

Utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe

Matan, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:441231>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**Utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko
stanje rijeke Kupe**

DIPLOMSKI RAD

Katarina Matan

Zagreb, rujan, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

**Utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko
stanje rijeke Kupe**

DIPLOMSKI RAD

Katarina Matan

Mentor:

doc. dr. sc. Lana Filipović

Zagreb, rujan, 2022.
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Katarina Matan, JMBAG 0178113692, rođena 17.06.1998. u Karlovcu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

Utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Katarine Matan**, JMBAG 0178113692, naslova

UTJECAJ DUŠIKA IZ PROČIŠĆENE OTPADNE VODE NA EKOLOŠKO STANJE RIJEKE KUPE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

1. Doc. dr. sc. Lana Filipović, mentor
2. Doc. dr. sc. Igor Bogunović, član
3. Doc. dr. sc. Ivan Mustać, član

potpisi:

Zahvala

Ovime zahvaljujem Vodovodu i kanalizaciji d.o.o. Karlovac na svim pruženim podacima i informacijama tijekom istraživanja, a posebno gospodinu ing. str. Dariu Štefancu na uloženom trudu, zajedničkom terenskom radu i dodatnim ustupljenim materijalima koji su mi uvelike pomogli pri pisanju rada.

Također, zahvaljujem svojoj divnoj mentorici doc. dr. sc. Lani Filipović na svojoj pruženoj stručnoj pomoći i savjetima tijekom istraživanja i pisanja rada, kao i na razumijevanju i potpori. Zahvaljujem se i asistentu mag. ing. agr. Luki Hanu na pruženoj pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem svima koji su na bilo koji način doprinijeli pisanju mog rada i pružali mi podršku tijekom cijelog procesa.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj rada.....	2
2. Pregled literature	3
2.1. Podjela voda u prirodi	3
2.1.1. Hidrološki ciklus vode.....	5
2.2. Otpadne vode.....	6
2.2.1. Oborinske otpadne vode.....	6
2.2.2. Industrijske ili tehnološke otpadne vode.....	7
2.2.3. Sanitarne ili kućanske otpadne vode	8
2.2.4. Procjedne otpadne vode	8
2.3. Svojstva otpadnih voda – pokazatelji onečišćenja	9
2.3.1. Udio mikroorganizama	9
2.3.2. Udio hranjivih soli.....	10
2.3.3. Udio radioaktivnih tvari.....	11
2.3.4. Udio otrovnih tvari	11
2.3.5. Udio postojanih tvari.....	11
2.3.6. Povišena temperatura vode	12
2.3.7. Otopljeni plinovi	13
2.3.8. Krutine	13
2.3.9. Krupni – površinski otpad.....	13
2.4. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese	13
2.4.1. Mehanički predtretman	15
2.4.2. Biološki predtretman.....	23
2.4.3. Tretman mulja	28
2.5. Rijeka Kupa	30
2.6. Uredba o standardu kakvoće voda i ekoregije Republike Hrvatske	31
3. Materijali i metode rada	35
3.1. Uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika iz otpadne vode	35

3.2. Ekoregija Kupe	35
3.3. Prikupljanje uzoraka vode	37
3.4. Analize odabranih kemijskih pokazatelja kakvoće vode	40
3.4.1. Mjerenje pH i električne vodljivosti	41
3.4.2. Mjerenje koncentracija amonijačnih iona	42
3.4.3. Mjerenje koncentracija nitratnih iona	43
3.4.4. Statistička obrada podataka	43
4. Rezultati	44
4.1. Uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika iz otpadne vode	44
4.2. Rezultati mjerenja odabranih kemijskih pokazatelja kakvoće vode	48
5. Rasprava	53
6. Zaključak	55
7. Popis literature	56
ŽIVOTOPIS	

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Katarine Matan**, naslova

Utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe

U suradnji s Vodovod i kanalizacija d.o.o. Karlovac istraživana je kakvoća vode rijeke Kupe na ispustu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) grada Karlovca i Duga Rese. Uspješnost UPOV-a u uklanjanju dušika (N) iz otpadne vode izračunata je iz podataka o koncentraciji N tijekom 2021. godine ustupljenih od strane Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac. Provedene su analize odabranih pokazatelja kemijske kakvoće vode (pH, E.C., NO_3^- i NH_4^+) u uzorcima prikupljenim u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine iz rijeke Kupe, i to s četiri lokacije odabrane s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača: 100 m uzvodno, na ispustu, 1 m nizvodno i 100 m nizvodno od ispusta pročišćivača. UPOV prosječno uklanjanja 80,73 % ukupnog N iz otpadne vode. Praćeni pokazatelji kakvoće vode bili su unutar graničnih vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) te je zaključeno da se ne očekuje značajan utjecaj na ekološko stanje rijeke Kupe.

Ključne riječi: otpadna voda, onečišćenje, uređaji za pročišćavanje, zaštita okoliša

Summary

Of the master's thesis – student **Katarina Matan**, entitled

The effect of nitrogen from treated wastewater on the ecological status of the Kupa River

In cooperation with Waterworks and Sewerage Ltd. Karlovac, water quality of the Kupa River was studied at the outlet of Wastewater Treatment Plant (UPOV) of the City of Karlovac and Duga Resa. Wastewater Treatment Plant efficiency in removing total nitrogen (N) from wastewater was calculated for the year of 2021 from data provided by Waterworks and Sewerage Ltd. Karlovac. Selected water quality indicators (pH, E.C., NO_3^- and NH_4^+) were measured from April 24th until April 28th, 2022, in Kupa River water samples taken from four locations varying in distance from Wastewater Treatment Plant outlet, i.e., 100 m upstream, at the outlet, 1 m and 100 m downstream from the outlet. The Wastewater Treatment Plant removes on an average of 80,73 % of total N from wastewater. Measured water quality indicators were within the limit values according to the Regulation on limit values for wastewater emissions (NN 26/20). No significant impact on ecological status of the Kupa River is expected.

Keywords: wastewater, pollution, Wastewater Treatment Plant, environmental protection

1. Uvod

Povećanjem industrijalizacije i urbanizacije voda se troši u sve većim količinama te se stvaraju značajne količine otpadnih voda porijeklom iz različitih industrija. Također, sve je veća primjena energije iz obnovljivih izvora u svijetu, ali i u Hrvatskoj te je stoga pročišćavanje otpadnih voda jedan od važnih koraka ka ispunjenju ciljeva *Strategije energetskog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu* (NN 25/2020). Otpadne vode općenito se definiraju kao sve vode kojima su nakon korištenja za određenu namjenu promijenjena svojstva (fizikalna, kemijska, biološka) na način da je njihovom upotrebom došlo do smanjenja kakvoće te vode. Pročišćavanje otpadnih voda je proces smanjenja onečišćenja voda do one razine gdje otpadne vode ispuštene u prirodne recipijente nisu opasne za zdravlje ljudi i ekosustava, a u skladu su sa *Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (NN 26/2020). Također, *Ciljevi održivog razvoja* iz 2015. godine (Gudelj, 2019), uključuju ciljeve i pokazatelje o sigurnoj vodi za piće. Shodno tome, Opća skupština Ujedinjenih naroda (UN) proglasila je 2010. godine, da su sigurna i čista pitka voda i sanitarni uvjeti, ljudsko pravo važno za puno uživanje života. Ove obveze temelje se na dugoj povijesti potpora, uključujući Opću skupštinu UN-a koja je usvojila *Milenijske razvojne ciljeve* 2000. godine i proglasila razdoblje 2005. – 2015. Međunarodnim desetljećem djelovanja „Voda za život“. Problem 21. stoljeća predstavlja globalno osiguravanje opskrbe pitkom vodom. Poražavajuće podatke predstavio je WHO (World Health Organisation), gdje je opisano da više od 700 milijuna ljudi u svijetu nema pristup pitkoj vodi (WHO, 2014). Kroz potpore, reforme i izmjene zakona želi se očuvati kakvoća vode, koja progresivno degradira. Brojni su razlozi pogoršanja kakvoće vode: urbanizacija, industrijalizacija, klimatske promjene. Kao takva, onečišćena voda utječe na okolne ekosustave, floru i faunu – pogotovo ako je onečišćena raznim onečišćujućim tvarima. Takvu vodu potrebno je prikupiti i obraditi posebnim sustavima obrade vode, kako bi se uklonile toksične tvari i organizmi - onečišćivači, koji bi potencijalno mogli završiti u okolišu. Tehnološki proces pročišćavanja otpadnih voda provodi se pomoću uređaja za pročišćavanje, a izbor postupka pročišćavanja ovisi o vrsti otpadne vode te o zahtjevima kakvoće na mjestu ispuštanja – recipijentu. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda služe za pročišćavanje otpadnih voda prije njihova ispuštanja u vodna tijela površinskih voda, a mogu se razlikovati prema stupnjevima pročišćavanja, a time i prema uspješnosti uklanjanja različitih onečišćivača. Dušik je esencijalan element za sva živa bića, budući da je sastavni dio proteina. U okolišu se nalazi u mnogim oblicima, prolazeći kroz ciklus dušika. Uz ostale moguće onečišćivače, otpadne vode koje dolaze na uređaj često sadrže visoke koncentracije amonijaka i nitrata, a poznato je da povećane koncentracije navedenih iona, odnosno ukupnog dušika, mogu narušiti kakvoću površinskih voda te u konačnici uzrokovati eutrofikaciju. Stoga je uspješnost uklanjanja svih oblika dušika prije ispuštanja otpadne vode u recipijente površinskih voda od iznimne važnosti za ekološko stanje akvatičnih ekosustava. Hipoteza ovoga rada je da uređaj za pročišćavanje otpadnih voda može ukloniti većinu dušika koji se nalazi u otpadnoj vodi, a prije njezinog ispuštanja u površinske vode. Također je istraživana i potencijalni utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje recipijenta – rijeke

Kupe. Istraživanje je provedeno u suradnji s Vodovodom i kanalizacijom d.o.o. Karlovac u čijem je vlasništvu Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) Karlovca i Duge Rese prije njihova ispuštanja u rijeku Kupu.

1.1. Cilj rada

Cilj ovoga rada je procijeniti uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika iz otpadne vode prije njezinog ispuštanja u prirodni vodotok te mogući utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe.

2. Pregled literature

2.1. Podjela voda u prirodi

U prirodi, voda se nalazi kao atmosferska, površinska i podzemna voda (Tušar, 2009).

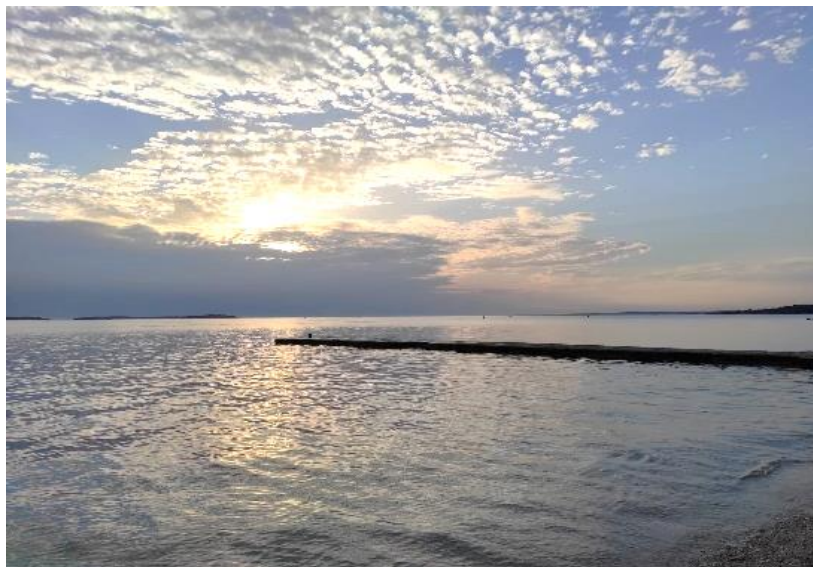
Atmosferske vode nazivaju se još i padalinske ili oborinske vode (Slika 2.1.1.). Nastaju od svih oborina koje padaju na zemlji (snijeg, kiša, tuča). Vode nastale prolazeći kroz atmosferu sadrže mnoge nečistoće (prašina, krute čestice, različiti mikroorganizmi, aerosoli, plinove koji su apsorbirani iz atmosfere). U industrijaliziranim područjima, zbog ispušnih plinova različitih vozila i ispuštanja tvorničkih plinova događa se onečišćenje atmosferskih voda. Iz tog razloga nastaju velike količine ugljičnog dioksida (CO_2) koji šteti vodama, ali i ekosustavu u kojem se nalazi. Otopljene minerale ne nalazimo u atmosferskoj vodi pa iz tog razloga ona nema okus (Tušar, 2009).



Slika 2.1.1. Kišnica

(Izvor: <https://www.cee.hr/kisnica-prirodni-sustav-klimatizacije>)

Površinske vode su vode koje mogu biti tekućice koje teku po zemlji, ili stajaćice, vode koje „stoje“ na zemlji. Također, površinske vode mogu se podijeliti i na slanu (morsku; Slika 2.1.2.) i slatku (kontinentalnu) vodu. U slatke kontinentalne vode ubrajaju se rijeke (Slika 2.1.3.) te jezera, ribnjaci, potoci, akumulacije i dr. Nastaju iz voda koje se slijevaju u zemlju (s površine) i iz atmosferskih voda. Iz razloga što je ova voda u kontaktu s tlom u njoj se otapa dio mineralnih tvari te upravo zbog stalnog ili povremenog kontakta s tlom, ove vode mogu biti onečišćene. Isto tako, velik broj onečišćenja mogu uzrokovati nepročišćene otpadne gradske i industrijske vode, ili slivne vode s poljoprivrednih površina. Zbog svega navedenog, površinske vode mogu sadržavati potencijalno toksične tvari (fekalije, razne organske i anorganske onečišćivače poput hranjivih soli u povećanim koncentracijama – dušične, fosforne). Autopurifikacija ili samočišćenje je postupak svojstven površinskim vodama, a odnosi se na proces kojim mikroorganizmi u aerobnim ili anaerobnim uvjetima provode mineralizaciju organskih onečišćivala (Tušar, 2009).



Slika 2.1.2. More-Pula

Fotografirala: K.Matan, 2021.



Slika 2.1.3 Rijeka Korana

Fotografirala: K.Matan, 2020.

Podzemne vode su općenito vode koje se nalaze ispod zemljine površine, a nastaju od površinskih i oborinskih voda (kondenzacije vodene pare u zemlji, padalina, voda koje poniru s površina). Kakvoća podzemnih voda uvelike ovisi o tome koliko su topljive stijene kroz koje voda prolazi i o fizikalno – kemijskom sastavu tih stijena. Postoji nekoliko podjela, a jedna od njih je prema načinu kretanja podzemne vode: pukotinske kraške vode i vode temeljnice (Tušar, 2009).

Pukotinske kraške vode ulaze u tlo kroz razne pukotine u stijenama i kamenju (Črnek, 2018). Teku puno brže (kroz korita, razne šupljine) od voda temeljnica. Nemaju prirodnu mogućnost biološkog pročišćavanja jer brzo protječu pa sadrže dosta organskih tvari, a nerijetko su mutne i nisu ispravne za konzumiranje.

Vode temeljnice nalaze se na većim dubinama, u vodosnim slojevima (slojevi propusnog materijala) koji se sastoje od kamenja, ilovače, lapora, gline ili smjese svega navedenog. Kreću se puno sporije od pukotinskih kraških voda, kroz vodonosni sloj, što omogućava biološko i mehaničko čišćenje. Postoje tri vrste voda temeljnica, a to su ljekovite, mineralne i arteške vode (Štrkalj, 2014).



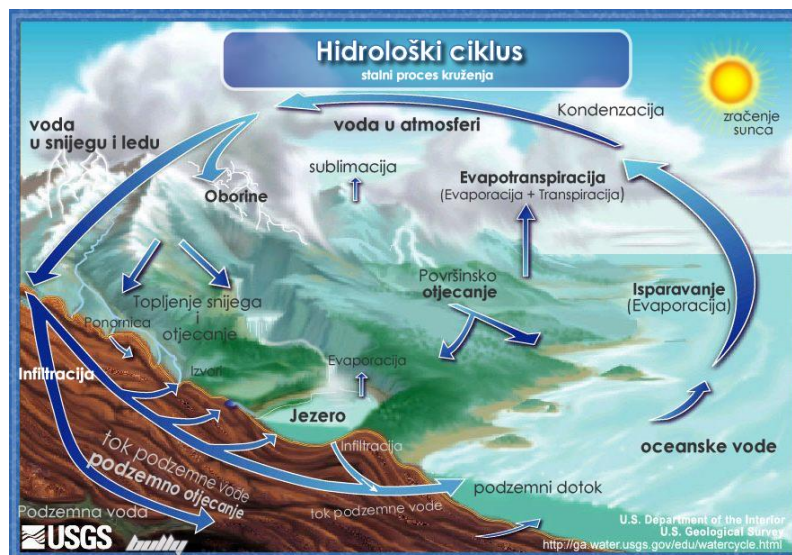
Slika 2.1.4. Podzemna spilja Sac Actun u Mexicu

izvor: <https://www.dw.com/en/worlds-largest-underwater-cave-discovered-in-mexico/a-42195990> - pristup 06.06.2022.

Druga podjela je na juvenilnu vodu, odnosno kondenzat u stijenama, i na vadoznu vodu koju predstavlja vodena para kondenzirana u porama tla (Štrkalj, 2014). Podzemne vode koriste se za piće te je stoga prije njihova korištenja u vodoopskrbi, potrebno provesti analizu kakvoće vode kako ne bi došlo do narušavanja zdravlja korisnika. Na slici 2.1.4. prikazana je podzemna voda unutar spilje Sac Actun u Meksiku.

2.1.1. Hidrološki ciklus vode

Hidrološki ciklus ili ciklus kruženja vode u prirodi, prikazan na slici 2.1.1.1., je proces stalnog kruženja, prividnog gubljenja i obnavljanja vode na zemlji (Vuković, 1994). Voda u prirodi nikada ne miruje i neprestano prelazi iz jednog oblika u drugi. Hidrološki ciklus se događa u atmosferi, hidrosferi, litosferi, odnosno voda prelazi iz atmosfere na Zemlju pa se potom i vraća u nju procesima isparavanja iz mora, zemlje, podzemnih voda zbog djelovanja Sunčeve energije. Zbog kondenzacije i stvaranja oblaka, oborina, akumulacijom voda na tlu ili u vodenim tokovima, jezerima i morima dolazi do ponovnog isparavanja vode i ciklus se ponavlja.



Slika 2.1.1.1. Hidrološki ciklus vode

Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrolo%C5%A1ki_ciklus – pristup 06.06.2022.

2.2. Otpadne vode

Otpadne vode sadrže smjesu raznih nečistoća pomiješanih s vodom. Prema Zakonu o otpadnim vodama (NN 153/2009) definicija otpanih voda glasi da su to sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode. Odnosno, vode koje su uporabom na bilo koji način promijenile svoj primarni sastav i kakvoću. Promjena se odnosi na kemijske (tvrdoća, pH, udio organske i anorganske tvari, koncentracije metala, i dr.), fizikalne (okus, miris, boja, zamućenost, temperatura) i biološke karakteristike (prisutnost patogenih organizama kao što su bakterije, virusi, gljivice, paraziti). U otpadne vode zapravo pripadaju sve onečišćene oborinske, tehnološke i kućanske vode kod kojih prisutnost nepoželjnih i potencijalno opasnih tvari onemogućava korištenje u bilo koju svrhu. Dio su već spomenutog hidrološkog ciklusa jer se nakon uporabe, otpadne vode vraćaju u svoje prirodne recipijente. Komunalne otpadne vode, obzirom na mjesto nastanka dijele se na oborinske, industrijske (tehnološke) i sanitarne (kućanske) otpadne vode te procjedne otpadne vode (Tušar, 2009).

2.2.1. Oborinske otpadne vode

Oborinske otpadne vode nastaju zbog izravnog kontakta oborina s površinom tla, krovovima kuća/zgrada ili nižim slojevima atmosfere. Primjer oborinske otpadne vode su crvene kiše u Indiji, prikazane na slici 2.2.1.1., koje nastaju zbog nanosa vjetrova koji nose prašinu iz afričkih pustinja. Još jedan primjer su i kisele kiše u koje ubrajamo sve oborine koje imaju višu kiselost, odnosno nižu pH vrijednost od one očekivane iz prirodnih izvora, a koja iznosi oko 5. Oborinske otpadne vode koje nastaju od topljenja snijega obično su u skupini vrlo onečišćenih voda.



Slika 2.2.1.1. Crvena kiša

(Izvor: <https://baartalaap.in/2021/09/08/red-rain-in-kerala-idukki/>) – pristup 06.06.2022.

2.2.2. Industrijske ili tehnološke otpadne vode

Industrijske otpadne vode su sporedni proizvod osnovnog industrijskog procesa te vrlo često sadrže kemikalije otrovne za bakterije, što onemogućava biološku razgradnju (Domladovac, 2021). Nastaju korištenjem vode u različitim granama industrije, a razlikuju se ovisno o vrsti industrije i tehnološkom procesu kojim nastaju. Industrijske otpadne vode najčešće sadrže teške metale, kiseline, lužine, mineralna ulja minerale soli, fenole, ugljikovodike, aromatske organske spojeve i radioaktivne tvari (Tedeschi, 1997).

Prema Tušar (2009), industrijske ili tehnološke otpadne vode dijele se na:

1. Kompatibilne industrijske ili tehnološke otpadne vode predstavljaju biološki razgradive otpadne vode koje se smiju miješati i kanalizirati istim sustavima sa sanitarnim otpadnim vodama (npr. vode iz prehrambenih industrija).
2. Nekompatibilne industrijske ili tehnološke otpadne vode, odnosno biološki nerazgradive otpadne vode koje je potrebno pročititi na samom mjestu nastanka, a prije miješanja s otpadnim gradskim vodama. Pročišćavanje je iznimno važno jer se na taj način eliminiraju različiti inhibitori koji bi mogli dovesti do kvara uređaja za pročišćavanje, eliminiraju se i korozivne, zapaljive tvari, a pritom se kontroliraju i koncentracije potencijalno toksičnih tvari koje bi mogle inhibirati biološku razgradnju. Primjeri nekompatibilnih otpadnih voda su otpadne vode koje nastaju u kemijskoj ili metalnoj industriji.

2.2.3. Sanitarne ili kućanske otpadne vode

Sanitarne ili kućanske otpadne vode su vode koje su korištene od strane stanovništva za zadovoljavanje životnih potreba. To je najzastupljenija skupina otpadnih voda (Klemar, 2018). Nastaju korištenjem vode iz sanitarnih uređaja (kade, tuš kabine, vodokotlići, i slično) u svim javnim i privatnim objektima koji imaju izgrađene sanitarne čvorove. Također, u ovu skupinu pripadaju i vode korištene u kućanstvima ili restoranima, npr. nakon pranja posuđa. Sanitarne otpadne vode obično sadrže veliki broj mikroorganizama (virusa, bakterija) te najveći dio onečišćenja predstavlja organska tvar, odnosno otpad koji je razgradiv pa možemo reći da je glavna značajka sanitarnih ili kućanskih otpadnih voda biorazgradivost. Međutim, biorazgradivost ujedno podrazumijeva i da je potrebna velika količina kisika kako bi se postigla biološka razgradnja organske tvari u otpadnoj vodi jer mikroorganizmi koji se nalaze u otpadnoj vodi koriste organsku tvar kao hranu pri čemu se troši kisik. Svojstva i koncentracija otpadnih tvari u sanitarnim ili kućanskim otpadnim vodama ovisit će o načinu života korisnika te o gospodarenju vodom u cijelosti.

Prema Tušar (2009), prema stupnju biološke razgradnje razlikuju se tri stanja sanitarnih otpadnih voda:

1. Svježa voda koja podrazumijeva otpadnu vodu gdje je koncentracija otopljenog kisika u dozvoljenim granicama jer biorazgradnja još nije započela.
2. Odstajala voda je voda u kojoj je zbog biološke razgradnje kisik potrošen i iznosi 0.
3. Trula voda je voda u kojoj se biorazgradnja odvija u anaerobnim uvjetima.

2.2.4. Procjedne otpadne vode

Procjednim vodama pripadaju pretežno čiste vode filtrirane procjeđivanjem kroz horizonte tla do podzemne vode. Ipak, važno je naglasiti da kakvoća procjedne vode ovisi o kvaliteti tla kroz koje se procjeđuje te ukoliko je tlo onečišćeno, za očekivati je i da će se to onečišćenje odraziti i na kakvoću vode koja se kroz njega procjeđuje. Navedeno je osobito važno u kontekstu poljoprivredne proizvodnje gdje se primijenjena poljoprivredna praksa odražava na kvalitetu poljoprivrednih tala, a time i na kakvoću procjedne vode. Drugim riječima, ukoliko je došlo do onečišćenja poljoprivrednog tla, najčešće zbog nepravovremene ili nestručne upotrebe gnojiva i pesticida, dolazi i do onečišćenja procjedne vode te se takva otpadna voda ubraja u otpadne vode iz poljoprivrede.

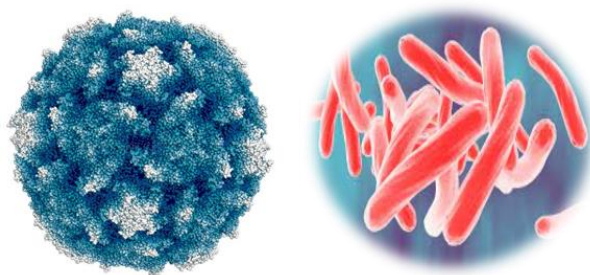
Primjer za navedeno je otpadna voda u melioracijskim kanalima nastala procjeđivanjem kroz poljoprivredno tlo drenažnim sustavima. Ipak, u melioracijskim kanalima se osim procjedne vode obično nalazi i slivna voda iz okolnog područja koja je zbog slijevanja niz poljoprivredne površine nerijetko sličnih značajki kao i procjedna voda, uz iznimku da su koncentracije onečišćujućih tvari u slivnoj vodi s poljoprivrednih površina obično značajno veće od koncentracija istih tvari u procjednoj vodi s istog područja jer kod slijevanja vode ne dolazi do njezine filtracije kroz horizonte tla (Trbojević, 2019.).

2.3. Svojstva otpadnih voda – pokazatelji onečišćenja

Svojstva otpadnih voda prvenstveno ovise o porijeklu vode. Postoji nekoliko pokazatelja onečišćenja otpadnih voda, a to su: udio mikroorganizama, hranjivih soli, radioaktivnih, otrovnih i postojećih tvari, povišena temperatura vode, otopljeni plinovi, krutine i površinski - krupni otpad (Tušar, 2009).

2.3.1. Udio mikroorganizama

Mikroorganizmi predstavljaju jednostanične ili višestanične organizme (bakterije, viruse, alge, protozoe, kvasce, plijesni) koje nalazimo u svim vodama - i u otpadima jer one predstavljaju idealan medij za njihov rast, razvoj i razmnožavanje. No, nisu svi mikroorganizmi uzročnici bolesti. Primjeri patogenih mikroorganizama prikazani su na slici 2.3.1.1., *Poliovirus* (uzročnik menigitisa i paralize; slika lijevo) i *Mycobacterium tuberculosis* (uzročnik tuberkuloze; slika desno). Ovi patogeni predstavljaju vrlo rizične organizme koji su opasni po zdravlje ljudi. Većina navedenih bolesti prenosi se konzumacijom vode, a neke i udisanjem vodenog aerosola, npr. tuširanjem (Pejić, 2014). *Escherichia coli*, bakterija je koja živi u probavnom sustavu sisavaca te spada u grupu indikatora fekalnog onečišćenja voda.



Slika 2.3.1.1 *Poliovirus* (lijevo) i *Mycobacterium tuberculosis* (desno).

Izvori: <https://www.dreamstime.com/stock-illustration-poliovirus-functional-viral-particle-enterovirus-causes-poliomyelitis-polio-space-filling-model-virus-image567799055>;
<https://www.google.com/imgres?imgurl=https%3A%2F%2Fwww.microbiologyresearch> -pristup 09.06.2022.

Dvije skupine mikroorganizama važne su kod procesa pročišćavanja otpadnih voda: fekalni mikroorganizmi, odnosno mikroorganizmi iz probavnog trakta ljudi i životinja, i saprofagni mikroorganizmi razlagači (Habuda - Stanić, 2007). Fekalni mikroorganizmi inicijalni su pokazatelji otpadnih voda porijeklom iz kućanstava, ali mogu se naći u otpadnim vodama porijeklom iz različitih industrija. U ovoj skupini značajni su već spomenuti patogeni mikroorganizmi uzročnici mnogih bolesti kao što su dizenterija, kolera, hepatitis, tifus i brojne druge. Do zaraze može doći prilikom dodira kože s onečišćenom vodom ili konzumacijom vode i njenih proizvoda. Za detekciju onečišćenja ovim patogenima najčešće se koriste uobičajeni stanovnici crijevne flore, takozvane koliformne bakterije. U prirodi, ne odgovaraju svi uvjeti jednako različitim (mikro)organizmima pa tako nakon što fekalni organizmi dođu u dodir s

različitim okruženjem kroz neko vrijeme mogu nestati. Prema Habuda-Stanić (2007), navedena pojava se naziva „vrijeme iščezavanja“ i primarno ovisi o sadržaju otopljenih hranjivih soli u vodi. Druga važna skupina su saprofagni razlagači koji se prema temperaturi optimalnoj za njihov rast dijele na: psihrofile kojima je optimalna temperatura za rast 0 - 5 °C, mezofile kojima je optimalna temperatura za rast 20 - 40 °C, i na termofile kojima je optimalna temperatura za rast više od 40°C, a najbolje im odgovara između 55 - 60 °C. Ovi organizmi razgrađuju organsku tvar do anorganskih elemenata i troše kisik otopljen u vodi pa često mogu uzrokovati anaerobne uvijete.

2.3.2. Udio hranjivih soli

Hranjive soli nastaju kao produkti procesa razgradnje organske tvari. Najvažnije soli u otpadnim vodama su dušične i fosforne. Nitrati su kemijski spojevi, soli dušične kiseline, lako topivi u vodi, a koriste se u poljoprivredi, prehrambenoj industriji, proizvodnji lijekova, plastike i boja. Nitrati nalazimo u tlu, hrani i vodi. Biljke korijenom usvajaju dušiku obliku nitrata i amonija iz otopine tla. Nitriti su kemijski spojevi, soli ili esteri dušične kiseline, imaju baktericidno djelovanje pa se koriste u mesnoj i ribljoj industriji. Nitrati su opasni za ljudsko zdravlje jer izravno oštećuju stanične strukture organa i različitih sustava u tijelu (ovisno o koncentraciji). Soli fosforne kiseline nazivaju se fosfati (PO_4^{3-}), hidrogenfosfati (HPO_4^{2-}) i dihidrogenfosfati (H_2PO_4^-). Fosfati se dijele na ortofosfate (PO_3^- -P), organski vezane fosfate i kondenzirane fosfate. Nalazimo ih u raznim vodenim otopinama, akvatičnim organizmima, česticama detritusa. Velika količina spomenutih soli u vodama uzrokuje razvoj algi, planktona jer su one odgovorne za sitnezu bjelančevina. Zbog povećanja koncentracija hranjivih soli u vodenim sustavima akumulacija i jezera (koji imaju slabiju izmjenu vode) može doći do procesa eutrofikacije, prikazanog na slici 2.3.2.1. Možemo reći da dolazi do starenja vodenih sustava i postupnog umiranja životinjskih organizama zbog smanjene količine kisika.



Slika 2.3.2.1. Primjer eutrofikacije jezera Superior u New York-u

Izvor: <https://www.sciencephoto.com/media/175397/view/eutrophic-lake-catskills> - pristup 10.06.2022.

2.3.3. Udio radioaktivnih tvari

U vodama porijeklo radioaktivnih tvari može biti iz prirodnih izvora zračenja u obliku radioaktivnih elemenata iz litosfere i iz svemirskog zračenja ili iz umjernih izvora, npr. otpadne vode nuklearnih elektrana. Radioaktivne tvari predstavljaju vrlo visok rizik za ljude i životinje jer mogu uzrokovati genetske promjene, rak, sterilitet i drugo.

2.3.4. Udio otrovnih tvari

Otrovne tvari su sve one tvari koje zbog svojih negativnih svojstava ili višestruko povećanih koncentracija imaju toksičan učinak na neki organizam ili na neki njegov dio (organski sustav). Prema Banić (2017), otrovne tvari u otpadnim vodama su primjerice fluoridi, kromati i metali, osobito kadmij, živa, olovo, krom, srebro, ali mogu biti i željezo, mangan, cink, nikal i selen u povećanim koncentracijama. Za optimalan rast i razvoj organizama neki od navedenih elemenata potrebni su u nižim koncentracijama (esencijalni metali poput cinka, bakra, i dr.), ali s povećanjem koncentracije također mogu postati toksične s brojnim negativnim posljedicama.

2.3.5. Udio postojećih tvari

Postojanim tvarima pripadaju različite organske ili anorganske, biološki teško ili u potpunosti ne razgradive tvari. Razdoblje razgradnje specifično je za svaku pojedinu tvar, a dok traje njihova razgradnja djeluju negativno na različite organizme. U otpadnim vodama najveću pažnju usmjeravamo na: plastične tvari, deterdžente, pesticide i mineralna ulja te njihove derivate (npr. nafta i njeni derivati). Plastične tvari u otpadnim vodama nailazimo najčešće u obliku vreća, vrećica, raznih konaca, mrežica, boca te ostale plastične ambalaže (Ovčariček, 2017). Također, u otpadnim vodama nailazimo na velike količine deterdženata koji ovisno o svojoj molekularnoj strukturi mogu biti meki i tvrdi. Mekci deterdženti, odnosno linearni alkilsulfonati, lakše se razgrađuju, ali pregledom literature utvrđena je četiri puta veća otrovnost od tvrdih (Banić, 2017). Tvrdi deterdženti poput alkilbenzensulfonata gotovo su nerazgradivi, a zbog stvaranja pjene na površini vode smanjuju otapanje kisika iz zraka. S povećanim udjelom deterdženata u vodenim sustavima unose se i velike količine fosfata, a kao posljedica navedenog može doći do eutrofikacije.

Nadalje, u otpadnim vodama može doći do povećanih koncentracija pesticida, nerijetko zbog neodgovornog ponašanja poljoprivrednika koji ne poštuju načela „Dobre poljoprivredne prakse“ i pesticide apliciraju u neprimjereno vrijeme, u neprikladnim dozama ili količinama, ili u nepovoljnim uvjetima. U otpadne vode dolaze isprani s poljoprivrednih površina, a štete koje uzrokuju organizmima u vodenom okruženju mogu biti izravne i neizravne (Zhao i sur., 2020). Izravne štete očituju se kao fiziološke reakcije određenog organizma na pesticid, a reakcija će najviše ovisiti o koncentraciji istoga. Neizravne štete odnose se na interakcije između organizama gdje najčešće jedna vrsta osjeća posljedice zbog

izravnih šteta pesticida na drugu vrstu, a u nekoj su vrsti interakcije, najčešće putem hranidbenog lanac (Schafer i sur., 2011; Zhao i sur., 2020). Pesticidi koji pripadaju skupini kloriranih ugljikovodika smatraju se najopasnijim pesticidima jer su slabo razgradivi i mogu se akumulirati u adipoznom (masnom) tkivu životinja (Bošnjir i sur., 2007). Primjer je diklor-difenil-trikloretoan (DDT) prikazan na slici 2.3.5.1., čije su posljedice primjene u prošlosti vidljive i danas. Prema Schafer i sur. (2011), DDT je toliko postojan i atmosferski deponiran da je čak zabilježen u polarnim krajevima gdje nikada nije bio korišten. DDT i njegovi metaboliti otporni su na potpunu razgradnju mikroorganizmima. Uporaba DDT-a je ograničena ili zabranjena u većini zemalja, iako, u nekim zemljama se još uvijek koristi (kontrola vektora koji prenose žutu groznicu, tifus, malariju).



Slika 2.3.5.1. DDT

Izvor: <https://time.com/3923291/ddt-pregnancy-breast-cancer/> - pristup 10.06.2022.

Od ostalih postojanih tvari, mineralna ulja i njihovi derivati u otpadnim vodama također predstavljaju veliki problem jer su kod koncentracije ispod 1 mg L^{-1} otrovna za žive organizme (Vuković, 1994). Njihova topivost, odnosno biološka razgradnja, brža je u toplijim krajevima, a sporija u hladnijim. Također, na površini vode stvaraju tanku prevlaku što onemogućava otapanje kisika iz zraka.

2.3.6. Povišena temperatura vode

Povišena temperatura vode posljedica je ispuštanja rashlađenih voda iz različitih industrijskih postrojenja, npr. nuklearnih elektrana i termoelektrana. Topla voda sadrži manje količine otopljenog kisika i ubrzava metabolizam živih organizama pa se kisik troši brže, a za posljedicu ima sve veći nedostatak kisika (Vuković, 1994). U vezi s navedenim, većina onečišćenja otpadnih voda uzrokovana je upravo organskim tvarima za čiju razgradnju je potreban kisik otopljen u vodi. To nam govori da je stupanj onečišćenja otpadnih voda organskom tvari u izravnoj vezi s količinom kisika potrebnom za oksidaciju, odnosno razgradnju te tvari (Vuković, 1994).

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je parametar koji predstavlja količinu kisika koja je potrebna da se djelovanjem aerobnih bakterija razgradi organska tvar. Još u 19. stoljeću, u Velikoj Britaniji uveden je test BPK. Britanski znanstvenici su tada utvrdili da je otprilike pet

dana potrebno vodi da prijeđe put od izvora do ušća, a da pritom temperatura vode ne prelazi 20 °C. Obzirom na navedeno, definirani su parametri za određivanje vrijednosti BPK (20 °C/5 dana). Ovi čimbenici mijenjaju se ovisno o geografskom položaju neke zemlje, ali i klimatskim uvjetima u kojima se nalazi. U Republici Hrvatskoj, koristi se BPK test s navedenim parametrima. Za potpunu razgradnju organske tvari uzima se vrijednost ukupne potrošnje kisika, odnosno (BPK_{uk}). Kod proračunavanja opterećenosti otpadnih voda organskom tvari, uveden je takozvani BPK₅, odnosno pokazatelj biokemijske potrošnje kisika mjeren kroz pet uzastopnih dana. Ta vrijednost zapravo pokazuje razliku koncentracije kisika na početku mjerenja i nakon pet dana inkubacije (Dobrić, 2016).

2.3.7. Otopljeni plinovi

Otopljeni plinovi mogu biti prisutni u otpadnim vodama u različitim koncentracijama, a jedan od najvažnijih otopljenih plinova u otpadnoj vodi je kisik. Procesima fotosinteze, dodiranjem zraka i vode te voodopskrbom kisik dolazi u otpadne vode. Važan je za velik broj organizama za optimalno funkcioniranje. Osim kisika, otpadne vode često sadrže i ugljični dioksid (CO₂) te sumporovodik (H₂S).

2.3.8. Krutine

Krutine mogu biti tvari organskog ili anorganskog porijekla, a u otpadnim vodama nalaze se u tri stanja: lebdećem (preko 1 µm), koloidnom (1nm - 1 µm) i otopljenom stanju (do 1 nm). Krutine najčešće nisu taložive, ali one dimenzija preko 10 µm jesu (Tušar, 2009). Fizikalnim karakteristikama (npr. mutnoća vode) implicirana je prisutnost lebdećih tvari i koloida. Zamućena voda ima smanjenu mogućnost prodiranja svjetlosti zbog čega je usporen proces fotosinteze, dolazi do smanjenih količina kisika u većim dubinama, a ujedno se i povećavaju zone razgradnje organske tvari što dovodi do stvaranja plinova neugodnih mirisa (Tušar, 2009).

2.3.9. Krupni – površinski otpad

U krupni površinski organski ili anorganski otpad ubrajamo papir, krpe, ostatke hrane i slično. Imaju manji ekološki značaj od prethodno spomenutih krutina.

2.4. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese započeo je svoj rad 30. svibnja 2011. godine. Slika 2.4.1. prikazuje UPOV iz zraka, a koji je uređaj trećeg stupnja pročišćavanja, što obuhvaća uklanjanje dušika i fosfora, a uz aerobnu, provodi se i anaerobna stabilizacija mulja s proizvodnjom bioplina (UPOV - Interna skripta, 2022.).



Slika 2.4.1. UPOV iz zraka

Izvor: <https://www.vik-ka.hr/odvodnja/uredaj-za-prociscavanje-otpadnih-voda.html> - pristup 09.06.2022.

Uređaj je konstruiran za biološko opterećenje od 98500 ES i hidrauličko opterećenje od maksimalnih 28000 m³ dnevno. Prosječno biološko opterećenje UPOV-a iznosi oko 40000 ES. Čak 62,4 milijuna m³ otpadne vode pročišćeno je za deset godina rada uređaja. U internom laboratoriju, svakodnevno se rade analize otpadnih voda influenata i efluenata s uređaja, a sukladno Vodopravnoj dozvoli, dva puta mjesečno rade se analize prema zadanim parametrima u ovlaštenom laboratoriju. Sukladno tome, rezultati analiza pokazuju da postrojenje svakodnevno postiže zahtjevani III. stupanj pročišćavanja. Organsko opterećenje, uklanja se na visokoj razini od čak više od 95 %, a uklanjanje dušika i fosfora je približno 80 %. Također, velike količine krupnog i sitnog otpada, kao i pijeska (~ 1 200 tona) izdvajaju se s uređaja, a koje bi inače završile u rijeci Kupi.

U desetogodišnjem radu, iz sustava odvodnje ukupno je izdvojeno više od 20 000 tona otpada. Istodobno, u procesu pročišćavanja izdvojeno je 20 000 tona mulja, koji je potom strojno dehidriran na 25 % masenog udjela suhe tvari. Proizvodnjom bioplina (od 1,8 milijuna m³), osigurana je i dodatna anaerobna stabilizacija mulja zagrijavanjem. Također, bioplin se koristi i za grijanje prostorija tijekom zime.

Cijeli niz kemijskih, fizikalnih i bioloških procesa u mehaničkom i biološkom stupnju pročišćavanja ima funkciju uklanjanja znatnog broja organskih i anorganskih tvari sadržanih u vodi. Također, objedinjuje i primjenu kemijskih i bioloških postupaka uklanjanja pomoću kojih

se u otpadnoj vodi reducira koncentracija suspendiranih tvari i BPK5 influenta za 70 - 90 % , koncentracija KPK za minimalno 75 % te nutrijenata 70 – 80 % (fosfor minimalno 80 %, ukupni dušik minimalno 70 – 80 %), sve u svrhu postizanja propisanih koncentracija pojedinih pokazatelja određenih zakonom (UPOV - Interna skripta, 2022.).

Dakle, uređaj se sastoji od:

1. Prethodnog (mehaničkog) stupnja pročišćavanja koji služi za uklanjanje grubog otpada pomoću rešetki i sita te za uklanjanje pijeska i masnoća pomoću pjeskolova - mastolova,
2. Prvog (I) + drugog (II) + trećeg (III) stupnja pročišćavanja kada se događa primarno taloženje i postupak s aktivnim muljem u bioaeracijskim bazenima i bazenima za biološko uklanjanje nutrijenata, a potom i sekundarno taloženje, i
3. Tretmana mulja koji se sastoji od zgušnjavanja, stabilizacije, strojne dehidracije i odlaganja na lokaciji (povremeno) i odlaganja na uređeni deponij (UPOV - Interna skripta, 2022).

Uređaj sadrži i prateće dijelove: ulazno - izlazno mjerenje količine i kvalitete influenta i efluenta, ulazna i izlazna crpna stanica, retencijski bazen na ulazu, crpna stanica preljevskih mješovitih voda, građevina puhala i stanice za pripremu agensa u svrhu redukcije fosfora, građevina trafostanice i dizel agregata, građevina radionica i spremišta rezervnih dijelova i opreme, upravno - kontrolna građevina (UPOV - Interna skripta, 2022).

2.4.1. Mehanički predtretman

Mehaničkim (prethodnim) stupnjem pročišćavanja postiže se samo djelomično čišćenje influenta od čvrstih tvari različitih veličina, postupkom izdvajanja otpada na rešetkama i taloženjem, a nakon toga slijedi priprema influenta za biološki tretman.

Mehanički predtretman provodi se pomoću:

- retencijskog bazena,
- crpne stanice mješovitih preljevskih voda,
- građevine ulazne crpne stanice, pjeskolova – mastolova i primarnih taložnika, koji su opisani u nastavku (UPOV - Interna skripta, 2022).

Retencijski bazen, prikazan na slici 2.4.1.1., nalazi se neposredno ispred UPOV-a, a mješovite otpadne vode grada Karlovca dovode se u njega. Kapacitet postrojenja mehaničkog (prethodnog) stupnja pročišćavanja hidraulički je ograničen pa je uloga retencijskog bazena zadržavanje razlike između maksimalnog dotoka iz gradske mreže i maksimalnog kapaciteta samog UPOV-a. Retencijski bazen opremljen je preljevom (radi evakuacije viška mješovitih voda) i s dva odvoda. Jedan odvod služi za odvajanje viška mješovitih preljevskih voda u rijeku

Kupu, a drugi za odvod na UPOV-a. Preljevne mješovite vode iz retencijskog bazena se gravitacijski odvođe pri niskim i srednjim razinama vode u rijeku Kupu, a pri višim razinama se prepumpavaju (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.1.1. Retencijski bazen

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Crpna stanica mješovitih preljevniha voda opremljena je tablastom zapornicom koja radi na elektromotorni pogon, a automatski se aktivira pri određenim razinama rijeke Kupe. Zatvaranjem zapornice stvara se uspor koji puni usisni bazen crpki. Pri određenom nivou mješovitih voda u crpnom bazenu automatski se aktiviraju crpke koje pumpaju vodu iznad poplavne kote Kupe. Time se omogućuje mimovodom gravitacijski odvod mješovitih preljevniha voda u prijamnik. Crpna stanica opremljena je sa 6 crpki (5+1) u mokroj izvedbi. Preljevne mješovite vode koje se evakuiraju u rijeku Kupu registriraju se putem induktivnog mjerača protoka DN 1200, a vode koje se odvođe na UPOV-a mjeračem protoka DN 600 (UPOV - Interna skripta, 2022).

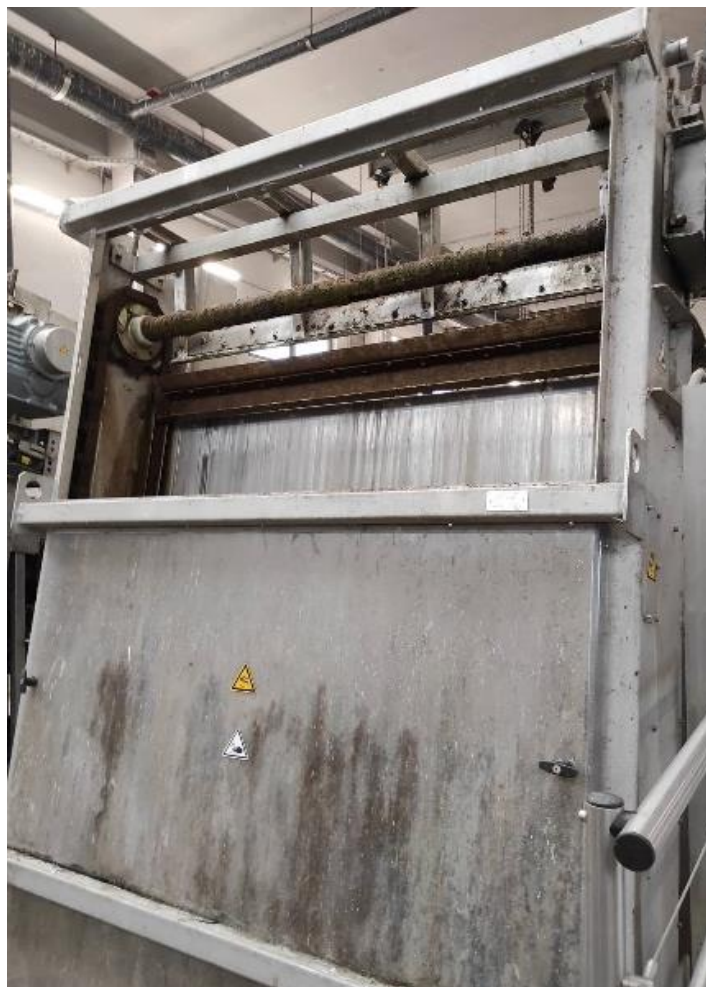
Građevina ulazne crpne stanice prikazana na slici 2.4.1.2. je crpna stanica s dvije grube rešetke postavljene ispred ulazne crpne stanice kako bi štitile crpke od komada kamena, drva i sl.



Slika 2.4.1.2. Crpna stanica

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Na slici 2.4.1.3. prikazana je jedna gruba radna rešetka, a postoji i druga rešetka - rezervna. Razmak šipki rešetke iznosi 40 mm. Svaka rešetka postavljena je u odvojenu komoru koja uključuje opremu za isključenje iz pogona (usmjeravanje toka vode ka i od rešetki ostvaruje se tablastim zapornicama s vratilom na ručni pogon) u svrhu omogućavanja radova na reviziji i popravcima. Na graničnoj koti uspora senzorski komplet aktivira grublju rešetku koja skida nakupljeni materijal. Otpad s obje rešetke izbacuje se na trakasti transporter i odvodi u kontejner bez daljnjeg tretmana te iz tih razloga otpad s rešetki mora biti kontinuirano odlagan. Iz komora grubih rešetki otpadna voda dolazi u ulaznu crpnu stanicu. Ulazna crpna stanica se sastoji od dvije komore, komore usisnog bazena i komore crpki. Ulazna crpna stanica diže otpadnu vodu na odgovarajuću kotu koja omogućava daljnji tok otpadne vode kroz sve iduće vodne linije uređaja bez potrebe bilo kakvog naknadnog podizanja. U crpnoj stanici su instalirane 4 crpke (3+1) u suhoj izvedbi. Pristup komori crpki omogućen je zidnim ljestvama, a usisnom bazenu stupaljka s vodicom.



Slika 2.4.1.3. Gruba rešetka

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Još jedan dio mehaničkog (prethodnog) stupnja pročišćavanja je smješten u građevini ulazne crpne stanice, a to su fine rešetke (sita) otvora 3 mm prikazane na slici 2.4.1.4. Ovim korakom tretmana čvrste i grube čestice odgovarajućih dimenzija odvajaju se iz otpadne vode. Dvije su fine rešetke (1+1), jedna radna i druga rezervna. Svaka rešetka je postavljena u zasebni kanal kao i oprema za isključenje iz pogona. Tablaste zapornice su na ulazu s elektromotornim pogonom, a na izlazu iz kanala bez elektromotornog pogona u svrhu omogućavanja revizije i održavanja. Potreba za odstranjivanjem naslaga s rešetke kontrolira se praćenjem razlike razine vode ispred i iza rešetke uzrokovane stvaranjem uspora uslijed nakupljenog otpada na rešetki (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.1.4. Fina rešetka
Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Kako je prikazano na slici 2.4.1.5., izdvojeni otpad na rešetki se u integriranom bloku za pranje čisti i preša, a nakon toga horizontalnim vijčanim transporterom odvodi u kontejner. Voda od pranja se vraća u proces pročišćavanja. Također, u građevini ulazne crpne stanice planirana je stanica za prihvrat materijala iz septičkih jama (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.1.5. Odvajanje otpada do transportera

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Stanica za prihvata materijala iz septičkih jama obuhvaća opremu za priključak autocisterni, registraciju cisterni i mjerenje količine i kvalitete sadržaja, finu rešetku s kompletnom opremom za tretman izdvojenog otpada na rešetki i njegovo odlaganje u kontejner otpada, kako je prikazano na slici 2.4.1.6. Preko priključnog sklopa cisterne prazni se sadržaj septičkih jama. Pri tome se induktivnim mjerачem protoka registrira trenutni, odnosno kumulativni protok, kao i pH vrijednost sadržaja pH mjerачem. Nakon mehaničkog tretmana na rešetki, sadržaj cisterni se odvod u bazen smješten lokacijski, ali ne i visinski pored komore crpki ulazne crpne stanice, a koji omogućava zadržavanje i odvod u usisni bazen ulazne crpne stanice. Bazen je opremljen crpkom i mješačem (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.1.6. Odvojeni otpad s rešetki

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Pjeskolov – mastolov, kako je prikazano na slici 2.4.1.7., dvolinijski je aerirani pjeskolov – mastolov, a služi za uklanjanje sitnog pijeska i masnoća. Uklanjanje sitnog pijeska neophodno je da bi se izbjegla povećana abrazija strojeva i veća sedimentacija u sljedećim fazama pročišćavanja. Protokom otpadne vode kroz pjeskolov – mastolov, sitni pijesak i slični materijali talože se uslijed gravitacije na dno. Sitni pijesak se zgrtalicom montiranom na mostu zgrće u lijevak na ulazu otpadne vode u pjeskolov. Masnoće isplivavaju na površinu kanala za masnoće i površinskom zgrtalicom potiskuju se ka kanalu za odvod masnoća. Masnoće se odlažu van u okno za masnoće koje je opremljeno mješačem radi održavanja masnoća u tekućoj fazi. Masnoće iz okna odvođe se kamionom s usisnom cisternom i kontrolirano se odlažu. Bilo koja linija pjeskolova - mastolova može biti prazna ili van pogona bez utjecaja na rad druge. U svrhu povećanja kapaciteta sadrži i aeracijski sustav. Pijesak se taloži, a mulj ne te mjehurići zraka potpomažu isplivavanju masnoća na površinu. Pijesak zgrnut u lijevak pomoću mamut crpke transportira se prema klasireru pijeska. Pijesak se nakon prolaza kroz

klasirer i statičkog cijedenja, transportira pužnim transporterom koji je montiran pod kutom i odlaže se u zasebni kontejner. Klasirer pijeska smješten je u građevini ulazne crpne stanice i rešetki (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.1.7. Aerirani pjeskolov-mastolov

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

Primarni taložnici nalaze se nizvodno od pjeskolova - mastolova, a otpadna voda dovodi se na dva primarna kružna taložnika (kao posljednja faza mehaničkog tretmana otpadne vode), prikazana na slici 2.4.1.8. Ova obrada služi za uklanjanje primarnog mulja koji ima visok udio organske tvari. Po jedan rotacijski zgrtač za svaki taložnik osigurava zgrtanje istaloženog mulja u lijevak za mulj. Mulj se odvodi u malu crpnu stanicu između taložnika i pumpa na liniju mulja. Budući da ovi objekti rade kao taložnici, otpadna voda (oslobođena primarnog mulja) se putem površinskih drenažnih kanala odvodi na iduću fazu obrade. Zbog toga je opterećenje otpadne vode na ulazu u biološku fazu pročišćavanja znatno niže od opterećenja na izlazu iz prethodnog stupnja pročišćavanja (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.1.8. Primarni taložnik

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

2.4.2. Biološki predtretman

Za uklanjanje nutrijenata (ugljik, dušik, fosfor) predviđen je biološki stupanj pročišćavanja. Iako je u tehnološkom procesu dobro poznata i dokazana povremena denitrifikacija, predviđena je kombinacija s uzvodnim anaerobnim bazenom za miješanje.

Mulj se anaerobno stabilizira u okviru linije mulja. Prvom razinom tehnološkog tretmana predviđena su dva anaerobna bazena koja služe za dobro miješanje otpadne vode iz prethodnog stupnja obrade i recirkuliranog mulja iz sekundarnih taložnika.

Nadalje, bazeni omogućuju djelomično biološko uklanjanje fosfora. U svrhu osiguravanja potrebne razine fosfora u efluentu predviđeno je dodatno kemijsko taloženje fosfora u anaerobnim bazenima. Za potrebe održavanja, svaki od anaerobnih bazena može biti isključen iz pogona neovisno o drugom. Stanica kemikalija za taloženje fosfora pohranjena je u plastičnim spremnicima. Spremnici stoje u odvojenim nepropusnim kadama koje onemogućuju prodor kemikalije u podzemlje u slučaju propuštanja spremnika. Kemikalija za taloženje fosfora dodaje se mješavini otpadne vode i recirkuliranog mulja putem dozirnih crpki, jedna radna, a druga pričuvna (1+1) koje su također postavljane u stanici. Doze se utvrđuju na bazi količina dotoka otpadne vode ili na bazi kontinuiranog mjerenja fosfora na izlazu iz UPOV-a.

Biološki predtretman sastoji se od:

- bioaeracijskih bazena,
- sekundarnih taložnika te
- mjernog kanala i crpne stanice na izlazu pročišćene vode s oknom za mjerenje parametara kakvoće efluenta,

detaljno opisanih u nastavku (UPOV - Interna skripta, 2022).

U bioaeracijskim bazenima se, kako je prikazano na slici 2.4.2.1., odvija biološko pročišćavanje otpadne vode, i to unutar dva paralelna bioaeracijska bazena. Pored mehaničkog pročišćavanja, aktivni mulj s bakterijama i jednostaničnim organizmima (kao nosiocima biološkog pročišćavanja) je od iznimne važnosti za učinkovitost pročišćavanja uređaja. Aktivni mulj iz sekundarnog taložnika odvodi se natrag u bioaeracijski bazen kao povratni mulj, preko prethodno spomenutih anaerobnih bazena. Aeracijskim sustavom ubacuje se kisik u bioaeracijski bazen u cilju opskrbe aerobnih organizama. Organska tvar u otpadnoj vodi je apsorbirana i oksidirana od strane aktivnog mulja ili transformirana u stanice organizama.



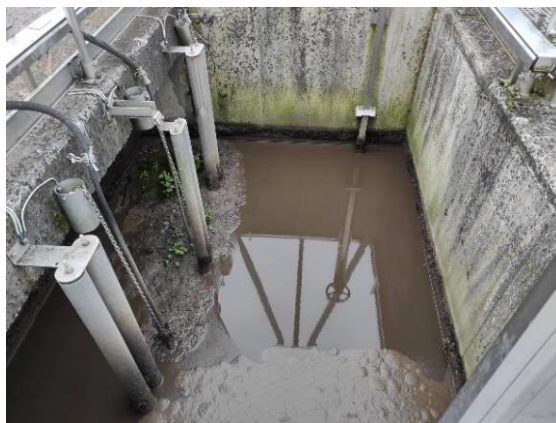
Slika 2.4.2.1 Bioaeracijski bazen

Fotografirala: Katarina Matan, 2021

Glavni zadatak bioaeracijskog bazena je smanjenje onečišćenja dušikom i ugljikom u otpadnoj vodi. U cilju ostvarenja navedenog, bioaeracijski bazen funkcionira kao nitrifikacijski bazen s isprekidanom denitrifikacijom potrebnom kako bi se provela nitrifikacija amonija (NH_4^+) u otpadnoj vodi prvo u nitrit (NO_2^-), a zatim u nitrat (NO_3^-). Amonij se ne smije ni u kom slučaju ispustiti u recipijent jer bi ovaj spoj dušika uzrokovao potrošnju kisika u vodi, a obzirom da egzistira kao 100 % toksični amonijak (NH_3) s pH vrijednošću 12, imao bi vrlo štetno djelovanje na većinu vodenih organizama. Proces nitrifikacije (pretvaranja amonijaka u

nitrate) aerobni je proces koji se uglavnom provode bakterija vrste *Nitrosomonas* (nitritne bakterije, pretvaraju amonij u nitrite) i *Nitrobacter* (nitratne bakterije, pretvaraju nitrite u nitrate), a denitrifikaciju (redukciju nitrata do elementarnog plinovitog dušika: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) provode bakterije koje se nazivaju denitrifikatori (npr. *Thiobacillus denitrificans*, *Micrococcus denitrificans*, *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas*) u anaerobnim uvjetima. Sadržaj kisika u bioaeracijskim bazenima mjeri se osjetnicima putem kojih se regulira rad aeracijskog sustava (UPOV - Interna skripta, 2022).

Aeracijski sustav, prikazan na slici 2.4.2.2., sastoji se od puhala (u stanici puhala) i aeracijskih difuzorskih jedinica koje raspršuju zrak u mikromjehuriće na dnu bazena. Sustav sadrži dva radna i jedno rezervno puhalo za svaki bazen. Stalno mjerenje kisika daje informacije o potrebama za kisikom u otpadnoj vodi. Unos zraka u bazene regulira se putem frekvencijskih pretvarača, regulacijom kapaciteta puhala. Miješalice u bazenima održavaju lebđenje pahuljica mulja i sprječavaju njihovo taloženje na dno bazena i samim time neaktivnost bakterija. Tijekom procesa nitrifikacije, zrak (kisik) se unosi u aeracijski bazen. Puhala rade punim kapacitetom u prvom periodu dok se ne dostigne razina kisika u vodi od 2 mg L^{-1} . Nakon što se navedena razina dostigne, puhalo ju kontrolirano održavaju. Tijekom ove faze amonijak sadržan u otpadnoj vodi prelazi u nitrite i nitrate (nitrifikacija). Nakon toga puhalo se zaustavlja i počinje denitrifikacijska faza. Vrijeme redukcije kisika od $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ na $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ mjeri se i nakon dostizanja vrijednosti od $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ sustav se drži bez aeracije. Ovaj ciklus se kontinuirano ponavlja. Kada prosječno ulazno opterećenje padne ispod $35000 - 40000$ ekvivalent stanovnika (ES), tada proces denitrifikacije ne funkcionira zbog malog sadržaja ugljika. U tim situacijama, dio otpadne vode iz pjeskolova - mastolova dovodi se cjevovodom izravno u anaerobni bazen, a preko njega u bioaeracijski bazen. Pravilnim usmjeravanjem toka influenta, pomoću mješalica onemogućuje se kratki tok influenta između ulaza i izlaza i omogućuje raspodjela mješavine otpadne vode i aktivnog mulja po čitavom bazenu. Na taj način postiže se dug kontakt između otpadne vode i aktivnog mulja. Produkt biološke aktivnosti je višak mulja koji se odstranjuje iz sustava. Količina aktivnog mulja se kontrolira provjeravanjem volumena mulja i suhe tvari. Ako se prijeđe maksimalna koncentracija mulja, aktiviraju se crpke za višak mulja. Usljed osnovne konfiguracije postrojenja, nastali mulj (iz biološke faze) nije stabiliziran istovremeno s biološkom fazom, već se anaerobno stabilizira u aerobnom digestoru mulja osiguravajući vlastitu produkciju plina (koja ne bi bila moguća ako bi se stabilizirao već u biološkoj fazi). Svaki bioaeracijski bazen može biti isključen iz pogona neovisno o drugome u slučaju potrebe za revizijom i održavanjem. Mješavina otpadne vode i mulja se iz distribucijske komore odvodi ravnomjerno u dva kružna sekundarna taložnika (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.2.2 Aeracijski sustav

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

U sekundarnim taložnicima, kako je prikazano na slici 2.4.2.3., pročišćena voda se odvaja od aktivnog mulja. Istaloženi mulj se zgrće zgrtačom po dnu bazena u ljevak za mulj. Plivajući mulj se površinskim zgrtačem (montiranim na most zgrtača) odvaja u sabirnu komoru i potom odvodi u malu crpnu stanicu, a putem nje na liniju mulja. Kontinuirano funkcioniranje zgrtača od ključne je važnosti za ispravno funkcioniranje sekundarnog taložnika, što osigurava kontinuirano odstranjivanje mulja iz bazena. Dimenzije bazena su projektirane za proračunsko vrijeme taloženja neophodno za odvajanje čvrstih čestica od fluida. Svaki sekundarni taložnik može biti isključen iz pogona neovisno o drugome u slučaju potrebe za revizijom i održavanjem (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.2.3. Sekundarni taložnici

Fotografirala: Katarina Matan, 2021

Mjerni kanal i crpna stanica na izlazu pročišćene vode s oknom za mjerenje parametara kakvoće efluenta služe za odvođenje pročišćene otpadne vode prema odvodnom i mjernom kanalu tipa Kafagi – Venturi, kako je prikazano na slici 2.4.2.4. Nakon prijelaza mjernog profila, pročišćena voda se ispušta gravitacijski u rijeku Kupu. U slučaju visokih vodostaja Kupe, neophodno je pumpanje pročišćene vode u rijeku. U tu svrhu, nizvodno od mjerača protoka, predviđena je crpna stanica s crpkama u mokroj izvedbi, tri radne i jednom rezervnom crpkom. U periodima kada rad crpne stanice nije potreban za prolaz pročišćene vode koristi se mimovod. Na početnoj sekciji odvodnog i mjernog kanala predviđena su dva zahvata pročišćene vode. Jedan je za odvod vode ka umjetnom jezeru, koje nije direktno povezano s tehnološkim procesom, a drugi ka crpnoj stanici tehnološke (procesne) vode. Crpna stanica tehnološke (procesne) vode smještena je u pogonskoj građevini digestije mulja i namijenjena opskrbi tehnološkom vodom mreže za pranje opreme (fine rešetke, stanica za prihvata sadržaja iz septičkih jama, oprema za dehidraciju mulja). Odvod pročišćene vode prema umjetnom jezeru regulira se zidnom tablastom zapornicom (UPOV - Interna skripta, 2022).



Slika 2.4.2.4. Mjerna stanica

Fotografirala: Katarina Matan, 2021.

2.4.3. Tretman mulja

Tretman mulja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese sastoji se od linije mulja, digestora i zgušnjivača, građevine za dehidraciju mulja, linije plina te biofiltera, opisanih u nastavku.

Linija mulja obuhvaća crpnu stanicu povratnog i viška mulja (povratni mulj može se tretirati kao dio faze biološkog tretmana), mulj iz primarnog taložnika, plivajući mulj iz sekundarnog taložnika, zgušnjavanje mulja, anaerobnu digestiju mulja, mehaničku dehidraciju mulja i odlaganje mulja. Primarni mulj izdvojen u primarnom taložniku pumpa se u prethodni taložnik posebnom crpnom stanicom, kao i plivajući mulj iz sekundarnog taložnika. Crpna stanica povratnog i viška mulja služi za pumpanje mulja iz sekundarnog taložnika natrag u bioaeracijski bazen (preko anaerobnog bazena) te za odvod viška mulja iz biološke faze pročišćavanja. Stoga su obje tlačne linije opskrbljene mjeračima protoka. Višak mulja se pumpa ovisno o sadržaju suhe tvari unutar aeracijskog bazena. Sav mulj izdvojen iz otpadne vode se odvodi u prethodni zgušnjivač koji je predviđen u obliku cilindričnog bazena unutar kojega se mulj iz različitih faza tretmana otpadne vode miješa pomoću zgrtača s vertikalnim šipkama i gravitacijski zgušnjava. Pored toga, prethodni zgušnjivač funkcionira i kao međuspremnik za opskrbu anaerobnog digestora (UPOV - Interna skripta, 2022).

Digestori i zgušnjivači služe za tretman očvrnutog i homogeniziranog mulja koji ulazi pomoću muljnih crpki u anaerobni digestor. Tri muljne crpke u suhoj izvedbi služe za opskrbu digestora muljem. Zapremina digestora mora biti recirkulirana minimalno jednom na dan. Uz to, predviđen je izmjenjivač topline, tipa „cijev u cijev“ u kojem se grije mulj na temperaturu od približno 35 - 37 °C, što je neophodno za nesmetano odvijanje digestije. Predviđena su dva kružna anaerobna digestora za stabilizaciju mulja i proizvodnju plina. Mulj se unutar digestora homogenizira mješalicama koje rade ciklično, otprilike 4 puta na dan, a recirkulacija mulja odvija se barem jednom dnevno. Tijekom upumpavanja iz prethodnog zgušnjivača, stabilizirani mulj se putem muljnog preljeva automatski odvodi u naknadni zgušnjivač. Tijekom anaerobne stabilizacije proizvedeni bioplin odvodi se na liniju plina. Proces stabilizacije mulja smatra se biokemijskim procesom koji se odvija bez zraka, ali ne i bez kisika. Za digestiju mulja ključne su bakterije. Anaerobne bakterije razgrađuju mulj u dva koraka (hidroliza i stvaranje kiselina), cijepanjem većih molekula na manje i metabolizmom otpadne tvari. Ugljik i kisik iskorištavaju se od strane kemijskih spojeva organske tvari, a tim procesom nastaje alkohol, organske kiseline, sumporovodik (H_2S), vodik (H_2), CO_2 (ugljik dioksid) i male količine metana (CH_4). Rastvorene u vodi, mnoge od ovih tvari reagiraju kiselo. Tijekom treće faze, octene bakterije proizvode octenu kiselinu, H_2 i CO_2 . Za funkcioniranje postrojenja važna je četvrta faza anaerobne digestije / stabilizacije mulja, tj. stvaranje CH_4 . Metanogene bakterije mogu razgraditi organsku materiju, a produkti katabolizma su amonijak (NH_3), CO_2 i CH_4 . CO_2 i CH_4 koji izlaze van, a NH_3 se u prisutnosti vode pretvara u NH_4OH . Preostali mulj se smatra stabiliziranim i odvodi se u naknadni zgušnjivač. Naknadni zgušnjivač isti je kao i prethodni i

služi za homogenizaciju stabiliziranog mulja prije mehaničke dehidracije mulja. Voda se odvodi gravitacijski na početak uređaja za pročišćavanje (UPOV - Interna skripta, 2022).

Građevina za dehidraciju mulja služi za završnu fazu tretmana mulja za koju je predviđena mehanička dehidracija putem centrifuga. Predviđene su dvije centrifuge, jedna radna i jedna rezerva (1+1) s pratećom opremom, kao što je oprema za doziranje polimera radi poboljšanja učinka dehidracije, oprema za dodavanje vapna radi higijenizacije i/ili povećanja sadržaja suhe tvari, smještene u građevini za dehidraciju mulja. Dehidrirani mulj odvodi se putem vijčanog transportera direktno do natkrivenog prostora za odlaganje mulja ili u kontejner za kontrolirano odlaganje. Izdvojena voda odvodi se u kanalizaciju otpadnih i oborinskih voda i putem kanalizacije na početak uređaja za pročišćavanje. Mehanička dehidracija mulja predviđena je uglavnom za redukciju volumena i težine mulja izdvojenog iz pročišćavanja otpadne vode i za prilagodbu mulja sukladno finalnim mjerama korištenja, odnosno odlaganja mulja. Generalno, mulj se može odlagati na odgovarajući regularni deponij, na prostor za kompostiranje otpada ili koristiti u poljoprivredi u skladu s hrvatskim zakonodavstvom. U skladu s predviđenim korištenjem mulja, prilagođava se i rad stanice za naknadno dodavanje vapna (UPOV - Interna skripta, 2022).

Linija plina podrazumijeva nastanak bioplina pretežno proizvedenog od strane metanogenih bakterija u anaerobnom digestoru, a koji se skuplja u digestoru. Bioplin obično sadrži približno 65 % CH_4 i 34 % CO_2 . Prije odvoda u spremnik plina, bioplin prolazi kroz šljunčani filter gdje se oslobađa vodene pare. Mjerenje plina je predviđeno u sobi za mjerenje plina. Spremnik plina je dvostjena fleksibilna membrana, uključujući i neophodno prateće puhalo. Ujednačavanje tlaka i dovod plina za grijanje je osnovna funkcija ovog spremnika, ali ne i dugotrajna pohrana. Bioplin služi kao gorivo za dva kotla (1+1), smještenim u pogonskoj građevini digestora. Tijekom inicijalnog pogona nema bioplina, a neophodno je grijati mulj u digestorima te je stoga predviđen i spremnik ukapljenog naftnog plina. Nakon stabilizacije procesa pročišćavanja proizvedeni bioplin se koristi za zagrijavanje mulja i grijanje upravno - kontrolne građevine i radionica (UPOV - Interna skripta, 2022).

Biofilter služi za tretman usisnog zraka, a sastoji se od retencijskog bazena, ulazne crpne stanice s rešetkama, građevine za dehidraciju mulja i natkrivenog prostora za odlaganje mulja kako bi se izbjeglo širenje neugodnih mirisa. Sastoji se od tri komore. U prvoj komori se nalazi oprema za usis i ispuh zraka, predtretman zraka pročišćavanja vodom te grijač za zagrijavanje komore, opreme i vode ukoliko temperatura padne ispod optimalne. Zatim, zrak se uvodi u drugu komoru koja omogućava ravnomjernu distribuciju zraka u treću komoru. Treća komora ispunjena je komadima drvene kore ili sličnih materijala koji imaju veliku površinu. Mikroorganizmi nastanjeni na njima nosioci su biološkog procesa pročišćavanja zraka. Biofilter je opremljen instalacijama za vodu i opremom za vlaženje kore i strugotina u svrhu održavanja povoljnih uvjeta za mikroorganizme (UPOV - Interna skripta, 2022).

2.5. Rijeka Kupa

Rijeka Kupa (slika 2.5.1.) jedna je od četiri rijeke koje protječu kroz grad Karlovac. Izvor rijeke Kupe nalazi se u Gorskom Kotaru u Kupeškom jezeru koje se nalazi u podnožju Kupičkog vrha. Kupa je Hrvatska najduža rijeka, duljine 294 kilometra, a dijelom predstavlja granicu između Slovenije i Republike Hrvatske. Raznolika je rijeka ponajviše zbog svoje dužine i reljefnih cjelina, kao i građe geološke podloge kojom joj se proteže korito. Površina prorječja Kupe iznosi 10457,9 km², a više od 90 % prorječja nalazi se na zapadu Republike Hrvatske (Hrvatski športsko ribolovni savez, 2022).

Prema Adilović (2017), kupski tok podjeljen je na dvije vrste: gornji i srednji tok te donji tok. U gornjem toku, rijeka je puna brzaca i slapova te prolazi kroz šumovite kanjone, a u donjem toku mirno teče sve do Siska, kod kojeg se uljeva u Savu. Najvažnije pritoke Kupe su Čabranka, Kupica, Lahinja (Slovenija), Korana, Kupčina (kanal Kupa – Kupa), Glina, Dobra i Odra (Kereković i sur., 2017). Kod Karlovca, s desne strane rijeka Dobra se ulijeva u Kupu, a nakon toga i Korana, koja već nosi vode Mrežnice. Kanije, u Kupu se sa desne strane uljeva Glina, a sa lijeve strane Kupčina. Sjeverozapadno od ušća Kupe u Savu sa lijeve strane ulijeva se i Odra.

U Kupi se nastanjuju pastrva, mladice i lipljan, ribe za koje je poznato da obitavaju u čistim, hladnim, bistrim vodama bogatim kisikom, pa možemo zaključiti da je Kupa jedna od čišćih rijeka Hrvatske.

U gradu Karlovcu, rijeka Kupa je od sredine 18. stoljeća imala izniman značaj jer je bila plovna i njome su se prevozili važni resursi. Također, krajem 18. stoljeća grad Karlovac se krenuo snažnije razvijati u gospodarskom smislu, pa je tako lađarstvo na rijeci Kupi obilježilo ovo razdoblje. Kupa je bila važna i za druge gradove poput Ozlja, Petrinje i Siska, a godine 1908. u Ozlju je izgrađena jedna od prvih hidroelektrana upravo na rijeci Kupi, koja danas predstavlja spomenik kulture.



Slika 2.5.1. Rijeka Kupa

Fotografirala: Katarina Matan, 2022.

2.6. Uredba o standardu kakvoće voda i ekoregije Republike Hrvatske

Prema biogeografskom položaju, vodno područje Republike Hrvatske prostire se u Panonskoj i Dinaridskoj ekoregiji (Plan upravljanja vodnim površinama, 2013), a prema Uredbi o standardu kakvoće voda definirane ekoregije Hrvatske su Panonska ekoregija, Dinaridska kontinentalna subregija te se još dodatno izdvaja i Istra (NN 96/2019).

Prema Planu upravljanja vodnim površinama (2013), Europa je podjeljena na limnografske regije koje su zasnovane na vodenoj fauni, a hidrografski prostor Republike Hrvatske dijeli se na Panonsku i Dinaridsku ekoregiju. Limnofaunistička regionalizacija temeljena je na aerolima rasprostranjenja određenih vrsta, a koje se zasnivaju na različitim čimbenicima kao što su geološki, ekološki, povijesni i filogenetski čimbenici. Poseban čimbenik je rasprostranjenost endema, koji je je značajno povezan sa klimatskim i geološkim događanjima u prošlosti. Dinaridska ekoregija je sukladno nacionalnoj regionalizaciji podijeljena u dvije subregije Kontinentalnu i Primorsku subregiju, temeljem klimatskih i geografskih obilježja (Plan upravljanja vodnim površinama, 2013). Krš sa svim svojim karakterističnim oblicima i formacijama kao što su špilje, jame, polja, uvale, koje su razvijane na dolomitima i vapnencima (koji datiraju još od mezozoika i kenozoika) od posebnog su značaja za područje Dinarida. Okršavanje je proces koji je intenzivnije počeo u razdoblju pliocena, a traje još i danas (Plan upravljanja vodnim površinama, 2013). Zbog okršavanja dogodile su se brojne promjene u hidrografiji područja, odnosno nastao je kompleksan sustav podzemnih vodotokova. Istovremeno, kompleksni geotektonski procesi su uvijetovali oblikovanje reljefa Dinariske ekoregije. Sve spomenuto i uz klimatske promjene u geološkoj prošlosti, znatno su utjecale na biogeografiju područja Dinarida. U pleistocenu (za vrijeme oledbi) općenito je vladala sušnija klima, a temperature su prosječno bile niže od današnjih, usprkos tome, Dinaridi nisu nikada bili prekriveni većim ledenjacima. Geomorfološke specifičnosti krša dinariskog područja povezane su i sa hidrogeografskim značajkama, pa se na ovom području nalazi i razvodnica Crnomorskog i Jadranskog slivnog područja (Plan upravljanja vodnim površinama, 2013). Kao direktna posljedica svega spomenutog, Dinaridsko područje obiluje heterogenim podzemnim, ali i nadzemnim slatkovodnim staništima, koja za posljedicu imaju visok stupanj biološke raznolikosti, kao i endemizma koji se očituje u podzemnoj i vodenoj fauni. Najvjerojatnije je dugotrajna stabilnost ove regije uvjetovala visok stupanj endemizma, obzirom da je regija zapravo dio glacijalnog refugija (Plan upravljanja vodnim površinama, 2013). Tri mediteranska poluotoka (Balkanski, Apeninski, Iberijski) s područja južne Europe, smatraju se mjestima gdje su se nalazili najznačajniji refugiji, a iz kojih su se tijekom interglacijala i postglacijalno raširila većina svojti koje su danas široko rasprostranjene u Europi (Plan upravljanja vodnim površinama, 2013).

Osim Plana upravljanja vodnim površinama (2013), u kontekstu kakvoće voda osobito je važna i Uredba o standardu kakvoće voda (NN 96/2019) u kojoj su granične vrijednosti za pokazatelje kakvoće voda prikazane upravo s obzirom na ekoregije Hrvatske. Općenito, Uredba o standardu kakvoće voda opisuje standarde kakvoća za površinske vode, posebne ciljeve zaštite voda, kriterije za utvrđivanje ciljeva zaštite voda, uvjete za produženje rokova

za postizanje ciljeva zaštite voda, elemente za ocjenjivanje stanja voda, monitoring stanja voda i izvještavanje o stanju voda (NN 96/2019).

Obzirom da je Republika Hrvatska punopravna članica Europske Unije, sukladno Članku 2. ove Uredbe (NN 96/2019) prenose se zadane Direktive Europske Unije; Direktiva 2006/118/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 12. prosinca 2006. o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja kakvoće (SL L 372, 27. 12. 2006.); Direktiva Vijeća 91/676/EEZ Vijeća od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla (SL L 375, 31. 12. 1991.); Direktiva Vijeća 91/271/EEZ od 21. svibnja 1991. o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (SL L 135, 30. 5. 1991.) dopunjena Direktivom Komisije 98/15/EZ od 27. veljače 1998. s obzirom na određene zahtjeve utvrđene u Dodatku I. (Tekst značajan za EGP) (SL L 67, 7. 3. 1998.).

Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 96/2019) definirani su pojmovi vezani uz vode, a jedan od njih su prioritetne tvari opisane kao tvari ili skupine tvari koje predstavljaju značajan rizik za vode, uključujući i rizik za vode za ljudsku potrošnju. Među prioritetnim tvarima utvrđene su i takozvane prioritetne opasne tvari za koje su posebno planirane mjere zabrane te ograničenja ispuštanja, emisija i rasipanja.

Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 96/2019) su definirani posebni ciljevi zaštita voda kao što su:

1. sprječavanje pogoršanja stanja svih površinskih voda,
2. zaštita, poticanje obnavljanja i obnavljanje svih površinskih voda radi postizanja dobrog stanja površinskih voda,
3. zaštita i očuvanje svih umjetnih i znatno promijenjenih tijela površinskih voda u cilju postizanja dobrog ekološkog potencijala i dobrog kemijskog stanja površinskih voda,
4. postupno smanjivanje onečišćenja prioritetnim tvarima i specifičnim onečišćujućim tvarima te prekid i postupno ukidanje emisija prioritetnih opasnih tvari (Uredba o standardu kakvoće voda NN 96/2019).

Dodatno, navedena Uredba jasno određuje i rokove za postizanje ciljeva zaštite vode propisanih Uredbom, a koji se izvanredno mogu produživati radi postizanja zadanih ciljeva, uz uvjet da se stanje vodnih tijela pritom ne pogorša. Isto tako, ako se kojim slučajem stanje vodnih tijela pogorša kao posljedica određenih prirodnih okolnosti ili više sile, privremeno pogoršanje vodnog tijela neće se smatrati odstupanjem od postizanja zadanih ciljeva Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 96/2019).

Temeljem ekološkog i kemijskog stanja vodnog tijela (ili skupine vodnih tijela) definira se stanje površinskih voda. Temeljem bioloških, hidromorfoloških, osnovnih fizikalno-kemijskih i kemijskih elemente koji prate biološke elemente određuje se ekološko stanje površinskih voda. Prema kemijskim pokazateljima određuje se kemijsko stanje površinskih voda. Temeljem rezultata ocjene elemenata kakvoće, tijelo površinske vode može se razvrstati u pet kategorija (vrlo dobro, dobro, umjereno, loše i vrlo loše ekološko stanje) (Uredba o standardu kakvoće voda NN 96/2019).

Uredbom su definirani i standardi kakvoće vodnog okoliša, a za ocjenu stanja, odnosno potencijala vodnog tijela površinske vode (temeljenih prema biološkim elementima), koriste

se omjeri ekološke kakvoće svakog biološkog elementa. Omjer ekološke kakvoće pokazatelja/indeksa je omjer između izmjerenih vrijednosti i referentnih vrijednosti pokazatelja/indeksa za određeni tip površinske vode (Uredba o standardu kakvoće voda NN 96/2019). Propisana je točno određena metodologija uzorkovanja, analiza u laboratoriju te određivanje omjera ekološke kakvoće (OEK), kao i obrade podataka za postizanje maksimalno točnih rezultata. Propisanu metodologiju i ostale normative iz Uredbe donose Hrvatske vode, a podaci moraju biti javni te su dostupni na stranicama Hrvatskih voda i Ministarstva gospodarstva i održivog razvoja.

Monitoring vodnih tijela, odobren od strane Hrvatskih voda obuhvaća uzorkovanje i ispitivanje voda na pokazatelje potrebne za utvrđivanje ekološkog i kemijskog stanja ili ekološkog potencijala površinskih voda te hidrološka mjerenja u mjeri odgovarajućoj za određivanje ekološkog i kemijskog stanja ili ekološkog potencijala (količina i dinamika protoka za rijeke, količina i dinamika protoka i vrijeme zadržavanja za jezera te količina i dinamika protoka slatke vode za prijelazne vode (Uredba o standardu kakvoće voda, NN 96/2019). Monitoring i rezultati ocjene stanja površinskih voda usklađuju se sa donesenim programom mjera. Monitoring stanja površinskih voda provodi se kao nadzorni i operativni monitoring, a prema potrebi i kao istraživački monitoring (Uredba o standardu kakvoće voda NN 96/2019). Da bi monitoring bio uspješan formiraju se mreže mjernih postaja koje osiguravaju sveobuhvatan pregled stanja površinskih vodnih tijela u vidu utvrđivanja kemijskog i ekološkog stanja. Monitoring je važan zbog toga što ljudi imaju visok utjecaj na stanje vodnih tijela i mogu uzrokovati neželjene promjene. Nadzorni monitoring provodi se u svrhu utvrđivanja svih bioloških, hidromorfoloških, osnovnih fizikalno-kemijskih elemenata kakvoće, kao i svih specifičnih onečišćujućih tvari i svih pokazatelja kemijskog stanja (Uredba o standardu kakvoće voda NN 96/2019). Već spomenute prioritetne tvari određene Uredbom, moraju se pomno pratiti i analizirati, odnosno pratiti njihov dugoročni trend koncentracija prikupljen monitoringom.

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 96/2019), granične vrijednosti kategorija ekološkog stanja rijeka za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje izražene su s obzirom na ekoregiju Republike Hrvatske i oznaku tipa ekoregije (NN 96/2019).

Ekoregije Hrvatske obuhvaćene Uredbom o standardu kakvoće vode (NN 96/2019) su:

1. Panonska ekoregija,
2. Dinaridska kontinentalna subregija, i
3. Istra.

Također, u Uredbi o standardu kakvoće voda, oznake tipa ekološkog stanja naznačene su unutar pojedine ekoregije Hrvatske te su navedene granične vrijednosti ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje (kao vrijednost 50-og percentila), dok je prema Mustafić (2019/2020) podjela na Panonsku ekoregiju, Dinaridsku kontinentalnu subregiju i Dinaridsku primorsku subregiju, kako je prikazano:

1. Panonska ekoregija: HR-R_1, HR-R_2A, HR-R_2B, HR-R_3A, HR-R_3B, HR-R_3C, HR-R_3D, HR-R_4A, HR-R_4B, HR-R_4C;

2. Dinaridska kontinentalna subregija: HR-R_6, HR-R_7, HR-R_8A, HR-R_8B, HR-R_9, HR-R_10A, HR-R_10B;
3. Dinaridska primorska subregija: HR-R_11A, HR-R_11B, HR-R_12, HR-R_13, HR-R_13A, HR-R_14A, HR-R_14B, HR-R_14C, HR-R_15A, HR-R_15B, HR-R_16A, HR-R_16B, HR-R_17, HR-R_18, HR-R_19.

Kategorije ekološkog stanja vodotoka u pojedinim tipovima tekućica, prema Mustafić (2019/2020) temelje se na metrikama ribljih zajednica koje predstavljaju pokazatelje za ocjenu vodotoka:

1. Broj nativnih vrsta (S_n),
2. Udio psamofilnih vrsta (pPSAM),
3. Razlika između Shannonovog indeksa temeljenog na nativnim vrstama i na svim zabilježenim vrstama (H_{dif}).

3. Materijali i metode rada

3.1. Uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika iz otpadne vode

U suradnji s Vodovod i kanalizacija d.o.o. Karlovac provedeno je istraživanje kakvoće otpadnih voda na ispustu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) grada Karlovca i Duga Rese koji je izgrađen na rijeci Kupi, nizvodno od ušća Korane u Kupu. Uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika (N) iz otpadne vode računata je iz podataka o koncentraciji N tijekom 2021. godine ustupljenih od strane Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac. Uspješnost uklanjanja N izračunavala se kao udio (%) ukupnog N u uzorcima pročišćene vode u koncentraciji N prije pročišćavanja (24 uzorkovanja) i tumačena sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020).

3.2. Ekoregija Kupe

Utjecaj pročišćene otpadne vode na ekološko stanje Kupe procenjen je prema graničnim vrijednostima kategorija ekološkog stanja za rijeke navedenim u Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 96/2019), čemu je prethodilo utvrđivanje ekoregije rijeke Kupe. Prema Planu upravljanja vodnim površinama (2013), granicu razdvajanja panonske i dinaridske ekoregije predstavlja upravo sliv rijeke Kupe: Bregana - Samobor - Karlovac - dolina rijeke Korane - granica s BiH kod Ličkog Petrovog Sela, a koja je utemeljena na geološkoj i litološkoj podlozi. Kupa je specifična zbog izvora u brdsko - planinskoj, krškoj dinaridskoj ekoregiji iz koje mirno protječe u bregovitu panonsku ekoregiju. Krš čini 27% slivne površine što uvelike utječe na vodni režim (Stojič i sur., 2020). Na mjestima gdje je rijeka brza i jaka ona odnosi čestice tla, a posljedica tog iznimnog erozijskog djelovanja su odroni.

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda, rijeka Kupa pripada u Panonsku ekoregiju - HR-R_5a, ali i u Dinaridsku kontinentalnu subregiju, HR-R_8 (NN 96/2019).

Rijeka Kupa pripada Panonskoj ekoregiji, oznake tipa HR-R_5a, s dva tipa kategorije ekološkog stanja: vrlo dobrim i dobrim (Uredba o standardu kakvoće vode, NN 96/2019), kako je prikazano u tablici 3.2.1.

Vrlo dobar tip ekološkog stanja opisan je graničnim vrijednostima pH intervala od 7,4 do 8,5. Režim kisika prikazan je kroz BPK₅, čija granična vrijednost iznosi 1,4 mg O₂ L⁻¹ te kroz KPK-Mn čija granična vrijednost iznosi 1,7 mg O₂ L⁻¹. Granične vrijednosti ekološkog stanja za hranjive tvari su utvrđene za amonij u koncentraciji od 0,06 mg N L⁻¹, za nitrate u koncentraciji 0,5 mg N L⁻¹, za ukupni dušik 1,1 mg N L⁻¹, za ortofosfate u koncentraciji od 0,015 mg P L⁻¹ i za ukupni fosfor od 0,03 mg P L⁻¹ (Tablica 3.2.2.)

Dobar tip ekološkog stanja opisan je graničnim vrijednostima pH intervala od 7,0 do 7,4 i od 8,5 do 9,0. Režim kisika prikazan je kroz BPK₅ čija granična vrijednost iznosi 2,9 mg O₂ L⁻¹,

te kroz KPK-Mn čija granična vrijednost iznosi 3,3 mg O₂ L⁻¹. Granične vrijednosti ekološkog stanja za hranjive tvari su utvrđene za amonij u koncentraciji od 0,14 mg N L⁻¹, za nitrati u koncentraciji 1 mg N L⁻¹, za ukupni dušik 1,7 mg N L⁻¹, za ortofosfate u koncentraciji od 0,04 mg P L⁻¹ i za ukupni fosfor od 0,1 mg P L⁻¹ (Tablica 3.2.2).

Tablica 3.2.1. Elementi oznake vrlo dobrog i dobrog ekološkog stanja prema hidrološkom režimu, kontinuitetu rijeke i morfološkim uvjetima za rijeke i jezera (Uredba o standardu kakvoće vode, NN 96/2019).

Element	Vrlo dobro stanje	Dobro stanje
Hidrološki režim	Količina i dinamika toka, te iz toga proistekla povezanost s podzemnim vodama potpuno ili skoro potpuno odražavaju neporemećeno stanje.	Uvjeti sukladni postizanju vrijednosti za biološke elemente kakvoće: fitoplankton, makrofita i fitobentos, makrozoobentos i ribe.
Kontinuitet rijeke	Kontinuitet rijeke nije poremećen antropogenim utjecajima i omogućuje neometanu migraciju vodenih organizama i pronos nanosa	Uvjeti sukladni postizanju vrijednosti za biološke elemente kakvoće: fitoplankton, makrofita i fitobentos, makrozoobentos i ribe (Prilog 1.B.).
Morfološki uvjeti	Oblici korita, promjene širine i dubine, sediment i struktura i stanje obalnih zona odgovaraju potpuno ili gotovo potpuno neporemećenom stanju.	Uvjeti sukladni postizanju vrijednosti za biološke elemente kakvoće: fitoplankton, makrofita i fitobentos, makrozoobentos i ribe.

Tablica 3.2.2. Ekoregije s oznakom tipa ekoregije i opisanim graničnim vrijednostima ekoloških stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje – vrijednosti 50-og percentila (Uredba o standardu kakvoće vode, NN 96/2019).

EKOREGIJA	OZNAKA TIPA	KATEGORIJA EKOLOŠKOG STANJA	Granična vrijednost ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje – vrijednost 50-og percentila							
			Zakiselj.	Režim kisika		Hranjive tvari				
			pH	BPK5	KPK-Mn	Amonij	Nitrati	Ukupni dušik	Orto-fosfati	Ukupni fosfor
				mg O ₂ /l	mg O ₂ /l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg P/l	mg P/l
PANONSKA	HR-R_5a	vrlo dobro	7,4-8,5	1,4	1,7	0,06	0,5	1,1	0,015	0,03
		dobro	7,0-7,4 8,5-9,0	2,9	3,3	0,14	1	1,7	0,04	0,1
DINARIDSKA KONTINENTALNA SUBREGIJA	HR-R_8	vrlo dobro	7,4-8,5	1,3	1,6	0,04	0,7	1	0,01	0,02
		dobro	7,0-7,4 8,5-9,0	2,5	4	0,12	1,2	1,5	0,03	0,06

Međutim, obzirom na izvor u dinaridskoj kontinentalnoj subregiji, rijeka Kupa pripada i Dinaridskoj subregiji, oznake HR-R_8, te su u Uredbi (NN 96/2019) i za nju opisane granične vrijednosti kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje kakvoće vode, akoje mogu biti primjenjive na rijeku Kupu. Dinaridski tip HR-R_8 ima dva pokazatelja

ekološkog stanja, a to su „vrlo dobro“ ekološko stanje i „dobro“ ekološko stanje. Ekološka stanja vrlo dobro i dobro stanje opisana su kroz elemente hidrološkog režima, kontinuiteta rijeke te morfološke uvjete, kako je prikazano u tablici 1.

Za vrlo dobro ekološko stanje Dinaridske kontinentalne subregije (HR-R_8) utvrđene su granične vrijednosti pH u intervalu od 7,4 do 8,5 (Uredba o standardu kakvoće vode, NN 96/2019). Režim kisika prikazan je kroz BPK₅, čija granična vrijednost iznosi 1,3 mg O₂ L⁻¹, te kroz KPK-Mn čija granična vrijednost iznosi 1,6 mg O₂ L⁻¹. Granične vrijednosti ekološkog stanja za hranjive tvari su utvrđene za amonij u koncentraciji od 0,04 mg N L⁻¹, za nitratre u koncentraciji 0,7 mg N L⁻¹, za ukupni dušik 1 mg N L⁻¹, za ortofosfate u koncentraciji od 0,01 mg P L⁻¹ i za ukupni fosfor od 0,02 mg P L⁻¹ (tablica 2).

Za dobro ekološko stanje tipa HR-R_8 utvrđene su granične vrijednosti pH u intervalu od 7,0 do 7,4 i od 8,5 do 9,0. Režim kisika prikazan je kroz BPK₅, čija granična vrijednost iznosi 2,5 mg O₂ L⁻¹, te kroz KPK-Mn čija granična vrijednost iznosi 4,0 mg O₂ L⁻¹. Granične vrijednosti ekološkog stanja za hranjive tvari su utvrđene za amonij u koncentraciji od 0,12 mg N L⁻¹, za nitratre u koncentraciji 1,2 mg N L⁻¹, za ukupni dušik u koncentraciji 1,5 mg N L⁻¹, za ortofosfate 0,03 mg P L⁻¹ i za ukupni fosfor 0,06 mg P L⁻¹ (Tablica 3.2.2).

3.3. Prikupljanje uzoraka vode

Uzorci vode iz rijeke Kupe prikupljeni su u bočice od 200 mL tijekom pet uzastopnih dana u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine te je ukupno prikupljeno 20 uzoraka.

Uzorci vode prikupljeni su iz rijeke Kupe s četiri lokacije (slika 3.3.1.) odabrane s obzirom na lokaciju ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, i to:

1. 100 m uzvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (slika 3.3.2.),
2. Na samom ispustu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (slika 3.3.3.),
3. 1 m nizvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (slika 3.3.4.), i
4. 100 m nizvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (slika 3.3.5.).



Slika 3.3.1. Lokacije uzorkovanja vode iz Rijeke Kupe gdje: R.T.1. (radna točka 1) prikazuje prikupljanje uzoraka na ispustu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, R.T.2. – 1 m nizvodno od ispusta, R.T.3. – 100 m uzvodno, a R.T.4. – 100 m nizvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Izradila: Katarina Matan



Slika 3.3.2. Uzimanje uzoraka vode iz rijeke Kupe 100 m uzvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Fotografija: Katarina Matan, 2022.



Slika 3.3.3. Uzimanje uzoraka vode iz rijeke Kupe na lokaciji ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Foto: Katarina Matan, 2022.



Slika 3.3.4. Uzimanje uzoraka vode iz rijeke Kupe 1 m nizvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Foto: Katarina Matan, 2022.



Slika 3.3.5. Uzimanje uzoraka vode iz rijeke Kupe 1 m nizvodno od ispusta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

Fotografija: Katarina Matan, 2022.

3.4. Analize odabranih kemijskih pokazatelja kakvoće vode

Uzorci vode uzeti iz rijeke Kupe su odmah po uzorkovanju spremljeni i čuvani u hladnjaku na temperaturi od 4°C do provođenja analiza. Prije provođenja analiza uzorci su izvađeni iz hladnjaka i temperirani na sobnoj temperaturi barem 2 sata.

Potom je slijedila filtracija uzoraka vode kroz filter papir „color code – bijela“, odnosno takozvana „bijela vrpca“, s karakteristikama zadržavanja čestica veličine 8 - 12 μm i brzine filtracije od 20 sek/100 mL (Slika 3.4.1).



Slika 3.4.1. Filtracija uzoraka vode uzetih iz rijeke Kupe.

Foto: Katarina Matan, 2022.

3.4.1. Mjerenje pH i električne vodljivosti

Nakon filtracije uzoraka vode iz rijeke Kupe, koristeći uređaj "Groline HI9814" (Hanna instruments) izmjerene su vrijednosti pH i električne vodljivosti (E.C.), kako je prikazano na slici 3.4.1.1.



Slika 3.4.1.1. Groline HI9814 (Hanna instruments) uređaj za određivanje vrijednosti pH i električne vodljivosti u uzorcima vode.

Foto: Katarina Matan, 2022.

Postupak mjerenja pH i električne vodljivosti (E.C.) u uzorcima vode je sljedeći: sonda se uroni u uzrak do točno određene razine, uređaj se stabilizira i nakon nekoliko sekundi očitavaju se dobivene vrijednosti (slika 3.4.1.2.). Nakon svakog očitavanja, sonda se ispiri destiliranom vodom i postupak se ponavlja.



Slika 3.4.1.2. Očitavanje vrijednosti pH i električne vodljivosti (E.C.) u uzorcima vode iz rijeke Kupe na Groline HI9814 (Hanna instruments) uređaju.

Foto: Katarina Matan, 2022.

3.4.2. Mjerenje koncentracija amonijačnih iona

Za mjerenje koncentracija amonijačnih iona u uzorcima vode iz rijeke Kupe korišten je fotometar s uskopojasnim interferencijskim filterom 420 nm (Hanna Instruments; slika 3.4.2.1) te je korištena D1426 Nesslerova metoda kako je prikazano na slici 3.4.2.2.



Slika 3.4.2.1. Određivanje koncentracija iona

Foto: Katarina Matan, 2022.

Postupak mjerenja koncentracija amonijačnih iona u uzorcima vode Nesslerovom metodom korištenjem fotometra:

- U praznu kivetu dodaje se 10 mL filtriranog uzorka, stavi se čep i potom se nulira (na uređaju se pristisne „Zero“ i uzorak prikazuje koncentraciju 0). Sada je uzorak spreman za mjerenje.
- Izvadi se čep sa kivete te se dodaje 4 kapi reagensa A „HI93715A-0 Ammonia Medium Range Reagent A“ i promućka se.
- Nakon reagensa A, slijedi dodavanje 4 kapi reagensa B – „HI93715B-0 Ammonia Medium Range Reagent B“ i također se promućka.
- Kiveta se postavi u uređaj, zatvori se poklopac, a nakon 3 minute i 30 sekundi uređaj očitava izmjerene vrijednosti koncentracije NH_4^+ izraženih u mg L^{-1} .



Slika 3.4.2.2. Uzorci vode iz rijeke Kupe s dodanim reagensima i u kivetama nakon očitavanja koncentracija amonijačnih iona na fotometru (Hanna Instruments).

Foto: Katarina Matan, 2022.

3.4.3. Mjerenje koncentracija nitratnih iona

Za mjerenje koncentracija nitratnih iona u uzorcima vode iz rijeke Kupe također je korišten fotometar (Hanna Instruments; slika 3.4.3.1). Za određivanje nitrata korištena je metoda prilagodbe redukcije kadmija.

Postupak mjerenja koncentracija nitratnih iona u uzorcima vode metoda prilagodbe redukcije kadmija korištenjem fotometra:

- U praznu kivetu dodaje se 10 mL filtriranog uzorka, stavi se čep i potom se nulira (na uređaju se pritisne „Zero“ i uzorak prikazuje koncentraciju 0). Sada je uzorak spreman za mjerenje.
- Izvadi se čep s kivete i dodaje se 1 paket nitratnog reagensa - „HI93728-0 Nitrate Reagent“. Snažno se mućka točno 10 sekundi u smjeru gore-dolje, a potom nastavlja miješanje laganim okretanjem kivete 50 sekundi, pazeći da ne nastaju mjehurići zraka. S obzirom da je potrebno dodati prašak otopiti u potpunosti, metoda je osjetljiva na tehniku mućkanja/miješanja uzoraka.
- Kiveta se zatim postavi u uređaj, zatvori se poklopac i nakon 4 minute i 30 sekundi uređaj očitava vrijednosti nitrata (NO_3^-) izraženih u mg L^{-1} .

3.4.4. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka provedena je s obzirom na točnu lokaciju uzimanja uzoraka vode iz rijeke Kupe (100 m uzvodno od ispusta pročišćivača, na ispustu pročišćivača, 1 m nizvodno od ispusta pročišćivača i 100 m nizvodno od ispusta pročišćivača). Statistička obrada podataka provedena je korištenjem SAS programa (Statistical Analysis Software, SAS Institute Inc., Version 8.3 Update 1, Cary NC USA, 2019-2020). One-Way ANOVA korištena je za analizu varijance, a značajnost razlike između srednjih vrijednosti određena je Tukeyevim testom (Tukey's Studentized Range Honest Significant Difference - HSD Test) pri $P < 0,05$.

4. Rezultati

4.1. Uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika iz otpadne vode

Podaci ustupljeni od strane Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac o ulaznim parametrima kakvoće otpadne vode koja dolazi na pročišćavanje na uređaj za pročišćavanje otpadnih voda prije njenog ispuštanja u rijeku Kupu, za razdoblje od siječnja do prosinca 2021. godine, prikazani su u tablici 4.1.1.

Podaci ustupljeni od strane Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac o izlaznim parametrima kakvoće otpadne vode nakon pročišćavanja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda prije njenog ispuštanja u rijeku Kupu, za razdoblje od siječnja do prosinca 2021. godine, prikazani su u tablici 4.1.2.

U oba slučaja, uzorci otpadne vode su uzeti dva puta mjesečno (ukupno 24 uzorkovanja) i analizirani od strane ovlaštenog laboratorija neposredno nakon uzorkovanja.

Tablica 4.1.1. Ulazni parametri kakvoće otpadne vode koja dolazi na pročišćavanje na uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o., a prije njenog ispuštanja u rijeku Kupu, za razdoblje od siječnja do prosinca 2021. godine. Podaci su ustupljeni od strane Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac.

	Q	T VODE	VIDLJIVA OTPADNA TVAR	BOJA	MIRIS	IZGLED/MUTNOĆA Nephelometric turbidity unit (NTU)	SUSPENDIRANA TVAR	SUHI OSTATAK	TALOŽIVA TVAR	OTOPLJENI KISIK	pH	KPK	BPK ₅	UKUPNA ULJA I MASTI	UKUPNI DUŠIK
DATUM	L s ⁻¹	°C					mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mL h ⁻¹	mgO ₂ L ⁻¹		mgO ₂ L ⁻¹	mgO ₂ L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
PROSJEK	221	16,38					71,57	582,64	3,41	3,56	7,67	264,04	127,04	10,78	20,34
14.01.2021.		13,5	sitne čestice	žuta	fekalije		141	496,8	2	0,56	7,7	227	70	20,28	15
28.01.2021.		5,2	sitne čestice	svjetložuta	fekalije		79	499,8	0,8	0,35	7,4	181	60	18,1	12
11.02.2021.		8,2	sitne čestice	žuta	fekalije		134	491,4	0,6	0,65	7,3	312	120	15,6	9,2
25.02.2021.		10,9	sitne čestice	žuta	fekalije		104	581,2	2,5	0,25	7,5	218	75	11,2	25
11.03.2021.		11,6	sitne čestice	žuta	fekalije		133	550	3,5	0,46	7,6	458	150	37,24	24
25.03.2021.		10,9	sitne čestice	žuta	fekalije		134	535,4	0,8	0,57	7,4	223	100	16,08	22
08.04.2021.		9,9	sitne čestice	žuta	fekalije		87	455,8	0,6	0,34	7,3	215	50	20,4	17
22.04.2021.	234	13,5	bez	smeđa	neodređen	mutna	142	818	8	3,37	7,4	385	223	2,66	31,5
13.05.2021.	258	15,9	bez	smeđa	neodređen	mutna	88	616	8	6,97	7,4	320	177	2,08	23
27.05.2021.		16,4	bez	blago smeđa	neodređen	mutna	96	799	6,5	4,29	7,5	309	185	4,64	22
10.06.2021.	228	19,8	bez	blago smeđa	neodređen	mutna	123	522	4	4,86	7,8	232	66	0,1	24,5
24.06.2021.		23,8	bez	blago smeđa	neodređen	mutna	25	724	8,5	0,1	7,3	355	203	2,6	6,5
08.07.2021.	213	27,2	bez	blago siva	neodređen	mutna	17	760	6,5	5,18	7,8	389	227	0,1	31,5
22.07.2021.	215	25,1	bez	smeđa	neodređen	mutna	103	770	3	6,13	7,7	258	137	1,7	25,5
12.08.2021.		23,9	bez	smeđa	neodređen	mutna	17	580	0,5	3,49	7,7	54	27	0,55	20
26.08.2021.		23,3	bez	siva	neodređen	mutna	13	554	4	2,63	8	283	72	5,27	21,5
09.09.2021.	211	21,5	bez	smeđa	neodređen	mutna	37	724	3	2,74	7,7	567	466	18,2	28,5
23.09.2021.	197	20,1	bez	blago smeđa	neodređen	mutna	28	700	1,5	6,06	7,9	223	109	14,7	24
07.10.2021.	197	17,1	bez	blago smeđa	neodređen	blago mutna	18	358	0	7,79	7,9	85	48	0,1	10,5
21.10.2021.		16,6	sitne čestice	smeđa	neodređen	mutna	30	496	2	5,4	7,8	196	96	21	13,5
11.11.2021.		15,6	bez	blago smeđa	neodređen	mutna		454	2	6,73	8	144	54		14,5
25.11.2021.	213	13,7	bez	blago smeđa	neodređen	mutna	39	478	8,1	6,25	8	264	121	14,9	24
02.12.2021.	248	14,3	bez	blago smeđa	neodređen	mutna	30	418	0,5	5,68	8	116	44	11,1	16
16.12.2021.		15	bez	blago siva	neodređen	mutna	28	602	5	4,49	8	323	169	9,38	27

Tablica 4.1.2. Izlazni parametri kakvoće otpadne vode nakon pročišćavanja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o., a prije njenog ispuštanja u rijeku Kupu, za razdoblje od siječnja do prosinca 2021. godine. Podaci su ustupljeni od strane Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac.

DATUM	Q	T VODE	OTPADNA TVAR	BOJA	MIRIS	IZGLED	SUSPENDIRANA TVAR	SUHI OSTATAK	TALOŽIVA TVAR	OTOPLJENI KISIK	pH	KPK	BPK ₅	ULJA I MASTI	N _{UKUPNI}
	L s ⁻¹	°C					mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mL h ⁻¹	mgO ₂ L ⁻¹		mgO ₂ L ⁻¹	mgO ₂ L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
GRANIČNE VRIJEDNOSTI							35		0,5		6,5 - 9	125	25	20	15
PROSJEK	221	5					5,9	446,32	0,03	10,38	7,75	31,29	5,04	1,92	3,61
14.01.2021.		1,6	sitne čestice	bez	neodređen		14	480	0,1	9,03	7,9	30	5	5	4,5
28.01.2021.		5,6	bez	bez	neodređen		5,3	380,6	0,1	9,49	7,9	30	5	5	3,8
11.02.2021.		2,1	bez	bez	neodređen		9,3	410	0,1	10,56	7,8	30	5	5	4,8
25.02.2021.		5,9	sitne čestice	bez	neodređen		5,6	524,2	0,1	8,71	7,8	30	5	5	5,1
11.03.2021.		5,2	bistra		neodređen		5,9	524,8	0,1	9,7	7,9	30	6	5	5,1
25.03.2021.		5,6	sitne čestice	bez	neodređen		9,6					30	5	5	3,2
08.04.2021.		5	sitne čestice	bez	neodređen		7,8	392,8	0,1	8,41	7,7	30	10	5	2,2
22.04.2021.	234	3,8	bez	bez	bez	bistra	18	520	0,1	11,17	7,4	30	8	0,32	4,7
13.05.2021.	258	4,2	bez	bez	bez	bistra	3	446	0	10,86	7,4	30	5	1,12	2,3
27.05.2021.		4,2	bez	bez	neodređen	bistra	4	560	0	10,72	7,6	30	6	0,33	3,7
10.06.2021.	228	4,1	bez	bez	neodređen	bistra	6	300	0	11,23	7,6	39	4	0,1	4,7
24.06.2021.		3,4	bez	bez	neodređen	bistra	2	384	0	7,25	7,3	30	3	1,38	0,5
08.07.2021.	213	15,3	bez	bez	neodređen	bistra	2	592	0	8,44	7,4	30	10	0,1	5,5
22.07.2021.	215	4,9	bez	bez	neodređen	bistra	2	416	0	11,06	7,7	30	3	0,35	2,8
12.08.2021.		3,4	bez	bez	bez	bistra	2	570	0	10,59	8	30	7	0,44	6,2
26.08.2021.		4,2	bez	bez	bez	bistra	2	398	0	11,07	8	30	1	1,45	2,7
09.09.2021.	211	4,2	bez	bez	bez	bistra	3	496	0	11,74	8,1	30	3	0,82	4,5
23.09.2021.	197	4,7	bez	bez	neodređen	bistra	3	465	0	11,74	7,9	30	3	0,1	2,9
07.10.2021.	197	3,6	bez	bez	neodređen	bistra	3	326	0	11,04	7,8	30	5	0,1	2,7
21.10.2021.		13	bez	bez	bez	bistra	10	458	0	11,43	7,9	36	5	0,37	3,8
11.11.2021.		3,3	bez	bez	neodređen	bistra	6	408	0	10,43	7,6	46	10		3,1
25.11.2021.	213	4,1	bez	bez	neodređen	bistra	4	404	0	10,61	7,6	30	4	0,48	2,1
02.12.2021.	248	4,1	bez	bez	neodređen	bistra	6	384	0	11,81	7,9	30	1	0,53	2,2
16.12.2021.		4,5	bez	bez	neodređen	bistra	8	426	0	11,56	8,1	30	2	1,16	3,6

U tablici 4.1.3. prikazana je uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u uklanjanju dušika iz otpadne vode (%), izračunata kao udio (%) ukupnog N u uzorcima pročišćene vode (tablica 4.1.2.) u koncentraciji N prije pročišćavanja (tablica 4.1.1), za 24 uzorkovanja provedena u razdoblju od siječnja do prosinca 2021. godine.

Tablica 4.1.3. Uspješnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o. u uklanjanju dušika iz otpadne vode, izračunata kao udio ukupnog N u uzorcima pročišćene otpadne vode u koncentraciji N prije pročišćavanja, za razdoblje od siječnja do prosinca 2021. godine.

DATUM	ULAZ	IZLAZ	USPJEŠNOST UKLANJANJA N
	N _{UKUPNI}	N _{UKUPNI}	N _{UKUPNI}
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%
14.01.2021.	15,00	4,50	70,00
28.01.2021.	12,00	3,80	68,33
11.02.2021.	9,20	4,80	47,83
25.02.2021.	25,00	5,10	79,60
11.03.2021.	24,00	5,10	78,75
25.03.2021.	22,00	3,20	85,45
08.04.2021.	17,00	2,20	87,06
22.04.2021.	31,50	4,70	85,08
13.05.2021.	23,00	2,30	90,00
27.05.2021.	22,00	3,70	83,18
10.06.2021.	24,50	4,70	80,82
24.06.2021.	6,50	0,50	92,31
08.07.2021.	31,50	5,50	82,54
22.07.2021.	25,50	2,80	89,02
12.08.2021.	20,00	6,20	69,00
26.08.2021.	21,50	2,70	87,44
09.09.2021.	28,50	4,50	84,21
23.09.2021.	24,00	2,90	87,92
07.10.2021.	10,50	2,70	74,29
21.10.2021.	13,50	3,80	71,85
11.11.2021.	14,50	3,10	78,62
25.11.2021.	24,00	2,10	91,25
02.12.2021.	16,00	2,20	86,25
16.12.2021.	27,00	3,60	86,67
PROSJEK	20,34	3,61	80,73
GRANIČNA VRIJEDNOST PREMA NN 26/2020		15,00	

4.2. Rezultati mjerenja odabranih kemijskih pokazatelja kakvoće vode

Rezultati mjerenja odabranih kemijskih pokazatelja kakvoće vode iz rijeke Kupe prikupljenim tijekom pet uzastopnih dana u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine, na 4 lokacije odabrane s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o., prikazani su u tablici 4.2.1.

Tablica 4.2.1. Rezultati mjerenja odabranih kemijskih pokazatelja kakvoće vode iz rijeke Kupe prikupljenim tijekom pet uzastopnih dana u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine, na 4 lokacije odabrane s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o.

DATUM UZORKOVANJA	OZNAKA UZORKA	pH	E.C.	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
			dS m ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
24.04.22.	Na ispustu	7,73	0,84	*	1,68
	1 m nizvodno od ispusta	7,44	0,85	0,50	1,31
	100 m uzvodno	7,88	0,38	*	1,10
	100 m nizvodno od ispusta	7,79	0,42	*	1,15
25.04.22.	Na ispustu	7,62	0,83	*	1,62
	1 m nizvodno od ispusta	7,54	0,65	*	1,50
	100 m uzvodno	7,85	0,37	*	1,06
	100 m nizvodno od ispusta	7,83	0,40	*	1,13
26.04.2022	Na ispustu	7,53	0,83	*	1,78
	1 m nizvodno od ispusta	7,64	0,56	*	1,30
	100 m uzvodno	7,92	0,37	*	1,10
	100 m nizvodno od ispusta	7,84	0,40	*	1,13
27.04.2022	Na ispustu	7,56	0,92	2,30	1,44
	1 m nizvodno od ispusta	8,00	0,36	*	0,76
	100 m uzvodno	8,01	0,36	*	0,84
	100 m nizvodno od ispusta	8,03	0,27	*	0,93
28.04.2022.	Na ispustu	7,53	0,90	6,90	1,19
	1 m nizvodno od ispusta	7,99	0,38	0,14	1,01
	100 m uzvodno	8,04	0,33	*	0,78
	100 m nizvodno od ispusta	8,02	0,37	*	0,79
* označava vrijednosti niže od granice kvantifikacije analitičkog instrumenta					

Iz Tablice 4.2.1. vidljivo je da je dana 24.04.2022. izmjerena najniža pH vrijednost od 7,44 na lokaciji 1 m nizvodno od ispusta iz pročišćivača, što je ujedno i najniža izmjerena vrijednost u svih 5 dana uzorkovanja. Također, istog dana, na lokaciji 100 m uzvodno izmjerena je najviša pH vrijednost od 7,88. Vrijednosti električne vodljivosti (E.C.) kretale su se od najniže izmjerene od 0,38 dS m⁻¹ 100 m uzvodno do 0,85 dS m⁻¹ 1 m nizvodno od pročišćivača. Vrijednosti koncentracije amonija istog dana, kretale su se u rasponu 1,10 mg L⁻¹ 100 m uzvodno od pročišćivača do 1,68 mg L⁻¹ na ispustu iz pročišćivača. Vrijednosti nitrata istoga dana mjerenja nisu detektirane na ispustu iz pročišćivača, niti 100 m uzvodno i nizvodno od pročišćivača, već su samo detektirane 1 m nizvodno od pročišćivača u koncentraciji od 0,50 mg L⁻¹.

Dana 25.04.2022. izmjerena je najniža vrijednost pH u od 7,54 na lokaciji 1 m nizvodno od pročišćivača, 7,62 na ispustu iz pročišćivača te 7,83 100 m nizvodno, dok je najviša vrijednost od 7,85 izmjerena na lokaciji 100 m uzvodno od pročišćivača. Istog dana mjerenja, najniža vrijednost električne vodljivosti (E.C.) iznosila je 0,37 dS m⁻¹ na lokaciji 100 m uzvodno od pročišćivača, a najveća izmjerena vrijednost iznosila je 0,83 dS m⁻¹ na samom ispustu iz pročišćivača. Vrijednosti nitrata istoga dana mjerenja nisu detektirane niti na jednoj lokaciji uzorkovanja. Također, amonij je detektiran na ispustu iz pročišćivača u koncentraciji od 1,62 mg L⁻¹, zatim 1,50 mg L⁻¹ 1 m nizvodno od pročišćivača, 1,06 mg L⁻¹ 100 m uzvodno te 1,13 mg L⁻¹ 100 m nizvodno od pročišćivača.

Dana 26.04.2022. izmjerena je najniža vrijednosti pH od 7,53 na ispustu iz pročišćivača, dok je najviša izmjerena vrijednost iznosila 7,84 na lokaciji 100 m nizvodno od pročišćivača. Istog dana mjerenja vrijednosti električne vodljivosti (E.C.) kretale su od 0,37 dS m⁻¹ 100 m uzvodno, što je najniža izmjerena vrijednost toga dana, dok je najviša izmjerena vrijednost električne vodljivosti iznosila 0,83 dS m⁻¹ na ispustu iz pročišćivača. Vrijednosti nitrata istoga dana mjerenja nisu detektirane ni ti na jednoj lokaciji uzorkovanja, a amonij je detektiran u koncentraciji od 1,10 mg L⁻¹ na lokaciji 100 m uzvodno, 1,13 mg L⁻¹ 100 m nizvodno, 1,30 mg L⁻¹ 1 m nizvodno od pročišćivača te je najveća izmjerena koncentracija iznosila 1,78 mg L⁻¹ na ispustu, što je ujedno i najviša izmjerena vrijednost amonija u svih 5 dana mjerenja.

Dana 27.04.2022. najniža pH vrijednost očitana je na ispustu u vrijednosti od 7,56, na lokaciji 1 m nizvodno od pročišćivača 8,00, 100 m uzvodno iznosila je 8,01, a najviša izmjerena vrijednost pH toga dana iznosila je 8,03 na lokaciji 100 m nizvodno od pročišćivača. Istog dana mjerenja najniža vrijednost električne vodljivosti iznosila je 0,27 dS m⁻¹ izmjerena 100 m nizvodno, 0,36 dS m⁻¹ na lokacijama 1 m nizvodno od pročišćivača i 100 m uzvodno, dok je najviša vrijednost električne vodljivosti iznosila 0,92 dS m⁻¹ na ispustu iz pročišćivača. Vrijednosti nitrata istog dana nisu izmjerene niti na jednoj lokaciji mjerenja, osim na ispustu iz pročišćivača gdje je koncentracija nitrata iznosila 2,30 mg L⁻¹. Najniža očitana koncentracija amonija iznosila je 0,76 mg L⁻¹ na lokaciji 1 m nizvodno od pročišćivača, zatim 0,84 mg L⁻¹ na lokaciji 100 m uzvodno te 0,93 mg L⁻¹ na lokaciji 100 m nizvodno i 1,44 mg L⁻¹ na samom ispustu iz pročišćivača.

Dana 28.04.2022. izmjerena je najniža pH vrijednost od 7,53 na ispustu iz pročišćivača, dok je najviša iznosila 8,04 što je ujedno i najviša izmjerena vrijednost pH u svih 5 dana uzorkovanja. Vrijednosti električne vodljivosti kretale su se od najniže izmjerene od $0,33 \text{ dS m}^{-1}$ na lokaciji 100 m uzvodno, zatim $0,37 \text{ dS m}^{-1}$ na lokaciji 100 m nizvodno te $0,38 \text{ dS m}^{-1}$ na lokaciji 1 m nizvodno od pročišćivača, dok je najviša vrijednost izmjerena na ispustu iz pročišćivača te je iznosila $0,90 \text{ dS m}^{-1}$. Nitrati su istog dana mjerenja očitani u koncentraciji od $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ na lokaciji 1 m nizvodno od pročišćivača, a na samom ispustu je izmjerena koncentracija iznosila $6,90 \text{ mg L}^{-1}$ što je ujedno i najveća izmjerena vrijednost nitrata u svih 5 dana uzorkovanja. Najniža koncentracija amonija iznosila je $0,78 \text{ mg L}^{-1}$ na lokaciji 100 m uzvodno, $0,79 \text{ mg L}^{-1}$ na lokaciji 100 m nizvodno te $1,01 \text{ mg L}^{-1}$ na lokaciji 1 m nizvodno od pročišćivača, dok je najveća izmjerena koncentracija iznosila $1,19 \text{ mg L}^{-1}$ i izmjerena je na ispustu iz pročišćivača.

Rezultati statističke obrade podataka s obzirom na lokacije uzorkovanja vode odabrane u odnosu na udaljenost od ispusta pročišćivača otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o., za mjerene kemijske pokazatelje kakvoće vode iz rijeke Kupe i za razdoblje od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine, prikazani su na sljedećoj stranici, u tablici 4.2.2.

Tablica 4.2.2. Rezultati statističke obrade podataka s obzirom na lokacije uzorkovanja vode odabrane u odnosu na udaljenost od ispusta pročišćivača otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o., za mjerene kemijske pokazatelje kakvoće vode iz rijeke Kupe i za razdoblje od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine.

Statistički parametar	Lokacija uzorkovanja s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača otpadnih voda	pH	E.C.	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
			dS m ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Srednja vrijednost	100 m uzvodno od ispusta	7,94 <i>a</i>	0,36 <i>c</i>	* <i>a</i>	0,98 <i>b</i>
	Na ispustu	7,59 <i>b</i>	0,86 <i>a</i>	1,84 <i>a</i>	1,54 <i>a</i>
	1 m nizvodno od ispusta	7,72 <i>ab</i>	0,56 <i>b</i>	0,13 <i>a</i>	1,18 <i>ab</i>
	100 m nizvodno od ispusta	7,90 <i>a</i>	0,37 <i>bc</i>	* <i>a</i>	1,03 <i>b</i>
Statistička značajnost		<i>P</i> <0,01	<i>P</i> <0,01	<i>n.s.</i>	<i>P</i> <0,01
Standardna devijacija	100 m uzvodno od ispusta	0,08	0,02	*	0,15
	Na ispustu	0,08	0,04	*	0,23
	1 m nizvodno od ispusta	0,26	0,20	0,22	0,29
	100 m nizvodno od ispusta	0,11	0,06	*	0,16
Standardna pogreška	100 m uzvodno od ispusta	0,04	0,01	*	0,07
	Na ispustu	0,04	0,02	1,34	0,10
	1 m nizvodno od ispusta	0,12	0,09	0,10	0,13
	100 m nizvodno od ispusta	0,05	0,03	*	0,07
Varijanca	100 m uzvodno od ispusta	0,01	0,00	0,00	0,02
	Na ispustu	0,01	0,00	8,99	0,05
	1 m nizvodno od ispusta	0,07	0,04	0,05	0,08
	100 m nizvodno od ispusta	0,01	0,00	0,00	0,03
Minimalna vrijednost	100 m uzvodno od ispusta	7,85	0,33	*	0,78
	Na ispustu	7,53	0,83	*	1,19
	1 m nizvodno od ispusta	7,44	0,36	*	0,76
	100 m nizvodno od ispusta	7,79	0,27	*	0,79
Maksimalna vrijednost	100 m uzvodno od ispusta	8,04	0,38	*	1,10
	Na ispustu	7,73	0,92	6,90	1,78
	1 m nizvodno od ispusta	8,00	0,85	0,50	1,50
	100 m nizvodno od ispusta	8,03	0,42	*	1,10
*označava vrijednosti niže od granice kvantifikacije analitičkog instrumenta <i>n.s.</i> – nije značajno (engl. non-significant) Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu značajno različite pri <i>P</i><0,05					

U razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine, utvrđena je statistički značajna razlika za pH uzoraka vode iz rijeke Kupe s obzirom na lokacije uzorkovanja u odnosu na udaljenost od ispusta pročišćivača (tablica 4.2.2). Najniža vrijednost pH izmjerena je na samom ispustu pročišćivača otpadnih voda (7,59), a statistički značajno se razlikovala od pH vrijednosti izmjerenih 100 m uzvodno (7,94) i 100 m nizvodno od ispusta (7,90), ali se nije značajno

razlikovala od pH uzoraka vode iz rijeke Kupe uzetim 1 m nizvodno od ispusta pročišćivača otpadnih voda (7,90).

Statistički značajna razlika također je utvrđena za električnu vodljivost (E.C.) s obzirom na lokacije uzorkovanja vode iz rijeke Kupe u odnosu na udaljenost od ispusta pročišćivača, u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine (tablica 4.2.2), pri čemu je najniža vrijednost električne vodljivosti izmjerena 100 m uzvodno od ispusta ($0,36 \text{ dS m}^{-1}$), a najviša na samom ispustu pročišćivača otpadnih voda ($0,86 \text{ dS m}^{-1}$). Električna vodljivost uzoraka vode iz rijeke Kupe uzetim 1 m nizvodno od ispusta pročišćivača ($0,56 \text{ dS m}^{-1}$) bila je značajno viša od E.C. uzoraka vode uzetim 100 m uzvodno od ispusta ($0,36 \text{ dS m}^{-1}$) i značajno niža od E.C. vrijednosti izmjerene na samom ispustu pročišćivača, ali se nije statistički značajno razlikovala od E.C. vrijednosti izmjerene u uzorcima vode iz rijeke Kupe uzetim 100 m nizvodno od ispusta ($0,37 \text{ dS m}^{-1}$). Također, E.C. vrijednosti izmjerene 100 m uzvodno ($0,36 \text{ dS m}^{-1}$) i 100 m nizvodno od ispusta ($0,37 \text{ dS m}^{-1}$) nisu se statistički značajno razlikovale.

Kako je za većinu uzoraka vode iz rijeke Kupe uzetim u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine na lokacijama uzorkovanja odabranim s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača otpadnih voda Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o. koncentracija nitrata bila ispod granice kvantifikacije analitičkog instrumenta, nije bilo moguće utvrditi statistički značajnu razliku (tablica 4.2.2), iako možemo reći da većina mjerenja ispod granice kvantifikacije instrumenta također sugerira da su koncentracije nitrata većinom bile vrlo niske te da među njima nije bilo detektibilne razlike.

U razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine, utvrđena je statistički značajna razlika za koncentraciju amonija u uzorcima vode iz rijeke Kupe s obzirom na lokacije uzorkovanja u odnosu na udaljenost od ispusta pročišćivača (tablica 4.2.2). Najviša koncentracija NH_4^+ izmjerena je na samom ispustu pročišćivača otpadnih voda ($1,54 \text{ mg L}^{-1}$), a statistički značajno se razlikovala od koncentracija NH_4^+ izmjerenih 100 m uzvodno ($0,98 \text{ mg L}^{-1}$) i 100 m nizvodno od ispusta ($1,03 \text{ mg L}^{-1}$), ali se nije značajno razlikovala od koncentracija NH_4^+ u uzorcima vode iz rijeke Kupe uzetim 1 m nizvodno od ispusta pročišćivača otpadnih voda ($1,18 \text{ mg L}^{-1}$).

5. Rasprava

Zakonom je propisano sustavno praćenje vrijednosti pokazatelja onečišćenja svih otpadnih voda te shodno tome prikupljeni rezultati služe kao važna informacija o kakvoći otpadnih voda ispuštenih u prirodni recipijent. U ovom istraživanju, iz tablice 4.1.3. i podataka ustupljenih od strane Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o. za 2021. godinu vidljivo je da je prosječna ulazna vrijednost ukupnog N iznosila $20,34 \text{ mg L}^{-1}$, što prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) prelazi graničnu vrijednost od dopuštenih 15 mg L^{-1} . Međutim, prosječna izlazna vrijednost koncentracija ukupnog N izmjerena nakon pročišćavanja u uređaju za pročišćavanje otpadnih voda iznosila je $3,61 \text{ mg L}^{-1}$, odnosno bila je značajno ispod granične vrijednosti emisija otpadnih voda (NN 26/2020). Stoga, podaci ukazuju na visok postotak prosječnog uklanjanja ukupnog N iz otpadne vode (80,73 %) prije njenog ispuštanja u rijeku Kupu.

U ovom radu, proveden je također i istraživački dio koji je uključivao analize odabranih pokazatelja onečišćenja otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese (pH, E.C., NO_3^- i NH_4^+), u uzorcima vode prikupljenih u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine iz samog recipijenta (rijeke Kupe) i analiziranih u laboratoriju Odsjeka za agroekologiju, Zavoda za melioracije, Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta. Istraživanje je provedeno na osnovi prostorne (s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača), vremenske (u razdoblju od 5 uzastopnih dana) i statističke analize rezultata o kakvoći vode recipijenta, kako je opisano u prethodnim poglavljima. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, maksimalne i minimalne vrijednosti pH izmjerene na svim lokacijama uzorkovanja nalazile su se unutar zadanih graničnih vrijednosti 6,5 – 9,0 za površinske vode (NN 26/2020), dok je za električnu vodljivost utvrđeno statistički značajno povećanje na ispustu pročišćivača, što je i očekivano s obzirom da čak i pročišćena otpadna voda prilikom ispuštanja u vodotoke može nešto povećati koncentracije iona na samom ispustu u recipijent. Srednje vrijednosti koncentracija nitrata (NO_3^-) izmjerene 100 m uzvodno i 100 m nizvodno bile su niže od granice kvantifikacije analitičkog instrumenta, što nam govori da koncentracija ispuštenih nitrata na ispustu ne utječe značajno na kakvoću vode u recipijentu promatrajući navedeni parametar. Srednja vrijednost koncentracije amonija izmjerena 100 m uzvodno iznosila je $0,98 \text{ mg L}^{-1}$, a manja promjena je vidljiva 100 m nizvodno gdje je srednja vrijednost iznosila $1,03 \text{ mg L}^{-1}$, odnosno koncentracija amonija bila je nešto veća zbog mješanja s vodom sa ispusta koja je imala srednju vrijednost koncentracije amonija od $1,54 \text{ mg L}^{-1}$.

Za optimizaciju ili unapređenje vođenja procesa pročišćavanja otpadnih voda na nekom području nužna je statistička obrada podataka. Statistička analiza u ovom istraživanju obuhvaćala je određivanje srednje vrijednosti, standardne devijacije, standardne pogreške, varijance, minimalne i maksimalne vrijednosti svih pokazatelja onečišćenja na pojedinoj lokaciji, čiji su rezultati prikazani u tablici 4.2.2., a u svrhu dobivanja informacija o statusu i promjenama u ekosustavima zbog učinkovitije realizacije programa o sprječavanju, ali i smanjenju onečišćenja okoliša. Stupanj onečišćenja voda (ulazna vrijednost) kao i konačna kvaliteta pročišćene vode (izlazna vrijednost) igraju važnu ulogu u procesima pročišćavanja

otpadnih voda na Uređajima te su iz tog razloga važna sustavna mjerenja različitih pokazatelja onečišćenja. U ovom istraživanju, samo koncentracije nitrata nisu bile statistički značajne te su najčešće bile ispod granice kvantifikacije instrumenta, dok je za sve ostale mjerene parametre (pH, E.C., NH_4^+) utvrđena visoko značajna razlika s obzirom na lokacije uzorkovanja odabrane s obzirom na udaljenost od ispusta pročišćivača ($P < 0,01$). Također, iz tablice 4.2.2. vidljivo je kako je standardna devijacija za sve parametre očitavanja najveća na radnoj točki 2 (1 m nizvodno od ispusta) što je i za očekivati jer je tamo turbulentno strujanje, kovitlanje i mješanje vode s pročišćivača do kojega dolazi prilikom njezinog ispuštanja u recipijent. Stoga prema provedenoj statističkoj analizi mjerenih pokazatelja onečišćenja otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese koji se ulijevaju u rijeku Kupu, možemo zaključiti da je uređaj za pročišćavanje otpadnih voda pokazao izvrsno funkcioniranje, kao i zadovoljenje kakvoće ispuštene vode prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020). Provedba kontinuiranih analiza od strane ovlaštenog laboratorija i Vodovoda i kanalizacije d.o.o. Karlovac preduvjet je za omogućavanje učinkovitije kontrole, ali i optimizacije procesa prikupljanja, obrađivanja i ispuštanja otpadnih voda.

Potencijalni utjecaj pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe procijenjen je na temelju mjerenja odabranih pokazatelja kemijske kakvoće (pH, E.C., NO_3^- i NH_4^+) u uzorcima vode prikupljenih u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine iz samog recipijenta (rijeke Kupe). Vrijednosti parametra pH vrlo su važne za biološku ravnotežu u prirodnim sustavima, primjerice rijekama i jezerima. Izmjerene pH vrijednosti kretale su se u rasponu od 7,59 - 7,90, što je u skladu s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) gdje je definiran prihvatljiv interval vrijednosti pH od 6,0 - 9,0. Drugim riječima, voda u navedenom intervalu pH vrijednosti ne bi trebala prouzročiti biološke promjene u recipijentu. Za električnu vodljivost utvrđeno je povećanje na samom ispustu pročišćivača ($0,86 \text{ dS m}^{-1}$), međutim radi se o povećanju koje je iznosilo tek $0,5 \text{ dS m}^{-1}$ u usporedbi s električnom vodljivošću izmjerenu 100 m uzvodno od ispusta pročišćivača ($0,36 \text{ dS m}^{-1}$) te je 100 m nizvodno od ispusta izmjerena vrlo slična vrijednost ($0,37 \text{ dS m}^{-1}$) pa se stoga ne očekuje značajniji utjecaj na ekološko stanje rijeke Kupe. Također, izrazito niske vrijednosti koncentracija nitrata (koje analitički uređaj u većini uzoraka vode iz rijeke Kupe nije uspio kvantificirati) pokazuju da kakvoća ispuštene vode ne narušava ekološko stanje Kupe opterećenjem nitratima. Koncentracije amonija na uzvodnom toku bile su nešto niže, a nizvodno blago povišene zbog mješanja sa vodom sa ispusta, ali unutar graničnih vrijednosti za cijelo razdoblje istraživanja (24. 04. 2022. do 28. 05. 2022.). Dodatno, prema izvješću Hrvatskih voda o stanju površinskih voda za 2016. godinu (2020), rijeka Kupa je na lokaciji „Kupa - Donje Mekušje S HR-R_5A CSRN0004_006“ imala umjereno stanje bioloških elemenata kakvoće, dobro stanje fizikalno - kemijskih elemenata kakvoće te dobro stanje specifičnih onečišćujućih tvari te umjereno ekološko stanje.

6. Zaključak

Zbog sve veće industrijalizacije i razvoja gradova povećano je korištenje vode, a istodobno se stvaraju velike količine otpadnih voda. Sve većim razvojem tehnologije i zbog izgradnje kvalitetnih i sofisticiranih pročišćivača otpadnih voda te porasta ljudske svijesti o zaštiti okoliša, povećana su i nastojanja da se smanje negativni utjecaji na prirodne vodotoke. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese uspješno rješava problem zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda navedenih gradova te ujedno štiti prirodni recipijent, rijeku Kupu. U desetogodišnjem radu, iz sustava odvodnje ukupno je izdvojeno više od 20 000 tona otpada, 1200 tona sitnog pijeska te 20 000 tona mulja koji bi inače bili ispušteni u rijeku Kupu. Grad Karlovac i Duga Resa zajedno broje ~ 59800 stanovnika, a ovaj Uređaj trećeg stupnja pročišćavanja, obrađuje otpadnu vodu s manjim biološkim opterećenjem za koje je projektiran (98500 ekvivalent stanovnika) i s hidrauličkim opterećenjem od maksimalnih 28000 m³ dnevno.

Provedenim istraživanjem možemo zaključiti da UPOV uklanja dušik iz otpadnih voda na vrlo visokoj razini jer podaci ustupljeni od strane Vodovoda i kanalizacije Karlovac d.o.o. za 2021. godinu ukazuju na visok postotak prosječnog uklanjanja ukupnog N iz otpadne vode (80,73 %) prije njenog ispuštanja u rijeku Kupu te su sve izmjerene koncentracije ukupnog dušika na izlazu iz pročišćivača bile unutar propisanih graničnih vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020). U ovom radu proveden je i istraživački dio koji je uključivao analize odabranih pokazatelja onečišćenja otpadnih voda grada Karlovca i Duga Rese (pH, E.C., NO₃⁻ i NH₄⁺) u uzorcima vode prikupljenih u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine iz recipijenta, odnosno rijeke Kupe, te su svi mjereni parametri u navedenom razdoblju također bili unutar propisanih graničnih vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020). Na temelju navedenih pokazatelja kemijske kakvoće vode rijeke Kupe (pH, E.C., NO₃⁻ i NH₄⁺) u uzorcima prikupljenih u razdoblju od 24. 04. 2022. do 28. 05. 2022. godine procijenjen je i potencijalni utjecaj pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe te je zaključeno da se ne očekuje značajniji utjecaj navedenih pokazatelja iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe.

7. Popis literature

1. Adilović, S. (2017). 'Karlovačke rijeke - temelj razvoja turizma grada', Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:073724> [04.05.2022.]
2. Banić, I. (2017). 'Obrada i zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda', Završni rad, Istarsko veleučilište - Università Istriana di scienze applicate. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:212:908092> [07.05.2022.]
3. Bošnir, J., Puntarić, D., Šmit, Z., Klarić, M., Grgić, M., Kosanović, L. (2007). 'Organochlorine Pesticides in Freshwater Fish from the Zagreb Area', Arhiv Za Higijenu Rada i Toksikologiju, vol. 58, no. 2, 2007, pp.187–93. <https://doi.org/10.2478/v10004-007-0011-9>
4. Črnek, N. (2018). 'Onečišćenje i zaštita voda', Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:462977> [17.06.2022.]
5. Defterdarović, J., Filipović, L., Kranjčec, F., Ondrašek, G., Kikić, D., Novosel, A., Mustač, I., Krevh, V., Magdić, I., Rubinić, V., Bogunović, I., Dugan, I., Čopeć, K., He, H., Filipović, V. (2021). 'Determination of Soil Hydraulic Parameters and Evaluation of Water Dynamics and Nitrate Leaching in the Unsaturated Layered Zone: A Modeling Case Study in Central Croatia. Sustainability', 13(6688): doi:10.3390/su13126688
6. Dobrić, M. (2016). 'Određivanje BPK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodom u industrijskim otpadnim vodama', Diplomski rad, Diplomski, Odjel za kemiju, Osijek.
7. Domladovac, M. (2021). 'POSTROJENJE ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA AGLOMERACIJE JASTREBARSKO', Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:756168> [08.05.2022]
8. F. Monnet: An Introduction to anaerobic digestion of organic waster, Ramade. Scotland, 2003.
9. Filipović, L., Filipović, V., Walker, C., Williams, C., Gall, H., Watson, J. (2020). 'Modeling carbamazepine transport in wastewater-irrigated soil under different land uses'. Journal of Environmental Quality. 49(4): 1011-1019.
10. Filipović, V., Romić, D., Romić, M., Borošić, J., Filipović, L., Kochem Mallmann, F. J., Robinson, D. A. (2016). 'Plastic mulch and nitrogen fertigation in growing vegetables modify soil temperature, water and nitrate dynamics: Experimental results and a modeling study'. Agricultural Water Management. 176: 100-110.
11. Gudelj, I. (2019). 'Stručni prikaz: Ciljevi održivog razvoja - provedba na globalnoj razini i provedbeni status u Republici Hrvatskoj', Hrvatske vode, 27(109), str. 245-0
12. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization; 2022. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
13. Habuda - Stanić M., B. Kalajdžić, M. Nujić, Tehnologija vode i obrada otpadnih voda, interna skripta, PTF, Osijek, 2007.

14. Hidrološki ciklus. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=25420> [03. 06. 2022.]
15. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje – Biokemijska potrošnja kisika. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=7750> [07.05.2022.]
16. Illies, J., ed. (1978) *Limnofauna Europaea*, 2nd edn. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
17. Kereković A., Vučković I., Srebočan M., Goja L., Međan D. (2017). 'Obaloutvrda na lijevoj obali Kupe u Starom Farkašiću'. Elaborat zaštite okoliša, Hrvatske Vode.
18. Kisela kiša. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=31629> [06. 06. 2022.]
19. Klemar, L. (2018). 'Obrada otpadnih muljeva iz procesa pročišćavanja otpadnih voda.' Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zagreb.
20. Kupa - <http://ribolovni-savez.hr/ribolovne-vode/kupa/> [07.06.2022.]
21. Medić Đ., Miholić T., Musić V., Šikoronja M., Tomas D., Varat M. (2020). Izvješće o stanju površinskih voda u 2016. godini. Hrvatske vode.
22. Mustafić P., Buj I., Marčić Z., Čaleta M., Zanella D., Ivić L., Raguž L., Horvatić S., Vajdić S., Karlović R. (2019/2020). 'ANALIZA BIOLOŠKIH METODA OCJENE EKOLOŠKOG STANJA ZA RIBE U EUROPSKIM INTERKALIBRACIJSKIM TIPOVIMA RIJEKA PANONSKE I DINARIDSKE EKOREGIJE; ANALIZA UTJECAJA OKOLIŠNIH ČIMBENIKA I ANTROPOGENIH OPTEREĆENJA NA BIOLOŠKE ELEMENTE KAKVOĆE', Zagreb.
23. Ondrašek, G., Petošić, D., Tomić, F., Mustać I., Filipović, V., Petek, M., Lazarević, B., Bubalo, M. (2015). 'Voda u agroekosustavima'. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet. 344 str.
24. Ovčariček, S. (2017). 'Kućanske otpadne vode', Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:804519> [08.05.2022]
25. Pejić, S. (2014). 'Prisutnost i uklanjanje mikroorganizama u vodama različitog podrijetla: završni rad', Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:732821> [07.04.2022]
26. Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje od 2007. do 2015 godine (NN 85/2007).
27. Plan upravljanja vodnim područjima - Dodatak I. Analiza značajki Vodnog područja rijeke Dunav (2013), Zagreb.
28. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020).
29. Ralf B. Schafer, Paul J. van den Brink, Matthias Liess; Impacts of Pesticides on Freshwater Ecosystems, Ecological Impacts of Toxic Chemicals (2011) 1: 111. <https://doi.org/10.2174/978160805121211101010111> [09.06.2022.]
30. Stojić Z., Lavrač R. (2020). 'Sustav zaštite od poplava karlovačko-sisačkog područja II. faza – sisačko područje' Studija o utjecaju na okoliš, Hrvatske vode.

31. Strategija energetskog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu (NN 25/2020).
32. Tedeschi, S. (1997): Zaštita voda. Zagreb. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera.
33. Trbojević, S. (2019). 'Sustavi za tretman otpadnih voda', Undergraduate thesis, Karlovac University of Applied Sciences. Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:942269> [05.05.2022.]
34. Tušar, B. (2009). Pročišćavanje voda. Kigen d.o.o. i Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
35. UPOV - Interna skripta (2022.). Interna skripta pisanih materijala o UPOV-u, Vodovod i kanalizacija Karlovac d.o.o.
36. Uredba o klasifikaciji voda (NN 77/98).
37. Uredba o standardu kakvoće voda (NN 96/2019).
38. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Karlovac. <https://www.vik-ka.hr/odvodnja/uredaj-za-prociscavanje-otpadnih-voda.html> - [05.06.2022.]
39. Vuković, Ž. (1994). 'Osnove hidrotehnike', prvi dio, prva knjiga. Zagreb: Akvamarine, Udžbenici i skripta.
40. WHO, The World health report (2002) : Reducing risks, promoting healthy life WHO, Geneva, Switzerland.
41. Zakon o vodama (NN 153/2009).
42. Zhao, Q., De Laender, F., Van den Brink, P. J. (2020.): Community composition modifies direct and indirect effects of pesticides in freshwater food webs. Science of The Total Environment, 739. Dostupno na: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139531> [01.06.2022.]

ŽIVOTOPIS

Katarina Matan rođena je 17. lipnja 1998. godine u Karlovcu. Pohađala je osnovnu školu „Dragojle Jarnević“ gdje je sudjelovala u Dramsko-lutkarskoj i Slikarskoj grupi te u školskom zboru. Godine 2009. objavljena je i tiskana njena prva slikovnica „Pismo iz šume“. Nagrađena je za odličan uspjeh tijekom cijelog osnovnoškolskog obrazovanja, nakon čega upisuje Jezičnu gimnaziju Karlovac. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja bavila se odbojkom te je sudjelovala na Lidranu i Novigradskom proljeću. Srednju školu završava 2016. godine te upisuje Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer Agroekologija. Prve i druge godine sudjeluje u izvannastavnim aktivnostima odbojke te na drugoj i trećoj godini u izvannastavnoj aktivnosti „Čudesni svijet korova“, gdje je najviše razvijala umjetničke, kreativne i timske sposobnosti. Godine 2020. postaje voditelj Umjetničke sekcije u „Čudesnom svijetu korova“. Predstavlja Agronomski fakultet 2019. godine na Smotri Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2020. upisuje diplomski studij Obnovljivi izvori energije u poljoprivedi, a 2022. godine završava ga s odličnim uspjehom. Tijekom diplomskog studija bavila se Čudesnim svijetom korova, sudjelovala je na Danu očarnosti biljkama (2022), te je također bila Student – tutor. Od jezika koristi se engleskim, a ima osnovna znanja njemačkog i španjolskog, te položen Europski certifikat za klasične jezike (ECCL). U slobodno vrijeme bavi se slikanjem, šišanjem, vrtlarenjem te jako voli mačke.