

Učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda biološkim pročištačima Koprivničko-križevačke županije

Smiljanović, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:946268>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Martina Smiljanović

**UČINKOVITOST PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA BIOLOŠKIM
PROČISTAČIMA KOPRIVNIČKO-KRIŽEVAČKE ŽUPANIJE**

Diplomski rad

Osijek, rujan, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za ekologiju i toksikologiju
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija**Nastavni predmet:** Tehnologija vode i obrada otpadnih voda**Tema rada** je prihvaćena na VII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2022./2023. održanoj 2. svibnja 2023.**Mentor:** prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić***Pomoć pri izradi:** *Igor Piljak*, dipl. sanit. ing.**Učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda biološkim pročišćivačima Koprivničko-križevačke županije***Martina Smiljanović, 0113147183***Sažetak:**

Voda predstavlja jedan od najvažnijih resursa današnjice. Zbog njenog sve većeg korištenja i povećanja populacije, nastaju i velike količine otpadnih voda. Otpadne vode potrebno je prije ispuštanja u prirodne vodotokove pročistiti na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Voda se može pročišćavati fizikalnim, kemijskim ili biološkim metodama obrade ili njihovom kombinacijom. Primijenjena metoda ovisi o prirodi zagađivača i stupnju pročišćavanja. U ovom radu praćena je učinkovitost šest bioloških uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na području Koprivničko-križevačke županije tijekom 2022. godine. Učinkovitost je određena analiziranjem sljedećih parametara: ukupni dušik, ukupni fosfor, petodnevna biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika i suspendirana tvar. Analize navedenih parametara određene su u ulaznim otpadnim vodama prije pročišćavanja i izlaznim pročišćenim vodama u laboratorijima Zavoda za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije.

Ključne riječi: ukupni dušik, ukupni fosfor, KPK, BPK₅, suspendirana tvar**Rad sadrži:** 68 stranica
53 slike
3 tablice
0 priloga
17 literaturnih referenci**Jezik izvornika:** hrvatski**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

- | | |
|---|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić | član-mentor |
| 3. doc.d. sc. Valentina Bušić | član |
| 4. prof. dr. sc. Daniela Čačić Kenjeric | zamjena člana |

Datum obrane: 27. rujan 2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Ecology and Toxicology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water technology and wastewater treatments

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VII held on 2nd May 2023.

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, full professor

Technical assistance: *Igor Piljak*, dipl. sanit. ing.

Effectiveness of Biological Wastewater Treatments in Koprivnica-Križevci County

Martina Smiljanović, 0113147183

Summary:

Water represents one of the most important resources today. Due to its increasing use and population growth, large amounts of waste water are produced. Waste water must be purified on waste water treatment devices before being discharged into natural waterways. Water can be purified by physical, chemical or biological treatment methods or by their combination. The applied method depends on the nature of the pollutant and the degree of purification. In this work, the effectiveness of six biological wastewater treatment plants in the area of Koprivnica-Križevačka County during the year 2022 was monitored. Efficiency was determined by the following parameters: total nitrogen, total phosphorus, five-day biochemical oxygen consumption, chemical oxygen consumption and suspended matter. To analyze the mentioned parameters, they were determined in the input wastewater before purification and the output purified water in the laboratories of the Institute of Public Health of Koprivnica-Križevačka County.

Key words: total nitrogen, total phosphorus, five-day biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, suspended matter

Thesis contains: 68 pages
53 figures
3 tables
0 supplements
17 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, prof. | supervisor |
| 3. <i>Valentina Bušić</i> , PhD, assistant prof. | member |
| 4. <i>Daniela Čačić Kenjeric</i> , PhD, prof. | stand-in |

Defense date: 27 September 2023

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na ukazanom povjerenju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada. Također zahvaljujem komentoru dipl. sanit. ing. Igoru Piljak te dragoj Željki Imbriovčan, san.ing. iz Zavoda za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala mojim roditeljima, tati Željku i mami Nadi, na neizmjernej pomoći i ljubavi tijekom cijelog mog obrazovanja, bez kojih ovo ne bi bilo moguće. Također hvala mojoj sestri Dijani i cijeloj obitelji te kumovima i prijateljima koji su bili uz mene.

Hvala mojoj dragoj prijateljici Pauli na predivnih pet godina cimerstva, druženja i pomoći, bez kojih ovo studiranje ne bi bilo isto.

Posebno hvala mom dečku Nikoli na velikoj podršci, motivaciji i ljubavi prilikom studiranja i pisanja ovog rada.

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. OTPADNE VODE | 4 |
| 2.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA VODA | 5 |
| 2.3. PODJELA OTPADNIH VODA | 6 |
| 2.3.1. Sanitarne otpadne vode | 6 |
| 2.3.2. Industrijske otpadne vode | 7 |
| 2.3.3. Oborinske otpadne vode | 7 |
| 2.3.4. Procjedne vode | 7 |
| 2.4. SUSTAVI ODVODNJE | 8 |
| 2.5. ZAKONSKA REGULATIVA | 8 |
| 2.6. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA | 9 |
| 2.7. METODE I PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA..... | 11 |
| 2.7.1. Prethodna obrada..... | 11 |
| 2.7.2. Primarna obrada..... | 13 |
| 2.7.3. Sekundarna obrada | 15 |
| 2.7.4. Obrada i iskoristivost mulja | 18 |
| 2.7.5. MID-MIX tehnologija | 21 |
| 2.8. BUDUĆI TRENDVI U OBRADI OTPADNIH VODA | 22 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 3.1. ZADATAK | 26 |
| 3.2. MATERIJALI I METODE | 26 |
| 3.2.1. Određivanje koncentracije ukupnog dušika | 26 |
| 3.2.2. Određivanje koncentracije ukupnog fosfora | 27 |
| 3.2.3. Suspendirana tvar..... | 29 |
| 3.2.4. Određivanje kemijske potrošnja kisika (KPK) | 30 |
| 3.2.5. Određivanje petodnevnne biokemijske potrošnja kisika (BPK ₅)..... | 33 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 37 |
| 4.1. UPOV KOPRIVNICA | 38 |
| 4.2. UPOV GOLA | 42 |
| 4.3. UPOV ĐURĐEVAC | 44 |
| 4.4. UPOV MOLVE..... | 49 |
| 4.5. UPOV PODRAVSKE SESVETE | 53 |
| 4.6. UPOV VIRJE..... | 58 |
| 5. ZAKLJUČCI | 63 |
| 6. LITERATURA | 67 |

Popis oznaka, kratica i simbola

| | |
|------------------|---|
| BPK ₅ | Petodnevna biokemijska potrošnja kisika |
| ES | Ekvivalent stanovnika |
| KKŽ | Koprivničko-križevačka županija |
| KPK | Kemijska potrošnja kisika |
| MDK | Maksimalna dozvoljena koncentracija |
| NN | Narodne novine |
| UPOV | Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda |
| ZZJZ | Zavod za javno zdravstvo |

1. UVOD

Voda je danas jedan od najvažnijih resursa za čovječanstvo. Od ukupne količine vode na Zemlji 2,5 % je slatke vode, od toga je 0,76 % tekućih i stajaćih voda, a samo je jedan manji dio od toga prihvatljiv za uporabu. Zbog sve većeg povećanja populacije i iskorištavanja vodnih resursa, nastaju i velike količine otpadnih voda. U svrhu prikupljanja i pročišćavanja otpadnih voda grade se kanalizacijski sustavi koji omogućuju odvođenje otpadnih voda na uređaje za pročišćavanje kako bi se kontrolirala kvaliteta vode koja se ispušta u prirodu te minimiziralo onečišćenje i zagađenje koje bi moglo nastati. Dugi niz godina otpadne vode ispuštale su se u okoliš s minimalnim ili gotovo nikakvim pročišćavanjem zbog vjerovanja da će se tvari razrjeđivanjem u velikoj masi same razgraditi. Vremenom se uvidjelo da takav način gospodarenja otpadnim vodama štetno utječe na cijelu životnu zajednicu (Tušar, 2009).

Otpadne vode mogu se pročišćavati fizikalnim, kemijskim ili biološkim metodama obrade ili njihovom kombinacijom, ovisno o razini željenog uklanjanja i o prirodi zagađivača. Fizikalne su metode neke od najjednostavnijih za uklanjanje neželjenih tvari iz otpadnih voda, poput filtracije i sedimentacije, a služe za uklanjanje uglavnom suspendiranih krutih tvari. Kemijska obrada podrazumijeva dodatak kemikalija kojima se postiže konverzija ili lakše izdvajanje određenih onečišćujućih tvari. Neke od kemijskih metoda obrade su koagulacija i flokulacija za uklanjanje krutih čestica, dezinfekcija za uništavanje patogena te kemijsko taloženje za uklanjanje fosfora. Biološka obrada otpadnih voda predstavlja uništavanje ili pretvorbu onečišćujućih tvari pomoću mikroorganizama te nastanak aktivnog mulja. Glavna uloga ove obrade je smanjenje i uklanjanje biorazgradivih organskih tvari te uklanjanje dušika i fosfora (Riffat, 2013).

U ovom radu opisani su postupci biološke obrade otpadnih voda koji se primjenjuju na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) na području Koprivničko-križevačke županije, točnije na području gradova Koprivnice i Đurđevca te su provedene analize otpadnih voda u laboratoriju Zavoda za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije. Analizirane su i uspoređene vrijednosti pet parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te suspendirana tvar) kod uzoraka vode koja ulazi u UPOV i uzoraka vode koja izlazi iz uređaja u cilju praćena učinkovitosti pročišćavanja otpadnih voda. Parametri su praćeni na šest uređaja: Koprivnica, Gola, Đurđevac, Molve, Podravske Sesvete i Virje u razdoblju od 1. siječnja 2022. do 31. prosinca 2022.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OTPADNE VODE

Otpadne vode nastaju na mjestu korištenja vode, a izvori onečišćenja voda mogu prirodnog ili antropološkog porijekla. Otpadne vode štetno djeluju na okoliš, žive organizme i vodu čine neupotrebljivom za određenu namjenu.

Onečišćenja otpadnih voda mogu biti biološke, fizikalne ili kemijske vrste a prema topljivosti u vodi onečišćenja mogu biti:

- TOPLJIVE TVARI

Uglavnom su anorganskog podrijetla. Uništavaju život organizama i ekosustava općenito, nisu prisutne u velikim koncentracijama. U ovu skupinu ubrajamo željezo, sumpor, karbonate i soli.

- NETOPLJIVE TVARI

Netopljive tvari najčešće nisu podložne razgradnji, ali nisu otrovne. To su razne koloidno raspršene i plivajuće tvari, taložne tvari i suspenzije. Indirektno utječu na proizvodnju kisika i prodor svjetlosti, a kod viših riba se mogu nakupljati na škrgama što može dovesti do uginuća.

- ORGANSKE TVARI

Potječu od biljaka, životinja i ljudi. Po kemijskom sastavu to su visokomolekularni organski spojevi poput bjelančevina, masti i ugljikohidrata. Uglavnom su stalno prisutni u vodama, a potječu iz okoliša, industrijskih i gradskih otpadnih voda te najviše utječu na smanjenje produkcije kisika.

- OTROVNE TVARI

Dospijevaju u vode otapanjem minerala i ispiranjem zemljišta te iz industrijskih otpadnih voda. Najčešće su to tvari poput teških metala. Svaka tvar koja predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje smatra se štetnom.

- RADIOAKTIVNE TVARI

Najčešće u vodotokove dolaze zbog raznih biokemijskih i kemijskih procesa, a ulaskom u metabolizam i ugrađivanjem u biomasu uzrokuju genetska oštećenja organizma.

- TOPLINSKO ONEČIŠĆENJE

Toplinsko onečišćenje nastaje ispuštanjem rashladnih voda iz raznih industrijskih i energetskih postrojenja te predstavlja fizikalno onečišćenje voda toplinom (Tušar, 2009).

▪ MIKROORGANIZMI

Mikroorganizmi, osim onih koji su prirodno prisutni, u vodotokove dolaze otpadnim vodama. Oni koriste organske tvari kao hranu i svojim metabolizmom ih pretvaraju u energiju. Stoga su komunalne otpadne vode pogodno stanište za mnogobrojne mikroorganizme jer su bogate organskim tvarima kao što su masti, ugljikohidrati, proteini i dr. Mikroorganizmi korišteni u procesima biološke obrade otpadnih voda uglavnom su oni koji prirodno nastanjuju površinske vode i tamo ih razgrađuju u organske tvari kroz prirodne procese pročišćavanja (Riffat, 2013).

Životni vijek mikroorganizama u određenoj sredini može se podijeliti u šest faza. Njihov broj konstanto ne raste, već se nakon nekog vremena počinje smanjivati zbog manje količine organske tvari kojom se hrane ili zbog nastanka toksičnih produkata. Faze rasta mikroorganizama su:

1. lag faza → adaptacija mikroorganizama na novu sredinu, vrlo sporo dijeljenje stanica
2. faza ubrzanog rasta → prijelazna faza između lag i log faze, postupno povećanje brzine rasta
3. log ili eksponencijalna faza → počinje kada brzina rasta dostigne maksimalnu vrijednost
4. faza usporenog rasta → kratki prijelaz između eksponencijalne i stacionarne faze
5. stacionarna faza → jednak broj odumrlih i novih stanica, potrošena je organska tvar, a nastao je veći broj metaboličkih produkata
6. faza odumiranja → zbog nedostatka supstrata dolazi do odumiranja mikroorganizama (Tušar, 2009).

2.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA VODA

Otpadne tvari u vodne sustave dospijevaju nekontroliranim putevima, tzv. raspršenim izvorima i kontroliranim putevima, tzv. točkastim izvorima. Raspršeni izvori obuhvaćaju oborine koje ispiru površine koje mogu biti onečišćene i tako dalje otječu. Oborine se kategoriziraju kao otpadne vode jer pri precipitaciji se često onečiste suspendiranim tvarima, a također još se u zraku mogu otopiti ispušne plinove, naročito iznad industrijskih područja. Površine koje

oborine ispiru mogu biti onečišćene raznim umjetnim gnojivima, uljima i fenolima, lišćem, pijeskom, šljunkom i sl. U raspršene izvore pripadaju još unutarnja taloženja organskih i anorganskih tvari i mulja što ih donosi voda s drugih područja. Ovi izvori su nekontroliranog karaktera zbog toga što dolaze na više mjesta i kao takve ih je gotovo nemoguće kontrolirati. S druge strane, točkasti izvori označavaju ispuste kanalizacija iz industrijskih pogona i naselja koji se mogu kontrolirati (Tušar, 2009).

2.3. PODJELA OTPADNIH VODA

Otpadne vode mogu se, prema mjestu nastanka, podijeliti u sljedeće skupine: (i) sanitarne otpadne vode, (ii) industrijske otpadne vode, (iii) oborinske otpadne vode te (iv) procjedne vode.

2.3.1. Sanitarne otpadne vode

Sanitarnim otpadnim vodama smatraju se sve vode koje se koriste za vodoopskrbu stanovništva. To su vode koje nastaju iz sanitarnih trošila vode u kućanstvima i svim objektima gdje postoje sanitarni čvorovi. Sastav i koncentracija otpadne tvari u sanitarnim otpadnim vodama ovisi o više čimbenika, poput klimatskih prilika, količini vode, načinu života i dr. Često se odvođe istim kanalima kao i industrijske otpadne vode, ali se po sastavu ipak razlikuju od njih. Sanitarne vode bogate su organskom tvari te prema stupnju biološke razgradnje razlikuju tri stanja, a to su:

- svježa voda → voda u kojoj koncentracija kisika nije znatno manja od koncentracije u vodovodnoj vodi i u kojoj biološka razgradnja nije napredovala
- odstajala voda → voda u kojoj se kisik potrošio zbog biološke razgradnje i koncentracija mu je jednaka nuli
- trula septička voda → voda u kojoj se razgradnja odvija uznapredovalo bez prisutnosti kisika (anaerobno); anaerobnom razgradnjom dolazi do nastanka sumporovodika i ugljikovog dioksida te konačno sumporne kiseline koja uzrokuje nastanak korozije u kanalizaciji, što također nije nikako poželjno.

Općenito, sanitarne vode su bogate mnogobrojnim bakterijama i virusima, od kojih je značajan dio patogen. Temperatura je povišena, što ubrzava procese razgradnje i dovodi do nastanka neugodnih mirisa i boje (Tušar, 2009).

2.3.2. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode dijele se na:

- biološki razgradive ili kompatibilne vode koje nastaju tijekom proizvodnih procesa u prehrambenoj industriji i koje se mogu odvoditi i pročišćavati zajedno s gradskim otpadnim vodama
- biološki nerazgradive ili inkompatibilne vode koje nastaju tijekom procesa u metalnoj ili kemijskoj industriji, a koje se prije odvođenja s gradskim vodama moraju prethodno pročistiti kako bi se iz njih uklonile sve štetne tvari koje usporavaju ili onemogućavaju biološku razgradnju te oštećuju kanalizacijske cijevi.

Industrijske otpadne vode često sadrže tvari koje su teško razgradive ili otrovne te reagiraju s živim organizmima, kao što su kiseline, lužine, teški metali, nafta, masti i dr. Stoga ih je nužno pročistiti prije miješanja s gradskim otpadnim vodama ili ispuštanja u okoliš (Tušar, 2009).

2.3.3. Oborinske otpadne vode

Oborinske vode nastaju ispiranjem atmosfere i svih sastojaka koje su u nju ispuštene uslijed čega dolazi do nastanka tzv. kiselih, žutih ili crvenih kiša, a što ukazuje da i ispuštanje štetnih plinova u atmosferu može imati štetno djelovanje na vodne cjeline. U prvom dotoku oborinske vode, koncentracija suspendirane tvari znatno je veća nego u krajnjim fazama otjecanja, a razlika je značajnija pri jakim i dugotrajnim kišama. U ovu skupinu ubrajaju se i vode koje nastaju topljenjem snijega (Tušar, 2009).

2.3.4. Procjedne vode

Procjedne vode su podzemne vode koje prolaze kroz slojeve tla, a nastaju kada se objekti nalaze na padinama gdje dolazi do procjeđivanja vode koja se prikuplja drenažnim kanalizacijskim sustavom i spajaju u zajednički sustav odvodnje (Tušar, 2009).

2.4. SUSTAVI ODVODNJE

Odvodnja sanitarnih, industrijskih i oborinskih otpadnih voda može se provoditi pomoću mješovitog i razdjelnog kanalizacijskog sustava. Mješoviti sustav odvodnje predstavlja kombinaciju svih vrsta otpadnih voda koje nastaju na jednom području i koje se odvede u zajednički uređaj za pročišćavanje. Kod razdjelnog kanalizacijskog sustava postoje dvije ili više odvojenih kanalskih mreža. Jedna može služiti za odvodnju sanitarnih, a druga za odvodnju oborinskih voda (Tušar, 2009).

Na području grada Koprivnice postoji mješoviti sustav odvodnje te razdjelni kanalizacijski sustav u industrijskom području „Danica“. Na području grada Đurđevca prevladava mješoviti sustav odvodnje.

2.5. ZAKONSKA REGULATIVA

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) propisuje granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u industrijskim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje i u svim pročišćenim ili nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode. Također propisuje i stupanj pročišćavanja, odnosno granične vrijednosti pojedinih pokazatelja otpadnih voda koje ne smiju biti prekoračene prije ispuštanja u prijemnik, a ovise o veličini naselja i o značajkama prijemnika (**Tablica 1**).

Na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda provode se postupci pročišćavanja do 3. stupnja, a oni uključuju: prethodni stupanj, prvi stupanj, drugi i treći stupanj. Prema Državnom planu za zaštitu voda (NN 8/1999) prvi stupanj pročišćavanja označava primjenu fizikalnih i/ili kemijskih postupaka čišćenja otpadnih voda, pri čemu se iz otpadne vode uklanja najmanje 50 % suspendirane tvari, dok se vrijednost BPK_5 smanjuje barem za 20 % u odnosu na vrijednosti ulazne vode. Drugi stupanj pročišćavanja je primjena bioloških i/ili drugih postupaka čišćenja kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendirane tvari i BPK_5 za 70 do 90 %, a koncentracija KPK za najmanje 75 %. Treći stupanj pročišćavanja predstavlja primjenu fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka, kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija hranjivih tvari za najmanje 80 %, odnosno uklanjaju i drugi posebni pokazatelji

otpadnih tvari, u granicama vrijednosti koje nije moguće postići primjenom drugog stupnja čišćenja. Treći stupanj podrazumijeva primjenu naprednih tehnologija.

Tablica 1 Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju drugog (II) i trećeg (III) stupnja pročišćavanja (NN 26/2020)

| POKAZATELJI | GRANIČNA VRIJEDNOST | NAJMANJI POSTOTAK SMANJENJA ONEČIŠĆENJA |
|------------------------------|--|---|
| SUSPENDIRANA TVAR | 35 mg/L | 90 |
| BIOKEMIJSKA POTROŠNJA KISIKA | 25 mg/L | 70 |
| KEMIJSKA POTROŠNJA KISIKA | 125 mg/L | 75 |
| UKUPNI FOSFOR | 2 mg P/L (10 000 – 100 000 ES) 1 mg P/L (> 100 000 ES) | 80 |
| UKUPNI DUŠIK | 15 mg N/L (10 000 do 100 000 ES) 10 mg N/L (> 100 000 ES) | 70 |

2.6. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Koprivničko – križevačka županija smještena je u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske omeđena rijekom Dravom, gorom Kalnik i Bilogorom. Čine je gradovi Đurđevac, Koprivnica i Križevci te 22 općine. Grad Koprivnica županijsko je središte. Prema popisu stanovništva iz 2021. godine županija je imala 101 661 stanovnika.

„Koprivničke vode“ d.o.o. poduzeće je koje se bavi poslovima vezanim za prikupljanje, odvodnju i pročišćavanje otpadnih voda na području grada Koprivnice. Sustav odvodnje obuhvaća područje grada i prigradska naselja: Bakovčice, Draganovec, Herešin, Jagnjedovec, Kunovec Breg, Reka, Starigrad, Štaglinec, Koprivnički Bregi, Jeduševac, Koprivnički Ivanec, Botinovec, Goričko, Kunovec, Glogovac, Peteranec te naselje Golu.

Otpadne vode odvođe se putem sekundarne kanalizacijske mreže i kolektora do glavnog odvodnog kolektora Koprivnica – Herešin, odakle se transportiraju do naselja Herešin (Koprivnica) gdje se nalazi uređaj za pročišćavanje otpadnih voda. Prikjučna vrijednost tog uređaja je 100 000 ES (ekvivalent stanovnika) i on je najveći u županiji. U području industrijske zone Danica nalaze se tri uređaja za prethodno pročišćavanje industrijskih otpadnih voda, koje se nakon pročišćavanja odvođe na uređaj u Herešin zajedno s gradskim otpadnim vodama.

Uređaji u industrijskoj zoni nalaze se uz objekte pivovare Carlsberg Croatia, mesne industrije Danica i tvornice Kvasca koja trenutno nije u pogonu.

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) industrijske otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje podliježu prethodnom pročišćavanju kojim se sprječava oštećenje sustava javne odvodnje, ne ometa rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, osigurava da ispuštanja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda nemaju štetan utjecaj na okoliš, osigurava uporaba i/ili zbrinjavanje mulja na ekološki prihvatljiv način i osigurava zaštita zdravlja radnika koji rade u tom sustavu.

Otpadne vode se nakon pročišćavanja na uređaju u Herešinu ispuštaju u recipijent kanal Moždanski jarak iz kojeg odlaze u vodotok Bistru, a zatim utječu u rijeku Dravu.



Slika 1 UPOV Herešin (Koprivnica) (www.kcvođe.hr/upov/)

U naselju Gola nalazi se još jedan noviji uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, ali puno manjih kapaciteta, priključne vrijednosti 1200 ES. Nakon pročišćavanja, otpadne vode ispuštaju se u vodotok Ždalicu koja također utječe u rijeku Dravu.

Na području grada Đurđevca tvrtka Komunalije d.o.o. obavlja poslove vezane uz odvodnju i pročišćavanje otpadnih voda, koje obuhvaćaju mješoviti sustav odvodnje i uređaj za pročišćavanje otpadnih voda. Sustav odvodnje obuhvaća područje grada Đurđevca i prigradska naselja: Budrovac, Čepelovac, Mičetinac, Sveta Ana, Sirova Katalena, Suha

Katalena, Grkine i Severovci. Prikjučna vrijednost pogona utvrđena je na 9000 ES. Otpadne vode ispuštaju se u potok Čivičevac. Na đurđevačkom dijelu županije rade još tri Uređaja u mjestima Molve, Podravske Sesvete i Virje. Od 1. siječnja 2023. godine u pogonu je i uređaj u mjestu Kalinovac.



Slika 2 UPOV Đurđevac (<https://komundju.hr/odvodnja-i-prociscavanje/>)

2.7. METODE I PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

2.7.1. Prethodna obrada

Mehaničko pročišćavanje otpadnih voda obuhvaća tri faze: rešetanje i/ili usitnjavanje, taloženje i isplivavanje te izjednačavanje i/ili neutralizaciju, pri čemu se zadnja faza primjenjuje većinom samo za industrijske otpadne vode. Proces pročišćavanja započinje dotokom otpadne vode na automatsku grubu rešetku gdje se odvajaju čestice dimenzija većih od 50 mm te zaostaju neki komadi krupnijeg otpada, kao što su lišće, krpe, plastika, komadi drveta i sl. Gruba rešetka važna je za odvajanje krupnih komada kako na finoj rešetki, koja slijedi odmah iza, ne bi došlo do začepijavanja i stvaranja problema. Grabilica rešetke automatski čisti odvojene čestice, a aktivira se mjerenjem razlike, odnosno razine napunjenosti ispred i iza rešetke (GKP Komunalac d.o.o., 2013).

Kod grube ili široke rešetke, razmak između štapova iznosi od 25 do 100 mm (Tušar, 2009).

Uklonjene krute tvari nakon prethodne obrade uglavnom se odlažu na odlagališta ili se spaljuju (Riffat, 2013).



Slika 3 Automatska gruba rešetka na UPOV Koprivnica (<https://www.kcvode.hr/galerija/>)



Slika 4 Otpad iz grube rešetke na UPOV Đurđevac

2.7.2. Primarna obrada

MEHANIČKA OBRADA

Tijekom primarne obrade uklanjaju se sve tvari koje nisu biološki razgradive poput kuhinjskog otpada, tekstila, papira, higijenskog otpada. Isto tako, važno je ukloniti sve tvari koje bi se kasnije mogle istaložiti u biološkim reaktorima, kao što je pijesak. Cjelokupna primarna obrada provodi se u jednom uređaju koji se sastoji od fine rešetke, pjeskolova i mastolova (GKP Komunalac d.o.o., 2013).

Finom rešetkom uklanjaju se sve sitnije čestice koje su prošle kroz grubu rešetku, a koje bi također mogle dovesti do smanjenja učinkovitosti pročišćavanja. Kod fine ili uske rešetke, razmak između štapova iznosi od 3 do 10 mm (Tušar, 2009).

Pjeskolov služi za uklanjanje anorganskih tvari koje imaju veliku brzinu taloženja i nisu biorazgradive, prvenstveno pijeska i šljunka. Postavlja se iza fine rešetke, posebno u ovom slučaju kada se radi o mješovitom kanalizacijskom sustavu. Pijesak je posebno važno ukloniti zbog mogućnosti njegova nakupljanja u žljebovima ventila i zasuna čime je onemogućeno dobro brtvljenje i zatvaranje. Pijesak se također može taložiti u svim uređajima tijekom procesa pročišćavanja, što nikako nije poželjno i umanjuje učinkovitost pročišćavanja. Rad se temelji na upuhivanju zraka gdje njegova turbulencija izaziva odvajanje organskih od anorganskih tvari (Tušar, 2009).

Mastolov (flotator) služi za uklanjanje čestica poput ulja, masti, benzina i dizela čija gustoća je manja od gustoće vode, čime se one kreću prema površini. Postoje i zgrtači koji mehanički s površine bazena uklanjaju masnoće (Tušar, 2009).



Slika 5 Fina rešetka s kombiniranim pjeskolovom – mastolovom na UPOV Koprivnica (<https://www.kcvode.hr/postrojenje/>)

BIOFILTAR ZA PROČIŠĆAVANJE ZRAKA

Biofiltar služi za pročišćavanje zraka i koristi se kao zaseban uređaj kako bi se uklonili svi neugodni mirisi. Ispunjen je usitnjenom korom drveta na kojoj se nastanjuju posebni mikroorganizmi i kroz koju se zrak biološki pročišćava, dok pročišćeni zrak odlazi u atmosferu (GKP Komunalac d.o.o., 2013).



Slika 6 Biofiltar za pročišćavanje zraka na UPOV Koprivnica (<https://www.kcvode.hr/postrojenje/>)

Mikroorganizmi koji se nalaze na kori drveta odabrani su na način da se osigura najveća raznolikost kako bi se omogućio što veći stupanj pročišćavanja zraka. Neugodne mirise koji se pojavljuju uz otpadne vode uzrokuju spojevi sumpora, prvenstveno sumporovodik i sulfidi,

dušikovi spojevi od kojih su najznačajniji amonijak i alifatski amini te razni organski spojevi koji uključuju aldehide, ketone i masne kiseline. Na koncentraciju mirisa u zraku utječe brzina emisije plinova i njihova disperzija, a na njih direktno utječu atmosferski uvjeti kao što su tlak, temperatura, smjer strujanja vjetra i sl. Najviše neugodnih mirisa nastaje tijekom prethodne i primarne obrade, zbog velike površine prostora i emisije plinova na toj cijeloj površini. Zbog toga se biofiltrar postavlja upravo na tome mjestu (Barbusinski i sur., 2021).

2.7.3. Sekundarna obrada

Sekundarnu obradu otpadnih voda čini biološka obrada otpadnih voda, odnosno niz aerobnih, anaerobnih i anoksičnih procesa kojima, uz pomoć različitih mikroorganizama, dolazi do razgradnje tvari, a koje u svom sastavu sadrže ugljik, fosfor i dušik.

Ciljevi sekundarne obrade otpadne vode prvenstveno su smanjenje vrijednosti BPK₅ mulja i suspendirane krute tvari do prihvatljive razine. U nekim slučajevima cilj može biti i uklanjanje hranjivih tvari (Riffat, 2013).

Sekundarnom obradom može se ukloniti oko 40 % BPK₅, 80 – 90 % suspendiranih krutih tvari te oko 55 % fekalnih koliforma. Hranjive tvari koje se uklanjaju ovim stupnjem obrade su dušik i fosfor koje gljive i alge koriste za metabolizam, odnosno za rast i razvoj kroz proces eutrofikacije, što rezultira smanjenim koncentracijama kisika u pročišćenim vodama koje se ispuštaju u okoliš (Jair i sur., 2021).

UKLANJANJE FOSFORA I SPOJEVA FOSFORA

Uklanjanje fosfora važno je jer fosfor i spojevi fosfora potiču rast algi što dovodi do ubrzane eutrofikacije, prekomjernog gubitka kisika i nepoželjnih promjena u vodenom okolišu. Također, fosfor i spojevi fosfora važni su kao nutrijenti u slatkovodnim sustavima (Vives Fabregas, 2004).

Fosfor i spojevi fosfora uklanjaju se pomoću sredstva za dekantiranje kojeg čini smjesa visokopolimernih polimetalnih hidroksid – klorida (VTA₁₉) koja veže fosfor i spojeve fosfora iz vode te ih ugrađuje u flokulat mulja (GKP Komunalac d.o.o., 2013).



Slika 7 Spremnik polimera na UPOV Đurđevac

Glavni izvori hranjivih tvari koji uzrokuju povećanje koncentracija spojeva dušika i fosfora u vodnim tijelima te uzrokuju njihovu ubranu eutrofikaciju su nepročišćene ili nepotpuno pročišćene otpadne vode. Fosfor se u vodi nalazi u topljivom i netopljivom obliku, odnosno kao organski i anorganski fosfor. Organski fosfor je uglavnom u kolodinom obliku, a anorganski u obliku topljivog fosfata. Visoke koncentracije fosfora dovode do velikih ekoloških problema i značajno narušavaju kvalitetu vodnih tijela, stoga je važno nadzirati i smanjiti sadržaj fosfora ispuštenog u okoliš putem otpadnih voda (Young i sur., 2021).

UKLANJANJE DUŠIKA I SPOJEVA DUŠIKA

Dušik u otpadnoj vodi potječe od amonijaka koji nastaje raspadanjem pojedinih organskih tvari, prvenstveno proteina (Young i sur., 2021).

Biološki proces za uklanjanje dušika zahtijeva aerobno područje za nitrifikaciju, a anoksično za denitrifikaciju. Nitrifikacija predstavlja pretvorbu amonijaka u nitrate, a denitrifikacija pretvorbu nitrata u plinoviti dušik koji se ispušta u atmosferu. Postoji više načina na koji se navedeni procesi mogu odvijati, pa tako postoje preanoksični procesi, gdje se prvo uspostavlja anoksična zona, a zatim aerobna. Postoje i postanoksični procesi gdje se prvo uspostavlja aerobna, a zatim anoksična zona. Treći način je da se nitrifikacija i denitrifikacija odvijaju u istom spremniku, što predstavlja SBR tehnologija (Riffat, 2013).

SBR tehnologija (Sequencing Batch Reactors)

SBR tehnologija predstavlja naprednu tehnologiju biološkog pročišćavanja otpadnih voda s čak 99 % učinkovitosti. SBR tehnologija se primjenjuje na uređajima u Koprivničko-križevačkoj županiji u cilju kombiniranog uklanjanja spojeva fosfora i spojeva dušika. Uređaj u Koprivnici (Herešin) sastoji se od četiri reaktora koji djeluju zasebno, dok se uređaj u Đurđevcu sastoji od dva reaktora.



Slika 8 SBR uređaj na UPOV Đurđevac

Uređaji rade na principu aktivnog mulja, kojeg čine mnogobrojni mikroorganizmi prisutni u biološkom reaktoru. Metoda se temelji na naizmjeničnom punjenju i pražnjenju reaktora, pri čemu se nakon svakog ciklusa reaktor prazni. Tijekom ciklusa pročišćavanja u svakom se reaktoru naizmjenično odvija cjelokupni proces: punjenje, aerobne reakcije, anoksične reakcije, anaerobne reakcije, taloženje, odvođenje pročišćene vode. U prvoj fazi punjenja dovodi se otpadna voda, dok se u drugoj fazi izmjenjuju faze aeracije i miješanja. Zatim dolazi do sedimentacije i odvajanja istaloženog mulja i pročišćene vode. Voda se odvodi iz reaktora pomoću uređaja za dekantiranje T – oblika (GKP Komunalac d.o.o., 2013).



Slika 9 Uređaj za dekantiranje T - oblika na UPOV Đurđevac

Najvažnija razlika između SBR uređaja i ostalih konvencionalnih uređaja je što se cjelokupan proces, uključujući taloženje, odvija u jednom reaktoru. Kada se voda doprema u reaktor miješa se s nataloženim aktivnim muljem iz prethodnog ciklusa pročišćavanja. U svakom od reaktora se naizmjenice odvijaju faze, ali se ne preklapaju, nego se u svakom od njih odvijaju različite faze u isto vrijeme (Vives Fabregas, 2004).

2.7.4. Obrada i iskoristivost mulja

Prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) otpadni mulj znači:

- a) otpadni mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda iz kućanstava te iz drugih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koje su sadržajem slične otpadnim vodama iz kućanstava
- b) otpadni mulj iz septičkih jama i drugih sličnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda
- c) otpadni mulj iz ostalih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda osim onih navedenih u prvoj i drugoj alineji ove točke

Nakon biološkog procesa razgradnje i kemijskog procesa truljenja nastaje mulj koji se odvodi iz reaktora tlačnim cjevovodom do silosa za mulj. U Koprivnici postoje tri bazena za mulj u kojima se provodi dodatno aeriranje kako bi se reducirale organske tvari na manje od 60 % i na taj se

način mulj priprema za isušivanje na centrifugi. Time je spriječeno nastajanje neugodnih mirisa na trulež. Mulj se u tim bazenima akumulira, zgušnjava i aerobno stabilizira. Nakon stabilizacije mulj se dehidrira tako što se pomoću ekscentrične pužne pumpe transportira na centrifugu, gdje mu se dodaje polimer čime nastaje mulj koji sadrži 25 % suhe tvari (GKP Komunalac d.o.o., 2013).



Slika 10 Postrojenje za obradu i isušivanje mulja na UPOV Đurđevac



Slika 11 Isušeni mulj na UPOV Đurđevac

Prerada i zbrinjavanje mulja predstavlja značajan problem zbog štetnih tvari koje se u njemu nalaze, poput teških metala, pa se zbog kemijskog sastava ne može uvijek odlagati na odlagalištima komunalnog otpada. Kako će se postupiti s nastalim muljem i na koje će se mjesto odložiti, ovisi o njegovoj kvaliteti i količini, troškovima investicije i uvjetima u kojima se nalazi. Smatra se da je proces zbrinjavanja mulja daleko složeniji od procesa obrade otpadnih voda, ali mu se ne pridaje tolika važnost. Mulj se ne smatra štetnim i njegova je upotreba dopuštena ukoliko je termički obrađen. Neki od načina termičke obrade mulja su sušenje, pasterizacija, kompostiranje i termičko kondicioniranje. U nekim zemljama dopuštena je

upotreba mulja kao gnojiva u poljoprivredi ukoliko njegov sastav ispunjava sve zahtjeve vezane uz sadržaj teških metala i drugih štetnim tvari (Malešević i sur., 2021).

Kako bi se mulj mogao upotrijebiti u poljoprivredi, provode se analize i mulja i tla na kojem će se iskoristiti u cilju ishođenja dozvole nadležne institucije. Ishođenje dozvole za odlaganje mulja na poljoprivredno zemljište ovisi o vrsti tla, granulometrijskoj strukturi, poroznosti te nasipnoj gustoći tla. Ispitivanje tla se provodi prije prve upotrebe, a nakon toga svakih pet godina. Pri tome dozvola sadrži dopuštene MDK za teške metale sadržane u mulju izražene u tonama suhe tvari koja se može koristiti za tlo po jedinici površine. Istraživanja su pokazala da se učinak zamjene mineralnih gnojiva muljem javlja tek nakon dužeg vremenskog razdoblja, odnosno, u prvim godinama nakon primjene prinos se smanjuje, ali nakon toga raste čak i bez potrebe za godišnjom gnojidbom mineralnim gnojivima (Bachev i Ivanov, 2021).

U poljoprivredi je dozvoljeno koristiti samo obrađeni mulj koji:

- a) sadrži teške metale u količinama koje nisu veće od dopuštenih MDK vrijednosti
- b) sadrži organske tvari u količinama koje nisu veće od dopuštenih MDK vrijednosti
- c) je stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja (NN 38/2008).

Tablica 2 Dopušteni sadržaj teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (NN 38/2008)

| TEŠKI METALI | DOPUŠTENI SADRŽAJ TEŠKIH METALA IZRAŽEN U mg/kg SUHE TVARI REPREZENTATIVNOG UZORKA MULJA |
|--------------|--|
| kadmij | 5 |
| bakar | 600 |
| nikal | 80 |
| olovo | 500 |
| cink | 2000 |
| živa | 5 |
| krom | 500 |

Pretvorba mulja u kompost predstavlja aeroban ili anaeroban proces razgradnje organskih tvari prisutnih u mulju pri čemu se najčešće primjenjuje aerobni proces jer se njime može

postići veća temperatura potrebna za uništavanje patogena. Kao krajnji proizvod nastaje humus koji se također može koristiti kao gnojivo za poljoprivredne površine (Riffat, 2013).

Mulj s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda moguće je zbrinuti i njegovom pretvorbom u bioplin. Mulj se odvodi u hermetične komore za fermentaciju gdje se odvija četverostupanjski proces anaerobne fermentacije uz pomoć anaerobnih bakterija. Pri tome bakterije pretvaraju ugljikohidrate, proteine i masti iz organskih molekula mulja u metan i ugljikov dioksid. Nastali bioplin može se koristiti kao sredstvo za proizvodnju električne energije i topline. U bioplinu se još mogu pronaći tragovi dušika, sumporovodika, ugljikovog monoksida i vodika (Barbusinski i sur., 2021).

2.7.5. MID-MIX tehnologija

Mulj s 25 % suhe tvari često nije upotrebljiv, pa se pokušavaju pronaći načini kako bi se što više tog mulja iskoristilo na što isplativiji način. MID – MIX tehnologija jedan je od novijih postupaka koji se provodi u Koprivnici. Ovim postupkom provodi se dehidracija, stabilizacija, detoksikacija i neutralizacija mulja te se dobiva konačni produkt tzv. neutral. Tijekom postupka mulju se dodaju određene količine CaO i Ca(OH)₂ prilikom čega dolazi do povišenja temperature i nastanka vodene pare koja izlazi u atmosferu, a prije toga se filtrira. Nastaje praškasta tvar izrazito hidrofobnog karaktera i bijelo–sive boje koja se pakira u tzv. jumbo vreće. Neutral je iskoristiv u građevinarstvu, gdje se koristi u proizvodnji betonske galanterije, a karakteriziraju ga stabilnost oblika, otpornost na smrzavanje, dobra akustična, hidro- i termoizolacija (GKP Komunalac d.o.o., 2013).



Slika 12 MID - MIX postrojenje na UPOV Koprivnica (www.kcvode.hr/postrojenje/)

Osnovna tehnologije je proces skrućivanja muljnog ostatka zajedno sa stabilizacijom. Da bi se mulj skrutnuo obavezan je dodatak aditiva kako bi on iz tekućeg stanja prešao u kruti oblik. Uz CaO i Ca(OH)₂, kao stabilizator se mogu dodavati i razne vrste cementa. Krajnji cilj obrade je dobiti stabilan prah na način da čestice praha postanu inertne i nemaju više sposobnost međusobno reagirati (Malešević i sur., 2021).

2.8. BUDUĆI TRENDOVI U OBRADI OTPADNIH VODA

Kako je već i rečeno, sigurna i čista voda ključna je za sve osnovne ljudske potrebe, a zatim i za uspješno gospodarstvo. Zbog industrijalizacije i ekstenzivne poljoprivrede, kvaliteta vodnih resursa se sve više pogoršava, što predstavlja globalni problem. Današnje metode pročišćavanja otpadnih voda ponekad nisu dovoljne za potpuno uklanjanje pojedinih otpadnih tvari i uz to, često se koriste razne kemikalije koje stvaraju dodatan, često opasan otpad. Sve dostupne tehnologije na određeni način smanjuju razine različitih zagađivača pa zbog toga imaju svoje prednosti i nedostatke.

Jedna od perspektivnih metoda za obradu otpadnih voda je nanotehnologija, koja ima sve širu primjenu i u drugim poljima, a podrazumijeva manipulaciju materijom na atomskoj i molekularnoj razini pri čemu je moguće dobivanje novih struktura i uređaja s iznimnim i učinkovitim svojstvima. Nanomaterijale odlikuje mala veličina i velika površina djelovanja te jednostavnost. Pokazali su se učinkovitim u uklanjanju organskih i anorganskih otapala, teških metala, boja kao i patogena i bioloških toksina iz otpadnih voda. U obradi otpadnih voda moguća je primjena nanomaterijala na bazi ugljika, zeolita, biopolimera, polimernih nanočestica i dr. Nanotehnologija je jedna i od trenutno najčešće istraživanih tehnologija, a mnogobrojna istraživanja ispituju i njen utjecaj na zdravlje ljudi.

Biosorpcija također je jedna od obećavajućih tehnologija pročišćavanja otpadnih voda pri čemu se za uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode koriste biološki materijali poput algi, bakterija i gljiva koji djeluju kao adsorbensi za vezanje npr. teških metala. Pojedina istraživanja su već potvrdila značajne mogućnosti. Tako prema istraživanju Jaina i suradnika (2021) biosorpcijom kroma iz otpadnih voda upotrebom algi nastaje aerobni granulirani mulj velike stabilnosti.

Liu i suradnici (2019) ispitali su i utvrdili mogućnost korištenja otpadnog mulja u proizvodnji bioplastike. Dobivene materijale iz navedene skupine odlikuje biorazgradivost, netoksičnost, ušteda energije te niske emisije ugljika. Istraživanja su pokazala kako se tretiranje mulja na visokim temperaturama određenim postupcima može koristiti za proizvodnju biorazgradivog poli-3-hidroksibutirata (PHB). Uz to, octena kiselina koja nastaje anaerobnom fermentacijom može zamijeniti glukozu kao izvor ugljika za potporu rastu mikroorganizama. Na taj se način termičkim krekiranjem mulja može proizvesti PHB. Plastika danas donosi niz ekoloških problema, pa bi se proizvodnja bioplastike sve više mogla povećavati i time riješiti mnogobrojni problemi koje stvara plastika. Ipak, potrebno je još mnogo istraživanja o metodama njezina dobivanja navedenim procesom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je analizama ispitati učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda koje se biološkim postupcima pročišćavaju na šest uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) na području Koprivničko-križevačke županije. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda nalaze se u mjestima Koprivnica (Herešin), Gola, Đurđevac, Molve, Podravske Sesvete i Virje. Učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda na navedenim uređajima određena je analizama sljedećih parametara: koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari. Učinkovitost navedenih uređaja praćena je tijekom jedne kalendarske godine i to u razdoblju od 1. siječnja 2022. do 31. prosinca 2022.

3.2. MATERIJALI I METODE

Za svaki parametar provedene su analize ulaznih uzoraka otpadnih voda i izlaznih uzoraka pročišćene vode te je za svaki opisana metoda kojom se određuje i korišteni materijali.

3.2.1. Određivanje koncentracije ukupnog dušika

Ukupni dušik u otpadnim vodama čine organski dušik, nitriti, nitrati i amonijak. Organski dušik dolazi iz prisutnih aminokiselina, proteina i uree. Amonijak dolazi iz prve faze razgradnje organskog dušika. Nitriti nastaju kao međuprodukti tijekom oksidacije amonijaka, dok nitrati nastaju kao konačan produkt oksidacije amonijaka (Sperling, 2007).

Ukupni dušik u otpadnim vodama određuje se pomoću TN-analyzer uređaja. Rad ovog uređaja temelji se na spaljivanju dušika u NO₂ i NO₃ na 720 °C u prisutnosti ozona kojeg sam uređaj stvara te redukciji s ozonom u NO. Kao reagensi koriste se 25 % fosfatna kiselina, klorovodična kiselina, sintetski zrak, destilirana voda i otopina kalijevog nitrata te ona predstavlja radnu otopinu standarda i kao takva se koristi za kalibraciju uređaja i izradu kalibracijske krivulje. Važno je da se nakon uzorkovanja uzorak homogenizira, prije nego što se krene s analizom na uređaju. Rezultat predstavlja količinu ukupnog dušika prisutnog u uzorku u mg/L na temelju izračuna iz kalibracijske krivulje, a koncentracija dušika proporcionalna je površini ispod pika.

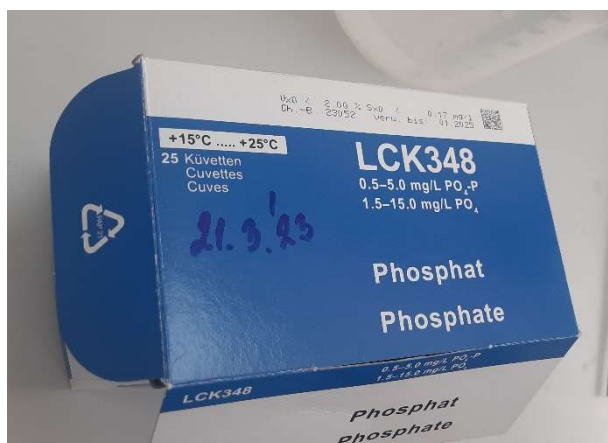


Slika 13 TOC-V CPH/CPN+TNN-1 uređaj za određivanje ukupnog organskog ugljika i dušika

3.2.2. Određivanje koncentracije ukupnog fosfora

Ukupni fosfor u otpadnim vodama čine organski i anorganski fosfor. Organski fosfor dolazi u kombinaciji s organskom tvari, dok anorganski fosfor čine ortofosfati i polifosfati (Sperling, 2007).

Za određivanje ukupnog fosfora u otpadnim vodama koristi se termoreaktor i UV/VIS spektrofotometar. U ZZJZ KKŽ koriste se gotovi kivetni testovi s već prisutnim reagensima radi brže i lakše analize s manje otpada. Kivetni testovi postoje u nižem (0,5 – 5,0 mg/L fosfora) i višem (1,5 – 15,0 mg/L fosfora) rangu, pa se za ulazne uzorke uglavnom koriste testovi višeg ranga, a po potrebi je moguće i razrjeđivanje zbog očekivanih većih koncentracija fosfora u vodi, dok se za izlazne uzorke uglavnom koriste testovi nižeg ranga.



Slika 14 Hach LCK kivetni testovi za određivanje ukupnog fosfora

Važno je da se uzorci prije analize dobro homogeniziraju kako bi se dobio reprezentativan uzorak. U kivete se dodaje po 0,5 mL uzorka, ako su testovi nižeg raspona, a 2 ml uzorka ukoliko su testovi višeg raspona koncentracija. Zatim se s kivete skida folija i otopi se reagens iz zatvarača. Uzorci se nakon toga stavljaju na digestiju u termoreaktor na 170 °C tijekom 15 minuta.



Slika 15 Hach Termoreaktor HT 200 S

Nakon hlađenja dodaje se 0,2 ml reagensa i pričekava na razvijanje boje. Ako je fosfor prisutan, razvija se plava boja i slijedi mjerenje na spektrofotometru koji daje rezultat ukupnog fosfora u mg/L. Ako se nakon analize utvrdi da su vrijednosti izvan ranga testa, provodi se razrjeđenje destiliranom vodom ovisno u vrijednostima. Moguće je razrjeđenje u omjerima 1:2, 1:5, 1:10 i dalje.



Slika 16 Razrijeđeni uzorci

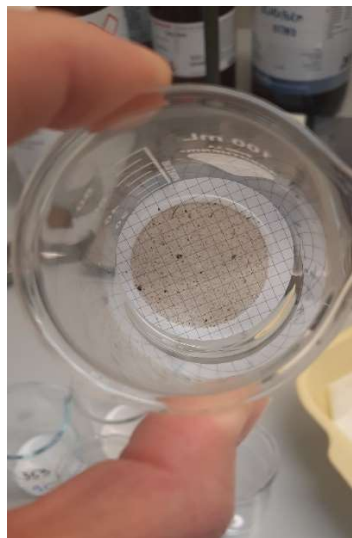
3.2.3. Suspendirana tvar

Suspendiranu tvar čini dio organskih i anorganskih krutih tvari koje se ne mogu profiltrirati (Sperling, 2007).

Ukupna suspendirana tvar određuje se membranskom filtracijom i vaganjem nakon sušenja u sušioniku pri 105 °C do konstantne odvage i izražava se u mg/L. Suspendirana tvar se od vode odvaja pomoću uređaja za membransku filtraciju. Prvo je potrebno pripremiti filter papir. Za membransku filtraciju koristi se filter papir veličine pora 0,45 µm koji se ispire s oko 100 mL destilirane vode i nakon toga suši u posudici za vaganje na 105 °C do konstantne odvage. Zatim se posudica s papirom stavlja u eksikator u vremenu od oko 45 minuta na hlađenje te se važe na četiri decimale i tada je spremna za filtraciju. Za filtriranje uzorka važno je da je masa suspendirane tvari 20 mg ili više, a ako je manja potrebno je profiltrirati veći volumen uzorka. Ukoliko uzorak sadrži veće količine topivih soli, potrebno je utrošiti više destilirane vode kako bi se one uklonile, isto tako i ako uzorak sadrži puno veće količine suspendirane tvari. Filter papir stavlja se na uređaj za filtraciju na koji se još stavlja lijevak u koji se ulijeva uzorak. Upali se vakuum i kreće filtracija. Uzorak se mora u potpunosti profiltrirati, a količina koja će se profiltrirati ovisi o tome kakav je uzorak. Ukoliko je voda čista, ulijeva se veća količina vode, a ukoliko je zagađena, ulijeva se manje uzorka. Kada se profiltrira cijeli uzorak, lijevak se ispire još tri puta sa po 10 mL destilirane vode kako bi se pokupilo sve što ostane na njemu i kako bi se dobili što precizniji rezultati. Nakon završene filtracije, filter papir stavlja se u svoju posudicu te ponovno u sušionik na 105 °C oko 1,5 h. Zatim se hladi u eksikatoru oko 45 minuta i nakon toga važe. Rezultat se izražava u mg/L.



Slika 17 Uređaj za membransku filtraciju



Slika 18 Filter papir nakon membranske filtracije

Sadržaj ukupne suspendirane tvari (UST) računa se prema jednadžbama:

$$UST = \frac{m_T \cdot 1000}{V_p} \text{ (mg/L)} \quad (1)$$

$$m_T = m_b - m_a \text{ (g)} \quad (2)$$

Pri čemu je:

UST = sadržaj ukupne suspendirane tvari (mg/L)

m_T = masa suhe tvari (g)

m_a = masa posudice za vaganje s papirom (g)

m_b = masa posudice za vaganje s papirom i suspendiranom tvari (g)

V_p = volumen filtriranog uzorka (L)

3.2.4. Određivanje kemijske potrošnja kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika predstavlja količinu oksidacijskog sredstva potrebnog za oksidaciju organske tvari pod određenim uvjetima. Kao oksidacijsko sredstvo koristi se kalijev dikromat.

Dobivene vrijednosti nakon mjerenja neizravno daju podatke o razini prisutne organske tvari (Sperling, 2007).

U Zavodu za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije kemijska potrošnja kisika se određuje u otpadnim vodama u kojima je vrijednost u mjernom području 1,7 – 1000 mg/L i u kojima koncentracija klorida ne prelazi 1000 mg/L. Uzorak otpadne vode u kojem KPK vrijednost prelazi 1000 mg/L mora se razrijediti. Određuje se pomoću kivetnih testova mjernog ranga 0 – 150 mg/L i 150 – 1000 mg/L.



Slika 19 Hach LCI kivetni testovi za mjerni rang 0 - 150 mg/L



Slika 20 Hach LCK kivetni testovi za mjerni rang 150 – 1000 mg/L

Princip određivanja KPK temelji se na oksidaciji uzoraka vode digestijom s otopinom sumporne kiseline i kalijevog dikromata uz prisustvo srebrovog sulfata i živinog(II) sulfata. Živa umanjuje interference zbog prisutnih kloridnih iona, dok srebro katalizira oksidaciju organskih tvari. Kivetni testovi sadrže sve potrebne reagense. Oksidacijom uzorka nastaje određena količina dikromata koja se utvrđuje mjerenjem apsorbancije nastalog Cr(III) na 610 nm za mjerno područje do 1000 mg/L, dok se za mjerno područje do 150 mg/L mjeri apsorbancija nastalog Cr(VI) na 440 nm.

Voda se odmah po uzorkovanju mora analizirati, a ukoliko to nije moguće, uzorci se moraju zakiseliti razrijeđenom sumpornom kiselinom na $\text{pH} < 2$ kako bi ostali stabilni. Zatim je potrebno dobro homogenizirati uzorak prije digestije ukoliko su vidljive veće čestice. Homogenizacija se vrši pomoću homogenizatora u vremenu 3 – 5 minuta.



Slika 21 Homogenizator

Zatim se u kivete dodaje po 2 mL homogeniziranog uzorka, zatvori i okrene nekoliko puta. Kivete se stavljaju u termoreaktor na digestiju na 170 °C tijekom 15 minuta. Nakon hlađenja uzoraka u termoreaktoru na oko 45 °C uzorci se vade te se kivete okreću još dva puta, zatim se ostave još 45 minuta da se sediment istaloži. Kivete se stavljaju u spektrofotometar koji

daje rezultate u mg/L. Ukoliko su rezultati izvan ranga testova, uzorci se moraju razrijediti ili se mora promijeniti test.

3.2.5. Određivanje petodnevne biokemijske potrošnja kisika (BPK₅)

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je mjera za količinu kisika potrebnog za oksidaciju organskih tvari u vodi. Na dan uzorkovanja određuje se koncentracija otopljenog kisika u uzorcima, zatim se uzorci inkubiraju na 20 °C tijekom 5 dana i nakon toga se opet mjeri koncentracija kisika. Razlika u koncentraciji otopljenog kisika tijekom 5 dana predstavlja količinu kisika potrošenog za oksidaciju organske tvari. Za razliku od KPK gdje se koristi jak oksidans, kod BPK oksidaciju organske tvari provode isključivo mikroorganizmi (Sperling, 2007).

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja empirijski test kojim se određuje potrošnja kisika potrebna za biološku oksidaciju organskih i anorganskih tvari. U Zavodu za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije koriste se dvije metode za određivanje BPK₅, a to su OxiTop mjerni sistem za ulazne uzorke vode, dok se za izlazne uzorke vode uglavnom koristi Winkler metoda.

Za OxiTop mjerni sistem koriste se OxiTop boce s pripadajućom glavom i električnim senzorom. U boce se stavlja odgovarajući volumen uzorka ovisno o tome kolika se vrijednost BPK₅ očekuje. Teoretski bi BPK₅ trebao iznositi oko 80 % KPK vrijednosti, pa se nakon mjerenja KPK procjenjuje mjerni rang za BPK₅ prema tablici:

Tablica 3 Procjena mjernog ranga za BPK₅

| VOLUMEN UZORKA (mL) | MJERNI RANG (mg/L) | FAKTOR |
|---------------------|--------------------|--------|
| 432 | 0 – 40 | 1 |
| 365 | 0 – 80 | 2 |
| 250 | 0 – 200 | 5 |
| 164 | 0 – 400 | 10 |
| 97 | 0 – 800 | 20 |
| 43,5 | 0 – 2000 | 50 |
| 22,7 | 0 - 4000 | 100 |

Nakon što se ulije odgovarajući volumen uzorka u boce, stavlja se magnet u bocu i gumeni nastavak na vrat boce u koji se stavljaju dvije granule NaOH koja ne smije doći u doticaj s uzorkom. Natrijeva lužina će se vremenom postepeno topiti. Boca se zatvori glavom i kada se temperatura stabilizira na 20 °C kreće mjerenje. Svaka 24 sata automatski se pohranjuje jedna vrijednost koja predstavlja rezultat BPK₅ u mg O₂/L. Taj rezultat množi se korekcijskim faktorom ovisno o volumenu iz tablice.



Slika 22 OxiTop boce

Za određivanje BPK₅ vrijednosti Winkler metodom koriste se Winkler boce. One su poznatog volumena i mogu se začepiti bez pristupa ili gubitka zraka. Winkler boce pune se do prelijevanja i stavljaju na inkubaciju 5 dana također na temperaturi od 20 °C. Koncentracija otopljenog kisika određuje se prije i nakon inkubacije te se izračuna količina potrošenog kisika za oksidaciju organske tvari u mg/L. Kod fiksiranja kisika uzimaju se po dvije Winkler boce. Dodaju se managnov sulfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i natrijev azid (NaN_3). Jedna boca stavlja se na inkubaciju na 20 °C i ona predstavlja koncentraciju kisika (OK) nakon 5 dana, dok se u drugoj boci vrši fiksacija i ona predstavlja koncentraciju 0. dan. Kada se uzorak istaloži, dekantira se gornji dio i on se baca, dok se talogu dodaje 1 mL koncentrirane sumporne kiseline da se otopi i nastaje narančasta boja. Ukoliko u talogu ima malo kisika, boja je svjetlija. Ako ima više kisika, boja je tamnija.

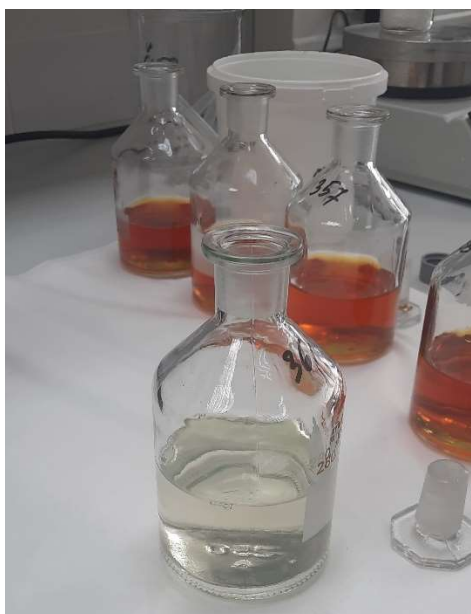


Slika 23 Dodatak sumporne kiseline u Winkler boce

Talog se titrira otopinom natrijevog tiosulfata uz 1 % škrob kao indikator. Tijekom titriranja boja se mijenja od jarko narančaste preko plavo – ljubičaste do prirodne boje uzorka. Isti postupak provodi se i nakon 5 dana.



Slika 24 Dodatak indikatora i titracija



Slika 25 Uzorak na kraju titracije

Koncentracija kisika izračunava se iz utroška natrijevog tiosulfata prema jednadžbama:

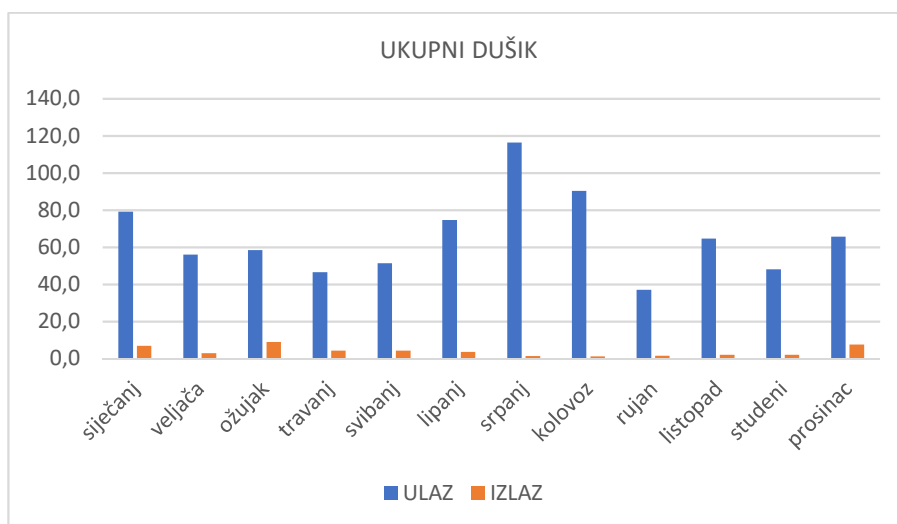
$$\text{OK mg O}_2/\text{L} = \frac{\text{mL natrijevog tiosulfata} \cdot 200 \cdot f(\text{N})}{\text{volumen Winkler boce}} \quad (3)$$

$$\text{BPK}_5 = \text{OK nulti dan} - \text{OK peti dan (mg/L)} \quad (4)$$

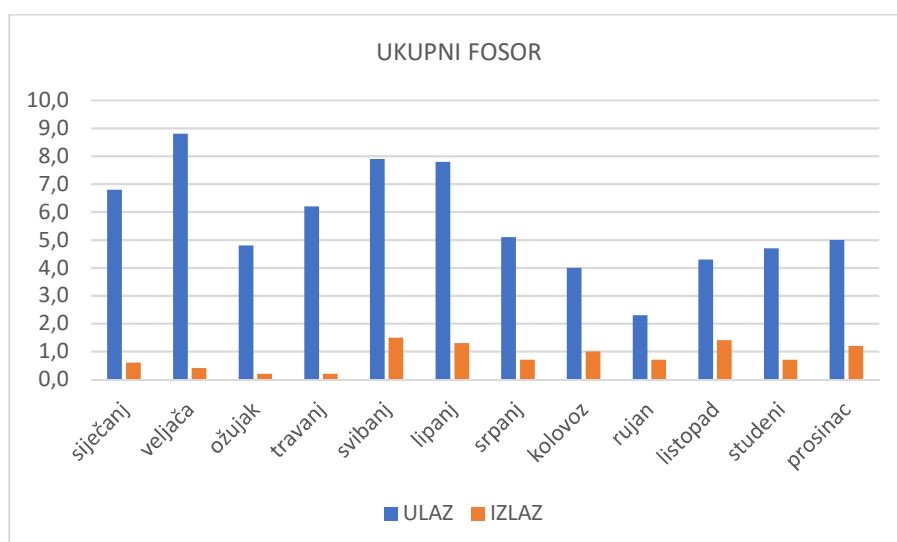
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. UPOV KOPRIVNICA

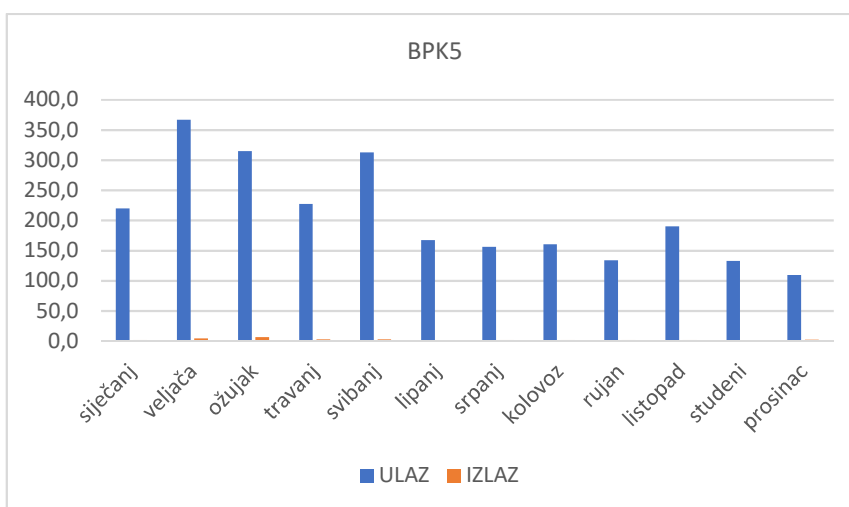
U Slikama 26 - 30 prikazane su prosječne mjesečne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari ulazne i izlazne otpadne vode tijekom jednogodišnjeg razdoblja (1. siječanj 2022. – 31. prosinac 2022.) na UPOV Koprivnica.



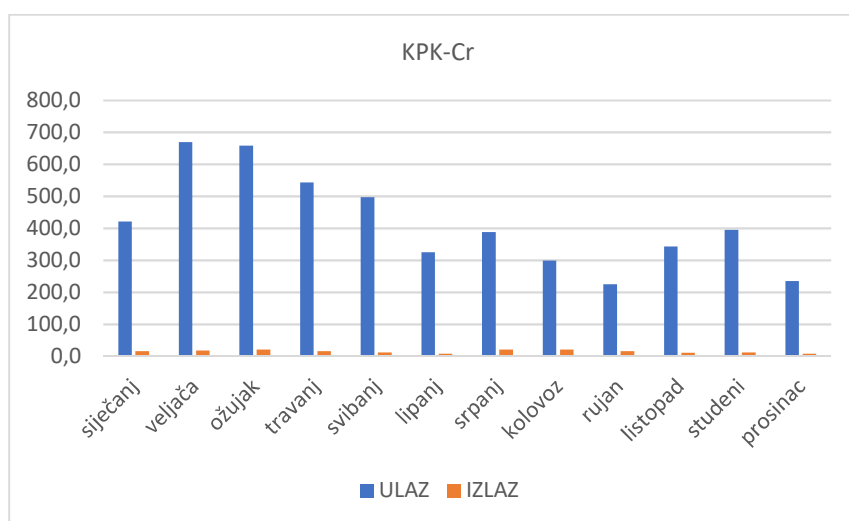
Slika 26 Prosječne vrijednosti koncentracije ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine



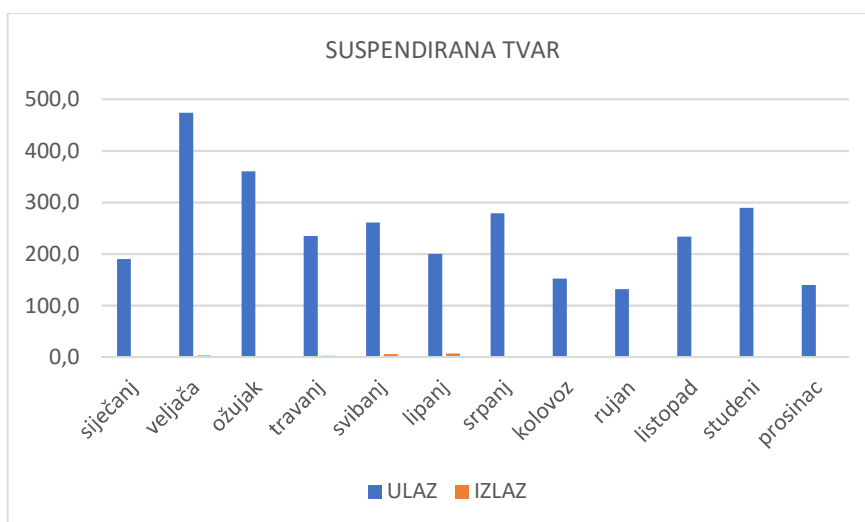
Slika 27 Prosječne vrijednosti koncentracije ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine



Slika 28 Prosječne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine



Slika 29 Prosječne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine



Slika 30 Prosječne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine

Mjerenja su provedena dva puta mjesečno a za izradu grafičkih prikaza korištene su srednje vrijednosti parametra za svaki mjesec. Na UPOV Koprivnica, osim mješovitim kanalizacijskim sustavom, djelomično se dovodi i otpadna voda iz razdjelnog kanalizacijskog sustava iz industrijskog područja Danica, što čini određenu prednost za rad navedenog uređaja jer je dotok vode ravnomjerniji te nema većih razlika između sušnih i kišnih razdoblja, pa sastav i količina otpadnih voda ne variraju toliko kao kod mješovitog sustava.

Na **Slici 26** prikazane su prosječne vrijednosti koncentracija ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 37 mg N/L (rujan 2022.) do 116,4 mg N/L (srpanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od < 1 do 9 mg N/L.

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva dušika u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 15 mg N/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Koprivnica bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije ukupnog dušika bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 27** prikazane su prosječne vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 2,3 mg P/L (rujan

2022.) do 8,8 mg P/L (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0,2 mg P/L (ožujak i travanj 2022.) do 1,5 mg P/L (svibanj 2022.)

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva fosfora u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 2 mg P/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Koprivnica bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije ukupnog fosfora bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 28** prikazane su prosječne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 109,5 mg/L O₂ (prosinac 2022.) do 366,5 mg/L O₂ (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 1,0 mg/L O₂ (lipanj i studeni 2022.) do 6,5 mg/L O₂ (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija BPK₅ u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 25 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Koprivnica bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije BPK₅ bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 29** prikazane su prosječne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 235 mg/L O₂ (prosinac 2022.) do 669 mg/L O₂ (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 7,6 mg/L O₂ (lipanj 2022.) do 20,6 mg/L O₂ (srpanj 2022.).

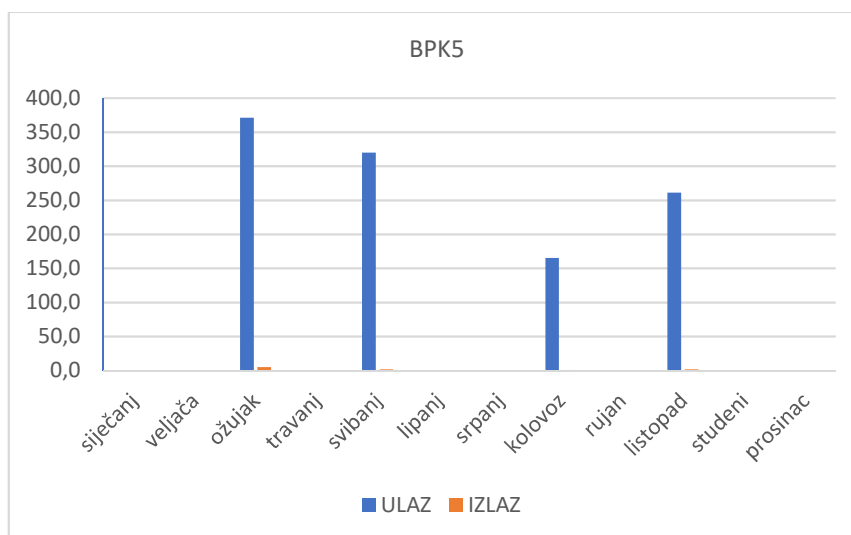
Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija KPK-Cr u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 125 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Koprivnica bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije KPK-Cr bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 30** prikazane su prosječne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Koprivnica tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 132 mg/L (rujan 2022.) do

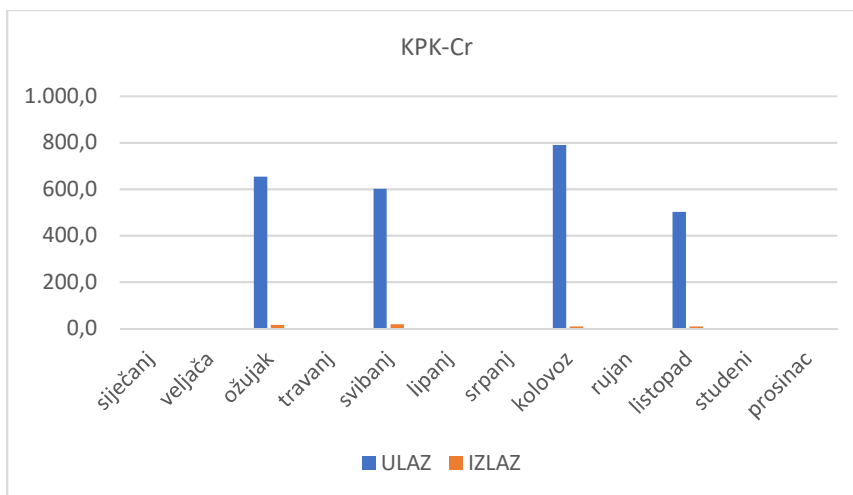
473,5 mg/L (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L (siječanj, srpanj, kolovoz, rujan, listopad i prosinac 2022.) do 7,1 mg/L (lipanj 2022.). Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 35 mg/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Koprivnica bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije suspendirane tvari bile su manje od propisane MDK vrijednosti.

4.2. UPOV GOLA

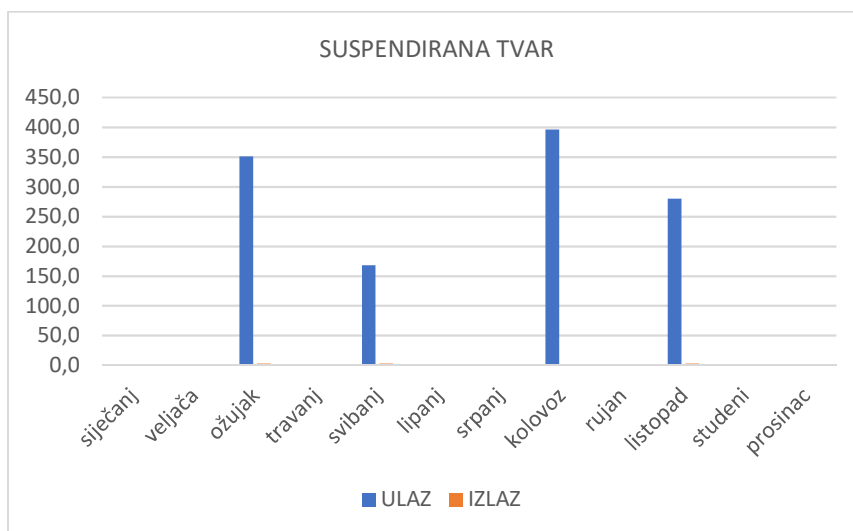
U **Slikama 31 - 33** prikazane su mjesečne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari) ulazne i izlazne otpadne vode tijekom jednogodišnjeg razdoblja (1. siječanj 2022. – 31. prosinac 2022.) na UPOV Gola.



Slika 31 Mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Gola tijekom 2022. godine



Slika 32 Mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Gola tijekom 2022. godine



Slika 33 Mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Gola tijekom 2022. godine

UPOV Gola relativno je malog kapaciteta (1200 ES) i analize su rađene samo četiri puta godišnje, u ožujku, svibnju, kolovozu i listopadu. Također, za ukupni dušik i ukupni fosfor nisu poznate ulazne vrijednosti, stoga za njih niti nisu izrađeni grafički prikazi.

Na **Slici 31** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Gola tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 165 mg/L O₂ (kolovoz 2022.) do

371,0 mg/L O₂ (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 1,0 mg/L O₂ (kolovoz 2022.) do 5,0 mg/L O₂ (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija BPK₅ u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 25 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Gola bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije BPK₅ bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 32** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Gola tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 502 mg/L O₂ (listopad 2022.) do 790 mg/L O₂ (kolovoz 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 9,1 mg/L O₂ (kolovoz 2022.) do 19,1 mg/L O₂ (svibanj 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija KPK-Cr u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 125 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Gola bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije KPK-Cr bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

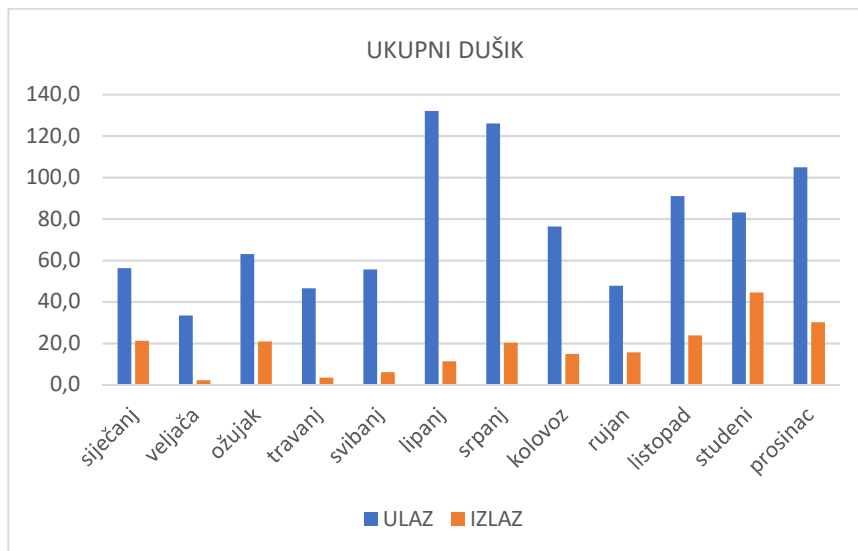
Na **Slici 33** prikazane su mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Gola tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 168 mg/L (svibanj 2022.) do 396 mg/L (kolovoz 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L (kolovoz 2022.) do 3 mg/L (ožujak i listopad 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 35 mg/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Gola bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije suspendirane tvari bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

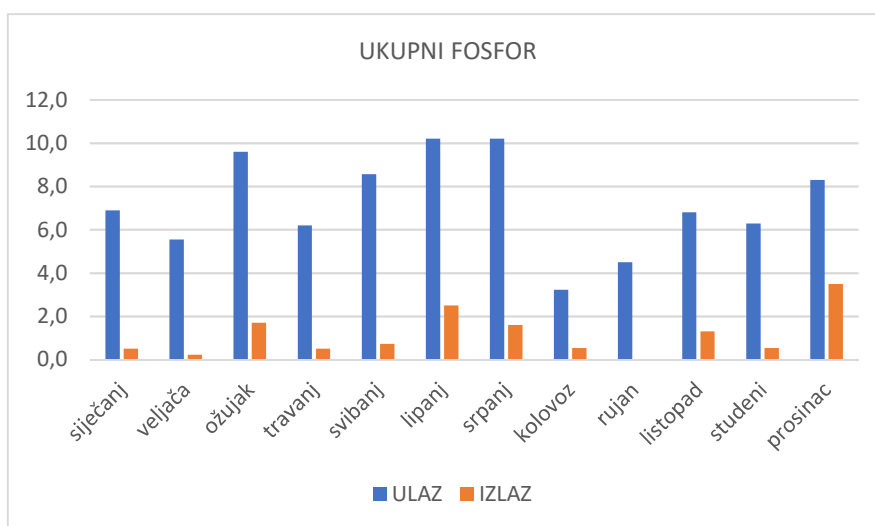
4.3. UPOV ĐURĐEVAC

U **Slikama 34 - 38** prikazane su mjesečne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-

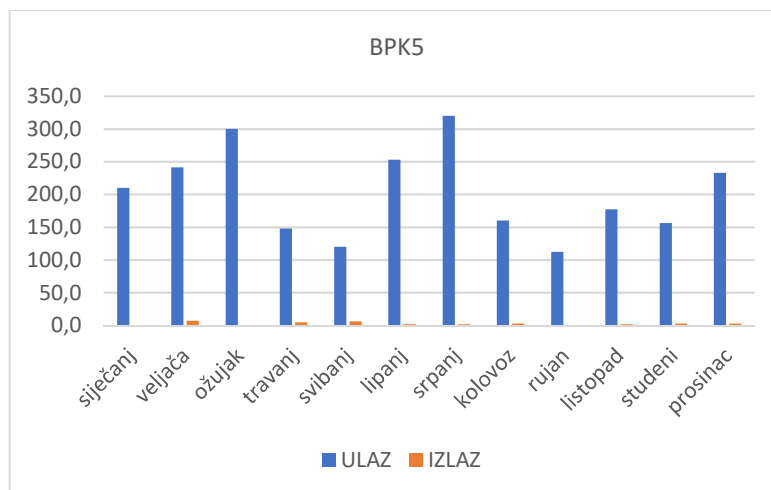
Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari) ulazne i izlazne otpadne vode tijekom jednogodišnjeg razdoblja (1. siječanj 2022. – 31. prosinac 2022.) na UPOV Đurđevac.



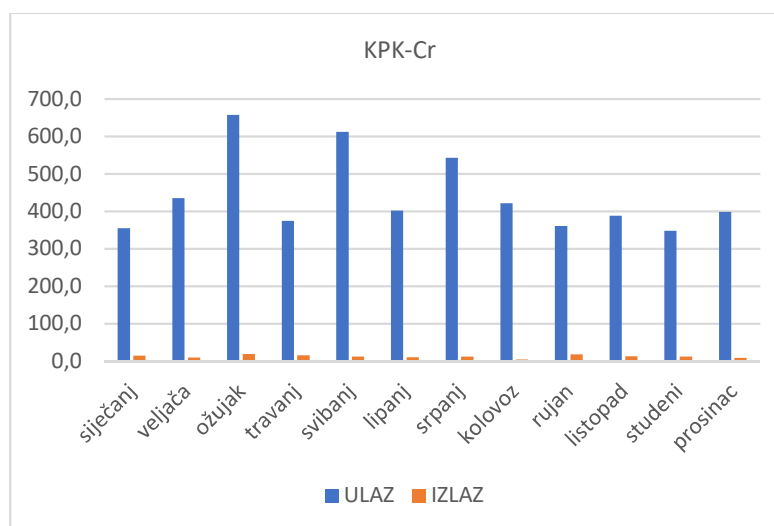
Slika 34 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine



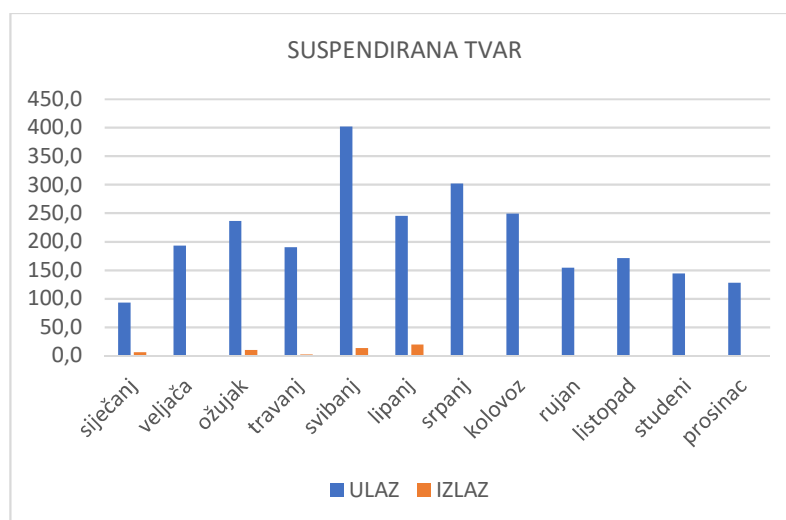
Slika 35 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine



Slika 36 Mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine



Slika 37 Mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine



Slika 38 Mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine

Na **Slici 34** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 33,4 mg N/L (veljača 2022.) do 132 mg N/L (lipanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 2,2 (veljača 2022.) do 44,5 mg N/L (studeni 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva dušika u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 15 mg N/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Đurđevac u siječnju, ožujku, srpnju, rujnu, listopadu, studenom i prosincu 2022. nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog dušika bile su veće od propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 35** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 3,2 mg P/L (kolovoz 2022.) do 10,2 mg P/L (lipanj i srpanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od <1 mg P/L do 3,5 mg P/L (prosinač 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva fosfora u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 2 mg P/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Đurđevac u lipnju i

prosincu nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog fosfora bile su veće pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 36** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 112 mg/L O₂ (rujan 2022.) do 320 mg/L O₂ (srpanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L O₂ (siječanj, ožujak i rujan 2022.) do 7,0 mg/L O₂ (veljača 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija BPK₅ u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 25 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Đurđevac bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije BPK₅ bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 37** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 348 mg/L O₂ (studeni 2022.) do 657 mg/L O₂ (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 4,4 mg/L O₂ (kolovoz 2022.) do 19 mg/L O₂ (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija KPK-Cr u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 125 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Đurđevac bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije KPK-Cr bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

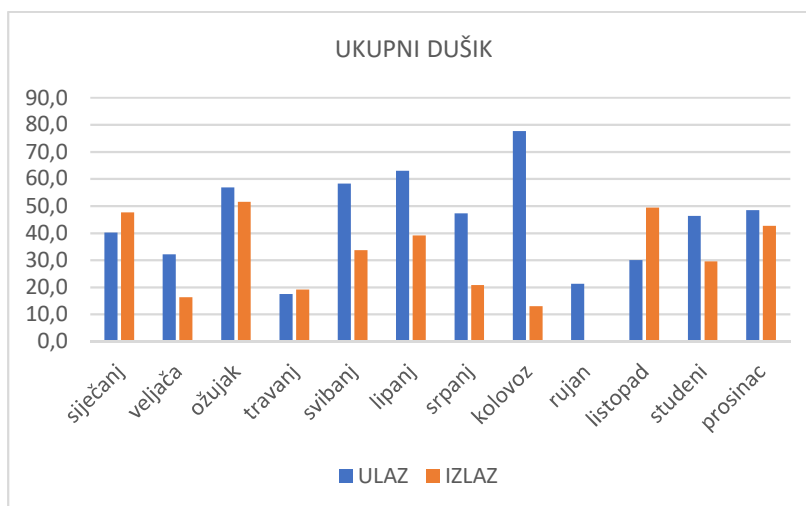
Na **Slici 38** prikazane su mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Đurđevac tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 93 mg/L (siječanj 2022.) do 402 mg/L (svibanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L (veljača, srpanj, kolovoz, rujan, listopad, studeni i prosinac 2022.) do 19,4 mg/L (lipanj 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 35 mg/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Đurđevac bili su u skladu

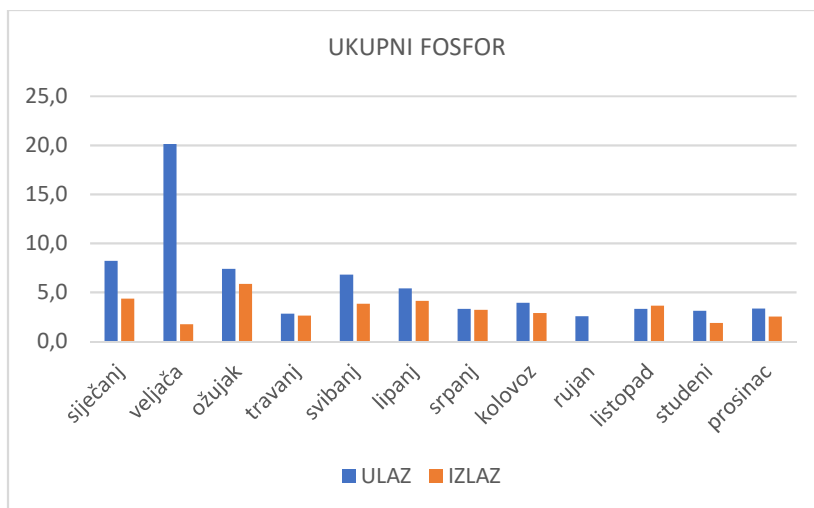
s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije suspendirane tvari bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

4.4. UPOV MOLVE

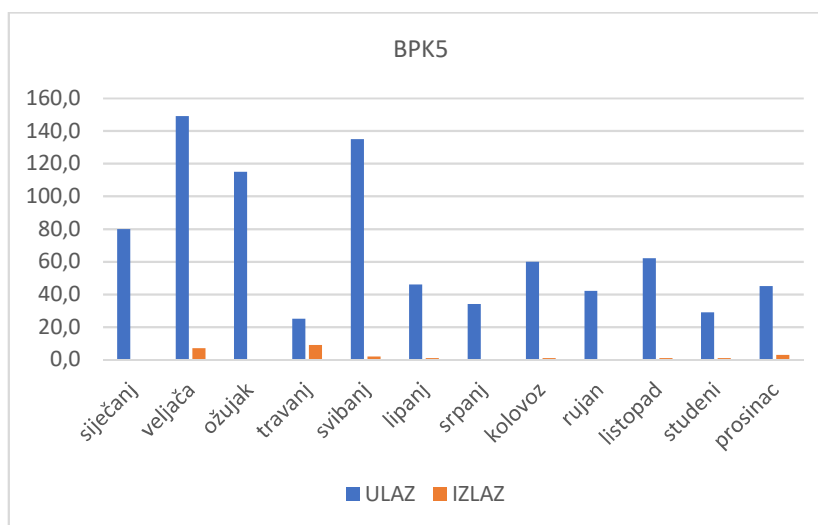
U **Slikama 39 - 43** prikazane su mjesečne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari) ulazne i izlazne otpadne vode tijekom jednogodišnjeg razdoblja (1. siječanj 2022. – 31. prosinac 2022.) na UPOV Molve.



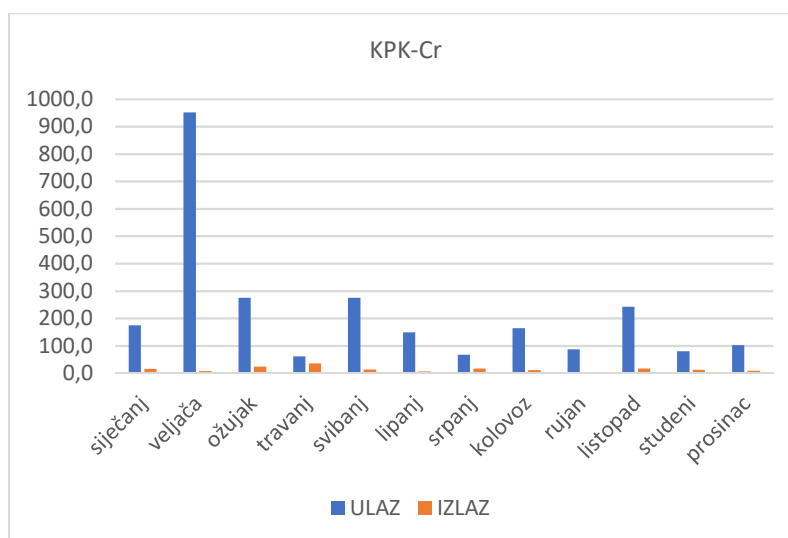
Slika 39 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine



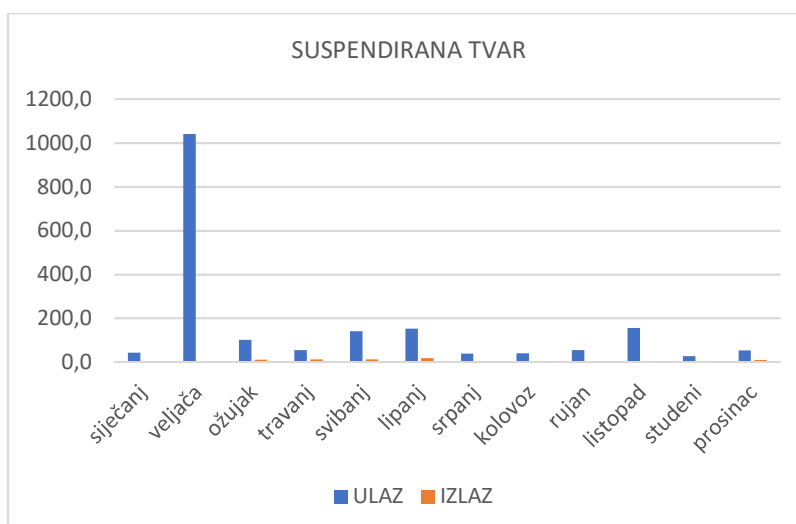
Slika 40 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine



Slika 41 Mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine



Slika 42 Mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine



Slika 43 Mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine

Na **Slici 39** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 17,5 mg N/L (travanj 2022.) do 77,7 mg N/L (kolovoz 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 13 (kolovoz 2022.) do 51,5 mg N/L (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva dušika u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode

iznosi 15 mg N/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Molve tijekom cijele 2022. godine nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog dušika bile su veće od propisane MDK vrijednosti, osim u mjesecu kolovozu kada je koncentracija iznosila 13 mg N/L.

Na **Slici 40** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 2,6 mg P/L (rujan 2022.) do 20,1 mg P/L (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 1,8 mg P/L (veljača) do 5,9 mg P/L (ožujak 2022.)

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva fosfora u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 2 mg P/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Molve samo u veljači i studenom bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog fosfora bile su manje od propisane MDK vrijednosti, dok su u ostalim mjesecima te vrijednosti bile više.

Na **Slici 41** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 29 mg/L O₂ (studeni 2022.) do 149 mg/L O₂ (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L O₂ (siječanj, ožujak i srpanj 2022.) do 9,0 mg/L O₂ (travanj 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija BPK₅ u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 25 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Molve bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije BPK₅ bile su manje od propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 42** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 61,9 mg/L O₂ (travanj 2022.) do 951 mg/L O₂ (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 7,3 mg/L O₂ (lipanj 2022.) do 36,1 mg/L O₂ (travanj 2022.).

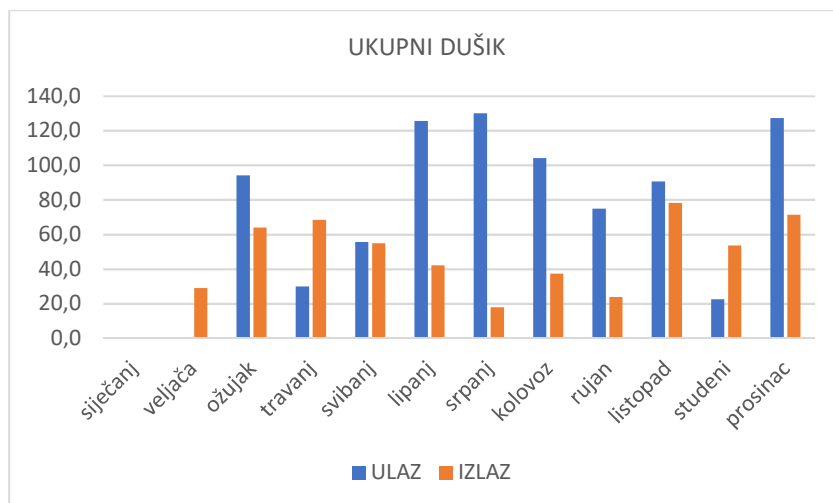
Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija KPK-Cr u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 125 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Molve bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije KPK-Cr bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 43** prikazane su mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Molve tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 26,3 mg/L (studenj 2022.) do 1040 mg/L (veljača 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L (siječanj, srpanj i kolovoz 2022.) do 18 mg/L (lipanj 2022.).

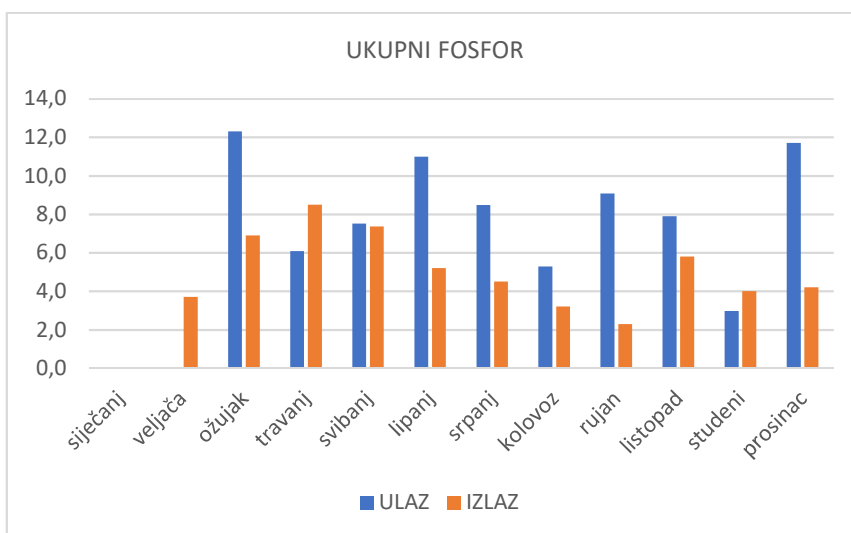
Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 35 mg/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Molve bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije suspendirane tvari bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

4.5. UPOV PODRAVSKE SESVETE

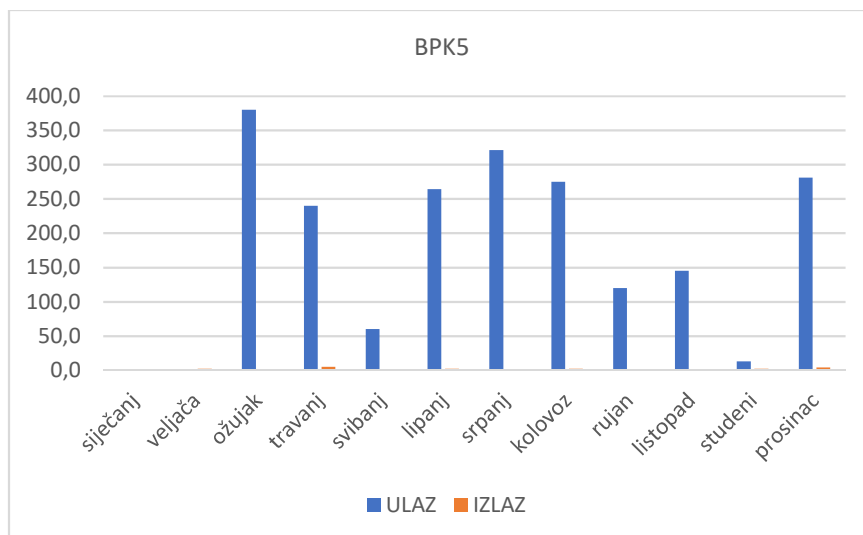
U **Slikama 44 - 48** prikazane su mjesečne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari) ulazne i izlazne otpadne vode tijekom jednogodišnjeg razdoblja (1. siječanj 2022. – 31. prosinac 2022.) na UPOV Podravske Sesvete.



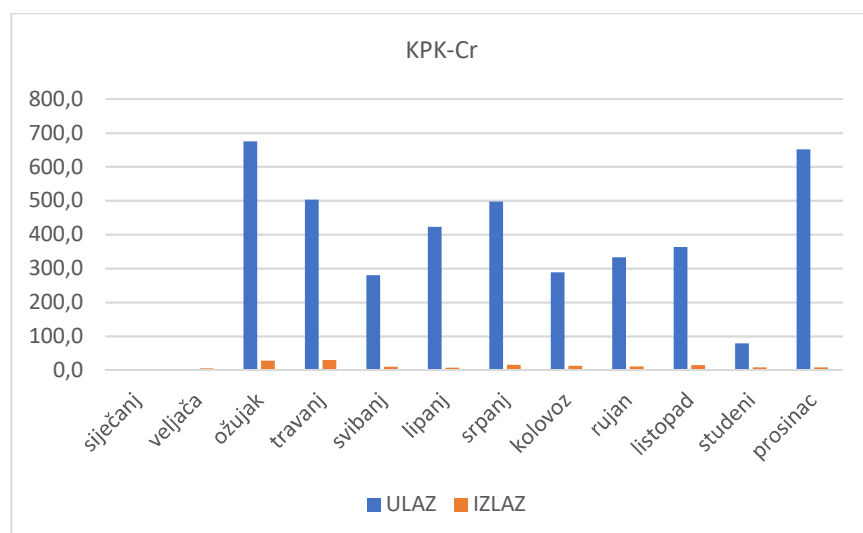
Slika 44 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine



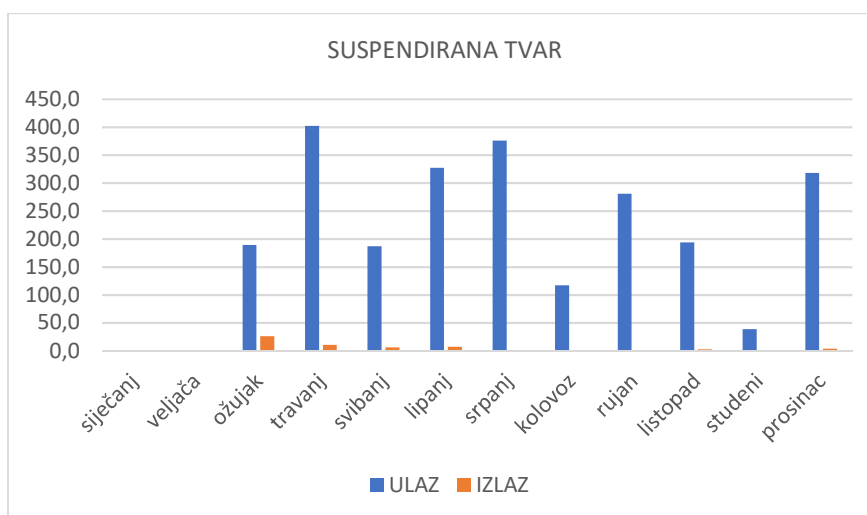
Slika 45 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine



Slika 46 Mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine



Slika 47 Mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine



Slika 48 Mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine

Analize za ukupni dušik i ukupni fosfor rađene su za sve mjesece, osim za siječanj, dok za veljaču nema poznatih ulaznih vrijednosti, već samo izlaznih, pa su prema tome izrađeni grafički prikazi. Za KPK, BPK₅ i suspendiranu tvar analize nisu rađene u siječnju i veljači, već od ožujka nadalje.

Na **Slici 44** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 22,5 mg N/L (studeni 2022.) do 130 mg N/L (srpanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 17,9 (srpanj 2022.) do 71,3 mg N/L (prosinač 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva dušika u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 15 mg N/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog dušika bile su veće od propisane MDK vrijednosti, osim u srpnju kada je koncentracija iznosila 17,9 mg N/L.

Na **Slici 45** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 3 mg P/L

(studeni 2022.) do 12,3 mg P/L (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 2,3 mg P/L (rujan 2022.) do 8,5 mg P/L (travanj 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva fosfora u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 2 mg P/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Podravske Sesvete tijekom cijele 2022. godine nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog fosfora bile su veće pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 46** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 13 mg/L O₂ (studeni 2022.) do 380 mg/L O₂ (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L O₂ (ožujak i rujan 2022.) do 5,0 mg/L O₂ (travanj 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija BPK₅ u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 25 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Podravske Sesvete bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije BPK₅ bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 47** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 78,5 mg/L O₂ (studeni 2022.) do 675 mg/L O₂ (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 5,3 mg/L O₂ (veljača 2022.) do 29,7 mg/L O₂ (travanj 2022.).

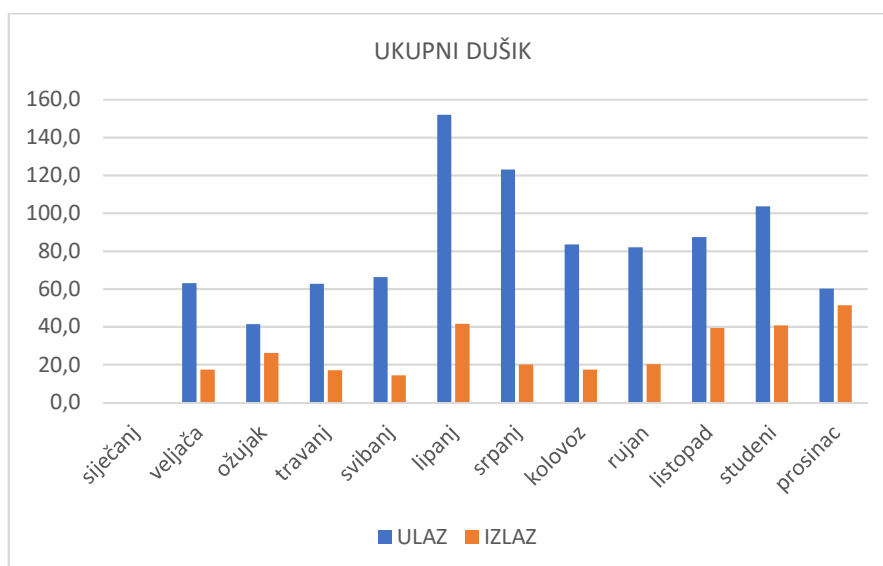
Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija KPK-Cr u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 125 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Podravske Sesvete bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije KPK-Cr bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 48** prikazane su mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Podravske Sesvete tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 39 mg/L (studeni

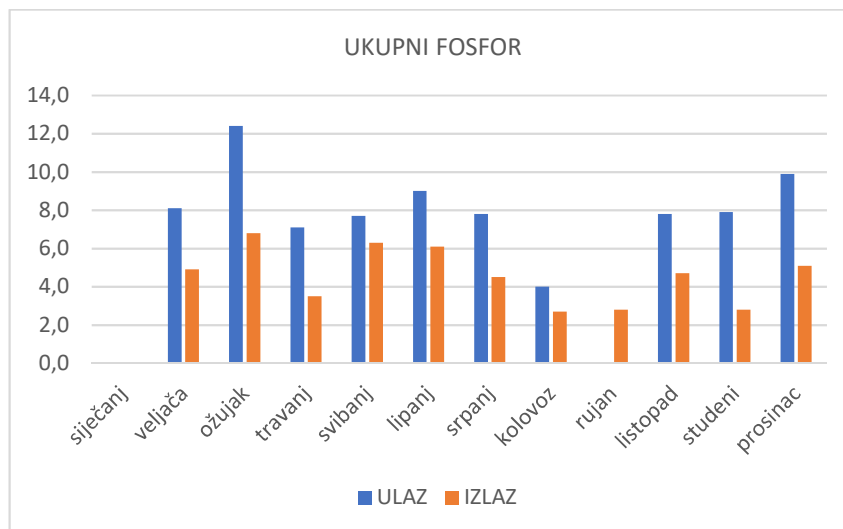
2022.) do 402 mg/L (travanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L (siječanj, srpanj, kolovoz, rujan i studeni 2022.) do 26 mg/L (ožujak 2022.). Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 35 mg/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Podravske Sesvete bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije suspendirane tvari bile su manje od propisane MDK vrijednosti.

4.6. UPOV VIRJE

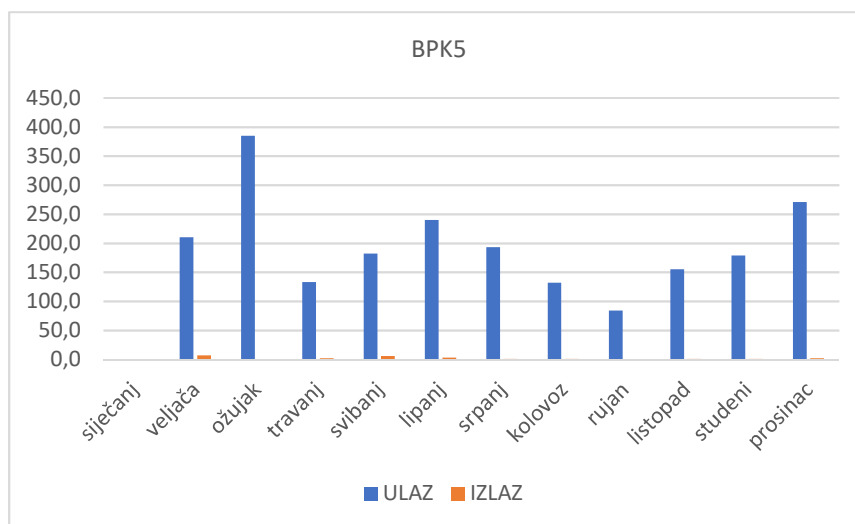
U **Slikama 49 - 53** prikazani su mjesečne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara (koncentracija ukupnog dušika, koncentracija ukupnog fosfora, kemijska potrošnja kisika (KPK-Cr), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) te količina suspendiranih tvari) ulazne i izlazne otpadne vode tijekom jednogodišnjeg razdoblja (1. siječanj 2022. – 31. prosinac 2022.) na UPOV Virje.



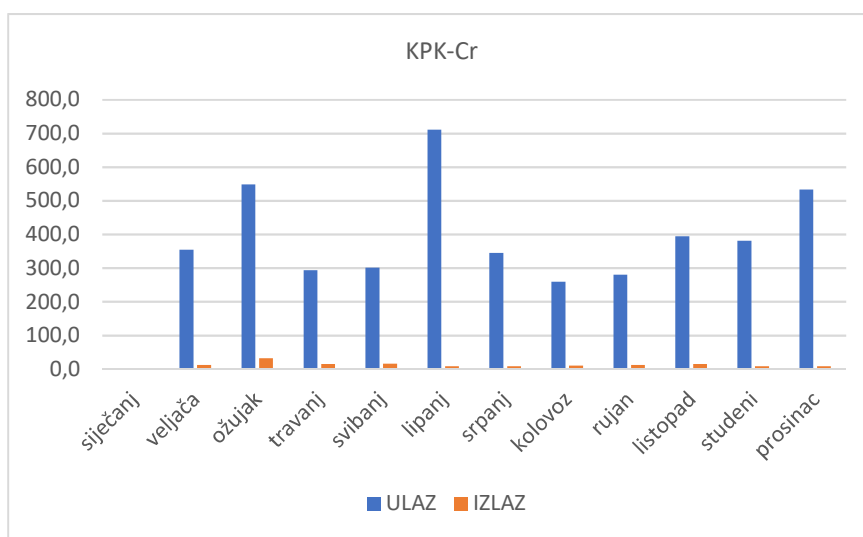
Slika 49 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine



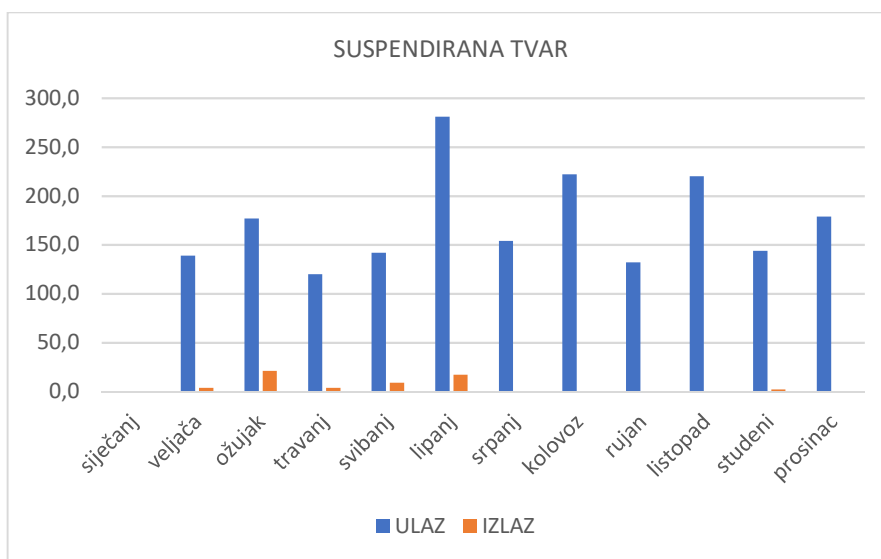
Slika 50 Mjesečne vrijednosti koncentracije ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine



Slika 51 Mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenoj vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine



Slika 52 Mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine



Slika 53 Mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine

Analize za UPOV Virje rađene su u svim mjesecima, osim u siječnju, pa za tada nema podataka. Na **Slici 49** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog dušika (mg N/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine. Prikazane

vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 41,4 mg N/L (ožujak 2022.) do 152 mg N/L (lipanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 14,4 (svibanj 2022.) do 51,3 mg N/L (prosinac 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva dušika u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 15 mg N/L. Analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Virje tijekom 2022. godine nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog dušika bile su veće od propisane MDK vrijednosti, osim u svibnju kada je koncentracija iznosila 14,4 mg N/L.

Na **Slici 50** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracija ukupnog fosfora (mg P/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 0 mg P/L (rujan 2022.) do 12,4 mg P/L (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 2,7 mg P/L (kolovoz 2022.) do 6,8 mg P/L (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnih spojeva fosfora u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 2 mg P/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Virje tijekom cijele 2022. godine nisu bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno izmjerene koncentracije ukupnog fosfora bile su veće pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 51** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije BPK₅ (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 84 mg/L O₂ (rujan 2022.) do 385 mg/L O₂ (ožujak 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L O₂ (ožujak i rujan 2022.) do 7,0 mg/L O₂ (veljača 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija BPK₅ u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 25 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Virje bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije BPK₅ bile su manje pod propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 52** prikazane su mjesečne vrijednosti koncentracije KPK-Cr (mg/L O₂) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine. Prikazane

vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 259 mg/L O₂ (kolovoz 2022.) do 711 mg/L O₂ (lipanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 8 mg/L O₂ (studenj 2022.) do 32 mg/L O₂ (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija KPK-Cr u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 125 mg/L O₂. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Virje bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije KPK-Cr bile su manje od propisane MDK vrijednosti.

Na **Slici 53** prikazane su mjesečne vrijednosti suspendiranih tvari (mg/L) u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj pročišćenju vodi na UPOV Virje tijekom 2022. godine. Prikazane vrijednosti kod ulazne otpadne vode kretale su se tijekom 2022. godine od 120 mg/L (travanj 2022.) do 281 mg/L (lipanj 2022.), dok su u izlaznim pročišćenim uzorcima vrijednosti bile u rasponu od 0 mg/L (srpanj, kolovoz, rujna, listopad i prosinac 2022.) do 21 mg/L (ožujak 2022.).

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) maksimalno dozvoljena koncentracija suspendirane tvari u otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode iznosi 35 mg/L. Svi analizirani uzorci pročišćene otpadne vode s UPOV Virje bili su u skladu s navedenim Pravilnikom (NN 26/2020), odnosno sve izmjerene koncentracije suspendirane tvari bile su manje od propisane MDK vrijednosti.

5. ZAKLJUČCI

Važan čimbenik smanjenja zagađenja jest ispuštanje pročišćenih otpadnih voda u okoliš. Biološko pročišćavanje predstavlja najisplativiji način pročišćavanja otpadnih voda, jer se proces odvija uz pomoć mikroorganizama.

U ovome radu praćena je učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda na šest uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (Koprivnica, Gola, Đurđevac, Molve, Podravske Sesvete i Virje) na području Koprivničko-križevačke županije.

Učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda praćena je analizama parametara prije i nakon pročišćavanja i to: ukupni dušik, ukupni fosfor, KPK-Cr, BPK₅ i suspendirane tvari. Analize su rađene u Zavodu za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije koji je ovlašten za praćenje kvalitete ulaznih otpadnih voda i izlaznih pročišćenih voda.

Na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda provode se postupci pročišćavanja do 3. stupnja, a koji uključuju: prethodni stupanj, prvi stupanj, drugi i treći stupanj. Pravilnik (NN 26/2020) propisuje granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju drugog (II) i trećeg (III) stupnja pročišćavanja. Prema Državnom planu za zaštitu voda (NN 8/1999) treći stupanj pročišćavanja predstavlja primjenu fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka, kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija hranjivih tvari za najmanje 80 %, odnosno uklanjaju i drugi posebni pokazatelji otpadnih tvari, u granicama vrijednosti koje nije moguće postići primjenom drugog stupnja čišćenja. Svi UPOV na području Koprivničko-križevačke županije pročišćavaju otpadne vode do trećeg stupnja.

Najučinkovitije pročišćavanje, odnosno najmanje vrijednosti mjerenih parametara bilježe se na UPOV-u Koprivnica, koji je ujedno i najveći uređaj u županiji gdje su sve izmjerene vrijednosti bile MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom (NN 26/2020).

Kod UPOV-a Molve, Podravske Sesvete i Virje izmjerene su visoke koncentracije ukupnog dušika i ukupnog fosfora u uzorcima nakon pročišćavanja što je znak da nije postignut željeni i zadovoljavajući učinak pročišćavanja te da bi postojeće procesne parametre trebalo dodatno optimizirati kako bi izlazna voda bila su skladu s regulativom.

Za UPOV Gola nema podataka o vrijednostima ukupnog dušika i ukupnog fosfora, pa se ne može sa sigurnošću reći o učinkovitosti pročišćavanja, dok su vrijednosti KPK-Cr, BPK₅ i suspendirana tvar bile unutar zadanih graničnih vrijednosti.

UPOV Đurđevac također ima povišene izlazne vrijednosti koncentracije ukupnog dušika i ukupnog fosfora, dok su ostali mjereni parametri imali vrijednosti manje od graničnih vrijednosti.

Odlaganje mulja koji nastaje nakon pročišćavanja otpadnih voda predstavlja značajan problem za sve UPOV-e Koprivničko-križevačke županije jer do kraja nije riješeno njegovo zbrinjavanje.

Na UPOV Koprivnica nalazi se postrojenje za obradu mulja inovativnom MID-MIX tehnologijom. Nastali produkt obrade mulja je tzv. neutral, praškastu tvar bijelo–sive boje, hidrofobnog karaktera koja se pokazala izvrsnom u građevinarstvu. Navedena tehnologija obrade mulja jedina je te vrste za sada u Hrvatskoj čime se proces pročišćavanja otpadnih voda u Koprivnici uspješno vodi do krajnjih i bezopasnih produkata.

6. LITERATURA

- Automatska gruba rešetka na UPOV Koprivnica, <https://www.kcvode.hr/postrojenje/>, 04.09.2023.
- Barbusinski K, Parzentna-Gabor A, Kasperczyk D : Removal of Odors (Mainly H₂S and NH₃) Using Biological Treatment Methods. *Clean Technol.* 3, 138 - 155, 2021. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol3010009>
- Bachev H, Ivanov B : A study on wastewater treatment sludge utilization in Bulgarian agriculture. *Technology Audit and Production Reserves*, 5 (4 (61)), 35 – 44, 2021. <http://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.240343>
- Biofiltrar za pročišćavanje zraka na UPOV Koprivnica, <https://www.kcvode.hr/postrojenje/>, 04.09.2023.
- MID – MIX postrojenje na UPOV Koprivnica, <https://www.kcvode.hr/postrojenje/>, 04.09.2023.
- GKP Komunalac d.o.o. : *Pouzdaní s nama*. Bogadigrafika, Koprivnica, 2013.
- Fina rešetka s kombiniranim pjeskolovom – mastolovom na UPOV Koprivnica, <https://www.kcvode.hr/postrojenje/>, 04.09.2023.
- Jain K, Patel AS, Pardhi VP, Flora SJS : Nanotechnology in Wastewater Management: A New Paradigm Towards Wastewater Treatment. *Molecules* 26, 1797, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26061797>
- Liu F, Li J, Zhang XL : *Bioplastic production from wastewater sludge and application*. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 344, 2019. doi: 10.1088/1755-1315/344/1/012071
- Malešević Z, Đeković-Šević M, Jovović M : Recycling of waste sludge from WWTP „Gorić“ Valjevo using the process of stabilization and solidification. *Archives for Technical Sciences* 2 (25): 59 – 64, 2021. <https://doi.org/10.7251/afts.2021.1325.059M>
- Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 26/2020
- Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi NN 38/08
- Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99
- Riffat R: *Fundamentals of wastewater treatment and engineering*. IWA Publishing, London, 2013.
- Tušar B: *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kigen, Zagreb, 2009.
- UPOV Koprivnica, <https://www.kcvode.hr/postrojenje/>, 01.09.2023.

UPOV Đurđevac, <https://www.kcvode.hr/postrojenje/>, 01.09.2023.

Vives Fabregas MT: SBR technology for wastewater treatment: Suitable operational conditions for a nutrient removal. *PhD Thesis*. Universitat de Girona, Girona, 2004.

Young L, Xiaolong N, Dongyun L, Liming W, Rui X, Qian L : *Advances in the treatment of phosphorus – containing wastewater*. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 647, 2021. doi: 10.1088/1755-1315/647/1/012163