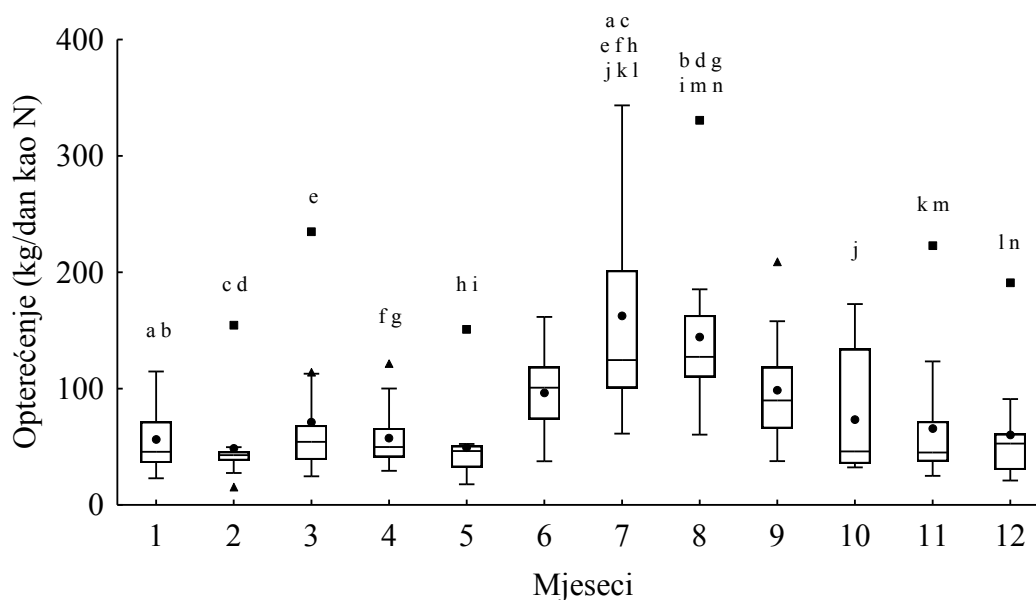
Tijekom ispitivanog razdoblja dnevna opterećenja BPK5 kretala su se u rasponu srednjih vrijednosti od 244,7 kg/dan O_2 (svibanj) do 1058,1 kg/dan O_2 (srpanj). Minimalna vrijednost medijana bila je 247,0 kg/dan O_2 (svibanj), a maksimalna vrijednost 955,5 kg/dan O_2 (srpanj). Najveće opterećenje BPK5 izmjereno je u srpnju (2518,7 kg/dan O_2), a najmanje u svibnju (26,5 kg/dan O_2). Prema 25-tom i 75-tom percentilu, najveći rasap dnevnih opterećenja tijekom pojedinih mjeseci zabilježen je u srpnju, a najmanji u veljači. Prema srednjoj vrijednosti dnevnih opterećenja BPK5 tijekom pet godina, mjeseci su razvrstani u rastući niz:

$$5 < 2 < 4 < 3 < 12 < 1 < 11 < 10 < 6 < 9 < 8 < 7.$$

Statistički značajna razlika između podataka dnevnih opterećenja BPK5 grupiranih po mjesecima, na razini značajnosti $p < 0,05$, prikazana je na Slici 15 (ista slova predstavljaju razliku između dva mjeseca). Mjesec srpanj ima statistički značajno veće opterećenje BPK5 u odnosu na veljaču, ožujak, travanj, svibanj, studeni i prosinac. Nadalje, mjesec kolovoz je imao statistički značajno veće opterećenje BPK5 u odnosu na veljaču i svibanj.

4.7.2.4. Opterećenje ukupnim dušikom

Dnevno opterećenje ukupnim dušikom u otpadnim vodama iz tri UPOV kroz pet godina grupirano je po mjesecima u godini i prikazano na slici 16. Broj ispitanih uzoraka jednak je kao i kod prikaza koncentracija ukupnog dušika (slika 8).



Slika 16. Dnevno opterećenje ukupnim dušikom u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstremata i outlieri (wisker \top \perp □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$) označeni su istim slovima

Tijekom ispitivanog razdoblja dnevna opterećenja ukupnim dušikom kretala su se u rasponu srednjih vrijednosti od 48,8 kg/dan kao N (veljača) do 162,5 kg/dan kao N (srpanj). Minimalna vrijednost medijana bila je 42,8 kg/dan kao N (veljača), a maksimalna 127,2 kg/dan kao N (kolovoz). Najveće opterećenje ukupnim dušikom zabilježeno je u srpnju (343,5 kg/dan kao N), a najmanje u veljači (15,6 kg/dan kao N). Prema 25-tom i 75-tom percentilu, najveći rasap dnevnih opterećenja tijekom pojedinih mjeseci zabilježen je u srpnju, a najmanji u veljači. Prema srednjoj vrijednosti dnevnih opterećenja ukupnim dušikom tijekom pet godina, mjeseci su razvrstani u rastući niz:

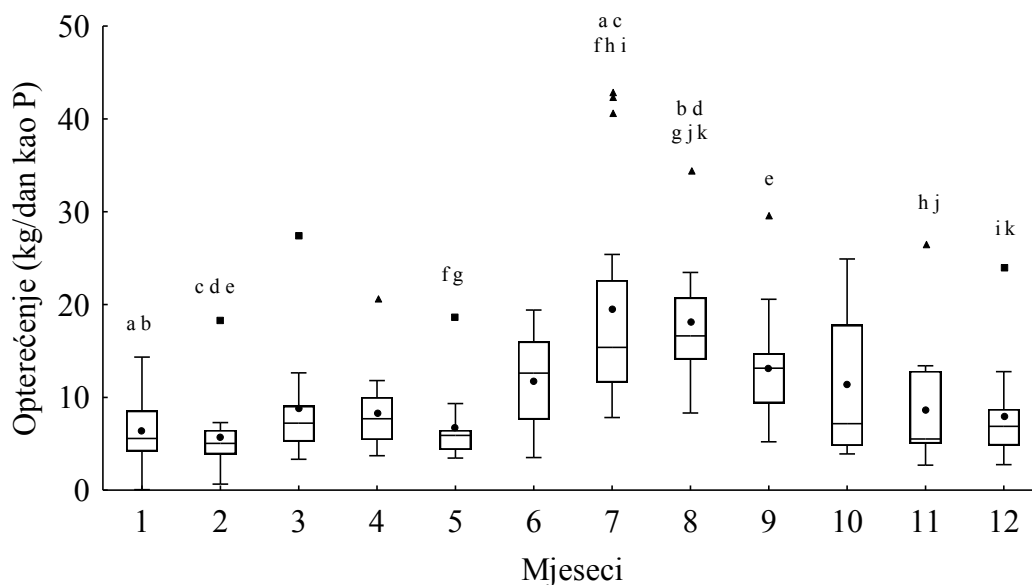
$$2 < 5 < 1 < 4 < 12 < 11 < 3 < 10 < 6 < 9 < 8 < 7.$$

Statistički značajna razlika između podataka dnevnih opterećenja ukupnim dušikom grupiranih po mjesecima, na razini značajnosti od $p < 0,05$, prikazana je na Slici 16 (ista slova predstavljaju razliku između dva mjeseca). Mjesec srpanj ima statistički značajno veće opterećenje ukupnim fosforom sa svim mjesecima u godini, izuzevši lipanj, kolovoz i rujanj,

dok je mjesec kolovoz statistički značajno opterećeniji ukupnim dušikom u odnosu na sve mjesece u godini, izuzevši ožujak, lipanj, srpanj i rujan.

4.7.2.5. Opterećenje ukupnim fosforom

Dnevno opterećenje ukupnim fosforom u otpadnim vodama iz tri UPOV kroz pet godina grupirano je po mjesecima u godini i prikazano na Slici 17. Broj ispitanih uzoraka jednak je kao i kod prikaza koncentracija ukupnog fosfora (Slika 10).



Slika 17. Dnevno opterećenje ukupnim fosforom u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker T ⊥ □), medijan (—), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju ($p < 0,05$) označeni su istim slovima

Tijekom ispitivanog razdoblja, dnevna opterećenja ukupnim fosforom na dan uzorkovanja kretala su se u rasponu srednjih vrijednosti od 5,7 kg/dan kao P (veljača) do 19,5 kg/dan kao P (srpanj). Minimalna vrijednost medijana bila je 5,0 kg/dan kao P (veljača), a maksimalna 16,6 kg/dan kao P (kolovoz). Najveće opterećenje ukupnim fosforom izmjereno je u srpnju (43,0 kg/dan kao P), a najmanje u siječnju (0,1 kg/dan kao P). Prema 25-tom i 75-tom percentilu, najveći rasap dnevnih opterećenja tijekom pojedinih mjeseci zabilježen je u listopadu, a najmanji u svibnju. Prema srednjoj vrijednosti dnevnih opterećenja ukupnim fosforom tijekom pet godina, mjeseci su razvrstani u rastući niz:

$$2 < 1 < 5 < 12 < 4 < 11 < 3 < 10 < 6 < 9 < 8 < 7.$$

Statistički značajna razlika između podataka dnevnih opterećenja ukupnim fosforom grupiranih po mjesecima, na razini značajnosti $p < 0,05$, prikazana je na Slici 17 (ista slova

predstavljaju razliku između dva mjeseca). Srpanj i kolovoz značajno imaju veće opterećenje ukupnim fosforom u odnosu na siječanj, veljaču, svibanj, studeni i prosinac.

4.8. Petogodišnje opterećenje u otpadnim vodama

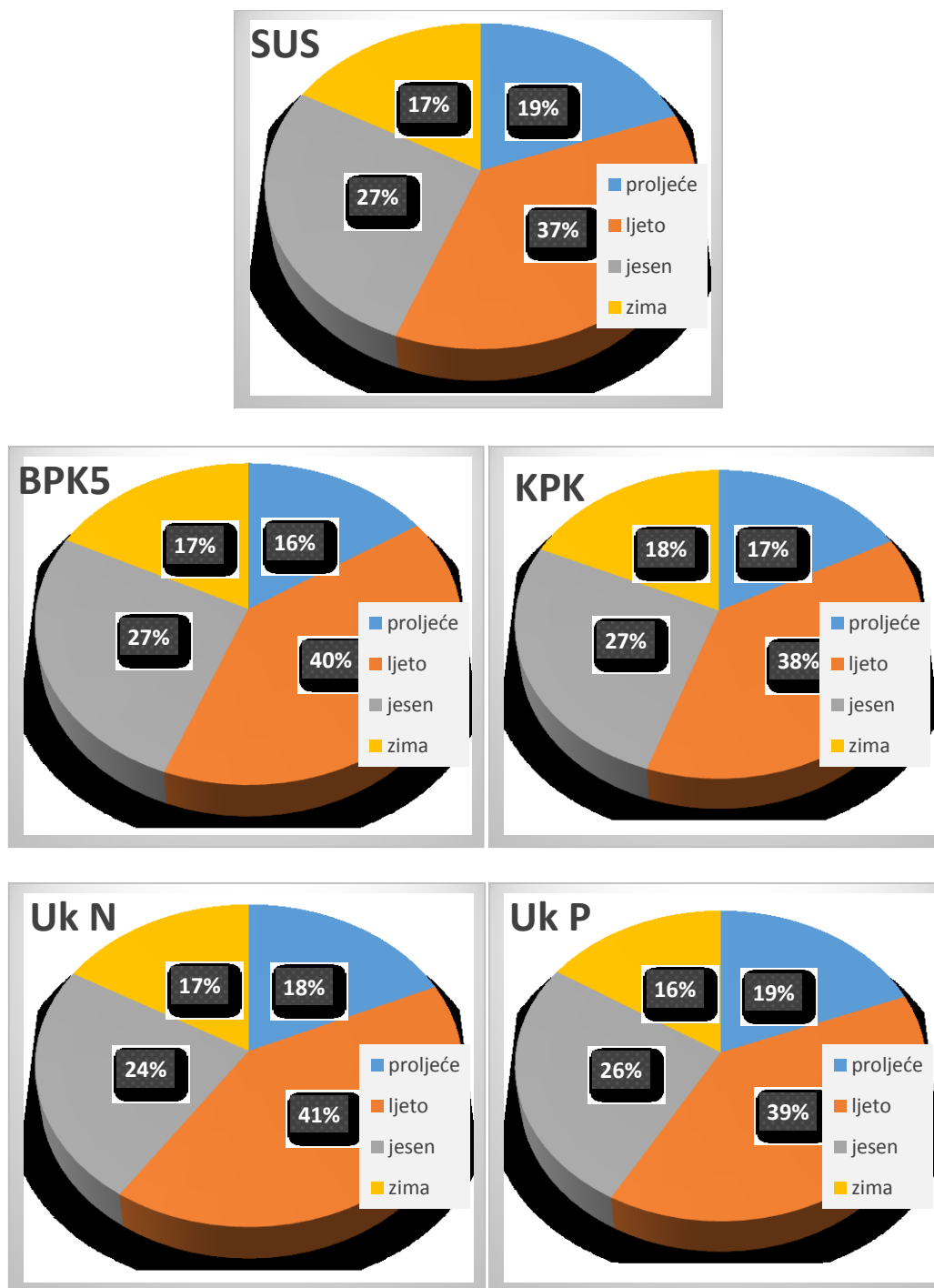
Ukupno opterećenje ispitivanih pokazatelja tijekom pet godina izračunato je pomoću srednjih mjesečnih koncentracija. Tijekom pet godina u prirodni prijemnik ispuštena je ukupna količina pokazatelja kako je prikazano u Tablici 5.

Tablica 5. Ukupna masa u tonama suspendirane tvari (Sus), kemijske potrošnje kisika (KPK), biokemijske potrošnje kisika (BPK5), ukupnog dušika (Uk N) i ukupnog fosfora (Uk P) ispuštena u prirodni prijemnik tijekom 5 godina iz sva tri ispitivana UPOV.

	Sus	KPK	BPK5	Uk N	Uk P
Masa (t)	126,7	323,7	176,4	30,0	3,9

4.8.1. Petogodišnje opterećenje po sezonama

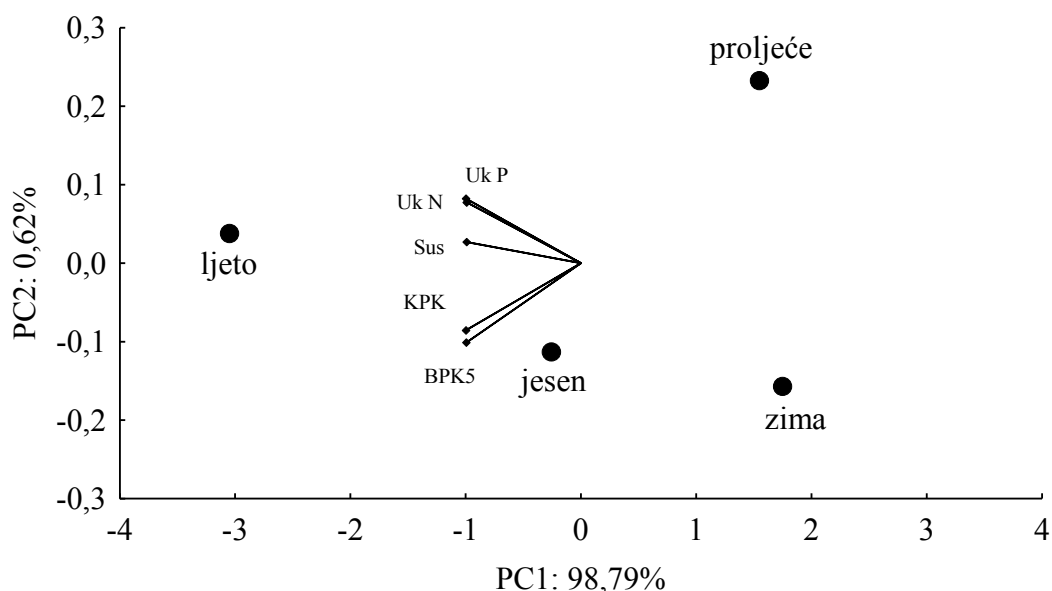
Ukupno opterećenje u razdoblju od pet godina svakog od pokazatelja grupirano je po sezonama (proljeće, ljeto, jesen, zima) pri čemu je iz Slike 18 jasno vidljivo da je za svaki pokazatelj najveći udio opterećenja otpadnih voda bio ljeti. U razdoblju od 2016. – 2020. tijekom ljeta je u Kvarnerski zaljev ispušteno 46,3 t suspendirane tvari (37%), 123,2 t KPK (38%), 70,8 t BPK5 (40%), 12,4 t ukupnog dušika (41%) i 1,5 t ukupnog fosfora (39%). Najmanja emisija ispitivanih pokazatelja bila je tijekom proljetnih i zimskih mjeseci. Opterećenje suspendiranom tvari, ukupnim dušikom i ukupnim fosforom najmanje je bilo u zimi (Sus=17 %, Uk N= 17 %, Uk P=16 %), dok je opterećenje KPK i BPK5 najmanje bilo u proljeće (KPK=17 %, BPK5=16 %).



Slika 18. Udo opterećenja otpadne vode suspendiranom tvari (SUS), kemijskom potrošnjom kisika (KPK), biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5), ukupnim dušikom (Uk N) i ukupnim fosforom (Uk P) tijekom pet godina grupirano po sezonama (proljeće, ljeto, jesen i zima)

4.9. PCA analiza

Kako bi se karakterizirale sezone na osnovi ispitivanih parametara provedena je multivarijabilna metoda PCA. Za analizu je kao baza korišten set podataka fizikalnih i kemijskih pokazatelja ispitivanih u otpadnoj vodi tijekom pet godina na tri UPOV. Na Slici 19 prikazani su rezultati PCA analize. Prve dvije komponente opisuju preko 99 % ukupne varijabilnosti. Prva komponenta (PC1) koja opisuje 98,79 % ukupne varijabilnosti intenzivno korelira u negativnom smjeru sa svih pet pokazatelja (Uk P, Uk N, Sus, KPK, BPK5) . Druga komponenta (PC2) koja opisuje 0,62 % varijabilosti, u blago pozitivnom smjeru korelira sa Sus, Uk N i Uk P te blago u negativnom smjeru s KPK i BPK5. Prema prve dvije komponente sezone su razvrstane u 3 grupe. PCA u prvu grupu izdvaja ljeto krajnje lijevo kao sezonu s najvećom emisijom svih pokazatelja. Drugu grupu čini jesen koja je smještena centralno, a treću proljeće i zima krajnje desno s najmanjom emisijom ispitivanih pokazatelja.



Slika 19. PCA raspodjele sezona na bazi pet ispitivanih pokazatelja (Sus, KPK, BPK5, Uk N i Uk P) tijekom 5 godina na tri UPOV. Prikazane su prve dvije komponente (PC1 i PC2) s vektorima za ispitivane parametre

5. RASPRAVA

Područje obale Jadranskoga mora, u posljednje je vrijeme pod izrazitim utjecajem sve većeg razvoja turizma pri tome uključujući porast urbanizacije i sve većeg broja gostiju, što posljedično pridonosi značajnijoj emisiji onečišćivala komunalnih otpadnih voda u područje Jadranskoga mora. Tako je cilj ovoga rada bio utvrditi pridonosi li turistička sezona za vrijeme ljeta doista povećanom opterećenju pojedinim pokazateljima u područje Sjevernoga Jadrana, tj. područje Kvarnerskoga zaljeva. Istraživanje je obuhvaćalo period od pet godina (2016. – 2020.) te su se pri tome u obzir uzimale koncentracije zagađivala, protoci otpadnih voda kao i opterećenja Kvarnerskoga zaljeva svakim pručavanim pokazateljem. Ukupno petogodišnje opterećenje recipijenta prikazano je po mjesecima, ali se ono prikazalo i u udjelima po svakoj sezoni.

Kada u obzir uzmemo ispuštanje otpadne vode u more zaljeva, tada je potrebno voditi računa o karakteristikama zaljeva i priobalnih djelova mora te utvrditi njegovu osjetljivost. Kada govorimo o osjetljivosti nekog područja, što je u Direktivi o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEZ) jasno objašnjeno, tada se misli o podložnosti pojave eutrofikacije uzrokovane fosforom i dušikom spojevima. More Kvarnerskog zaljeva smatra se vrlo prozirnim (oko 20 m) i dobro prozračenim, no ipak, ljeti se uočava niži sadržaj otopljenog kisika pri dnu zaljeva što bi moglo prouzročiti opasnost od pojave eutrofikacije [Mrša Haber, 2016].

Obrađujući podatke o koncentracijama svakoga od pokazatelja koji su se grupirali po pojedinim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u razdoblju od pet godina, statistički značajnu veću koncentraciju za svaki pokazatelj imao je UPOV2 za gotovo svaki pokazatelj (Sus, KPK BPK5, Uk N, Uk P). No ipak, kada se u obzir uzeo dnevni protok grupiran po svakom pojedinom uređaju, utvrđeno je da je UPOV2 taj koji je imao ipak najmanji dnevni protok (m^3/dan) (slika 11). Iz toga bi se dalo naslutiti da su sva tri UPOV-a podjednako pridonjeli opterećenju Kvarnerskoga zaljeva, no koristeći Kruskal – Wallis H test utvrđeno je da to nije bio slučaj jedino za ukupni dušik i ukupni fosfor gdje je stitistički većem opterećenju ovim pokazateljima pridonio UPOV3 (Tablica 4). Blažević [2000] u svome radu ukazuje na važnost protoka otpadnih voda kako bi se odredilo opterećenje recipijenta iz razloga što je ljeti prisutno povećanje protoka i samim time i veće opterećenje recepijenta. Takav problem tipičan je za sve priobalne gradove na području Jadranskoga mora, a ono što pridonosi najvećem opterećenju zagađivalima je sve veća turistička populacija. Isto tako,

dodatni problem u ljetnim mjesecima predstavlja nedostatak oborina koje su u mogućnosti razrijediti onečišćenje otpadnih voda.

Sva tri UPOV-a koja su uzeta u obzir prilikom ovog istraživanja imala su samo prethodni stupanj pročišćavanja, koji uključuje mehanički predtretman uz upotrebu grubih rešetki i sita. U Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) je propisano da bi se komunalne otpadne vode trebale pročišćavati biološkim stupnjem pročišćavanja čija je prisutnost duž cijele Jadranske obale u izrazitom nedostatku [Blažević, 2000]. Teorija koja se primjenjuje kako duž cijele Jadranske obale, tako i u Kvarnerskom zaljevu, je primjena mehaničkih predtretmana uz korištenje dugih podmorskih ispusta na dovoljnoj dubini u moru. Tako je i Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) propisano da se komunalne otpadne vode mogu obraditi i „odgovarajućim“ stupnjem pročišćavanja pri tome ukazujući na primjenu bilo kojeg postupka obrade. „Odgovarajući“ stupanj pročišćavanja dozvoljava primjenu onih nižih, mehaničkih postupaka obrade, ali samo pod uvjetom ako će se koristiti podmorski isput točno definirane duljine i dubine te pod uvjetom da se zadovolje kriteriji zaštite okoliša. Kako je u uvodnom dijelu već navedeno, kriteriji podmorskog ispusta su duljina od najmanje 500 m te dubina od najmanje 20 m.

Statistički uspoređujući koncentracije svakog od parametara zasebno, grupiranog po mjesecima u petogodišnjem razdoblju, ustanovljeno je da za suspendiranu tvar, kemijsku potrošnju kisika i ukupni fosfor uspoređujući ih između mjeseci nema statistički značajne razlike. Statistički značajna razlika između mjeseci ustanovljena je samo za biokemijsku potrošnju kisika i ukupni dušik. Iako za suspendiranu tvar nema statistički značajne razlike između mjeseca, u siječnju su ipak zabilježene veće vrijednosti. Veće vrijednosti u siječnju mogu se opravdati velikim količinama oborina koje su u mogućnosti nanijeti velike količine suspendirane tvari [Taufik Ibrahim i Kusratmoko, 2018]. Također, koncentracije suspendirane tvari nisu se kretale oko MDK vrijednosti propisane pravilnikom (MDK iznosi 35 mg/L), te kao takve mogu izazvati ozbiljne posljedice za morski okoliš. Prisutnost prekomjerne količine suspendirane tvari može blokirati prodiranje sunčeve svjetlosti te samim time i proces fotosinteze te uzrokovati smanjenje otopljenog kisika [Uzundumlu i Buyukates, 2014].

Uspoređujući koncentracije ukupnog dušika i ukupnog fosfora s MDK vrijednostima propisanih pravilnikom (MDK za ukupni dušik iznosi 15 mg/L kao O₂, MDK za ukupni

fosfor iznosi 2 mg/L kao O₂), isto tako se može zaključiti da sve koncentracije premašuju propisane granice. Iz razloga što se rabio samo mehanički tretman otpadnih voda, koji nije u stanju značajno smanjiti koncentracije ovih hranjivih spojeva. Primjerice, Ruzhitskaya i Gogina [2016] navode kako primarni i sekundarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda može reducirati tek oko 20 – 30 % fosfora, te potvrđuju da je sadžaj fosfora nakon prethodnog stupnja pročišćavanja daleko iznad propisanih granica. Upravo iz tih razloga potrebno je uvesti nove tehnologije za uklanjanje hranjivih komponenata iz otpadnih voda. Statističkom analizom koncentracija ukupnog fosfora grupiranih po mjesecima utvrđeno je da nema statistički značajne razlike između mjeseci, te se iz toga, na osnovi samih koncentracija, ne može zaključiti je li ljeti zbog turističke sezone recipijent doista opterećeniji ovim kontaminantom.

Statističkom analizom koncentracija ukupnog dušika grupiranih po mjesecima u razdoblju od pet godina, ustanovljeno je da je mjesec srpanj imao statistički značajno veću koncentraciju ukupnog dušika u odnosu na svibanj, listopad i prosinac, te je mjesec kolovoz imao statistički veću koncentraciju ukupnog dušika u odnosu na prosinac. Kruskal – Wallis H testom je ustanovljeno da između toplijih mjeseci (srpanj i kolovoz) te onih hladnijih (siječanj, veljača i ožujak) nema statistički značajne razlike u koncentracijama (koncentracije su bile visoke), te se na temelju koncentracija ukupnog dušika grupiranih po mjesecima, također ne može ustanoviti je li ljeto pridonijelo većem opterećenju recipijenta. Što se tiče uklanjanja dušikovitih spojeva, samo mali dio će se ukloniti pomoću rešetki i sita u smilu zaustavljanja organske tvari na površini rešetki. Idealno bi bilo koristiti biološke načine uklanjanja ovakvih spojeva uz osiguranje adekvatnih uvjeta. Literatura navodi da sirova otpadna voda sadrži 20 - 80 mg/L kao N ukupnog dušika, od čega je polovina organski dušik, a druga polovina u obliku amonijaka. U sekundarnom procesu većina se organskog dušika pretvori upravo u amonijak, a ako postoji dovoljno vremena i otopljenog kisika, te ako je temperatura procesa prihvatljiva, većina amonijaka će se pretvoriti u nitrit, te potom u nitrat. Upravo taj proces prirodnog je porijekla te se on provodi u prirodnom recipijentu te je to ujedno i razlog zašto će u prirodnim vodama doći do smanjene količine otopljenog kisika [Lowe i sur., 2006]. Spojevi dušika i fosfora ključni su uzročnici pojave eutrofikacije zbog čega je izrazito važno uložiti napore u razvoj naprednih tehnologija, a ne oslanjati se na autopurifikacijsku moć prirodnih voda [Carpenter i sur., 1998; Blažević, 2000] .

Razmatrajući koncentracije kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK5) grupirane po mjesecima unutar petogodišnjeg razdoblja, statističkom je

analizom ustanovljeno da za KPK između mjeseci nema statistički značajne razlike, dok je za BPK5 ustanovljena statistički značajna veća koncentracija u mjesecu srpnju u odnosu na mjesec svibanj i prosinac, te statistički veća koncentracija u mjesecu siječnju u odnosu na svibanj. MDK vrijednost za BPK5 propisana pravilnikom iznosi 25 mg/L kao O₂ te su koncentracije i u ovom slučaju premašivale one propisane. Isti slučaj je i u vezi KPK čija je propisana MDK vrijednost 125 mg/L kao O₂. Razlog zašto su koncentracije bile tako visoke je također prenizak stupanj pročišćavanja. Ovi su parametri pokazatelji količine organske tvari prisutne u komunalnim otpadnim vodama čiji se najveći udio uklanja upravo u aeracijskim bazenima u drugom stupnju pročišćavanja. U tom slučaju moguće je smanjiti BPK5 za 70 – 90 %, a KPK za 75 %. U slučaju primjene prvog stupnja, odnosno primarnog taložnika, BPK5 je moguće smanjiti od 20 do 50 % [Tedeschi, 1997; Pescod 1992]. Simon i suradnici [2011] navode da su koncentracije BPK5 u morskoj vodi izrazito niske (iznose tek 2 mg/L kao O₂) te je to možda razlog zašto je dopušteno primjenjivati samo mehanički stupanj pročišćavanja te tako pročišćenu otpadnu vodu ispuštati na većim dubinama te vodu opterećenu zagađivalima prepustiti razrijeđenju.

Kako je u dane uzorkovanja nužno bilo zabilježiti i protoke u svrhu računanja opterećenja, tako se statističkom analizom obradio i dnevni protok grupiran po mjesecima u navedenom petogodišnjem razdoblju. Statistički značajano veći protok bio je u mjesecu srpnju u odnosu na siječanj, veljaču, ožujak i travanj, a povećanje protoka u ljetnim mjesecima vrlo je specifično za područja podložna navali turista. Upravo na takav problem ukazuje i Vanier [2018] na području Italije, ali naglašava i problematiku velikih protoka za vrijeme olujnih nevemena zbog primjene mješovitog kanalizacijskog sustava. Iz tog razloga, uz osiguranje viših stupnjeva obrade otpadnih voda potrebno je i oformirati građevinu za egalizaciju koja će osigurati jednolik protok i samim time pridonijeti boljem učinku pročišćavanja [Tušar, 2009].

Temeljem rezultata statističke usporedbe koncentracija pojedinih onečišćivala grupiranih po mjesecima u petogodišnjem razdoblju, nije se moglo zaključiti je li ljeto, zbog turističke sezone, pridonijelo većoj emisiji zagađivala. Stoga u obzir je uzet dnevni protok također grupiran po mjesecima, kako bi uslijedio izračun i usporedba srednjih dnevnih opterećenja za svaki pokazatelj grupiran po mjesecima u godini. Primjenom Kruskal – Wallis H testa utvrđena su statistički značajna veća opterećenja recipijenta u ljetnim mjesecima za svaki pokazatelj. Tako je opterećenje suspendiranom tvari statistički značajno veće u mjesecu lipnju, srpnju i kolovozu u odnosu na veljaču. Statistički značajno je veće opterećenje

kemijskom potrošnjom kisika imao je mjesec srpanj u odnosu na veljaču, travanj i svibanj, te su je mjesec kolovoz i rujan imali statistički veće opterećenje KPK u odnosu na veljaču. Analizom podataka za BPK5, utvrđeno je da je mjesec srpanj imao statistički značajno veće opterećenje u odnosu na veljaču, ožujak, travanj, svibanj, studeni te prosinac, a mjesec kolovoz u odnosu na veljaču i svibanj. Opterećenje ukupnim dušikom statistički značajno je veće u mjesecu srpnju i kolovozu u odnosu na sve mjesece u godini, izuzevši lipanj i rujan. Ukupni fosfor, statistički je značajnijem opterećenju pridonio u mjesecu srpnju i kolovozu u odnosu na siječanj, veljaču, svibanj, studeni i prosinac. Iz svega navedenog, jasno je za zaključiti da su ljetni mjeseci u godini, upravo zbog velike navale turista, znatnije pridonijeli opterećenju Kvarnerskog zaljeva u navedenom petogodišnjem razdoblju.

U radu je prikazano i ukupno opterećenje ispitivanih pokazatelja tijekom svih pet godina te je ustanovljeno da je u tom periodu 2016. – 2020. ispušteno 126, t suspendirane tvari, 323,7 t KPK, 176,4 t BPK5, 30,0 t Uk N i 3,9 t Uk P. Uslijedilo je grupiranje ukupnog petogodišnjeg opterećenja za svaki pokazatelj po sezonama te se iz grafova sa Slike 18 jasno vidi da je udio opterećenja otpadne vode s gotovo svakim pokazateljem, tijekom ovih pet godina, bio u sezoni ljeta (37 – 41 %). Drugi najveći udio opterećenja od ukupnog petogodišnjeg, pripao je jeseni za gotovo svaki pokazatelj (24 – 27 %) a razlog tomu mogao bi biti povećan protok zbog obilnih jesenkih kiša. U svom istraživanju Uzundumlu i Buyukates [2014] također objašnjavaju da je u jesenskim mjesecima povećana količina KPK i BPK5 što također opravdavaju s visokom količinom oborina. Ovo tumačenje potvrđuje i PCA analiza (Slika 19) koja jasno izdvaja ljeto kao sezonu s najvećom emisijom svih pokazatelja.

Važno je napomenuti da su sezonske varijacije u emisijama komunalnih otpadnih voda prisutne i kod viših stupnjeva pročišćavanja (biološkog stupnja). Ove varijacije prisutne su zbog niskih temperatura u zimi i u rano proljeće, a takve temperature remete odvijanje procesa u biološkim bazenima za uklanjanje organske tvari ili dušikovih spojeva. Utvrđeno je da se sniženjem temperature ispod 12 °C proces nitrifikacije znatno smanjuje, dok je optimalna temperatura za odvijanje bioloških procesa 20 °C. Skoczko i suradnici [2017] u svome istraživanju objašnjavaju ovu problematiku uklanjanja organske tvari i dušikovih spojeva za vrijeme zimskih mjeseci, te su veće koncentracije KPK, BPK5 kao i ukupnog dušika zabilježene upravo u hlanijim mjesecima u godini.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu obrađeni su podaci koncentracija pet pokazatelja u otpadnim vodama iz tri uređaja za pročišćavanje otpadnih voda tijekom razdoblja od pet godina. Na osnovu rezultata obrade može se zaključiti sljedeće:

1. Razlika između koncentracija grupiranih prema uređajima utvrđena je za sve pokazatelje. Grupiranjem koncentracija po mjesecima u godini uočava se razlika u koncentracijama, ali ne i sezonski karakter kretanja koncentracija.
2. Prosječna dnevna opterećenja značajno su različita između ispitivanih uređaja isključivo za ukupni dušik i ukupni fosfor.
3. Prosječna dnevna opterećenja ispitivanim parametrim značajno su veća tijekom ljetnih mjeseci s naglaskom na srpanj i kolovoz.
4. Ukupno petogodišnje opterećenje za ispitivane pokazatelje ukazuje na značajan sezonski karakter. Ljeti je opterećenje najveće i predstavlja približno 40% ukupnog petogodišnjeg opterećenja za svaki ispitivani parametar.

7. LITERATURA

Abdalla, K. Z., i Hammam, G. (2014). Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, vol. 13(1) str. 42-48.

Cheremisinoff, N. P. (1996). *Biotechnology of Waste and Wastewater Treatment*, 1. izd. Noyes Publications, New Jersey, str. 164 – 167.

Asthana, M., Kumar, A., Sharma, B. S. (2016). *Wastewater Treatment*. U: Singh, R. L. (ur.) *Principles and Applications of Environmental Biotechnology for a Sustainable Future*. 1. izd. Springer, str. 173–232.

Blažević, B. (2000). Lokalne strategije u postizanju održivog razvoja. *Tourism and hospitality management*, 6(1-2), str. 145-158.

Boyales, W. (1997). The Science of Chemical Oxygen Demand. *Technical Information Series*, Booklet No. 9.

Bora, T. i Dutta, J. (2014). Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment—A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(1), str. 613–626.

Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., (1998). Nonpoint Pollution of Surface Waters with Phosphorus and Nitrogen. *Ecological Applications*, 8, str. 559-568.

Cret, P., Lolea, M., Hodisan, D. (2012). Nitrogen Compounds Removal from Municipal Waste Water. *Journal of Sustainable Energy*, 3(2), str. 120-124.

De Borba, B., Jack, R., Rohrer, J. (2016). Determination of Total Nitrogen and Phosphorus in Wastewaters by Alkaline Persulfate Digestion Followed by IC. *Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA USA*.

Dhall i sur. (2012). Restructuring BOD : COD Ratio of Dairy Milk Industrial Wastewaters in BOD Analysis by Formulating a Specific Microbial Seed. *The Scientific World Journal*, 1-7.

Dijkstra i sur. (2020). Determination of bioavailable phosphorus in water samples using bioassay methods. *MethodsX*, 7, 100807.

Direktiva vijeća 91/271/EEZ od 21. svibnja 1991. o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda.

Ergas, S. J., i Aponte-Morales, V. (2014). Biological Nitrogen Removal. U: Ahuja (ur.), *Comprehensive Water Quality and Purificatio*. North Carolina, USA: Elsevier/Academic Press, str. 123–149.

Gibert i sur. (2008). Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresource Technology*, 99(16), str. 7587–7596.

Glancer-Šoljan, M., Landeka Dragičević, T., Šoljan, V. (2001). Biološka obrada otpadnih voda. Interna skripta.

Göksel i sur. (2013). Characteristic, Analytic and Sampling of Wastewater. Lesson A1: EMWater e-Learning course. *Efficient Management of Wastewater*, Project founded by European Union.

HRN EN 26777:1998. Kakvoća vode – Određivanje nitrita – Molekularna apsorpcijska spektrofotometrijska metoda. Prvo izdanje, svibanj 1998.

HRN ISO 15705:2003. Kakvoća vode – Određivanje indeksa kemijske potrošnje kisika (KPK) – Metoda s malim zatvorenim epruvetama. Prvo izdanje, siječanj 2003.

HRN EN 872:2008. Kakvoća vode – Određivanje suspendiranih tvari – Metoda filtriranjem kroz filter od staklenih vlakana. Prvo izdanje, listopad 2008.

HRN EN 25663:2008. Kakvoća vode – Određivanje dušika po Kjeldalhu – Metoda nakon mineralizacije sa selenom. Prvo izdanje, listopad 2008.

HRN EN ISO 6878:2008. Kakvoća vode – Određivanje fosfora – Spektrofotometrijska metoda s amonijevim molibdatom. Prvo izdanje, listopad 2008.

Hu, Z. i Grasso, D. (2005). Water Analysis. Chemical Oxygen Demand. *Encyclopedia of Analytical Science*, str. 325–330.

Huang i sur. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 63, str. 174–197

- Iordache, S., Petrescu, N., Ianache, C. (2010). Comparative Study of Tertiary Wastewater Treatment By Computer Simulation. *Annals, Food Science and Technology*, 11(2), str. 109 – 114.
- Jouanneau i sur. (2014). Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water Research*, 49, str. 62–82.
- Jurac, Z. (2009). Otpadne vode. Veleučilište u Karlovcu.
- Kishimoto, N. i Okumura, M. (2018). Feasibility of Mercury-free Chemical Oxygen Demand (COD) Test with Excessive Addition of Silver Sulfate. *Journal of Water and Environment Technology*. 16 (6), str. 221 – 232.
- Koistinen, J., Sjöblom, M., i Spilling, K. (2017). Determining Inorganic and Organic Phosphorus. *Methods in Molecular Biology*.
- Koistinen, J., Sjöblom, M., i Spilling, K. (2019). Total Nitrogen Determination by a Spectrophotometric Method. *Methods in Molecular Biology*.
- Komorowska-Kaufman, M., Majcherek, H., Klaczyński, E. (2006). Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater. *Process Biochemistry*, 41(5), str. 1015–1021.
- Kroiss, H., Rechberger, H., i Egle, L. (2011). Phosphorus in Water Quality and Waste Management. *Integrated Waste Management*, vol. 2, str 181-214.
- Lájer, K. (2012). Ammonium removal by nitrification in drinking water treatment. *Water quality*, 10 (9/10), str. 47-53
- Lowe i sur. (2006). Influent Constituent Characteristics of the Modern Waste Stream from Single Sources: Literature Review, *Water Environment Research Foundation*.
- Mara, D. (2004). Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries. London: Earthscan Publications, pp.1-7
- Marais, G. v. R., i Ekama, G. A. (1976). The activated sludge process. Part I – Steadystate behaviour. *Water S.A.*, 2(4), str. 164–200.
- Mikulić, N. (2011) Pregled metoda obrade procjednih voda, prednosti inedostaci. U: Biondić i sur. (ur.), Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena. *Hrvatske vode*. Opatija, str. 1131-1139.

Mrša Haber, I. (2016) Simuliranje širenja onečišćenja mora Kvarnerskog zaljeva iz priobalnih ispusta. Doktorska disertacija. Tehnički fakultet, Rijeka.

Mullins, D. i sur. (2018). A novel image processing-based system for turbidity measurement in domestic and industrial waste-water. *Water Science and Technology*, 77 (5), str. 1469-1482.

Nemerow, N. L. (2006). Removal of suspended solids. U: Nemerow, N.L. (ur.), *Industrial Waste Treatment: Contemporary Practice and Vision for the Future*. 1. izd. Butterworth-Heinemann; str. 53-77.

Niculescu i sur. (2017) An overview on the removal of nitrogen compounds from water and wastewater. *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 20 (2), str. 31-42.

Okabe i sur. (2011) Nitrification in Wastewater Treatment. U: Ward, Arp, Klotz (ur.), *Nitrification*. Washington, DC: American Society for Microbiology Press, str. 405 – 433.

Ong i sur. (2016). The microbial community in a high-temperature enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process. *Sustainable Environment Research*, 26(1), str. 14-19.

Perić, J., Vukojević Medvidović, N., Nuić, I. (2012) Inženjerstvo otpadnih voda. Priručnik za laboratorijske vježbe. Kemijsko tehnoški fakultet u Splitu. Dostupno na: <https://www.ktf.unist.hr/index.php/nastavni-materijali-zio/nastavni-materijali/category/144-inzenjerstvo-otpadnih-voda?download=2839:inzenjerstvo-otpadnih-voda-prirucnik-za-laboratorijske-vjezbe>. Pristupljeno: 02.04.2021.

Perišić, M. (2012). Modeliranje pokazatelja onečišćenja komunalne otpadne vode grada Splita. Doktorska disertacija. Kemijsko – tehnološki fakultet, Split.

Pescod, M. B. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020)

Puntarić, D. (2012). Voda i zdravlje. U: Puntarić, D. i sur. (ur.), *Zdravstvena ekologija*. Medicinska naklada Zagreb, str. 222-240.

Radoš, J. (2018). Obrada komunalne otpadne vode membranskim tehnologijama u svrhu navodnjavanja. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Ruzhitskaya, O. i Gogina, E. (2017). Methods for removing of phosphates from wastewater. *MATEC Web of Conferences*, 106, 07006.

Sedlak, R. (1991). Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater. *Principles and Practice*, Second Edition, str. 3.

Shammas, N. (1986). Interactions of Temperature, pH, and Biomass on the Nitrification Process. *Water Environment Federation*, 58(1), str. 52-59.

Shi i sur. (2019). A method to eliminate bromide interference on standard COD test for bromide-rich industrial wastewater. *Chemosphere*, 240, str. 124804.

Simon i sur. (2011). Improvement of the analysis of the biochemical oxygen demand (BOD) of Mediterranean seawater by seeding control. *Talanta*, 85(1), str. 527–532

Skoczko I., Struk – Sokołowska, J., Ofman, P. (2017). Seasonal Changes in Nitrogen, Phosphorus, BOD and COD Removal in Bystre Wastewater Treatment Plant. *Journal of Ecological Engineering*, 18(4), str. 185-191.

Standard Methods 23rd Edition (2017). Biokemijska potrošnja kisika – 5210 D – respirometrijska metoda.

Standard Methods 23rd Edition (2017). 4500 - NO₃⁻ B. – Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method.

Šopić, M., Car – Pušić, D. (2018) Statistička obrada podataka o vremenskim neprilikama u svrhu određivanja mjesečnog intervala s matematički očekivanim danima zastoja pri radu gradilišta na području grada Rijeke. *Zbornik radova; Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci*, 21(1), str. 67-85.

Taufik I., Kusratmoko, E. (2018) Influence of Rainfall Spatial Distribution on Total Suspended Solid (TSS) in Cilutung Watershed. *E3S Web of Conferences*, 73, 03015.

Tedeschi, S. (1997). *Zaštita voda*. Zagreb: Hrvatsko društvo građevinskih inženjera

Trygar, R. (2009). *Nitrogen Control in Wastewater Treatment Plants*. 2. izd. University of Florida TREEO Center.

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

Tutić i sur. (2021) Uklanjanje i uporaba fosfora iz otadnih voda. *Hrvatske vode*, 29(115), str. 33-41.

Uzundumlu, S., Buyukates, Y. (2014). Determination of water quality parameters from a waste treatment plant effluent (Balıkesir-Gönen). *Marine Sciences and Technology Bulletin*, 3(2), str. 33-38.

V Chapman, D. (1996). Water Quality Assessments. *A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. 2. izd. London: E&FN Spon

Venier, S. (2018). Waste Water Management in Seaside Tourism Areas.: The Rimini Seawater Protection Plan. U: Gilardoni (ur.) *The Italian Water Industry*, 1. izd. Springer, Cham, str. 225–235.

Von Sperling, M. (2007b). Biological wastewater treatment series. Vol 1: *Wastewater characteristics, treatment and disposal*. IWA Publishing, London.

Wall, D. (2013) Nitrogen in Waters: Forms and Concerns. U: Wall i sur. (ur.), *Nitrogen in Minnesota Surface Waters. Conditions, trends, sources, and reductions*. Saint Paul, Minnesota Pollution Control Agency. A2-1 - A2-22.

Xu, Z., Dai, X., i Chai, X. (2019). Effect of temperature on tertiary nitrogen removal from municipal wastewater in a PHBV/PLA-supported denitrification system. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(26), str. 26893-26899.

Zakon o vodama (NN 66/2019)

ŽIVOTOPIS

OSOBNJE INFORMACIJE

- Ime i prezime: Ivona Tipura
- Spol : Ž
- Datum rođenja: 02.03.1997. (Sisak)
- Adresa: Ante Starčevića 104a, 44253 Mošćenica
- Državljanstvo: Hrvatica

OBRAZOVANJE

- 2019. – 2021. – Medicinski fakultet sveučilišta u Rijeci – Diplomski sveučilišni studij Sanitarno inženjerstvo
- 2016.- 2019. – Zdravstveno Veleučilište u Zagrebu – Preddiplomski stručni studij Sanitarno inženjerstvo
- 2012. – 2016. – Srednja škola Viktorovac, Sisak – smjer Farmaceutski tehničar

STUDENTSKE AKTIVNOSTI

- sudjelovanje na 2. međunarodnom kongresu o sigurnosti i kvaliteti hrane „*Životni ciklus hrane*“ u Opatiji (13. - 16. studenoga 2018.)
- sudjelovanje na 1. međunarodnoj studentskoj GREEN konferenciji u organizaciji Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (17. i 18. svibanj 2018.)
- sudjelovanje na terenskoj vježbi „*Dani kriznog upravljanja*“ i 12. međunarodnoj znanstveno stručnoj konferenciji „*Dani kriznog upravljanja*“ u Šibeniku u organizaciji Veleučilišta Velika Gorica (24. – 28. svibnja 2019.)
- volontiranje na Kliničkom zavodu za kliničku mikrobiologiju, KBC rijeka za vrijeme COVID – 19 pandemije.

POPIS SLIKA

- Slika 1.** Koncentracije suspendirane tvari u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■) 26
- Slika 2.** Koncentracije suspendirane tvari u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■) 28
- Slika 3.** Koncentracije kemijske potrošnje kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)..... 29
- Slika 4.** Koncentracije kemijske potrošnje kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)..... 30
- Slika 5.** Koncentracije BPK5 u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)..... 31
- Slika 6.** Koncentracije BPK5 u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■)..... 32
- Slika 7.** Koncentracije ukupnog dušika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■) 33
- Slika 8.** Koncentracije ukupnog dušika u otpadnoj vodi tijekom 5 godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■) 34
- Slika 9.** Koncentracije ukupnog fosfora u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■) 35
- Slika 10.** Koncentracije ukupnog fosfora u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker \perp □), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■) 36

Slika 11. Dnevni protok otpadne vode (m ³ /dan) tijekom pet godina ispitivanja grupiran po UPOV. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■).....	37
Slika 12. Dnevni protoci otpadne vode tijekom pet godina ispitivanja grupirani po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■).....	38
Slika 13. Dnevno opterećenje suspendiranom tvari u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □), raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju (p<0,05) označeni su istim slovima.....	40
Slika 14. Dnevno opterećenje kemijskom potrošnjom kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju (p<0,05) označeni su istim slovima.....	41
Slika 15. Dnevno opterećenje biokemijskom potrošnjom kisika u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju (p<0,05) označeni su istim slovima.....	43
Slika 16. Dnevno opterećenje ukupnim dušikom u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju (p<0,05) označeni su istim slovima.....	44
Slika 17. Dnevno opterećenje ukupnim fosforom u otpadnoj vodi tijekom pet godina ispitivanja grupirane po mjesecima. Prikazan je box-wisker graf koji sadrži 25ti i 75ti percentil (box □),raspon podataka bez ekstrema i outliera (wisker $\top \perp \square$), medijan (–), srednja vrijednost (●), outlier (▲) i ekstrem (■). Mjeseci koji se međusobno statistički značajno razlikuju (p<0,05) označeni su istim slovima.....	45
Slika 18. Udo opterećenja otpadne vode suspendiranom tvari (SUS), kemijskom potrošnjom kisika (KPK), biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5), ukupnim dušikom (Uk N) i ukupnim fosforom (Uk P) tijekom pet godina grupirano po sezonama (proljeće, ljeto, jesen i zima)	47

Slika 19. PCA raspodjele sezona na bazi pet ispitivanih pokazatelja (Sus, KPK, BPK5, Uk N i Uk P) tijekom 5 godina na tri UPOV. Prikazane su prve dvije komponente (PC1 i PC2) s vektorima za ispitivane parametre 48

POPIS TABLICA

Tablica 1. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama i najmanji postotak smanjenja pojedinih onečišćivala prema Pravilniku [NN 26/2020].....	16
Tablica 2. Volumeni standardne otopine nitrita potrebni za pripremu serije standarda pojedinih koncentracija.....	22
Tablica 3. Volumeni standardne otopine nitrata potrebni za pripremu serije standarda pojedinih koncentracija.....	24
Tablica 4. Srednje vrijednosti dnevnog opterećenja suspendiranom tvari, kemijskom potrošnjom kisika (KPK), biokemijskom potrošnjom kisika (BPK5), ukupnim dušikom (Uk N) i ukupnim fosforom (Uk P) na osnovi petogodišnjih ispitivanja otpadne vode na tri mjerna mjesta nakon uređaja za pročišćavanje. Statistički značajna razlika između UPOV u opterećenju pojedinim pokazateljem na razini značajnosti $p < 0,05$ označena je zvjezdicom (*)......	39
Tablica 5. Ukupna masa u tonama suspendirane tvari (Sus), kemijske potrošnje kisika (KPK), biokemijske potrošnje kisika (BPK5), ukupnog dušika (Uk N) i ukupnog fosfora (Uk P) ispuštena u prirodni prijemnik tijekom 5 godina iz sva tri ispitivana UPOV.	46