

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

Dora Granić

1259/PI

**PROSTORNA
KARAKTERIZACIJA FIZIKALNO
– KEMIJSKIH PARAMETARA
OTPADNE VODE NA PODRUČJU
GRADA SPLITA**

Rad je izrađen u Kabinetu za osnove inženjerstva na Zavodu za procesno inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Mirjane Čurlin.

ZAHVALA

Zahvaljujem svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Mirjani Čurlin na razumijevanju i susretljivosti te nesebičnoj pomoći pri realiziranju diplomskog rada.

Zahvaljujem i Vodovodu i kanalizaciji d.o.o. Split na pomoći pri izradi rada.

Veliko hvala svim prijateljima i kolegama koji su bili uz mene.

Posebno hvala roditeljima i sestri na bezuvjetnoj podršci i strpljenju bez kojih ovaj rad ipak ne bi ugledao svjetlo dana.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za inženjerstvo
Kabinet za osnove inženjerstva
Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

PROSTORNA KARAKTERIZACIJA FIZIKALNO – KEMIJSKIH PARAMETARA OTPADNE VODE NA PODRUČJU GRADA SPLITA

Dora Granić, 1259/PI

Sažetak: Monitoring kvalitete otpadne vode koji obuhvaća provedbu fizikalno kemijskih analiza producira veliku bazu podataka karakterističnu za određeno vremensko razdoblje i lokaciju provedbe. Za bolje razumijevanje i međudjelovanje pojedinih parametara onečišćenja te karakterizaciju otpadnih voda na pojedinoj lokaciji nužna je provedba naprednih matematičko statističkih analiza. U ovom radu set kvantitativnih analitičkih podataka prikupljenih iz uređaja za mehaničku obradu komunalnih otpadnih voda šireg područja grada Splita, na tri lokacije, obrađen je multivarijantnim statističkim metodama. Dobiveni rezultati pokazuju i objašnjavaju kretanje vrijednosti pokazatelja onečišćenja kao i neke značajne korelacije pojedinih pokazatelja onečišćenja za određeno razdoblje te sličnosti i razlike pojedinih lokacija. Rezultati provedbe ovih analiza daju nove informacije nužne za odabir tehnologije i izradu projekta uređaja za pročišćavanja. Također su neophodne za postavljanje složenih matematičkih modela koji će omogućiti učinkovitu kontrolu i optimizirati postupak zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda na promatranom području.

Ključne riječi: *komunalna otpadna voda, mehanička obrada, pokazatelji onečišćenja, fizikalno – kemijski parametri, multivarijantna analiza*

Rad sadrži: 57 stranica, 29 slika, 15 tablica, 34 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica
Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: *izv.prof.dr.sc. Mirjana Čurlin*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof.dr.sc. *Tibela Landeka Dragičević*
2. izv.prof.sr.sc. *Mirjana Čurlin*
3. prof.sr.sc. *Jasna Mrvčić*
4. doc.dr.sc. *Josip Čurko* (zamjena)

Datum obrane: 23. rujna 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Process Engineering
Section for basic engineering
Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

SPATIAL CHARACTERIZATION OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF WASTEWATER IN THE AREA OF SPLIT

Dora Granić, 1259/PI

Abstract: Wastewater quality monitoring that includes the implementation of physicochemical analysis produces a large database characteristic of a specific time period and location of implementation. For a better understanding and interaction of individual pollution parameters and the characterization of wastewater at a particular location, it is necessary to perform advanced mathematical and statistical analysis. In this paper, a set of quantitative analytical data, collected from devices for mechanical treatment of municipal wastewater in the wider area of Split, at three locations, was processed by multivariate statistical methods. The obtained results show and explain the movement of the values of pollution indicators as well as some significant correlations of individual pollution indicators for a certain period and the similarities and differences of individual locations. The results of the implementation of these analysis provide new information necessary for the selection of technology and design of treatment plants. They are also necessary to set up complex mathematical models that will allow effective control and optimize the process of wastewater disposal and treatment on the monitoring area.

Keywords: *municipal wastewater, mechanical treatment, contamination indicators, physicochemical parameters, multivariate analysis*

Thesis contains: 57 pages, 29 figures, 15 tables, 34 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: *izv.prof.dr.sc. Mirjana Čurlin*

Reviewers:

1. PhD. *Tibela Landeka Dragičević*, Full professor
2. PhD. *Mirjana Čurlin*, Associate professor
3. PhD. *Jasna Mrvčić*, Full professor
4. PhD. *Josip Čurko*, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 23rd September 2020

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. OTPADNA VODA	2
2.1.1. Komunalna otpadna voda.....	3
2.2. ZNAČAJ KOMUNALNIH OTPADNIH VODA I UPRAVLJANJE KVALITETOM	5
2.2.1. Otpadne vode na području grada Splita	7
2.3. POKAZATELJI ONEČIŠĆENJA OTPADNE VODE	8
2.3.1. Fizikalni pokazatelji onečišćenja otpadne vode	9
2.3.2. Kemijski pokazatelji onečišćenja otpadne vode.....	9
2.3.3. Biološki pokazatelji onečišćenja otpadne vode.....	10
2.4. OBRADA OTPADNE VODE	11
2.4.1. Mehanička obrada otpadne vode.....	13
2.5. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA	17
2.6.1. Srednja vrijednost, varijanca i standardna devijacija.....	17
2.6.2. Koeficijent varijabilnosti	18
2.6.5. Koeficijent korelacije.....	18
2.6.6. Multivarijatna analiza	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. UZORKOVANJE OTPADNE VODE	20
3.2. ODREĐIVANJE FIZIKALNO – KEMIJSKIH PARAMETARA OTPADNE VODE	21
3.2.1. Određivanje pH-vrijednosti.....	22
3.2.2. Određivanje električne vodljivosti.....	22
3.2.3. Određivanje ukupnih suspendiranih čestica	22
3.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK).....	22
3.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK ₅).....	23
3.2.6. Određivanje klorida	25
3.2.7. Određivanja nitrata uz 2,6-dimetilfenol	26
3.2.8. Određivanje nitrita.....	26
3.2.9. Određivanje amonijaka salicilatnom kiselinom	26
3.2.10. Određivanje otopljenog kisika.....	27
3.2.11. Određivanje mutnoće.....	27
3.3. PROVEDBA STATISTIČKE I MULTIVARIJATNE ANALIZE	27
3.3.1. Osnovna statistička obrada.....	28
3.4.2. Multivarijatna statistička analiza	28

4. REZULTATI I RASPRAVA	31
5. ZAKLJUČAK	54
6. LITERATURA.....	55

1. UVOD

Morska prostranstva bez kojih ne bi bilo moguće održavanje života na Zemlji, zauzimaju veliku većinu zemljine površine te sadrže pregršt biljnih i životinjskih vrsta, od kojih je znatan broj još uvijek neotkriven. Suvremeni način života te neprestani razvoj gradova znatno utječe na okoliš pa tako i na otpadne vode. Širenje gradova uvelike utječe i na razvoj raznih industrija stoga komunalne otpadne vode više nisu samo komunalne nego se isprepliću s industrijskim otpadnim vodama. U početcima je voda imala sposobnost samo pročišćavanja, ali danas je situacija takva da je kvaliteta i kvaliteta vodenih resursa ugrožena do te mjere da više nema sposobnost samo pročišćavanja nego su posljedice zagađenja enormne.

Stoga je, potrebno naći primjeren način sprječavanja zagađenja, smanjenja potrošnje vode te posebno obratiti pozornost na zaštitu vode od negativnih utjecaja. Jedan od bitnih koraka prije ispuštanja obrađene otpadne vode u biološki recipijent (more) su postupci pročišćavanja otpadne vode. Neophodno je sva onečistila svesti na dopustivo nisku razinu ili iste prevesti u bezopasne komponente. Sustav obrade otpadne vode je za svako područje različit i ovisi o tipu i količini otpadne vode, a ujedno i o ekološkim, ekonomskim i urbanističkim konceptima.

Potrebno je svakodnevno pratiti određene fizikalno – kemijske parametre koji ukazuju na kvalitetu te ih uspoređivati s normama koje utvrđuju maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) koja se može ispustiti u određene recipijente. Fizikalno – kemijski parametri se statistički obrađuju kako bi se iz dobivenih podataka i rezultata dobile nove informacije koje se koriste za izradu studija koje imaju mogućnost unaprjeđenja procesa pročišćavanja otpadne vode.

U ovom radu provedena je matematičko statistička analiza baze podataka 12 fizikalno – kemijskih parametara s ciljem prostorne karakterizacije onečišćenja otpadnih voda za tri lokacije na području grada Splita u periodu od dvije godine. Parametri onečišćenja uključuju: pH, električnu vodljivost, suspendiranu tvar, kemijsku potrošnju kisika (KPK), biokemijsku potrošnju kisika (BPK₅), kloride, salinitet, nitrate, nitrite, amonijak, otopljeni kisik i mutnoću.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OTPADNA VODA

Otpadne vode mogu se podijeliti po podrijetlu na kućanske, industrijske, stočnih uzgajališta i odlagališta smeća.

Kućanske otpadne vode, drugim imenom komunalne, gradske ili fekalne otpadne vode, vezane su za seoska i gradska naselja te njihov sastav uvelike ovisi o klimatskim uvjetima, načinu života, sustavima opskrbe i odvodnje.

Industrijske otpadne vode su produkt uporabe različitih tehnoloških procesa. Sastav takve otpadne vode ovisi o sirovinama koje se upotrebljavaju u procesima, a ujedno i o samim proizvodima.

Otpadne vode stočnih uzgajališta (farme) su vode koje sadrže većinu biorazgradivih sastojaka, a odnose se ponajviše na farme svinja, goveda, peradi i drugih životinja.

Otpadne vode odlagališta smeća (deponiji) se najčešće nazivaju „procjedne otpadne vode“ te sadrže visoke koncentracije različitih i vrlo teško biorazgradivih sastojaka.

Također postoje vode koje se mogu smatrati uvjetno otpadnima, a to su oborinske vode (padaline) i rashladne vode.

Oborinske vode (padaline) čine vode koje sadrže onečišćenja iz atmosfere i zemljišta. Prolaskom kroz atmosferu unutar onečišćenog zraka industrijskog područja dolazi do otapanja plinova unutar kapljica vode te snižavanja pH-vrijednosti i naposljetku pojavom „kisele kiše“.

Rashladne vode su vode koje se koriste u industriji za hlađenje postrojenja odnosno za odvodnju viška topline (Tchobanoglous, 1991).

Današnji ubrzani razvoj gradova i naselja utječe i na otpadne vode pa shodno tome potrebni su i složeniji procesi obrade otpadne vode koju čine raznoliki udjeli tekućeg i krutog otpada kućanstva i industrije, a ujedno i površinske, podzemne i oborinske vode. Različita onečistila koja se nalaze u otpadnoj vodi mogu utjecati na određene nepoželjne popratne pojave (Tablica 1).

Tablica 1. Popratne pojave izazvane prisustvom različitih onečištila u otpadnoj vodi (Tchobanoglous, 1991)

SKUPINE ONEČISTILA	POJAVE KOJE IZAZIVAJU
KEMIJSKA ONEČISTILA	
razgradivi organski sastojci (proteini, ugljikohidrati, masti)	smanjenje koncentracije otopljenog kisika
hranjivi sastojci (dušik i fosfor)	eutrofikacija i pojava cvjetanja algi
opasna onečištila (kemijski spojevi vrlo složenih struktura)	rak i promjena genetičkog sastava
teško biorazgradivi organski sastojci (fenoli, detergentski, pesticidi)	djeluju kao otrovi i inhibitori za većinu mikroorganizama u aktivnom mulju ili drugom prirodnom staništu
kovine	koče rast i aktivnost mikroorganizama
plivajuće čestice (ulja i suspendirane čestice)	zamućenje otpadne vode, loš izgled pročišćene vode, sprječavaju otapanje kisika
topljivi anorganski sastojci s Ca, Na, SO ₄ ⁻ i drugim ionima	taloženje na površinu stanica mikroorganizama
BIOLOŠKA ONEČISTILA	
patogeni mikroorganizmi i virusi	bolesti ljudi i životinja

2.1.1. Komunalna otpadna voda

Širenjem gradova dolazi potreba za povećanjem broja industrijskih postrojenja pa onda više nisu samo komunalne otpadne vode vezane za gradove i naselja već se miješaju i s industrijskim otpadnim vodama. Kućanska otpadna voda predstavlja vodu koju koriste seoska

i gradska naselja te sadrži sve dodane sastojke tijekom primjene poput fekalija i mokraće, vode za ispiranje toaleta, otpadne vode koja se stvara prilikom tuširanja, pranja rublja, pripreme hrane te čišćenja kuhinjskog posuđa (Mara, 2004). Otpadne vode kućanstva ovise o promjenama koncentracije bazičnih sastojaka odnosno kvalitete (Tablica 2) i protoku vode.

Temeljna značajka otpadne vode, izuzev kvalitete, je i dnevna količina otpadne vode koja se na nekim određenim mjestima može mijenjati odnosno povećati ovisno o turističkoj sezoni. Stoga je potrebno značajke pomno razmotriti prije nego se postavlja sustav za obradu otpadne vode na određenom području.

Tablica 2. Prosječni sastav komunalne otpadne vode (Tchobanoglous, 1991)

SASTOJCI	KONCENTRACIJA mg/L
Ukupna suha tvar	350 - 1200
Suspendirane tvari (proteini, celuloza, anorganski talog)	5 - 20
KPK	250 - 1000
Ukupni ugljik	80 - 300
BPK ₅	110 - 400
Ukupni dušik	20 - 85
N-NH ₄	10 - 50
N-NO ₃	5 - 15
N organski	5 - 20
Ukupni fosfor (P ₂ O ₅)	4 - 15
pH-vrijednost	6,8 - 7,5

Postavljeni sustav za pročišćavanje kućanske otpadne vode također mora biti kreiran kako bi mogao prihvaćati dovoljnu količinu otpadne vode koja je nastala uslijed oborina. No, takvi sustavi moraju biti međusobno odvojeni. Oborinske vode je potrebno sakupljati u „retencijskom bazenu“ te potom pod nadzorom kombinirati i miješati s otpadnim vodama kućanstva. Sukladno tome se smanjuje mogućnost stvaranja hidrauličkog ili protočnog udara na sustav obrade otpadne vode.

2.2. ZNAČAJ KOMUNALNIH OTPADNIH VODA I UPRAVLJANJE KVALITETOM

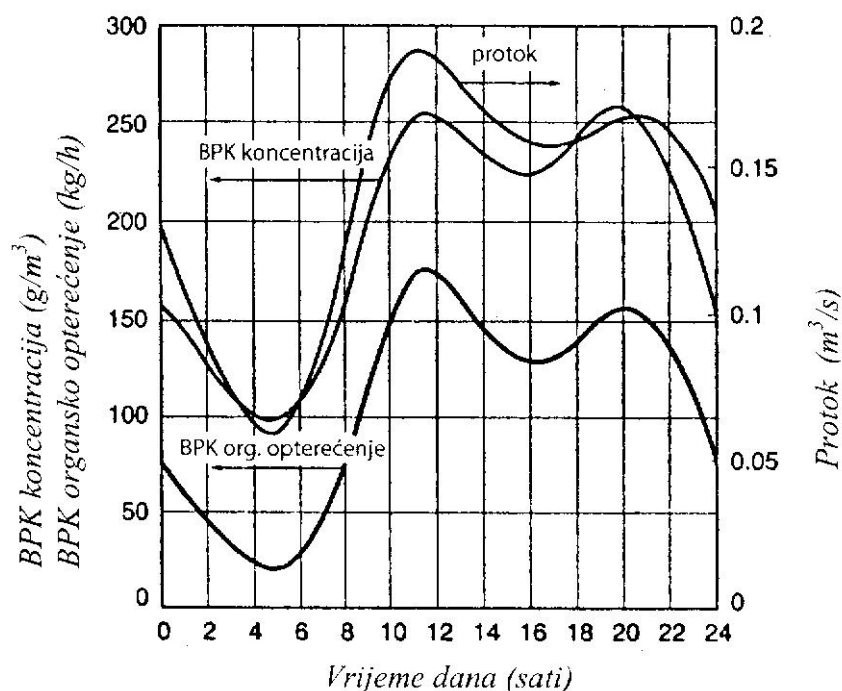
Kvaliteta vode je neophodna stavka u današnje vrijeme i usko je povezana s problemom upravljanja okolišem. Posljednjih nekoliko desetljeća rastu problemi vezani uz okoliš pa je istaknuta maksimalna dnevna kontrola onečišćenja koja je znatno utjecala na analizu sustava koji se bavi upravljanjem kvalitete vode. Priobalna područja su prva na meti zbog porasta zagađenosti što može znatno utjecati na okoliš. Između ostalog, treba staviti poseban naglasak na kvalitetu komunalne otpadne vode koja se ispušta u more. Zakon o zaštiti okoliša (NN 80/2013) sadrži mjere zaštite morskog okoliša uključujući morski ekosustav i obalno područje kao nedjeljive cjeline, sprječavanje štetnih zahvata s negativnim posljedicama na morski ekosustav imajući u vidu njihovo kumulativno i sinergijsko djelovanje, održivo korištenje prirodnih resursa, sprječavanja onečišćenja mora iz zraka, s kopna, s pomorskih objekata i drugih onečišćivača uslijed pomorskog prometa uključujući i onečišćenje prouzročeno odbacivanjem s pomorskih objekata ili iz zrakoplova sa svrhom potapanja ili spaljivanjem na moru, te prekograničnog onečišćenja, kao i sprječavanje onečišćenja uslijed velikih nesreća i uklanjanja njihovih posljedica.

Sustav gradskih otpadnih voda sadrži tri glavne komponente: kanalizacijskih sustav, postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda i prihvatnih voda. Pretežno su mješovitog tipa što podrazumijeva prikupljanje otpadnih voda, ali i oborinskih voda iz obližnjih slivova.

Parametri koji se koriste pri određivanju kvalitete komunalne otpadne vode su: pH, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), ukupni dušik (N), ukupni fosfor (P) i suspendirana tvar.

Kvaliteta kao jedna od temeljnih značajki otpadne vode ovisi o načinu življenja, klimatskim uvjetima te sustavu opskrbe i odvodnje. Sastav otpadnih voda sadrži anorganska i

organska onečištila. Pod anorganska onečištila spadaju sol, mulj, pijesak, blato, razne suspendirane i koloidne tvari dok pod organska onečištila spadaju masti, ulja, detergentski, proteini, šećeri, škrob, celuloza, ostatci hrane i dr. Osim kvalitete, temeljna značajka je i dnevna količina otpadne vode koja se izražava kao protok. Sasvim je normalno da postoje pravilna dnevna kolebanja u količini i samom sastavu otpadne vode i to s maksimalnim vrijednostima odnosno vrhovima (engl. *peak*) koja se pojavljuju kasno ujutro i rano uvečer dok su u ranim jutarnjim satima najniža zbog najmanje potrošnje vode (Slika 1).



Slika 1. Prikaz tipičnih satnih varijacija protoka i onečišćenja komunalne otpadne vode, gdje je BPK izražena kao koncentracija (g/m^3) i kao organsko opterećenje (kg/h)² (Čurlin, 2008)

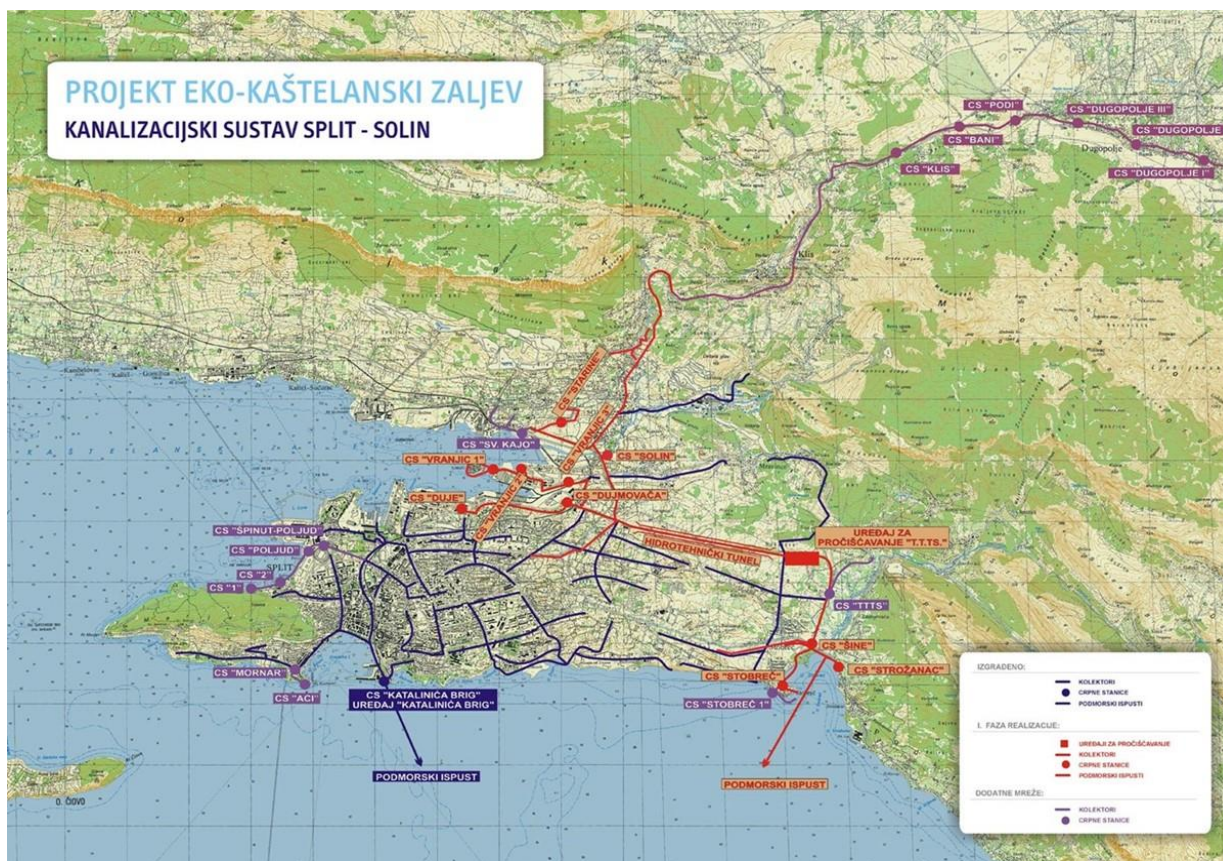
Komunalna otpadna voda pripada skupini srednje onečišćene otpadne vode i po ekvivalentu stanovnika iznosi $Q = 200 \text{ L/d}$ (Tchobanoglous, 1991). Za promatrano područje grada Splita ta vrijednost iznosi 180 L/d ako se ne uzima u obzir koeficijent umanjenja od 0,95, što je važan podatak za računanje očekivanih koncentracija pokazatelja onečišćenja u komunalnim otpadnim vodama (Dujlović, 2004). Definiranje varijacija u količini otpadne vode odnosno protoku koje se prati promjenama KPK i BPK₅ od iznimne je važnosti za projektiranje uređaja za obradu otpadnih voda.

2.2.1. Otpadne vode na području grada Splita

Odvodnja otpadne vode grada Splita osim samog grada obuhvaća i gradove Solin, Kaštela i Trogir te općine Podstranu, Seget i Šoltu. Pod otpadnu vodu spadaju kućanske otpadne vode te industrijske i obrtne otpadne vode koje se na području gradova odводе uglavnom mješovitim sustavom odvodnje dok se na području Solina i Podstrane odводе uz pomoć razdjelnog sustava kako je prikazano na slici 2.

Grad Split ima kanalizacijski sustav koji je mješovitog tipa, a raspodijeljen je na Južni i Sjeverni sliv. Južni sliv se proteže od gradskog kotara Žnjan na istoku do gradskog kotara Meje na zapadu te pod njega spadaju tri kolektora: kolektor Gradske luke, kolektor Bačvice i Kolektor uz prugu uz popratnu mrežu sekundarne kanalizacije koji obuhvaćaju otpadne vode. Iste se preko spomenutih kolektora odводе na mehanički uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Katalinića Brig te se potom ispuštaju u Brački kanal. Sjeverni sliv obuhvaća otpadne vode sjevernog dijela grada Splita, Solina i Vranjica te područje Lore, brodogradilište Split, Sjeverna luka i Dujmovača. Dijelom se neke otpadne vode (područje Spinuta i Lore) i dalje ispuštaju direktno u more, ali je planirano te otpadne vode odvesti na Katalinića Brig, a vodeći kolektori su: kolektor Duje i Kolektor u ulici Zagorski put koji obrađuju otpadne vode sjevernog dijela grada.

Izgradnjom kanalizacijskog sustava u sklopu projekta „EKO Kaštelanski zaljev“ prikazanog na slici 2, obavljani su zahvati na kolektorima te se otpadna voda prepumpava do hidrauličkog tunela, a zatim gravitacijom do uređaja Stupe gdje se odvija mehanička obrada, odvajaju se masti i ulja te pijesak i ispuštaju se preko Ozračnog okna u Brački kanal. Na području Kaštela su se sve otpadne vode ispuštale direktno u Kaštelanski zaljev, ali izgradnjom kanalizacijskog sustava u sklopu projekta „EKO Kaštelanski zaljev“ izgrađen je Uređaj za mehaničko pročišćavanje otpadnih voda u Divuljama nakon čega se pročišćena voda ispušta u Splitski kanal (Anonymous 4, 2020).



Slika 2. Kanalizacijski sustav Split – Solin nakon dosadašnje optimalizacije (Mihelčić i sur., 2017)

2.3. POKAZATELJI ONEČIŠĆENJA OTPADNE VODE

Onečišćenje otpadne vode se može razvrstati u *kemijsko onečišćenje* kod kojeg se nalaze topivi ili netopivi, anorganski i organski sastojci kemijskog podrijetla te *biološko onečišćenje* koje sačinjavaju različiti organizmi poput bakterija, kvasaca, algi, protozoa, metazoa i virusa. Između ostaloga, postoje i *fizikalni pokazatelji* koji nisu direktni pokazatelji onečišćenja otpadne vode, ali predstavljaju određene pomake od klasične kvalitete vode. U skupinu fizikalnih pokazatelja ubrajaju se suspendirane čestice, pH-vrijednost, gustoća, boja, miris te temperatura. Neophodno je primijeniti veći broj raznih metoda kako bi se odredili sastojci koji se nalaze u otpadnoj vodi.

2.3.1. Fizikalni pokazatelji onečišćenja otpadne vode

Fizikalni pokazatelji onečišćenja otpadne vode određuju svojstva otpadne vode u odnosu na koncentraciju ukupnih i hlapljivih suspendiranih čestica, temperaturu, pH, gustoću, boju, mutnoću i miris, a ne određuju posve njenu kvalitetu i mogućnost upotrebe (Tchobanoglous, 1991).

Temperatura otpadne vode je viša nego vode koje se koriste u kućanstvu jer se u sustavima miješaju različite otpadne vode s različitim temperaturama. Bitan je faktor kod obrade otpadnih voda odnosno pri realizaciji bioloških procesa zato što o njoj ovisi koncentracija otopljenog kisika koja je potrebna za opstanak živih mikroorganizama. Stoga je potrebno pratiti temperaturu otpadne vode koja u sustavu za obradu te ujedno i temperaturu same obrađene otpadne vode koja se ispušta.

Kemijska potrošnja kisika (KPK) predstavlja metodu kojom se određuje ukupna koncentracija oksidativnih sastojaka u otpadnoj vodi. Otpadnu vodu pretežno sačinjavaju sastojci koji su podložni oksidaciji te su organskog podrijetla pa KPK-vrijednost ujedno može označavati onečišćenje otpadne vode organskim sastojcima. KPK-vrijednost u rezultatima je veća od BPK₅-vrijednosti zato što se sastojci uglavnom teže biološki razgrađuju, a lakše kemijski oksidiraju. Stoga, omjer BPK₅ i KPK-vrijednosti je indikator biološke razgradivosti sastojaka u otpadnoj vodi.

2.3.2. Kemijski pokazatelji onečišćenja otpadne vode

Kemijsko onečišćenje se odnosi na topive i netopive, anorganske i organske sastojke. Ukoliko se u otpadnoj vodi pojavljuju mikroorganizmi te sastojci s ugljikom, dušikom i fosforom događat će se biološki procesi razgradnje istih. Sastojke s ugljikom će mikroorganizmi koristiti za izvor ugljika i energije dok će s druge strane sastojke s dušikom i fosforom koristiti kao hranjive tvari.

Ukupni organski ugljik ili TOC (Total Organic Carbon) označava sve prisutne organske spojeve u otpadnoj vodi. Metoda određivanja ukupnog organskog ugljika se koristi kada se KPK-vrijednost ne može detaljno odrediti pa je pogodno za otpadne vode koje nisu previše onečišćene.

Količina organskog dušika i dušika u obliku amonijaka (NH_3 , NH_4^+) i azida (N_3^-) u otpadnoj vodi se utvrđuje metodom po Kjeldahl-u, ali metodom nije moguće ustvrditi prisutnost dušika u obliku nitrata, nitrita, oksima, nitro ili nitrozo spojeva. Jedan od koraka metode je samo spaljivanje uzorka u kiseloj sredini koja se stvara dodatkom sulfatne kiseline (H_2SO_4), a kao najvažniji faktor u Kjeldahl-ovoj analizi je upravo temperatura spaljivanja koja se kontrolira dodatkom veće količine kalijevog ili natrijevog sulfata (Bremner, 1960).

2.3.3. Biološki pokazatelji onečišćenja otpadne vode

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) predstavlja količinu kisika koju koriste bakterije i drugi mikroorganizmi tijekom razgradnje organske tvari u aerobnim uvjetima (uz prisustvo kisika) na određenoj temperaturi. Čimbenici kao što su vrijeme od 5 dana i temperatura od 20 °C potrebni su za provedbu BPK₅-testa kojim se određuje se koncentracija otopljenog kisika u uzorku vode ili otpadne vode prije i nakon određenog vremena na određenoj temperaturi. Razlika između koncentracije otopljenog kisika netom nakon pripreme uzorka i koncentracije otopljenog kisika nakon 5 dana daje određenu BPK₅ vrijednost koja se potom izražava u mg O₂/L.

Komunalne otpadne vode sadrže razne vrste organizama koji se mogu podijeliti u dvije skupine:

I. Patogeni organizmi

Patogeni organizmi su organizmi koji izazivaju različite bolesti, kako kod ljudi, tako i kod životinja, a nastaju od istih, oboljelih ili prenositelja bolesti. Kako se u otpadnoj vodi nalazi dosta različitih sastojka pa samim time ima i veći broj različitih vrsta patogenih organizama te je iznimno teško sve vrste patogena utvrditi, uspostavljena je tehnika određivanja broja „indikator organizma“ koji jasno prikazuje onečišćenje patogenim organizmima. Pod „indikator organizam“ se ubraja *Escherichia coli* i koliformne bakterije koje rastu na čvrstim selektivnim podlogama.

Escherichia coli je bakterija koja se prirodno nalazi u crijevima ljudi i domaćih životinja pa je u iznimno velikom broju prisutna i u fekalijama. Veoma je otporna bakterija

koja mjesecima može živjeti u vodi i zemlji (Robina i sur., 2018). Izrasle kolonije na čvrstim selektivnim podlogama su jedinstvene i lako brojive (Slika 3).



Slika 3. Kolonije *Escherichie coli* na čvrstoj selektivnoj podlozi (Anonymous 1, 2020)

Koliformne bakterije u koje spada i *E. coli* su također pokazatelji biološkog onečišćenja otpadnih voda, ali pošto se neke koliformne bakterije mogu pronaći u tlu njihova prisutnost u otpadnim vodama ne označava neophodno onečišćenje.

II. Organizmi odgovorni za biološku obradu otpadne vode

Mikroorganizmi kao što su bakterije, kvasci, alge, protozoe i metazoe su prirodno prisutni u otpadnoj vodi i crpe sastojke iz otpadne vode (ugljik, dušik i fosfor) za svoj rast i razmnožavanje te na taj način mogu provoditi određene biološke procese obrade otpadne vode. Njihovo određivanje se vrši mikroskopskom kontrolom i tehnikama bojanja. Prema tehnikama bojanja se mogu podijeliti na Gram-pozitivne, Gram-negativne bakterije, filamentozne mikroorganizme i mikroorganizme koji nakupljaju polisaharide.

2.4. OBRADA OTPADNE VODE

Povećana količina otpadne vode nastala u kućanstvima i industriji raste s povećanjem broja stanovnika, intenzivnom urbanizacijom, gospodarskim razvojem i podizanjem životnog standarda (Balkhair, 2016).

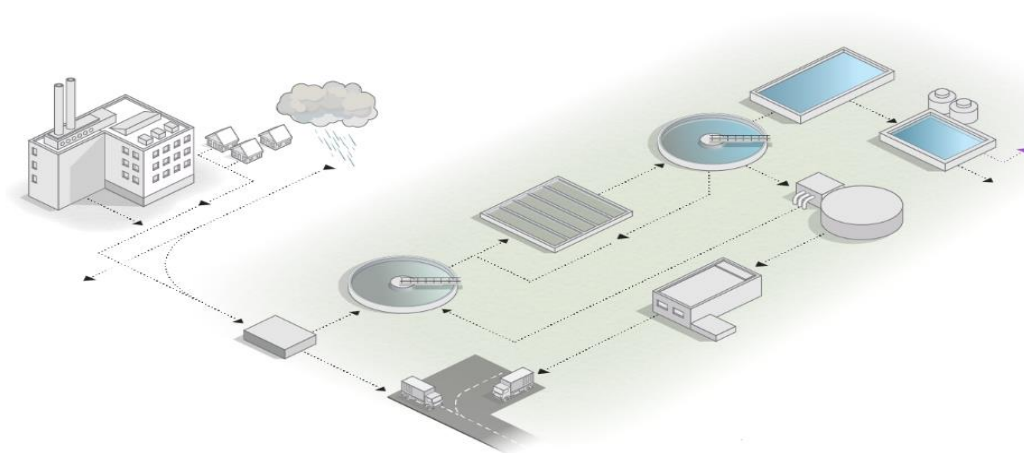
Provedena su brojna istraživanja u svijetu kako bi se dokazalo koliki je udjel obrađenih otpadnih voda pa jedno od istraživanja je prikazalo da udjel obrade ovisi o ekonomskim kategorijama zemalja s niskim, nižim srednjim, višim srednjim i visokim

dohotkom (Sato i sur., 2013). Tijekom istraživanja se ispostavilo da zemlje s niskim dohotkom obrađuju najmanje proizvedene otpadne vode oko 8 %, zatim nižim srednjim 28 %, zemlje s višim srednjim dohotkom 38 % te naposljetku zemlje s visokim dohotkom obrađuju oko 70 % proizvedene otpadne vode. Europa predvođena visokom javnom svijješću o zaštiti okoliša i ljudskog zdravlja, tehnološkom napretku metoda pročišćavanja otpadnih voda te ulaganjima nacionalnih vlada u sustave za pročišćavanje otpadnih voda obrađuje 71 % otpadnih voda (Sato i sur., 2013).

Postupak obrade otpadne vode (Slika 4) sadrži nekolicinu postupaka:

- prethodnu obradu
- primarnu obradu
- sekundarnu obradu
- tercijarnu obradu

Prethodna obrada se sastoji od odstranjivanja krupnih tvari i izjednačavanja, primarna obrada sadrži odstranjivanje zrnatih, plivajućih i suspendiranih čestica te neutralizaciju dok sekundarna odnosno biološka obrada otpadne vode uključuje razne postupke poput aerobnih, anoksičnih i anaerobnih gdje mikroorganizmi koriste i razgrađuju spojeve s ugljikom, dušikom i fosforom. U sekundarne postupke spadaju biooksidacija (aerobna razgradnja heterotrofnih, organskih sastojaka), metanska fermentacija (anaerobna razgradnja heterotrofnih, organskih sastojaka), nitrifikacija (aerobna razgradnja autotrofnih anorganskih sastojaka), denitrifikacija (anoksično prevođenje nitrata u plinoviti dušik) te biološko uklanjanje fosfora (gomilanje fosfata u mikrobne stanice). Također se koriste i membranski procesi u kojima dolazi do odstranjivanja sastojaka ili koncentriranja mikrobne biomase i biljke koje rabe određene sastojke za svoj rast.



Slika 4. Shema postupka obrade otpadne vode (Anonymous 2, 2020)

Otpadnu vodu je potrebno prvo obraditi pa pustiti u biološki recipijent zato što neobrađena otpadna voda znatno utječe na biološki recipijent u negativnom smislu. Negativne promjene utječu na fizikalne i kemijske značajke, a neke od njih su vidljive i golim okom poput smeđeg замуćenja vode. Ujedno dolazi i do prisutnosti neugodnog mirisa koji potječe od sastojaka otpadne vode (Opačić, 2005). Stoga je obrada otpadne vode nužna te mora udovoljiti određenim uvjetima kvalitete prije samog ispuštanja, a kako bi se na prihvatljiv način pročistile i ispustile u prijamnike, neophodno je voditi kontinuiranu analizu učinkovitosti pročišćavanja i djelovati na odgovarajući način. Analiza učinkovitosti obuhvaća fizikalne, kemijske i biološke pokazatelje kvalitete vode na ulazu i izlazu iz pročišćivača (Ptiček Siročić i sur., 2016). Postupci koji se primjenjuju za uklanjanje pokazatelja fizikalni i kemijskih pokazatelja su: filtracija, adsorpcija, taloženje, flokulacija i koagulacija.

2.4.1. Mehanička obrada otpadne vode

Prethodna obrada otpadne vode odnosno mehanička obrada otpadne vode odvija se netom prije primarne obrade otpadne vode, a cilj im je kompletno separirati plivajući, istaloženi i raspršeni materijal te se temelje na fizikalnim zakonima. Potrebno je ukloniti krupni materijal kako bi se nadolazeći postupci obrade zaštitili od zagađenja i štete te ujedno i omogućilo rasterećenje cjevovoda i cijevi.

Današnje tehnologije nude brojna rješenja za sve (Anonymous 3, 2020):

- mjesno-specifične uvjete instalacije
- vrijednosti protoka
- strukture rešetki

Uređaji koji se koriste u prethodnoj obradi otpadne vode uključuju rešetke i sita koja služe za uklanjanje krupnih tvari iz otpadne vode, potom sjekače koje usitnjavaju otpad i naposljetku spremnike za izjednačavanje otpadnih voda (Tedeschi, 1997).

Razvojem vrlo finih rešetki za separaciju sitnijih čestica otvaraju se nova područja primjene u obradi otpadnih voda. Vrlo fine rešetke opremljene su s kvadratnom mrežom ili perforiranom pločom od nehrđajućeg čelika koje omogućavaju separaciju dlaka i vlakana te koristeći ovakvu novu tehnologiju postiže se veliki stupanj zaštite okoliša uz smanjene troškove (Anonymous 3, 2020). Danas se pretežno koriste membranski procesi u membranskim bioreaktorima zbog povećanog izdvajanja vlaknastih materijala kako bi se primarni mulj lakše pumpao i imao bolju konzistenciju.

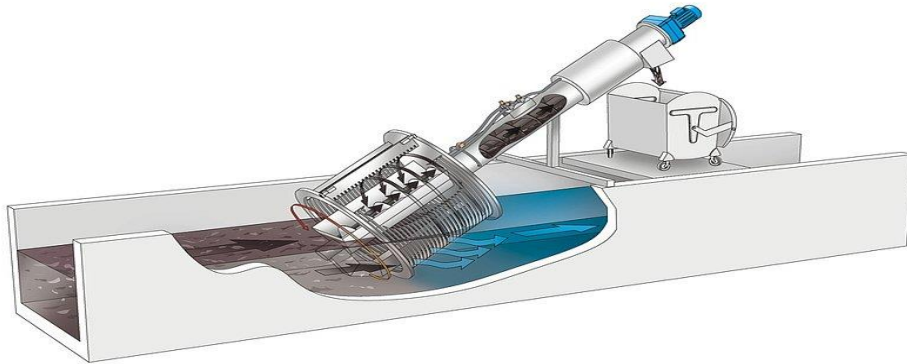
Zatim, moguće je primijeniti takve uređaje u obradi otpadne vode prije ispuštanja u more i rijeku zbog toga što se na ispustima najčešće koristi samo mehanička obrada. Stoga su potrebne rešetke poboljšanih karakteristika i sve očitija neophodnost smanjenja omjera KPK/BPK u otpadnoj vodi koja se ispušta u prirodne vodotoke (Opačić, 2005).

Efikasnost ovih rešetki se može još poboljšati dodajući sredstva za precipitaciju koji omogućavaju da se otopljene sitne čestice u otpadnoj vodi transformiraju u čestice koje se mogu izdvojiti. Taj efekt omogućava smanjenje koncentracije ukupne suspendirane tvari za čak 95 %, omjera KPK/BPK za 65 % i koncentracije fosfata za 60 % (Anonymous 3, 2020).

Efikasnost finih rešetki (Slike 5 i 6) definiraju parametri, poput (Anonymous 3, 2020):

- odstranjivanje čestica iz otpadne vode s ciljem redukcije BPK₅ za 10 – 20 % i KPK za 10 – 30 %
- mehanička obrada nema bitnog učinka na oko 2/3 organskog opterećenja

- pri paralelnom postavljanju uređaja moguće je primijeniti proces za svaki protok otpadne vode



Slika 5. Shematski prikaz primjene fine rešetke HUBER ROTAMAT® Fine Screen Ro 1 kao polifunkcionalne zasebne jedinice u procesu obrade otpadne vode – izdvajanje, transport, pranje i sabijanje materijala (Anonymous 3, 2020)



Slika 6. Fine rešetke HUBER ROTAMAT® Fine Screen Ro 1 kao polifunkcionalne jedinice u procesu obrade otpadne vode – izdvajanje, transport, pranje i sabijanje materijala (Anonymous 3, 2020)

Otpadna voda sadrži krupne tvari koje mogu biti raspršene ili plivajuće, a odnosi se na krpe, plastične vrećice, lišće, drveće i slično, koje se pomoću sita i rešetki uklanja iz otpadne vode. Takve tvari ugrožavaju normalan način rada sustava za pročišćavanje stoga ih je

potrebno ukloniti. U manjim postrojenjima se to odvija ručno, na rešetci se skupljaju krupne tvari te se potom ručno uklanjaju dok na velikim postrojenjima postoji automatsko uklanjanje krupnih tvari s rešetki.

Usitnjavanje otpada zamjenjuje mehaničko odstranjivanje krupnih tvari iz otpadnih voda ili se upotrebljava nakon grube rešetke da bi se otklonila eventualna mogućnost začepjenja cijevi i cjevovoda. Krupne tvari sjekači usitnjavaju na veličinu od 3 – 8 mm, ali postoji problem kada se sitnije čestice usitnjenog krutog otpada ponovno vraćaju u otpadnu vodu i uzrokuju povećano stvaranje pjene i mulja pa se uporaba usitnjavanja izbjegava (Tedeschi, 1997).

Otpadne vode tijekom dana su podložne promjenama sastava i količine pa je potrebno prije nego se otpadna voda ispušta na sustav za obradu prihvatiti je u spremnik za izjednačavanje (tzv. egalizacijski bazen). Izjednačavanje ublažava mogućnost pojave „protočnog vala“ odnosno povećane količine otpadne vode koja onemogućava mikroorganizme ispirući ih iz pahuljica aktivnog mulja te ujedno i ispiranje pahuljica aktivnog mulja iz sustava obrade otpadne vode. Također, spremnik je potrebno prozračivati ili miješati kako bi se omogućilo brže izjednačavanje.

Shodno tome, prethodna obrada se može koristiti kao glavna i jedina obrada pročišćavanja otpadne vode u zemljama gdje nema obrade otpadne vode ili kada prethodna obrada otpadne vode zadovoljava adekvatne zakonske kriterije.

2.5. STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

Deskriptivna ili opisna statistika je dio statistike koji objedinjuje jednostavne metode obrade podataka uz pomoć grafičkih prikaza i određenih jednostavnih numeričkih pokazatelja (Franjić, 2012). Rezultati eksperimenata su mjerenja koja omogućuju dati uvid u vrijednosti pojava ili veličina. Promatrana veličina se naziva (statističko) obilježje i označava se s X , a rezultat je (realan) broj x . Ponavljanjem pokusa n puta, dobiju se višestruka mjerenja istog statističkog obilježja x_1, x_2, \dots, x_n koja se nazivaju (statistički) podaci (Franjić, 2012).

Obrada otpadne vode je složen biotehnološki proces zbog nestalnog sastava i pritoka otpadne vode. Između ostaloga, zapreka je u tome što aktivni mulj čine mješovite kulture mikroorganizama kojem je sastav promjenjiv te nije do kraja poznat, a na njega utječe nekolicina čimbenika poput sastava otpadne vode, klimatskih utjecaja i slično pa reakcije koje su provedene od strane mikroorganizama složene i vremenski promjenjive (Opačić, 2005).

Kako se radi o problematici mješovitih kultura i njihovim reakcijama koje su promjenjive i nestalne potrebno je konstantno praćenje i definiranje statističkih parametara kako bi se projektirao pogodan uređaj za obradu otpadnih voda, a ujedno i teorijski točno potkrijepio kako bi se omogućila primjena na stvarni sustav.

2.6.1. Srednja vrijednost, varijanca i standardna devijacija

Srednja vrijednost (S) je prosječna vrijednost niza vrijednosti $a_1 \leq a_2 \leq \dots \leq a_n$ s osnovnim svojstvom da se uvijek nalazi unutar vrijednosti niza $a_1 \leq S \leq a_n$ (Hrvatska enciklopedija, 2020). Analizirani podaci od kojih se mnogi razlikuju od srednje vrijednosti upućuju na raspodjelu oko srednje vrijednosti, a to se onda mora opisati korištenjem statističkih parametara.

Varijanca (σ^2) je prosječna suma kvadrata odstupanja vrijednosti obilježja od aritmetičke sredine (Hrvatska enciklopedija, 2020).

Standardna devijacija (σ), pozitivni drugi korijen iz varijance koja je ujedno i mjera odstupanja, označava prosječno srednje kvadratno odstupanje numeričkih vrijednosti neke veličine x_1, x_2, \dots, x_n od njihove aritmetičke sredine \bar{x} .

2.6.2. Koeficijent varijabilnosti

Koeficijent varijabilnosti CV, izražava varijaciju kao postotak srednje vrijednosti, a računa se kao omjer standardne devijacije i aritmetičke sredine:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad [1]$$

Uporaba ovog pokazatelja koristi se u statističkim analizama kada standardna devijacija raste proporcionalno mjerenoj veličini. Također je jedan od pokazatelja prihvatljivosti korištene metode te ukoliko je $CV \leq 5\%$ rezultati korištene metode su prihvatljivi, a ukoliko je $CV \geq 10\%$ rezultati nisu prihvatljivi te je odabrana metoda loša. Koeficijent varijabilnosti bi se trebao motriti zajedno sa srednjom vrijednosti zato što povremeno niske vrijednosti mjerenih veličina mogu imati visok koeficijent varijabilnosti i obratno.

2.6.5. Koeficijent korelacije

Koeficijent korelacije se odnosi na ovisnost između statističkih varijabli, razlikuje se linearna korelacija i nelinearna korelacija. Linearna korelacija je izražena koeficijentom r koji ima raspon od +1 do -1 (Hrvatska enciklopedija, 2020). Koeficijent korelacije je jednak 1 kada je vjerojatnost da određenoj vrijednosti jedne varijable odgovara određena vrijednost druge varijable, zatim kada nema ovisnosti među varijablama koeficijent je 0 ($r = 0$) te naposljetku kada koeficijent iznosi -1 kada vjerojatnosti odgovaraju, ali obrnutoj razmjernosti. Kada se koeficijent nalazi između raspona, odnosno $-1 < r < +1$, označava da će vjerojatnost određenoj vrijednosti jedne varijable odgovarati određena vrijednost druge varijable. Nelinearna korelacija se odnosi na varijable koje nisu u linearnom odnosu već u nekoj drugoj međusobnoj ovisnosti.

2.6.6. Multivarijatna analiza

Osnovna ideja multivarijatne analize je da simultano promatra više međusobno povezanih varijabli, pri čemu je svaka pojedina varijabla, barem inicijalno, jednako važna (Cooley i Lohnes, 1971).

Multivarijatne metode se bave analiziranjem međusobnih relacija, upotrebljivosti, kompleksno vezanih – zavisnih ili nezavisnih, mjernih ili kategorijskih varijabli. Najčešće korištene analize su: analiza glavnih komponentata (PCA), klaster analiza (CA) i faktorska analiza (FA).

Analiza glavnih komponentata (PCA) matematički gledano traži novi koordinatni sustav koji sadrži što manje koordinatnih osi kako bi naposljetku predstavila podatke uz smanjen nedostatak informacija. Pojednostavljeno rečeno, osigurava efikasno smanjenje dimenzionalnosti podataka, a to iznimno utječe na situacije u kojima je nezgrapno rukovati s uzorcima izvorne dimenzionalnosti.

Klaster analiza (CA) spada pod objektivnu metodologiju za klasificiranje koja je temeljena na jakoj matematičkoj podlozi pa ne podliježe pretpostavkama o linearnosti, homogenosti i normalnosti varijanci. Ipak, osjetljiva je na izbor varijabli spornih za istraživanje i na opažaje koji se potpuno razlikuju od ostalih (*outliers-a*). Dakle, od velike su važnosti reprezentativnost uzorka i multikolinearnost. (Everitt i sur., 2009).

Faktorska analiza (FA) je određena specifičnim statističkim modelom gdje je potrebno razumjeti faktorska opterećenja (od engl. *factor loadings*) koja označavaju korelaciju između bilo koje izvorne varijable i faktora. Postoji mogućnost da rezultate FA nije moguće protumačiti, tj. svakom faktoru pridodati njegovo značenje, stoga ih se može pojasniti metodama faktorske rotacije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. UZORKOVANJE OTPADNE VODE

Otpadne vode nisu u potpunosti homogene, sadrže i čvrste tvari koje je potrebno izmiješati s tekućim dijelom kako bi se moglo provesti uzorkovanje otpadnih voda. Uzorkovanje kao metoda se oslanja na reprezentativnost uzoraka, odnosno svi uzorci moraju imati slična svojstva (biološka, fizikalna i kemijska) kao i otpadna voda iz koje je uzorak uzet.

Analizirani su uzorci, trenutni i kompozitni. Trenutni uzorci označavaju jednokratno uzimanje uzorka točnije u određenom vremenu se uzima uzorak koji se potom ispituje, ali je potrebno uzeti više uzoraka kako bi se bolje odredile karakteristike otpadne vode. S druge strane, kompozitni uzorci označavaju uzimanje više uzoraka svakih par sati u određenim dozama koje su proporcionalne trenutnom protoku. Način uzimanja uzoraka te sama učestalost ispitivanja ovise o načinu pročišćavanja, količini otpadne vode i koncentraciji analiziranih tvari.

Budući da otpadne vode grada Splita uključuju šire područje grada te se ispuštaju u biološki recipijent (more) potrebno je obavljati konstantno mjerenje količine otpadne vode na Centralnom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Stupe CUPOV prikazanog na slici 7 te na crpnim stanicama Katalinića brig i Divulje.



Slika 7. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Stupe (Anonymous 4, 2020)

Sustav odvodnje sadrži razrijeđene otpadne vode, od kojih su uzorci prikupljeni kroz period od 2 godine (2019-2020. godine). Uzorci su prikupljeni ručno, iza fine rešetke na kontrolnom oknu u posudu za prihvaćanje uzorka, prije samog podmorskog ispusta te su isti prebačeni u staklene boce od 1 L za provedbu analiza. Uzorci su prikupljeni na tri lokacije, prikazane na slici 8: Divulje (lokacija 1), Katalinića brig (lokacija 2) i Stupe (lokacija 3) te je svako uzimanje uzoraka praćeno mjerenjem temperature digitalnim termometrom, a za određivanje amonijaka, nitrata, sulfata i klorida uzorci su filtrirani. Ukoliko se analize ne provedu isti dan uzorci su čuvani u hladnjaku na temperaturi od +4 °C.



Slika 8. Područje s naznačenim mjestima uzorkovanja (iz vlastite arhive)

3.2. ODREĐIVANJE FIZIKALNO – KEMIJSKIH PARAMETARA OTPADNE VODE

Kako bi se u biološki recipijent ispustila obrađena otpadna voda koja zadovoljava svim uvjetima, potrebno je analitičkim metodama propisanim u "A Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 1996) utvrditi parametre koji utječu na kvalitetu i sastav otpadne vode nakon obrade.

3.2.1. Određivanje pH-vrijednosti

pH-vrijednost upućuje na kiselost ili lužnatost neke otopine na skali od 0-14 te se određuje pH-metrom. Kada se vrijednost ustali ona se ujedno i očita.

3.2.2. Određivanje električne vodljivosti

Električna vodljivost označava provodljivost električne struje u tekućini, a vrijednost ovisi o koncentraciji iona u vodi i izražava se u $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.2.3. Određivanje ukupnih suspendiranih čestica

Ukupne suspendirane čestice (TSS – Total Suspended Solids) prikazuju čvrstu fazu u vodi koju je moguće izdvojiti filtriranjem, a iskazuje se u mg/L . Utvrđuju se u zadanom volumenu uzorka koji se važe nakon što se uzorak suši pri $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase.

Filter papir (*Schleicher & Schuell GF 8, glass fibre papers, $\varnothing 45 \text{ mm}$*) pri temperaturi $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ se suši zamotan u foliju 1 sat, poslije čega se hladi u eksikatoru i zatim izvaže. Uzorak od 100 mL je potrebno jako dobro izmiješati te profiltrirati preko filter papira, koji se ponovo zamota u aluminijsku foliju i suši 1 sati u sušioniku pri $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Razlika u masi izvaganog samog filter papira prije filtracije i filter papira nakon filtracije podijeljena s volumenom uzorka vode označava količinu ukupnih suspendiranih čestica.

3.2.4. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika (KPK) predstavlja količinu utrošenog jakog oksidansa koji je potreban za oksidaciju organskih tvari koje su prisutne u otpadnoj vodi, a izražava se u ekvivalentnoj količini kisika kao $\text{mg O}_2/\text{L}$.

Određivanje KPK se odvija u epruветama 16 x 160 mm s brušenim čepom. U epruветu je potrebno prvo dodati 2 mL homogeniziranog uzorka i 2 mL otopine kalij-bikromata ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) koji se koristi kao sredstvo za oksidaciju koji oksidira preko 95 % prisutne

organske tvari te ih je potrebno jako dobro promiješati. Zatim je potrebno uz stijenku pažljivo dodavati 3 mL H₂SO₄ (pripremljena otapanjem AgSO₄ u koncentriranoj sulfatnoj kiselini zbog toga što AgSO₄ služi kao katalizator koji pospješuje oksidaciju organskih tvari koji teže oksidiraju). Epruvetu je potrebno zatim začepiti i dobro protresti kako bi se različite faze pomiješale te se ostavi 2 sata na stalku pri temperaturi od 150 °C. Nakon hlađenja, sadržaj je potrebno prebaciti u Erlenmeyerovu tikvicu kako bi se višak kalij-bikromata koji je zaostao nakon oksidacije iztitirao s 0,05 M otopinom feroamonij-sulfata [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ × 6H₂O] do promjene boje iz plavozelene u crvenosmeđu. Otopina feroamonij-sulfata (FAS) je nestabilna pa se prvotno određuje faktor odnosno stvarna koncentracija otopine titracijom standardne otopine kalij-bikromata s feroamonij-sulfatom.

Također, destilirana voda se koristi za slijepu probu na isti način.

$$KPK (mg O_2/L) = \frac{[V(FAS)_{sp} - V(FAS)_{uz}] \times c(FAS) \times \frac{1}{4} M(O_2)}{V_{uz}} \times 1000 \quad [2]$$

V_{uz} = volumen uzorka

$V(FAS)_{sp}$ = utrošak FAS za titraciju slijepa probe

$V(FAS)_{uz}$ = utrošak FAS za titraciju uzorka

$C(FAS)$ = stvarna koncentracija otopine FAS

3.2.5. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK₅)

Biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) predstavlja količinu kisika koju koriste bakterije i drugi mikroorganizmi tijekom razgradnje organske tvari u aerobnim uvjetima (uz prisustvo kisika) pri 20 °C u trajanju od 5 dana te se izražava u mg O₂/L.

Minimalno dvije Winkler-ove boce je potrebno napuniti dobro homogeniziranim uzorkom. U jednu bocu je neophodno dodati reagense za fiksiranje kisika kako bi se mogao odrediti kisik odmah ili najkasnije 24 sata nakon fiksiranja. Druga boca se inkubira u termostatu kroz 5 dana pri temperaturi od 20 °C kako bi se odredio kisik nakon inkubacije.

Boce se čepe pomoću kosog čepa kako bi se spriječilo stvaranje mjehurića koji mogu utjecati na dobivene vrijednosti izmjerene koncentracije otopljenog kisika. Premda se sve otpadne vode razlikuju i sadrže velik broj mikroorganizama potrebno je napraviti nekoliko razrjeđenja (voda za razrjeđenje priprema se iz otopina hranjivih soli) otpadne vode kako bi se utjecalo na smanjenje mikroorganizama u jedinici volumena kako ne bi došlo do prebrze potrošnje kisika.

Boca koja je namijenjena za trenutno određivanje kisika odmah ispod površine vode se pipetom 1 mL otopine $MnSO_4$ ili $MnCl_2$ i 1 mL alkalne otopine KI te se dobro promiješa. Ostavi se kako bi se slegao talog, a otopina od iznad taloga se pažljivo odsisa vodenom sisaljkom te se doda 2 mL razrijeđene H_2SO_4 (1:1) i promiješa kako bi se talog otopio. Dobivena otopina se titrira sa svježe pripremljenom 0,01 M otopinom $Na_2S_2O_3$ s prethodno određenim faktorom uz škrob kao indikator. Titracijom izlučeni jod prelazi u jodid pa se titracija provodi do obezbojenja.

Usporedno je potrebno raditi i slijepu probu s destiliranom vodom kako bi se ta dobivena vrijednost oduzela od konačnog rezultata za BPK_5 .

BPK_5 se izračunava iz razlike kisika određenog netom nakon pripreme uzorka otpadne vode i kisika preostalog nakon 5 dana inkubacije.

$$BPK_5 (mg O_2 / L) = \left[\left(\frac{a \times 80 \times f}{V_{boca} - V_{reagensi}} \right)_{odmah} - \left(\frac{a \times 80 \times f}{V_{boca} - V_{reagensi}} \right)_{nakon5dana} \right] \times R \quad [3]$$

a = ml 0,01M otopine Na-tiosulfata utrošeni za titraciju uzorka

f = faktor 0,01 M otopine Na-tiosulfata

V_{boca} = volumen Winkler boce (označen na boci)

$V_{reagensi}$ = volumen dodanih reagensa (2 mL)

R = razrjeđenje uzorka

3.2.6. Određivanje klorida

U 50 mL uzorka ili odgovarajući alikvot potrebno je dodati 1 mL indikatora K_2CrO_4 te se potom titrira s 0,02 M otopinom $AgNO_3$ koja sadrži već određen faktor sve do pojave slabo crvene boje. Usporedno se radi i slijepa proba sa destiliranom vodom.

Koncentracija klorida računa se prema formuli:

$$\gamma_{Cl^-} \text{ (mg/L)} = \frac{[(V_{AgNO_3})_{uz} - (V_{AgNO_3})_{sp}] \times M \times f \times A_r(Cl)}{V_{uz}} \times 1000 \quad [4]$$

$$(V_{AgNO_3})_{uz} = \text{mL } AgNO_3 \text{ za titraciju uzorka}$$

$$(V_{AgNO_3})_{sp} = \text{ml } AgNO_3 \text{ za titraciju slijepa probe}$$

$$M = \text{molaritet otopine } AgNO_3$$

$$f = \text{faktor otopine } AgNO_3$$

$$f = \frac{V_{NaCl} \times 0,02}{V_{AgNO_3} \times 0,02} \quad [5]$$

$$V_{NaCl} = \text{mL } 0,02 \text{ M otopine } NaCl \text{ (10 mL)}$$

$$V_{AgNO_3} = \text{mL } 0,02 \text{ M otopine } AgNO_3$$

3.2.7. Određivanja nitrata uz 2,6-dimetilfenol

U čaše od 100 mL potrebno je otpipetirati 35 mL smjese kiselina za nitrata (koncentrirana sulfatna kiselina, koncentrirana ortofosfatna kiselina i amonijev hidrogensulfid). Potom u svaku čašu se otpipetira po 5 mL standardne otopine ili uzorka i 5 mL otopine 2,6-dimetilfenola. Potrebno je dobro promiješati i ostaviti 30 minuta dok se paralelno radi i slijepa proba. Nakon 30 minuta se mjeri apsorbancija kod 324 nm.

Mjerenjem apsorbancije pripremljenih uzoraka dobiva se baždarni pravac iz kojeg se zatim iščitaju koncentracija nitrata u uzorcima.

3.2.8. Određivanje nitrita

Priprema standardne otopine iziskuje pripremu serije radnih standarda za izradu baždarnog pravca kod koje se koristi natrijev nitrit. Pipetira se 50 mL uzorka ili određeni alikvot u odmjernu tikvicu od 50 mL te se nadopuni do oznake destiliranom vodom. Zatim se doda 1 mL sulfanilne kiseline i 1 mL α -naftilamina i promiješa se. Pusti se da odstoji 15 minuta te se onda mjeri apsorbancija na spektrofotometru pri 500 nm. Identičnim načinom se postupa i sa standardima.

Neophodno je za svaki uzorak napraviti i korekciju na mutnoću dodatkom sulfanilne kiseline u uzorak, ali bez α -naftilamina.

3.2.9. Određivanje amonijaka salicilatnom kiselinom

U odmjernu tikvicu od 50 mL stavi se do 40 mL uzorka pri čemu treba korigirati pH vrijednost koja mora biti između 5,0 i 8,0. Potom se doda 4 mL pripremljene salicilat - citratne otopine, dobro se promućka pa se doda još 4 mL otopine reagensa (izosan G). pH treba iznositi 12,6 što je moguće postići kod neutralnih uzoraka. Uzorak je potrebno nadopuniti do oznake destiliranom vodom, dobro promiješati i ostaviti 1-3 sata na 25 °C. Nakon 1 sat najranije, a najkasnije prije 3 sata mjeri se apsorbancija na 655 + 2 nm prema slijepoj probi koja je načinjena od destilirane vode i navedenih reagensa.

Svaki pripravljeni standard se također tretira na isti način te se mjerenjem dobije baždarni pravac.

3.2.10. Određivanje otopljenog kisika

Otopljeni kisik se određuje pomoću kisikove osjetljive membranske elektrode polarografskog ili galvanskog tipa.

3.2.11. Određivanje mutnoće

U kivetu je potrebno staviti uzorak, potom se obrišu vanjske stijenke kivete te se kiveta stavlja u turbidimetar na određeno mjesto. Naposljetku se rezultat očitava s uređaja.

3.3. PROVEDBA STATISTIČKE I MULTIVARIJATNE ANALIZE

Analiza podataka izvršena je pomoću računalnog sustava Statistica (proizvođač „StatSoft“). Podaci se pomoću računalnog sustava prenose iz radnih Excel tablica za obradu te naposljetku prikazuju rezultate obrade u Word dokumente. Računalni sustav kao takav omogućuje da se svi podaci primjenom Windows naredbi „copy“ i „paste“ mogu prenijeti u druge programe poput MS Word. Programski sustav obuhvaća i proračune i grafičke prikaze koji su međusobno povezani, a najčešće se vrši analiza na: primjeni deskriptivne statistike, korelacije, multivarijatne statistike, statistički postupci kontrole kvalitete, višestruka regresija, neparametarska statistika i primjena metode najmanjih kvadrata za linearne i nelinearne modele.

Tablica s podacima je podijeljena u redove i stupce odnosno osmišljena je kao dvodimenzionalna matrica u kojoj su nazivi varijabli u prvom retku, a pripadajuće vrijednosti su u preostalim redovima.

Razina signifikantnosti rezultata (p) označava opis pouzdanosti dobivenih rezultata koja se prije određuje, a što je veća vrijednost manja je vjerojatnost da je opažena korelacije

između varijabli u uzorku pouzdan pokazatelj korelacije u stvarnom sustavu. Pojednostavljeno rečeno razina signifikantnosti označava vjerojatnost pogreške ukoliko se dobiveni rezultat prihvaća kao važeći, a pouzdanost rezultat iznosi $1-p$.

U brojnim statističkim analizama odabrana razina signifikantnosti iznosi $p \leq 0,05$ što predstavlja graničnu vrijednost za pouzdanost rezultata. Odnosno postoji 5 % vjerojatnosti pogreške da je takva korelacija između varijabli i u stvarnom sustavu.

3.3.1. Osnovna statistička obrada

Kako bi se provela osnovna statistička analiza, potrebno je sastaviti matricu podataka koja je uključivala uklanjanje određenih skupova podataka za koje nisu bili mjereni svi pokazatelji za određeno razdoblje. Stoga, ukupnu bazu podataka za određenu lokaciju predstavlja manji broj podataka od onih koji su prikupljeni tijekom dvije godine. Baza podataka za analizu se sastojala samo od cjelokupnih podataka za sve pokazatelje na određenoj lokaciji.

Obradom daljnjih eksperimentalnih podataka za sve varijable prije provedbe multivariabilnih analiza provedena je analiza normalnosti raspodjele Kolgorov-Smirnov testom. Ukoliko se testom za određene varijable nije utvrdila normalna raspodjela provedena je normalizacija (logaritamska transformacija).

3.4.2. Multivarijatna statistička analiza

U ovom diplomskom radu provedene su multivarijatne analize, točnije analiza glavnih komponenata (PCA), klaster analiza (CA) i faktorska analiza (FA).

Analiza glavnih komponenata (PCA, od engl. *Principal Component Analysis*) je vrlo upotrijebljen postupak za analizu podataka koji osigurava pojednostavljenu, ne parametarsku metodu u kojoj dolazi do izdvajanje bitne značajke i informacije iz skupova podataka primjenom rješenja iz linearne algebre. Maksimalni broj novih varijabli koji se može formirati jednak je broju izvornih, a nove varijable nisu međusobno korelirane (Sharma, 1996).

Temeljni koraci PCA analize su:

1. potrebno je standardizirati varijable kako bi zadovoljile uvjet da su sve na istoj razini u analizi, pošto su varijable iz različitih skala i jedinica mjerenja, tako da im je varijanca 1, a prosjek 0
2. između svih originalnih standardiziranih varijabli izračunati matrice korelacija
3. pronaći karakteristične vrijednosti glavnih komponenata
4. zanemariti komponente koje su nosioci proporcionalno neznatnog udjela varijance (obično prvih nekoliko nose 80 % - 90 % ukupne varijance što će se bolje uočiti nakon razrade faktorske analize (Hair i sur., 1995).

Glavne komponente se tumače pomoću karakterističnih vektora čije su vrijednosti u prvoj glavnoj komponenti prilično ravnomjerno raspoređene po svim izvornim varijablama. Zatim u drugoj glavnoj komponenti dolazi do sve veće razlike, što utječe na izdvajanje izvorne varijable s većim doprinosom te utječe na objašnjavanje i sažimanje ukupne varijabilnosti.

PCA se nerijetko koristi kao prethodni korak za provođenje nekih statističkih metoda poput: klaster analize, faktorske analize i regresijske analize.

Klaster analiza (CA, od engl. *Cluster Analysis*) koja se sastoji od grupe multivarijatnih tehnika čiji je temeljni zadatak klasificiranje ili klasteriranje raznih opažaja u skupine, grupe ili klastere tako da:

1. je svaka grupa homogena obzirom na pojedine varijable, odnosno da svi promatrani u jednoj grupi slični jedni drugima
2. je svaka grupa različita od druge s obzirom na pojedine varijable, odnosno da se opažaji u jednoj grupi moraju razlikovati od opažaja u drugoj grupi (Sharma, 1996)

Temeljni cilj ove analize je svrstavanje sličnih objekata pa je tako prvi korak izbor mjerila sličnosti tj. udaljenosti. Temeljna mjerila udaljenosti između određenih objekata su Euklidne udaljenosti (od engl. *Euclidean Distances*), odnosno kvadrat Euklidne udaljenosti (od engl. *Squared Euclidean Distances*) koji se obično koriste u ovim analizama. Dendogram je grafički prikaz na kojem je moguće uočavanje udaljenosti između pojedinih razina klastera.

Faktorska analiza (FA, od engl. *Factor Analysis*) označava statistički pristup za određivanje i analizu međusobnog odnosa brojnih varijabli utvrđivanjem seta cjelovitih skrivenih faktora. Ova analiza se temelji na određivanju manjeg broja faktora pa se kao i PCA analiza može smatrati kao redukcijaska metoda. Osnovni zadatak je identifikacija faktora i određivanje stupnja do kojeg su varijable objašnjene svakom dimenzijom. Postoji niz kriterija kojim se reducira broj varijabli te odabiru mjerni parametri i njihovi kriteriji. Sukladno takvom odabiru prema Kaiser-ovom kriteriju ostaju samo glavne komponente kojima odgovaraju svojstvene vrijednosti veće od 1 (*Eigen value* > 1). Drugi kriterij označava iznos kumulativnog % ukupne varijance koji predstavlja objašnjenje faktora kod kojeg prekidamo iteraciju. Iako je, za statistička testiranja, najčešće primjenjivana granica 95 %, mnogi se istraživači zadrže na puno manjem % (60 – 70 %) (Pecina, 2006).

Tumačenje faktora je subjektivan proces koji se temelji na objašnjavanju vrijednosti opterećenja i komunaliteta te u kojem se pridružuju imena svakom faktoru s obzirom na važnost faktora u izvornoj varijabli. Postoji nekoliko generaliziranih kriterija za otkrivanje značajnosti komunaliteta opterećenja:

1. veći uzorak ukazuje na manju komunalitetu koja se smatra značajnom
2. veći broj varijabli ukazuje na manju komunalitetu koju treba smatrati značajnom
3. veći broj faktora ukazuje na veću komunalitetu na faktorima koji slijede treba smatrati značajnom za interpretaciju (Sharma, 1996).

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom diplomskom radu provedena je matematičko statistička analiza baze podataka 12 odnosno 17 fizikalno – kemijskih parametara s ciljem prostorne karakterizacije onečišćenja otpadnih voda za tri lokacije na području grada Splita u periodu od dvije godine. Promatrani su parametri onečišćenja iskazani kao: temperatura zraka tijekom uzorkovanja, temperatura uzorka, pH, električna vodljivost, salinitet, suspendirana tvar, kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), kloridi, ukupna ulja i masti, mineralna ulja, taloživa tvar, nitrati, nitriti, amonijak, otopljeni kisik i mutnoću. Za lakše prikazivanje i razumijevanje rezultata u tablici 3 su prikazane oznake varijabli koje su korištene za matematičko statističku analizu.

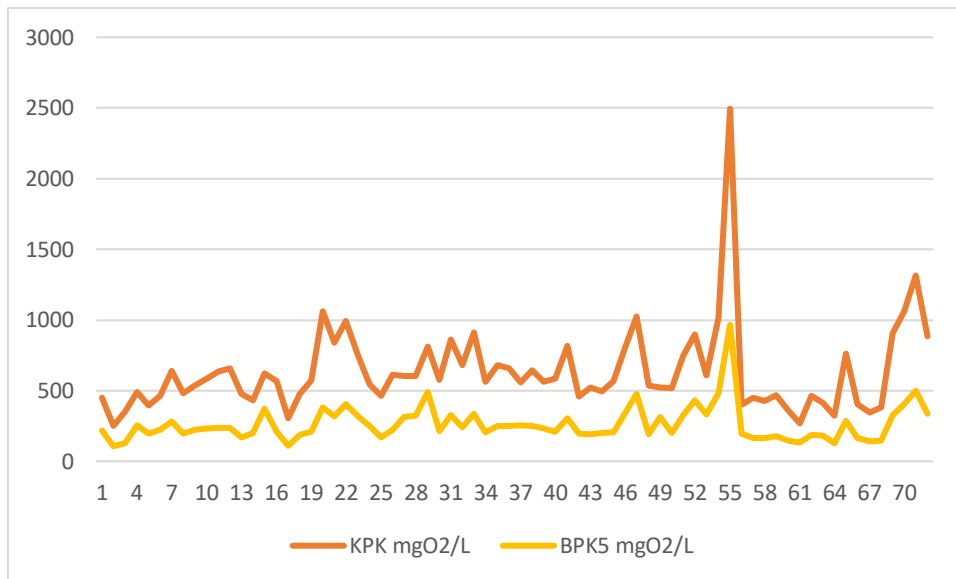
Tablica 3. Nazivi parametara onečišćenja i pripadajuće oznake korištene pri statističkoj analizi

Varijable	Oznake
Temperatura zraka tijekom uzorkovanja	T_z
Temperatura uzorka	T
pH	pH
Električna vodljivost	λ
Salinitet	Sal
Suspendirana tvar	ST
KPK	KPK
BPK ₅	BPK ₅
Kloridi	Cl ⁻
Ukupna ulja i masti	UUM
Mineralna ulja	MU
Taloživa tvar	TT
Nitrati	NO ₃ ⁻
Nitriti	NO ₂ ⁻
Amonijak	NH ₄ ⁺
Otopljeni kisik	DO
Mutnoća	NTU

Određivanje svih fizikalno kemijskih parametra provedeno je prema standardnim metodama za analizu voda i otpadnih voda (APHA, 1996) u laboratoriju vodovoda Split. S obzirom na, ranije spomenutu, varijabilnost sastava otpadne vode posebna pozornost posvećena je uzorkovanju otpadne vode. Zbog složenosti protjecanja otpadne vode kroz cijevi različitog promjera kao i činjenice da se pri protjecanju osim transporta odvijaju i različiti aerobni i anaerobni biokemijski procesi sastav otpadne vode nije isti po svim presjecima. Pri tome uzorak izuzet za analizu može imati različit sastav i znatno odstupati od sastava prosječne otpadne vode koja se nalazi u sustavu za odvodnju i obradu. Na promatranom sustavu crpnih stanica na području grada Splita, na lokacijama Divulje (1), Katalinića brig (2) i Stupe (3) provodi se mehanička obrada komunalne otpadne vode. Mehanička obrada otpadne vode odvaja samo krupni materijal, što ne utječe znatno na smanjenje organskog opterećenja pa je pri tome od osobite važnosti definirati mjesto uzimanja uzorka. Uzorak koji je izuzet prije grube rešetke razlikuje se od uzorka koji je izuzet iza fine rešetke. Analize kojima se utvrđuje učinkovitost određenog uređaja se mogu raditi samo u laboratorijskim uvjetima, a ne i u realnim pogonima. Stoga, proizvođači označavaju na uređajima učinkovitost kao smanjenje organskog opterećenja. Upravo iz tog razloga se rade analize pokazatelja onečišćenja otpadnih voda iza mehaničke rešetke.

Određivanje točne BPK_5 vrijednosti u laboratoriju je iznimno teško jer je gotovo nemoguće reproducirati realne uvjete koji se odvijaju u kanalizacijskom sustavu, sustavu pročišćavanja otpadnih voda i moru kao recipijentu. Pod realne uvjete mogu se svrstati temperatura, biološka zajednica, koncentracija kisika te protjecanje vode. Neizostavna je i činjenica da ukoliko je uzorak čekao više od 24 sata na analizu ili su prisutne tvari koji imaju utjecaj na biokemijsku razgradnju organske tvari dobivene vrijednosti će biti niske.

Jednostavniji organski spojevi se oksidiraju za 5 dana, shodno tome, za kompletnu biokemijsku oksidaciju organske tvari je potrebno puno vremena te se u komunalnim otpadnim vodama kroz isti vremenski period uspije razgraditi do 60 % sveukupnog organskog onečišćenja. Na slici 9 prikazan je odnos KPK i BPK_5 vrijednosti na lokaciji 1 za 2020. godinu kao primjer odnosa kemijske i biokemijske razgradnje na promatranom sustavu. Kemijsko oksidacijsko sredstvo razlaže i anorganske tvari koje mikrobnja populacija ne razlaže. Reakcije koje služe za određivanje KPK vrijednosti, pri povišenim temperaturama i vremenskom trajanju od 10 minuta, uspiju razgraditi i do 80 % ukupnog sadržaja organskih tvari.



Slika 9. Eksperimentalne KPK - vrijednosti i BPK₅ vrijednosti na lokaciji 1 za 2020. godinu

S obzirom da je zadaća rada bila statistička analiza pokazatelja onečišćenja rezultati svih ostalih ispitivanih parametara nisu grafički prikazani kao vrijednosti za određeno vremensko razdoblje nego su prikazani sumarni rezultati osnovne statističke analize po pojedinoj lokaciji za 2019. i 2020. godinu. Nakon provedbe fizikalno kemijske karakterizacije otpadne vode rezultati svih analiza prikupljeni su i upisani u računalni program za tablično računanje MS Excel. Od svih parametara sastavljena je ukupna baza podataka i podijeljena je zasebno za svaku godinu. Baza podataka za 2019. godinu na tri lokacije sadržavala je vrijednosti za 11 fizikalno kemijskih parametara, a baza za 2020. godinu 17 parametara. Uočeno je da za pojedini uzorak otpadne vode nisu određivani svi parametri. Sve ovo rezultiralo je nepotpunom bazom podataka iz koje su, za potrebe statističke analize, uklonjene varijable sa nedostatnim brojem podataka kao i skupovi podataka gdje nisu bili mjereni svi pokazatelji za neko određeno razdoblje. Nadalje za potrebe statističke analize bilo je potrebno ukloniti sve vrijednosti na kojima je vidljiv utjecaj grube i sustavske pogreške pri mjerenju jer se statistička analiza provodi samo uz slučajne pogreške. Grube pogreške označavaju pogreške koje su uzrokovane djelovanjem mjeritelja tijekom mjerenja, određenim disbalansom tijekom praćenja procesa ili u samom mjernom uređaju. Rezultat je subjektivan te se može zabilježiti netočna vrijednost, pogrešno očitati ili propustiti značajne znamenke prilikom očitavanja vrijednosti na instrumentu. Shodno tome, ukupnu bazu podataka za određenu lokaciju čini manji broj podataka od onih koji su prikupljeni tijekom određenog vremenskog perioda te su se u analizi koristili samo cjelokupni podaci za sve pokazatelje na

određenoj lokaciji. Nakon ovog provedenog postupka dobivena je pročišćena baza podataka fizikalno kemijskih parametara na tri lokacije za 2019. i 2020. godinu na kojoj je provedena statistička analiza. Za potrebe analize fizikalno kemijski parametri predstavljali su varijable s oznakama navedenim u tablici 3 i kao takve su prikazane u sljedećim tablicama i grafičkim prikazima po pojedinoj lokaciji i za svaku godinu.

Osnovna statistička analiza fizikalno – kemijskih parametara otpadne vode provedena je posebno za pojedinu lokaciju, a uključuje određivanje srednje vrijednosti, medijana, minimalne i maksimalne vrijednosti, varijance, standardne devijacije, koeficijenta varijabilnosti, standardne pogreške i koeficijente normalnosti razdiobe. Rezultati provedenih analiza prikazani su u tablicama 4-6.

Tablica 4. Rezultati osnovne statističke analize za lokaciju 1 za 2019. godinu

Variable	Lokacija 1 (2019)										
	N	Srednja vrijednost	Median	Min	Max	Varijanca	Std.Dev.	Koef.Var.	Standard Error	Skewness	Kurtosis
Tz	48	19,77	17	8	33,00	45,24	6,73	34,02	0,97	0,52	-0,93
T	48	19,29	18,45	15,6	25,30	8,04	2,84	14,70	0,41	0,29	-1,33
pH	48	9,26	7,6	7	87,30	132,36	11,50	124,18	1,66	6,93	47,97
λ	48	8821,42	3350	1695	29100,00	35321963,48	9236,99	104,71	1333,24	1,27	0,04
Sal	48	4,77	1,55	0,7	17,70	31,62	5,62	117,87	0,81	1,43	0,51
ST	48	236,85	204	53	896,00	25462,72	159,57	67,37	23,03	2,10	5,81
KPK	48	419,11	340	54,5	2020,00	95227,88	308,59	73,63	44,54	3,11	14,76
BPK5	48	167,94	136	28	709,00	13684,91	116,98	69,66	16,88	2,34	8,79
Cl ⁻	48	2562,48	785	321	9910,00	9986560,77	3160,15	123,32	456,13	1,44	0,55
UUM	48	41,47	36,58	6,64	171,28	806,43	28,40	68,48	4,10	2,25	8,40
MU	48	3,48	1,745	0,37	42,67	39,57	6,29	180,75	0,91	5,43	33,35
TT	48	7,39	5,25	0,7	34,00	41,20	6,42	86,84	0,93	1,99	5,42

Tablica 5. Rezultati osnovne statističke analize za lokaciju 2 za 2019. godinu

Varijable	Lokacija 2 (2019)										
	N	Srednja vrijednost	Median	Min	Max	Varijanca	Std.Dev.	Koef.Var.	Skewness	Kurtosis	
Tz	43	19,96	20,00	7,20	33,00	49,99	7,07	35,42	0,08	-1,01	
T	43	18,59	20,00	7,20	24,30	11,43	3,38	18,19	-0,88	1,38	
pH	43	8,38	8,20	7,70	18,20	2,39	1,54	18,44	6,42	41,74	
λ	43	2969,02	2480,00	732,00	11340,00	4389458,45	2095,10	70,57	2,57	7,18	
Sal	43	1,42	1,10	0,10	6,40	1,55	1,25	87,65	2,59	7,28	
ST	43	250,72	236,00	106,00	418,00	6664,63	81,64	32,56	0,41	-0,60	
KPK	43	442,16	423,00	182,00	706,00	13301,66	115,33	26,08	0,17	-0,05	
BPK5	43	175,44	169,00	68,00	276,00	2194,59	46,85	26,70	0,10	-0,19	
Cl ⁻	43	714,37	532,00	52,80	3496,00	474926,06	689,15	96,47	2,59	7,27	
UUM	43	45,56	44,38	8,23	84,06	294,65	17,17	37,68	0,37	-0,03	
MU	43	2,18	1,49	0,43	12,54	5,78	2,40	110,26	2,97	9,06	
TT	43	8,66	8,50	0,00	22,00	16,90	4,11	47,46	0,62	2,11	

Tablica 6. Rezultati osnovne statističke analize za lokaciju 3 za 2019. godinu

Varijable	Lokacija 3 (2019)									
	N	Srednja vrijednost	Medijan	Min	Max	Varijanca	Std.Dev.	Koef.Var.	Standard Error	Skewness
Tz	112	18,49	17,50	6,50	33,00	34,66	5,89	31,84	0,556	0,349
T	112	16,42	17,50	2,90	23,80	30,88	5,56	33,85	0,525	-1,363
pH	112	7,78	7,80	7,00	8,90	0,10	0,31	4,05	0,030	0,265
λ	112	2110,86	1624,00	414,00	6940,00	734143,44	1316,87	62,39	124,432	1,725
Sal	112	0,90	0,60	0,00	3,80	0,59	0,77	85,03	0,073	1,731
ST	112	389,75	315,00	66,00	1888,00	86949,74	294,87	75,66	27,863	2,415
KPK	112	806,28	626,00	152,00	4185,00	488116,51	698,65	86,65	66,017	2,774
BPK ₅	112	503,75	266,50	33,00	14222,00	870481,05	1367,66	271,49	129,231	9,325
Cl ⁻	112	394,06	225,00	44,50	1858,00	153216,12	391,43	99,33	36,986	1,812
UUM	112	112,22	63,46	11,79	1064,00	21277,97	145,87	129,98	13,783	3,919
MU	112	5,13	3,24	0,50	96,26	87,56	9,36	182,47	0,884	8,527
TT	112	11,22	10,00	0,30	45,00	56,10	7,49	66,73	0,708	1,599

Osnovnom statističkom analizom podataka za sve tri lokacije u 2019. godini promatrano je 12 varijabli. Na sve tri lokacije uočena su veća odstupanja kod električne vodljivosti i klorida te su povišene vrijednosti suspendirane tvari na lokacijama, a KPK i BPK₅ vrijednosti su povišene na lokaciji 3. Povišene vrijednosti električne vodljivosti i klorida se mogu pripisati smještaju kanalizacijskog sustava uz morsku obalu te dobivene vrijednosti ukazuju na moguće propuštanje kanalizacijskog sustava. Povišene vrijednosti suspendirane tvari, KPK i BPK₅ ukazuju na promjene u sastavu komunalne otpadne vode koje su rezultat aktivnosti stanovništva na određenom području.

Tablica 7. Rezultati osnovne statističke analize za lokaciju 1 za 2020. godinu

Variable	Lokacija 1 (2020)									
	N	Srednja vrijednost	Median	Min	Max	Varijanca	Std.Dev.	Koef.Var.	Standard Error	Skewness
Tz	76,00	13,01	13,00	4,00	28,10	16,27	4,03	31,01	0,46	0,56
T	76,00	15,00	14,90	8,80	18,40	1,74	1,32	8,80	0,15	-0,82
pH	76,00	8,01	8,00	7,00	8,90	0,06	0,25	3,17	0,03	0,11
λ	76,00	1752,53	1513,00	936,00	5970,00	838397,75	915,64	52,25	105,03	2,60
Sal	76,00	0,70	0,60	0,20	3,20	0,30	0,55	79,10	0,06	2,50
ST	76,00	324,05	302,00	90,00	1155,00	26761,70	163,59	50,48	18,77	1,83
KPK	76,00	629,38	565,50	251,00	2495,00	91504,99	302,50	48,06	34,70	3,41
BPK ₅	76,00	261,74	227,50	106,00	966,00	15391,40	124,06	47,40	14,23	2,75
Cl ⁻	76,00	321,07	204,00	64,00	1613,00	99936,99	316,13	98,46	36,26	1,98
UUM	76,00	51,11	47,73	9,43	94,51	298,95	17,29	33,83	1,98	0,49
MU	76,00	2,60	2,05	0,27	11,47	3,59	1,89	72,78	0,22	1,95
TT	76,00	9,20	8,00	3,00	50,00	36,68	6,06	65,84	0,69	4,41
NO ₃	76,00	0,29	0,26	0,11	0,89	0,02	0,15	52,55	0,02	2,01
NO ₂	76,00	0,11	0,06	0,01	0,44	0,01	0,12	107,72	0,01	1,17
NH ₄	76,00	51,30	53,14	24,29	88,65	176,51	13,29	25,90	1,52	-0,13
DO	76,00	3,93	3,60	0,50	7,50	3,52	1,88	47,67	0,22	0,14
NTU	76,00	154,46	123,50	56,90	1162,00	18330,11	135,39	87,65	15,53	5,75

Tablica 8. Rezultati osnovne statističke analize za lokaciju 2 za 2020. godinu

Varijable	Lokacija 2 (2020)										
	N	Srednja vrijednost	Median	Min	Max	Varijanca	Std.Dev.	Koef.Var.	Standard Error	Skewness	Kurtosis
Tz	35	10,56	10,00	2,90	27,90	19	4,32	40,91	0,73	2,025	6,819
T	35	14,91	14,90	13,30	18,30	1	0,83	5,60	0,14	1,699	7,447
pH	35	8,21	8,20	7,80	8,40	0	0,12	1,45	0,02	-1,348	3,148
λ	35	4233,31	4100,00	796,00	8460,00	1786273	1336,52	31,57	225,91	0,538	2,389
Sal	35	2,17	2,10	0,20	4,70	1	0,78	36,13	0,13	0,626	2,542
ST	35	265,20	238,00	124,00	532,00	9219	96,02	36,21	16,23	1,163	1,416
KPK	35	502,66	538,00	181,00	728,00	18309	135,31	26,92	22,87	-0,485	-0,343
BPK5	35	223,83	217,00	88,00	589,00	8190	90,50	40,43	15,30	1,827	6,736
Cl ⁻	35	1163,17	1028,00	133,00	3715,00	359939	599,95	51,58	101,41	2,449	9,313
UUM	35	45,74	44,38	11,14	103,59	273	16,51	36,10	2,79	0,933	3,654
MU	35	2,20	2,00	0,60	6,37	2	1,33	60,26	0,22	0,824	1,093
TT	35	9,09	9,00	1,00	20,00	16	4,02	44,18	0,68	0,504	1,054
NO ₃	35	0,24	0,21	0,10	0,55	0	0,10	41,54	0,02	1,808	3,218
NO ₂	35	0,17	0,13	0,01	0,49	0	0,13	78,62	0,02	0,643	-0,605
NH ₄	35	38,82	39,63	11,77	55,90	73	8,56	22,05	1,45	-1,262	2,625
DO	35	1,51	1,00	0,60	6,30	1	1,20	78,96	0,20	2,372	6,730
NTU	35	101,75	96,00	17,40	179,00	1147	33,87	33,29	5,73	0,125	0,476

Tablica 9. Rezultati osnovne statističke analize za lokaciju 3 za 2020. godinu

Varijable	Lokacija 3 (2020)										
	N	Srednja vrijednost	Median	Min	Max	Varijanca	Std.Dev.	Koef.Var.	Skewness	Kurtosis	
Tz	76	13,01	13,00	4,00	28,10	16,27	4,0337	31,01	0,563	2,048	
T	76	15,00	14,90	8,80	18,40	1,74	1,3193	8,80	-0,820	7,364	
pH	76	8,01	8,00	7,00	8,90	0,07	0,2558	3,19	0,195	5,622	
λ	76	1752,46	1513,00	936,00	5970,00	838486,81	915,6893	52,25	2,600	7,643	
Sal	76	0,70	0,60	0,20	3,20	0,30	0,5516	79,10	2,501	7,201	
ST	76	324,05	302,00	90,00	1155,00	26761,70	163,5900	50,48	1,832	7,420	
KPK	76	629,38	565,50	251,00	2495,00	91504,99	302,4979	48,06	3,412	18,621	
BPK5	76	261,74	227,50	106,00	966,00	15391,40	124,0621	47,40	2,746	12,879	
Cl ⁻	76	321,07	204,00	64,00	1613,00	99936,99	316,1281	98,46	1,976	4,016	
UUM	76	51,05	47,73	9,43	94,51	296,25	17,2119	33,72	0,486	0,185	
MU	76	2,60	2,05	0,27	11,47	3,59	1,8946	72,78	1,951	5,922	
TT	76	9,20	8,00	3,00	50,00	36,68	6,0561	65,84	4,407	27,525	
NO ₃ -	76	0,29	0,26	0,11	0,89	0,02	0,1519	52,55	2,008	4,841	
NO ₂ -	76	0,11	0,06	0,01	0,44	0,01	0,1198	107,72	1,171	-0,061	
NH ₄ ⁺	76	51,30	53,14	24,29	88,65	176,51	13,2857	25,90	-0,129	-0,164	
DO	76	3,94	3,60	0,50	7,50	3,55	1,8850	47,83	0,153	-0,913	
NTU	76	158,99	125,50	56,90	1162,00	18751,01	136,9343	86,13	5,501	38,751	

U 2020. godini osnovnom statističkom analizom podataka promatrano je 17 varijabli na svim lokacijama. Kao što su i u 2019. godini na lokacijama bile povišene vrijednosti

električne vodljivosti i klorida tako je i u 2020. godini te se ove vrijednosti također mogu pripisati blizini mora koje može prodrijeti u kanalizacijski sustav.

Osnovna statistička analiza dala je rezultate koji iskazuju važnost određenih parametara te ujedno i služe za kontrolu mjernog sustava, dobivenih rezultata kao i daljnje uporabljivosti rezultata pojedinih parametara. Nadalje, poslužili su kao osnova za daljnju složeniju statističku analizu te se mogu uporabiti za postavljanje predikcijskih matematičkih modela za rad i optimizaciju sustava odvodnje i pročišćavanja.

Projektiranje uređaja za obradu otpadnih voda moguće je uz kontinuirano praćenje i određivanje statističkih parametara pri kojima se teorijski potkrepljuje primjena na realni sustav imajući na umu problem mješovite kulture. Statistička obrada mjerenih rezultata je preduvjet za postavljanje određenog matematičkog modela koji opisuje proces, a neizostavna stavka u svakom znanstvenom istraživanju koji se temelji na eksperimentu. Statističkom obradom se omogućava bolji uvid u proces, učinkovitiju kontrolu i optimizaciju.

Iznimno dobro poznavanje procesa utječe na sigurno vođenje procesa, a kako su biotehnološki procesi složeni i vrlo osjetljivi te sadrže brojne čimbenike o kojima i ovisе, samo poznavanje procesa i statistička obrada mjerenih rezultata smanjuje taj problem.

Proces obrade otpadne vode za razliku od ostalih biotehnoloških procesa se ističe zbog problema optimalnog vođenja. Pritok „sirovine“ točnije svježe otpadne vode je nestalan, a sastav je također promjenjiv i nestalan. S druge strane radni mikroorganizam nije samo jedan nego je to mješovita kultura mikroorganizama (aktivni mulj) čiji sastav nije poznat, a na njih također utječu brojni čimbenici, primjerice sastav otpadne vode, klimatskih promjena i slično pa i reakcije koje mikroorganizmi provode nisu uvijek iste i vremenski su promjenjive. Dakle, radi se o složenom, dinamičkom, nelinearnom procesu, uvjetovanom različitim biološkim, kemijskim i fizikalnim čimbenicima (Zeng i sur, 2003).

S ciljem što bolje usporedbe i utvrđivanja međudjelovanja pojedinih parametara otpadne vode postavljena je korelacijska matrica svih pokazatelja tijekom dvije godine na sve tri lokacije. Rezultati su prikazani u tablicama 10-15. Korelacijske matrice je potrebno napraviti kako bi definirali Pearsonove koeficijente korelacije ($-1 < r < +1$) koji utječu na jakost i smjer korelacije između pojedinih varijabli.

Tablica 10. Korelacijska matrica za lokaciju 1 za 2019. godinu

Variable	Lokacija 1 (2019) Korelacijska matrica											
	Tz	T	pH	λ	Sal	ST	KPK	BPK5	Cl ⁻	UUM	MU	TT
Tz	1,00	0,93	-0,06	-0,36	-0,40	0,17	0,43	0,44	-0,40	0,46	0,18	0,26
T	0,93	1,00	-0,01	-0,29	-0,34	0,26	0,50	0,51	-0,34	0,50	0,24	0,26
pH	-0,06	-0,01	1,00	0,27	0,29	-0,14	-0,01	-0,03	0,29	-0,14	-0,05	-0,12
λ	-0,36	-0,29	0,27	1,00	0,95	0,05	-0,03	-0,01	0,95	-0,06	0,13	-0,26
Sal	-0,40	-0,34	0,29	0,95	1,00	-0,14	-0,27	-0,23	1,00	-0,27	-0,16	-0,33
ST	0,17	0,26	-0,14	0,05	-0,14	1,00	0,83	0,82	-0,15	0,74	0,73	0,44
KPK	0,43	0,50	-0,01	-0,03	-0,27	0,83	1,00	0,96	-0,28	0,85	0,83	0,40
BPK5	0,44	0,51	-0,03	-0,01	-0,23	0,82	0,96	1,00	-0,23	0,85	0,78	0,43
Cl ⁻	-0,40	-0,34	0,29	0,95	1,00	-0,15	-0,28	-0,23	1,00	-0,27	-0,16	-0,33
UUM	0,46	0,50	-0,14	-0,06	-0,27	0,74	0,85	0,85	-0,27	1,00	0,77	0,43
MU	0,18	0,24	-0,05	0,13	-0,16	0,73	0,83	0,78	-0,16	0,77	1,00	0,31
TT	0,26	0,26	-0,12	-0,26	-0,33	0,44	0,40	0,43	-0,33	0,43	0,31	1,00

Tablica 11. Korelacijska matrica za lokaciju 2 za 2019. godinu

Variable	Lokacija 2 (2019) Korelacijska matrica											
	Tz	T	pH	λ	Sal	ST	KPK	BPK5	Cl ⁻	UMM	MU	TT
Tz	1,00	0,86	0,07	-0,21	-0,20	0,09	0,43	0,52	-0,21	0,09	-0,02	0,42
T	0,86	1,00	0,09	-0,12	-0,11	0,01	0,33	0,34	-0,09	-0,09	-0,01	0,40
pH	0,07	0,09	1,00	-0,08	-0,09	0,10	0,26	0,17	-0,10	0,08	-0,09	0,11
λ	-0,21	-0,12	-0,08	1,00	1,00	-0,22	-0,17	-0,21	0,98	-0,31	-0,11	-0,15
Sal	-0,20	-0,11	-0,09	1,00	1,00	-0,22	-0,16	-0,20	0,98	-0,32	-0,11	-0,15
ST	0,09	0,01	0,10	-0,22	-0,22	1,00	0,46	0,18	-0,28	0,47	0,03	0,28
KPK	0,43	0,33	0,26	-0,17	-0,16	0,46	1,00	0,75	-0,17	0,22	-0,09	0,26
BPK5	0,52	0,34	0,17	-0,21	-0,20	0,18	0,75	1,00	-0,22	0,14	0,09	0,20
Cl ⁻	-0,21	-0,09	-0,10	0,98	0,98	-0,28	-0,17	-0,22	1,00	-0,32	-0,10	-0,19
UMM	0,09	-0,09	0,08	-0,31	-0,32	0,47	0,22	0,14	-0,32	1,00	-0,03	0,23
MU	-0,02	-0,01	-0,09	-0,11	-0,11	0,03	-0,09	0,09	-0,10	-0,03	1,00	-0,19
TT	0,42	0,40	0,11	-0,15	-0,15	0,28	0,26	0,20	-0,19	0,23	-0,19	1,00

Tablica 12. Korelacijska matrica za lokaciju 3 za 2019. godinu

Varijable	Lokacija 3 (2019) Korelacijska matrica											
	Tz	T	pH	λ	Sal	ST	KPK	BPK5	Cl ⁻	UUM	MU	TT
Tz	1,00	0,26	-0,10	-0,04	-0,03	0,13	0,10	0,00	-0,11	0,09	0,21	-0,02
T	0,26	1,00	0,12	0,20	0,20	-0,10	-0,03	0,02	0,17	0,01	0,02	-0,10
pH	-0,10	0,12	1,00	-0,17	-0,18	-0,23	-0,41	-0,28	-0,22	-0,33	0,01	-0,06
λ	-0,04	0,20	-0,17	1,00	1,00	0,52	0,52	0,22	0,95	0,50	-0,02	0,38
Sal	-0,03	0,20	-0,18	1,00	1,00	0,50	0,53	0,22	0,96	0,47	-0,02	0,36
ST	0,13	-0,10	-0,23	0,52	0,50	1,00	0,51	0,28	0,49	0,72	0,08	0,64
KPK	0,10	-0,03	-0,41	0,52	0,53	0,51	1,00	0,55	0,44	0,63	0,14	0,45
BPK5	0,00	0,02	-0,28	0,22	0,22	0,28	0,55	1,00	0,18	0,43	0,12	0,18
Cl ⁻	-0,11	0,17	-0,22	0,95	0,96	0,49	0,44	0,18	1,00	0,41	-0,05	0,36
UUM	0,09	0,01	-0,33	0,50	0,47	0,72	0,63	0,43	0,41	1,00	0,18	0,58
MU	0,21	0,02	0,01	-0,02	-0,02	0,08	0,14	0,12	-0,05	0,18	1,00	0,01
TT	-0,02	-0,10	-0,06	0,38	0,36	0,64	0,45	0,18	0,36	0,58	0,01	1,00

Rezultati korelacijskih matrica za 2019. godinu pokazuju značajnu korelaciju među pojedinim varijablama što je vidljivo iz crveno označenih Pearsonovih korelacija u tablicama. Što su vrijednosti bliže 1 to je veća jakost među varijablama, a mogu se istaknuti najznačajnije: λ - Sal (0,965) (Tablica 10), BPK₅ – KPK (0,75) (Tablica 11), Cl⁻ - Sal (0,96) (Tablica 12).

Tablica 13. Korelacijska matrica za lokaciju 1 za 2020. godinu

Variable	Lokacija 1 (2020) Korelacijska matrica																
	Tz	T	pH	λ	Sal	ST	KPK	BPK5	Cl ⁻	UUM	MU	TT	NO ₃	NO ₂	NH ₄	DO	NTU
Tz	1,00	0,61	0,06	0,21	0,22	-0,02	0,22	0,16	0,25	0,22	0,06	0,12	-0,16	-0,52	0,14	-0,26	0,01
T	0,61	1,00	-0,00	0,11	0,13	-0,01	0,12	0,07	0,25	0,18	0,11	-0,02	-0,08	-0,23	0,01	-0,12	0,08
pH	0,06	-0,00	1,00	0,16	0,16	0,29	0,25	0,22	0,10	0,03	0,00	0,14	-0,17	0,02	0,47	-0,19	0,13
λ	0,21	0,11	0,16	1,00	1,00	0,07	0,10	0,09	0,86	0,16	0,03	-0,02	-0,27	-0,28	0,32	-0,35	-0,02
Sal	0,22	0,13	0,16	1,00	1,00	0,09	0,10	0,10	0,85	0,17	0,03	-0,02	-0,30	-0,27	0,34	-0,37	-0,02
ST	-0,02	-0,01	0,29	0,07	0,09	1,00	0,53	0,57	-0,07	0,29	0,30	0,38	-0,09	-0,16	0,44	-0,20	0,77
KPK	0,22	0,12	0,25	0,10	0,10	0,53	1,00	0,95	0,08	0,38	0,22	0,77	-0,11	-0,13	0,37	-0,18	0,45
BPK5	0,16	0,07	0,22	0,09	0,10	0,57	0,95	1,00	0,06	0,37	0,21	0,70	-0,10	-0,14	0,38	-0,15	0,49
Cl ⁻	0,25	0,25	0,10	0,86	0,85	-0,07	0,08	0,06	1,00	0,17	0,03	-0,11	-0,10	-0,21	0,08	-0,18	-0,04
UUM	0,22	0,18	0,03	0,16	0,17	0,29	0,38	0,37	0,17	1,00	0,35	0,23	-0,04	-0,13	0,20	-0,26	0,20
MU	0,06	0,11	0,00	0,03	0,03	0,30	0,22	0,21	0,03	0,35	1,00	0,05	-0,03	-0,24	0,08	-0,14	0,24
TT	0,12	-0,02	0,14	-0,02	-0,02	0,38	0,77	0,70	-0,11	0,23	0,05	1,00	0,01	0,02	0,26	-0,17	0,29
NO ₃	-0,16	-0,08	-0,17	-0,27	-0,30	-0,09	-0,11	-0,10	-0,10	-0,04	-0,03	0,01	1,00	0,20	-0,28	0,30	-0,03
NO ₂	-0,52	-0,23	0,02	-0,28	-0,27	-0,16	-0,13	-0,14	-0,21	-0,13	-0,24	0,02	0,20	1,00	-0,01	0,20	-0,18
NH ₄	0,14	0,01	0,47	0,32	0,34	0,44	0,37	0,38	0,08	0,20	0,08	0,26	-0,28	-0,01	1,00	-0,55	0,23
DO	-0,26	-0,12	-0,19	-0,35	-0,37	-0,20	-0,18	-0,15	-0,18	-0,26	-0,14	-0,17	0,30	0,20	-0,55	1,00	0,06
NTU	0,01	0,08	0,13	-0,02	-0,02	0,77	0,45	0,49	-0,04	0,20	0,24	0,29	-0,03	-0,18	0,23	0,06	1,00

Tablica 14. Korelacijska matrica za lokaciju 2 za 2020. godinu

Varijable	Lokacija 2 (2020) Korelacijska matrica																
	Tz	T	pH	λ	Sal	ST	KPK	BPK5	Cl ⁻	UUM	MU	TT	NO ₃	NO ₂	NH ₄	DO	NTU
Tz	1,00	0,78	-0,63	0,33	0,36	-0,06	-0,17	-0,20	0,41	0,01	0,44	-0,07	-0,04	-0,25	-0,27	0,07	0,22
T	0,78	1,00	-0,37	0,09	0,10	0,02	0,05	-0,03	0,17	0,26	0,43	0,06	-0,03	-0,06	-0,03	-0,15	0,32
pH	-0,63	-0,37	1,00	-0,30	-0,32	0,23	0,47	0,27	-0,39	0,35	-0,18	0,41	0,14	0,35	0,59	-0,34	0,14
λ	0,33	0,09	-0,30	1,00	1,00	-0,13	-0,04	0,13	0,83	-0,07	0,22	0,06	-0,21	-0,10	-0,07	-0,30	-0,12
Sal	0,36	0,10	-0,32	1,00	1,00	-0,13	-0,06	0,12	0,83	-0,09	0,22	0,05	-0,20	-0,11	-0,08	-0,28	-0,13
ST	-0,06	0,02	0,23	-0,13	-0,13	1,00	0,49	0,37	-0,21	0,33	-0,05	0,33	-0,02	-0,04	0,34	-0,23	0,27
KPK	-0,17	0,05	0,47	-0,04	-0,06	0,49	1,00	0,49	-0,24	0,49	0,14	0,55	-0,10	0,15	0,68	-0,70	0,60
BPK5	-0,20	-0,03	0,27	0,13	0,12	0,37	0,49	1,00	-0,05	0,17	-0,17	0,30	0,30	-0,03	0,42	-0,55	0,25
Cl ⁻	0,41	0,17	-0,39	0,83	0,83	-0,21	-0,24	-0,05	1,00	-0,23	0,16	-0,04	-0,17	-0,15	-0,14	-0,07	-0,21
UUM	0,01	0,26	0,35	-0,07	-0,09	0,33	0,49	0,17	-0,23	1,00	0,42	0,42	0,03	0,28	0,45	-0,55	0,40
MU	0,44	0,43	-0,18	0,22	0,22	-0,05	0,14	-0,17	0,16	0,42	1,00	0,08	-0,08	0,12	0,03	-0,20	0,15
TT	-0,07	0,06	0,41	0,06	0,05	0,33	0,55	0,30	-0,04	0,42	0,08	1,00	-0,04	-0,01	0,37	-0,44	0,30
NO ₃	-0,04	-0,03	0,14	-0,21	-0,20	-0,02	-0,10	0,30	-0,17	0,03	-0,08	-0,04	1,00	0,22	0,02	0,02	0,02
NO ₂	-0,25	-0,06	0,35	-0,10	-0,11	-0,04	0,15	-0,03	-0,15	0,28	0,12	-0,01	0,22	1,00	0,28	-0,23	0,11
NH ₄	-0,27	-0,03	0,59	-0,07	-0,08	0,34	0,68	0,42	-0,14	0,45	0,03	0,37	0,02	0,28	1,00	-0,73	0,43
DO	0,07	-0,15	-0,34	-0,30	-0,28	-0,23	-0,70	-0,55	-0,07	-0,55	-0,20	-0,44	0,02	-0,23	-0,73	1,00	-0,49
NTU	0,22	0,32	0,14	-0,12	-0,13	0,27	0,60	0,25	-0,21	0,40	0,15	0,30	0,02	0,11	0,43	-0,49	1,00

Tablica 15. Korelacijska matrica za lokaciju 3 za 2020. godinu

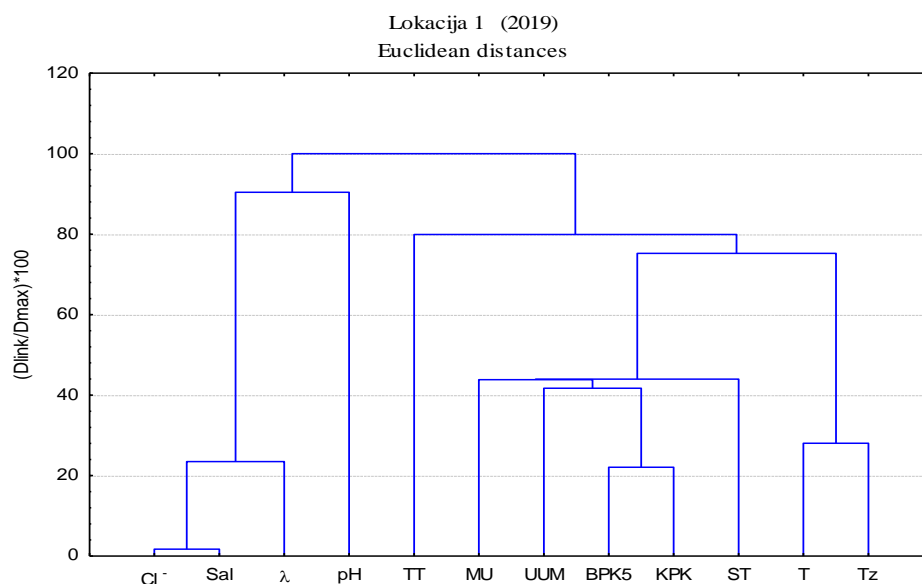
Varijable	Lokacija 3 (2020) Korelacijska matrica																
	Tz	T	pH	λ	Sal	ST	KPK	BPK5	Cl ⁻	UUM	MU	TT	NO ₃	NO ₂	NH ₄	DO	NTU
Tz	1,00	0,61	-0,06	0,21	0,22	-0,02	0,22	0,16	0,25	0,22	0,06	0,12	-0,16	-0,52	0,14	-0,25	0,01
T	0,61	1,00	-0,15	0,11	0,13	-0,01	0,12	0,07	0,25	0,18	0,11	-0,02	-0,08	-0,23	0,01	-0,12	0,10
pH	-0,06	-0,15	1,00	0,13	0,13	0,24	0,10	0,11	-0,06	-0,11	-0,05	0,14	-0,17	0,13	0,52	-0,19	0,01
λ	0,21	0,11	0,13	1,00	1,00	0,07	0,10	0,09	0,86	0,16	0,03	-0,02	-0,27	-0,28	0,32	-0,35	-0,03
Sal	0,22	0,13	0,13	1,00	1,00	0,09	0,10	0,10	0,85	0,17	0,03	-0,02	-0,30	-0,27	0,34	-0,37	-0,02
ST	-0,02	-0,01	0,24	0,07	0,09	1,00	0,53	0,57	-0,07	0,29	0,30	0,38	-0,09	-0,16	0,44	-0,20	0,75
KPK	0,22	0,12	0,10	0,10	0,10	0,53	1,00	0,95	0,08	0,39	0,22	0,77	-0,11	-0,13	0,37	-0,18	0,44
BPK5	0,16	0,07	0,11	0,09	0,10	0,57	0,95	1,00	0,06	0,37	0,21	0,70	-0,10	-0,14	0,38	-0,15	0,50
Cl ⁻	0,25	0,25	-0,06	0,86	0,85	-0,07	0,08	0,06	1,00	0,17	0,03	-0,11	-0,10	-0,21	0,08	-0,18	-0,05
UUM	0,22	0,18	-0,11	0,16	0,17	0,29	0,39	0,37	0,17	1,00	0,35	0,23	-0,04	-0,13	0,20	-0,26	0,21
MU	0,06	0,11	-0,05	0,03	0,03	0,30	0,22	0,21	0,03	0,35	1,00	0,05	-0,03	-0,24	0,08	-0,14	0,25
TT	0,12	-0,02	0,14	-0,02	-0,02	0,38	0,77	0,70	-0,11	0,23	0,05	1,00	0,01	0,02	0,26	-0,17	0,28
NO ₃	-0,16	-0,08	-0,17	-0,27	-0,30	-0,09	-0,11	-0,10	-0,10	-0,04	-0,03	0,01	1,00	0,20	-0,28	0,30	-0,04
NO ₂	-0,52	-0,23	0,13	-0,28	-0,27	-0,16	-0,13	-0,14	-0,21	-0,13	-0,24	0,02	0,20	1,00	-0,01	0,19	-0,20
NH ₄	0,14	0,01	0,52	0,32	0,34	0,44	0,37	0,38	0,08	0,20	0,08	0,26	-0,28	-0,01	1,00	-0,55	0,23
DO	-0,25	-0,12	-0,19	-0,35	-0,37	-0,20	-0,18	-0,15	-0,18	-0,26	-0,14	-0,17	0,30	0,19	-0,55	1,00	0,02
NTU	0,01	0,10	0,01	-0,03	-0,02	0,75	0,44	0,50	-0,05	0,21	0,25	0,28	-0,04	-0,20	0,23	0,02	1,00

Korelacijske matrice za 2020. godinu također pokazuju značajne korelacije između varijabli koje su označene crvenom bojom. Mogu se istaknuti najznačajnije korelacije: NTU – ST (0,77) (Tablica 13), DO – KPK (-0,70) (Tablica 14), TT – KPK (0,77) (Tablica 15).

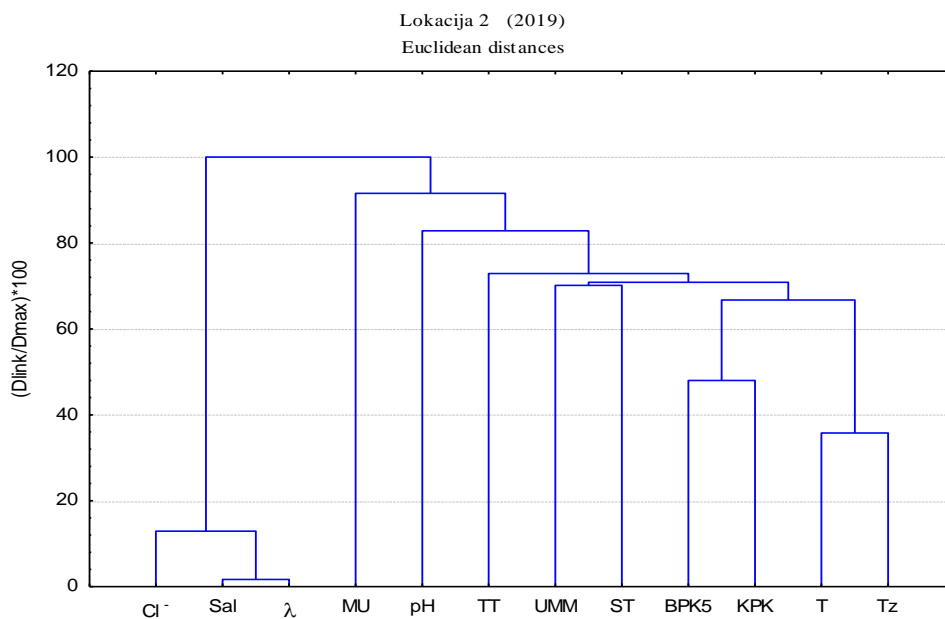
Rezultati korelacijske matrice ukazali su na osnovni međusobni utjecaj pojedinih parametara. Parametri sa značajnom korelacijom mogu se uključiti u izradu modela.

Međudjelovanje fizikalno – kemijskih parametara kvalitete otpadne vode na području grada Splita određeno je i primjenom multivarijatne statističke analize. Postoje brojna istraživanja (Shrestha i Kazama, 2007; Zhang i sur., 2009; Pejman i sur., 2009) u kojima se primjenjivala multivarijatna statistička analiza da bi se procijenila kvaliteta vode i utvrdile sličnosti i razlike između promatranih pokazatelja kao i prostorna raspodijeljenost određenih pokazatelja. U ovom radu izabrane su klaster analiza (CA), faktorska analiza (FA) i analiza glavnih sastavnica (PCA).

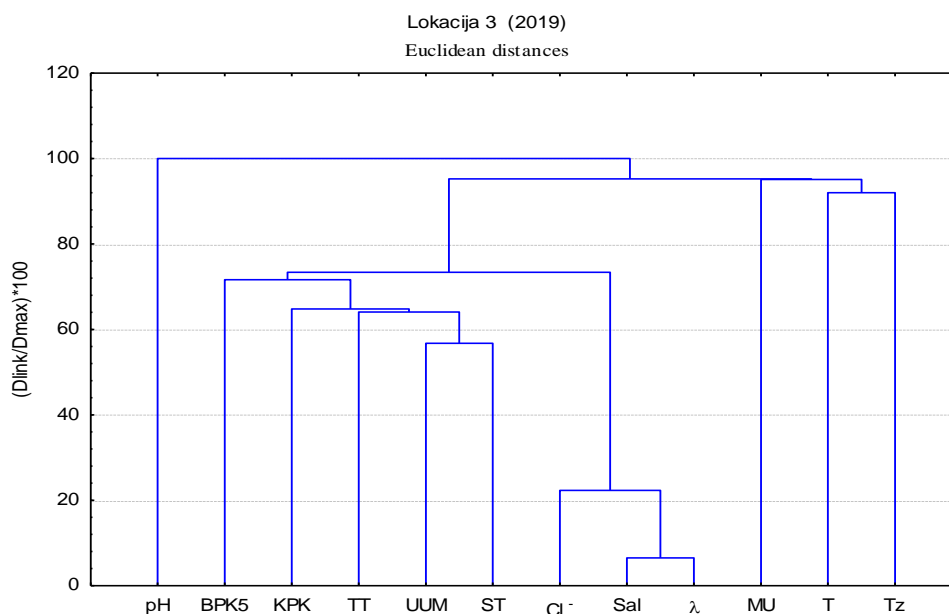
Provedena klaster analiza (CA) omogućila je svrstavanje objekata na temelju međusobne sličnosti objekata, a rezultati klaster analize prikazani su na slikama 10-15 kao dendogrami u kojima je mjerilo sličnosti uzet kvadrat Euklidne udaljenosti. Dendogram omogućuje vizualni pregled postupaka grupiranja, prikazavši pojedine skupine i njihovu blizinu sa značajnim smanjenjem izvornih podataka (Shrestha i Kazama, 2007).



Slika 10. Klaster analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 1 za 2019. godinu



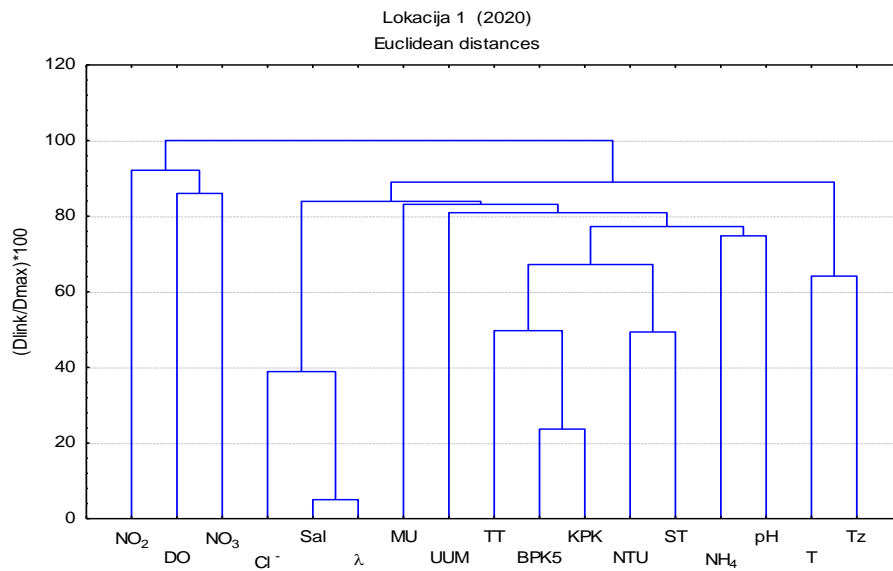
Slika 11. Klaster analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 2 za 2019. godinu



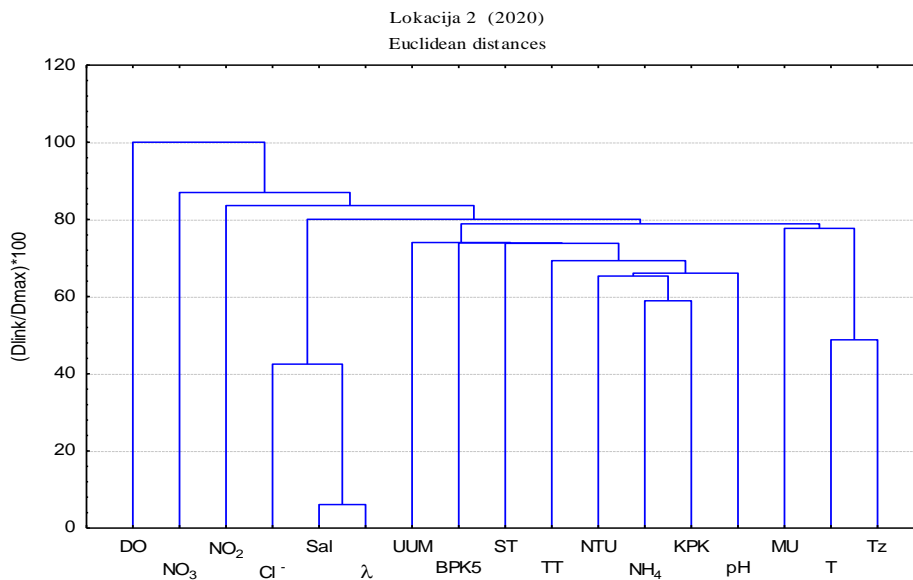
Slika 12. Klaster analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 3 za 2019. godinu

Dendrogrami prikazani na slikama 10-12 za 2019. godinu prikazuju rezultate klaster analize gdje se prikazane skupine pojedinih varijabli dobivene na temelju sličnosti. Vidljiva je skupina parametara koja predstavlja salinitet, kloride i električnu vodljivost što je očekivano

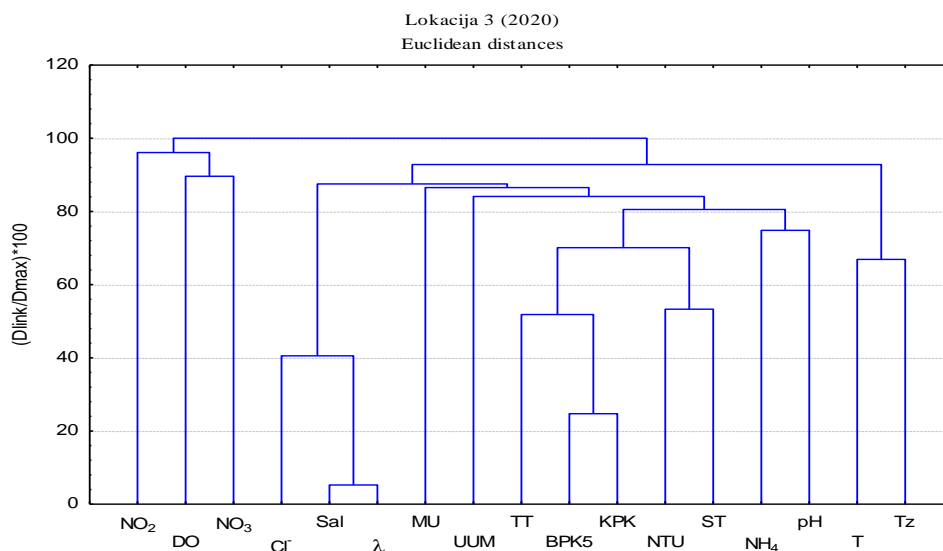
jer električna vodljivost pokazuje sposobnost vode da provodi električnu energiju. Također su grupirani i pokazatelji organskog onečišćenja (KPK, BPK₅, TT, ST).



Slika 13. Klaster analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 1 za 2020. godinu



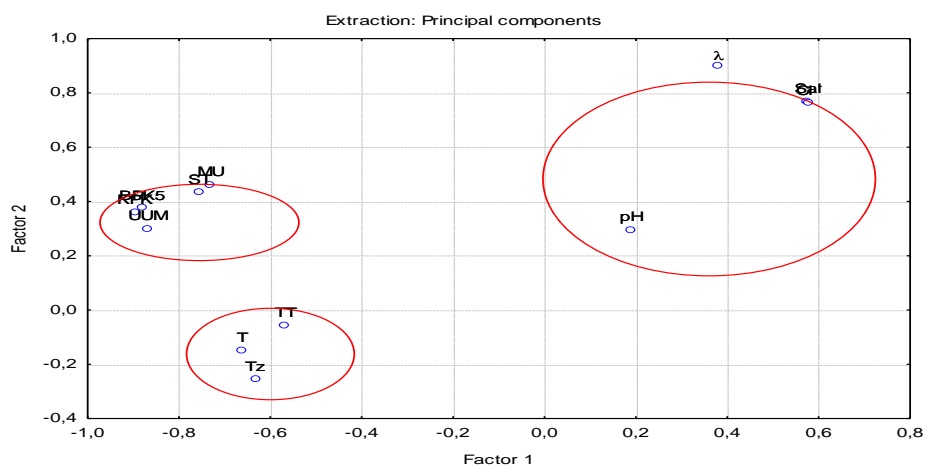
Slika 14. Klaster analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 2 za 2020. godinu



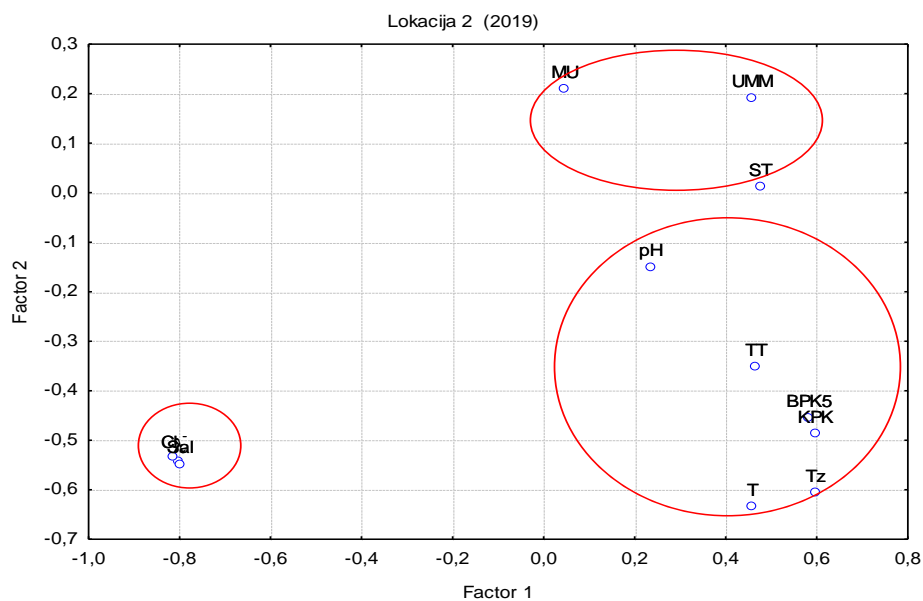
Slika 15. Klaster analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 3 za 2020. godinu

Rezultati klaster za tri lokacije prikazani su na slikama 13-15 za 2020. godinu. analize iz 2020. godine osim saliniteta, klorida i električne vodljivosti koji čine jednu grupu, organskog opterećenja odnosno KPK, BPK₅, TT, ST koji čine drugu grupu pokazatelja, sadrže i treću grupu koja se sastoji od nitrata, nitrita i otopljenog kisika.

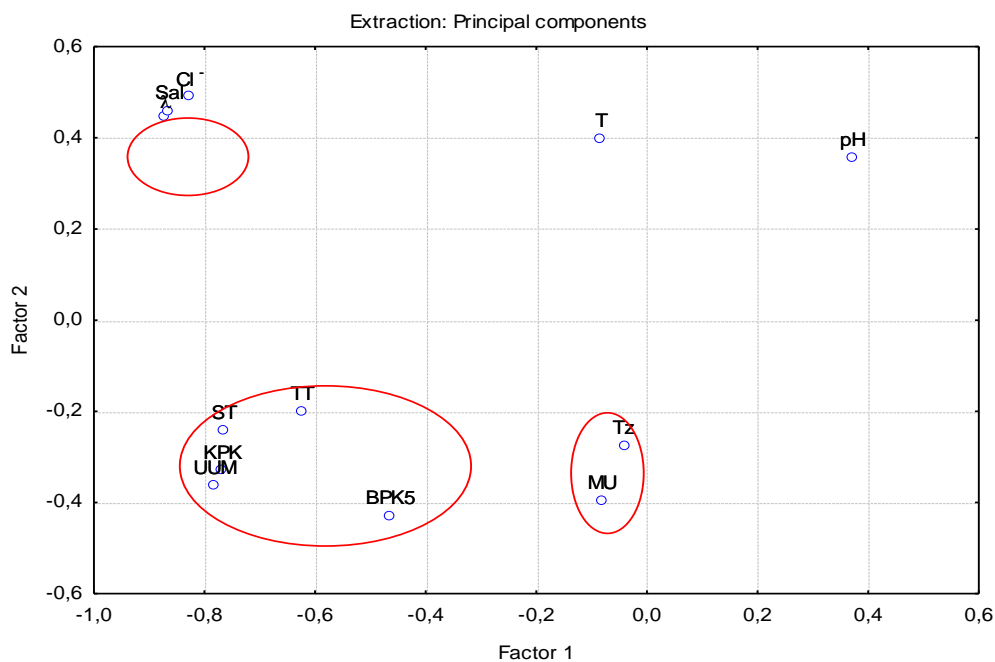
Provedenom faktorskom analizom (FA) nastojalo se objasniti korelaciju između varijabli koje nisu direktno vidljive te teži tome da postoji jedinstvena varijanca. Rezultati su prikazani na slikama 16-20, a zadaće je procijeniti faktorske bodove.



Slika 16. Faktorska analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 1 za 2019. godinu

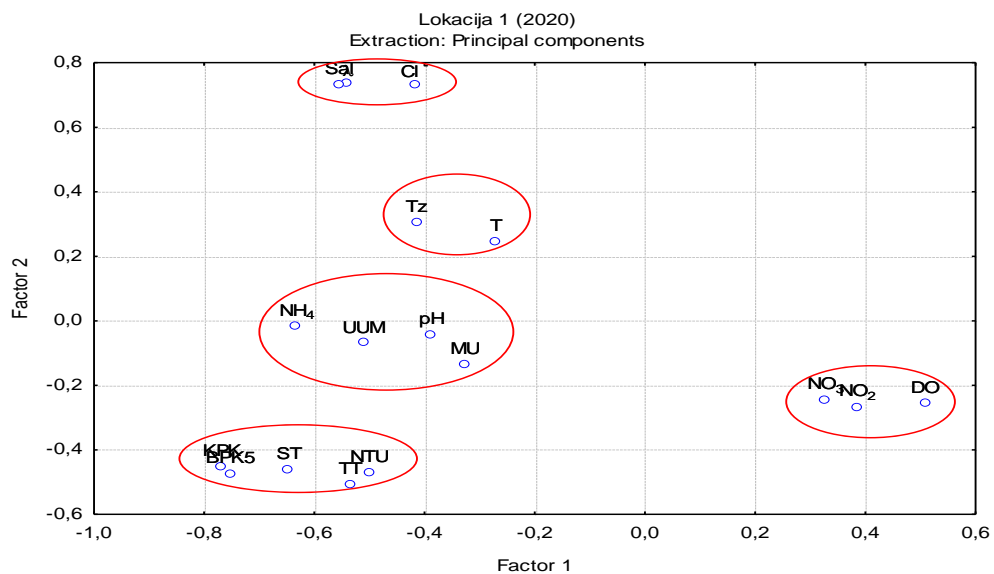


Slika 17. Faktorska analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 2 za 2019. godinu

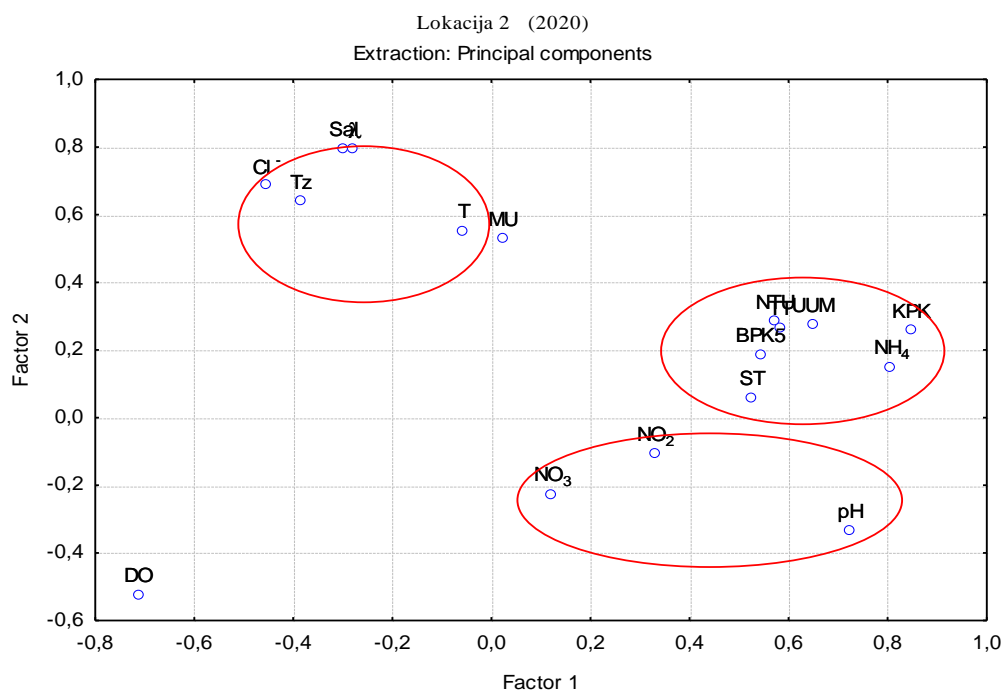


Slika 18. Faktorska analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 3 za 2019. godinu

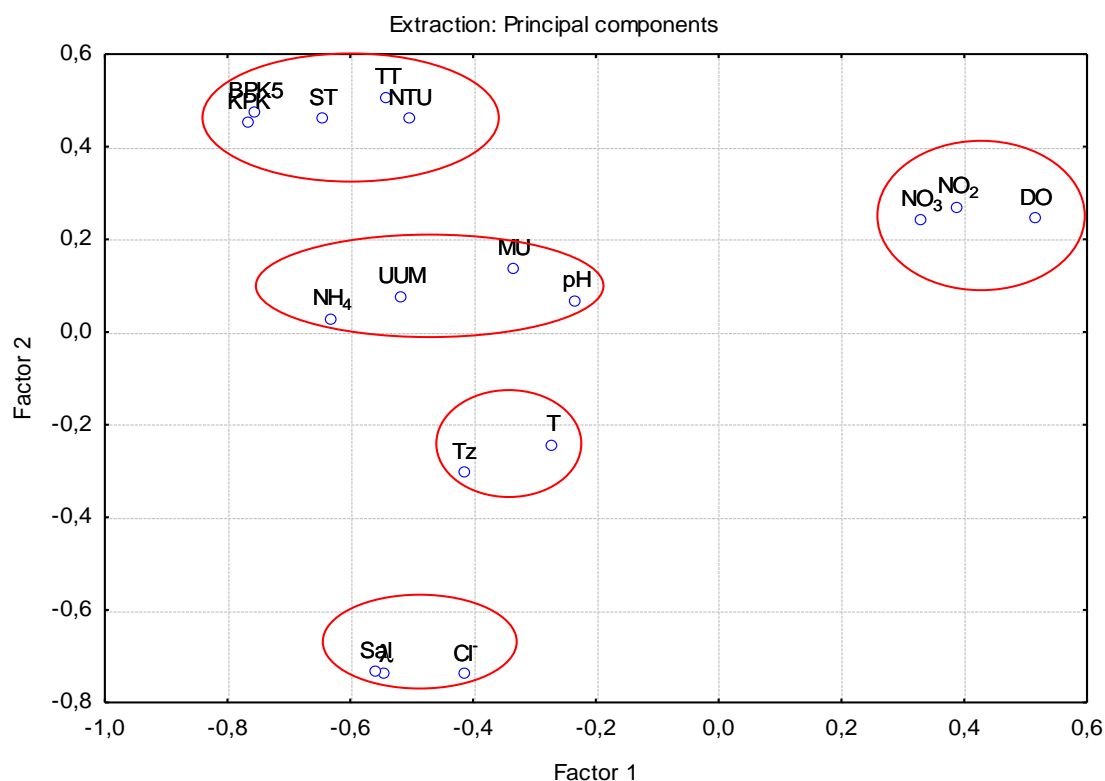
Provedena faktorska analiza na 12 pokazatelja za 2019. godinu ukazuje na grupiranje pokazatelja u 3 različite grupe. Pretežno se grupiraju oni slični jedni drugima, ali postoji i korelacija između naizgled nezavisnih pokazatelja.



Slika 19. Faktorska analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 1 za 2020. godinu



Slika 20. Faktorska analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 2 za 2020. godinu

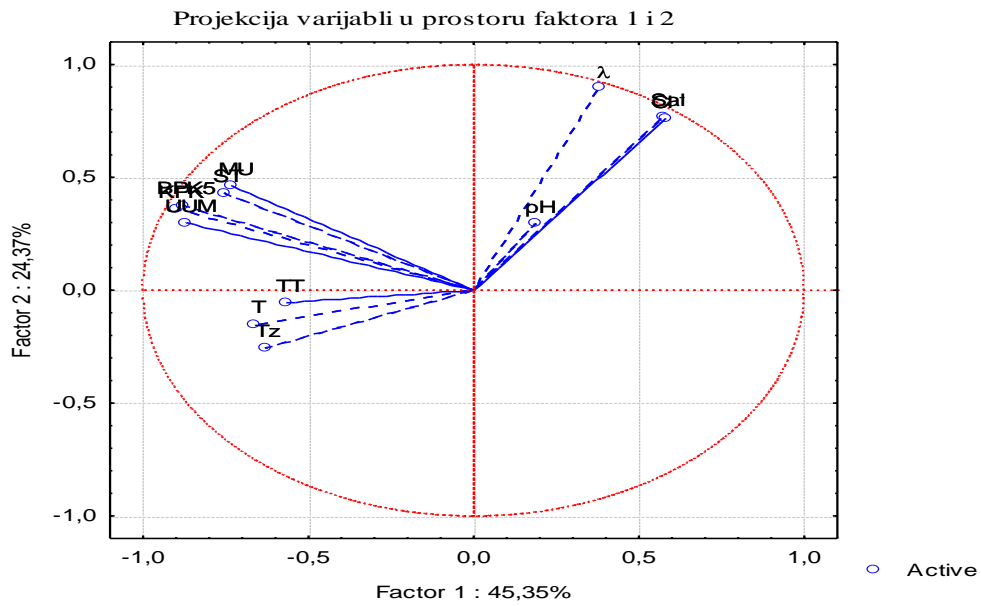


Slika 21. Faktorska analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 3 za 2020. godinu

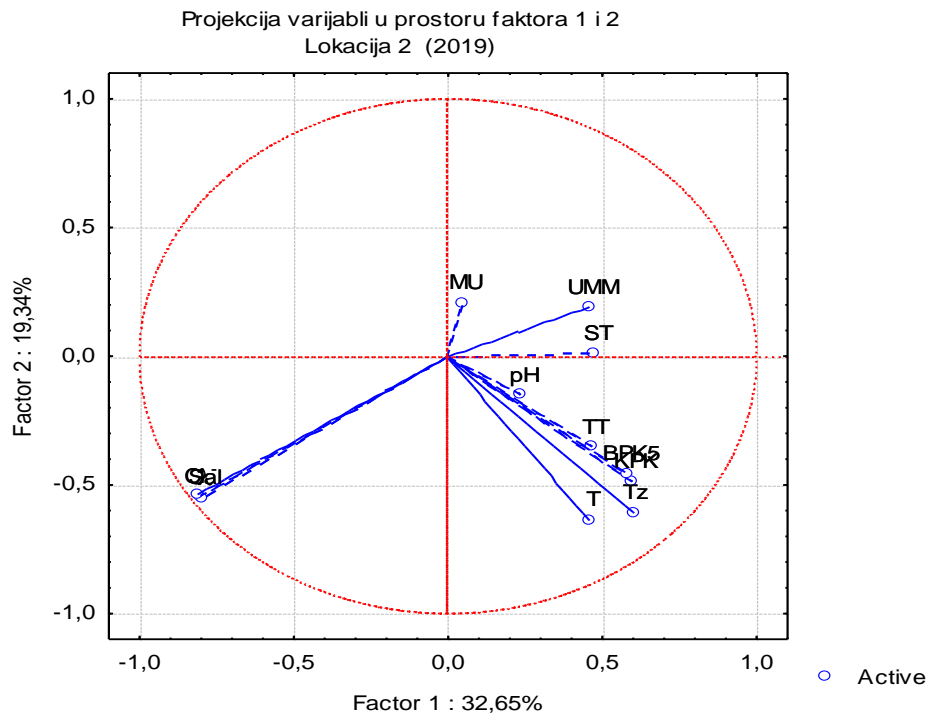
Faktorska analiza koja je provedena na podacima iz 2020. godine uključuje 17 varijabli te je vidljivo više grupiranih pokazatelja.

Analiza glavnih sastavnica (PCA) se temelji na korelaciji varijabli, ali teži smanjenju broja varijabli tj. formira nove glavne sastavnice (varijable) koje su linearno izvedene iz izvornih varijabli te objašnjava jednaku količinu varijance, ali s manjim brojem varijabli. PCA analiza se razlikuje od FA analize po tome što teži da su sve varijance zajedničke, da su svi faktori jednaki nuli te se faktorski bodovi određuju direktno. Iz toga proizlazi da je analiza glavnih komponenata model zatvorenog sustava dok je faktorska analiza model otvorenog sustava (Yu i sur., 2003).

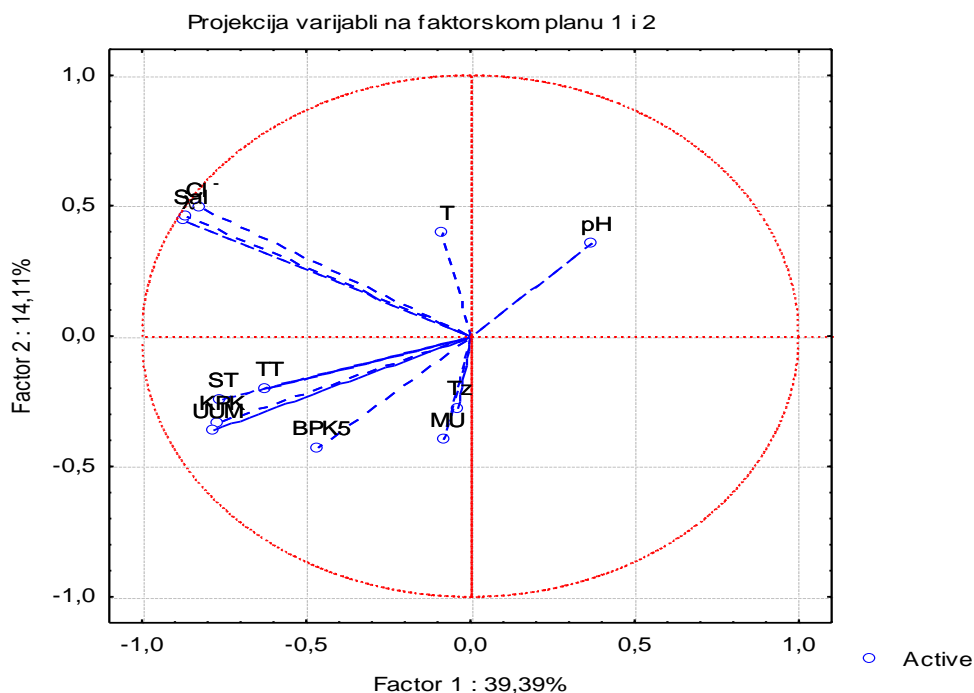
Rezultati PCA analize prikazani su na slikama 22-27 kao odnos dvaju faktora, najčešće faktora 1 i faktora 2.



Slika 22. PCA analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 1 za 2019. godinu

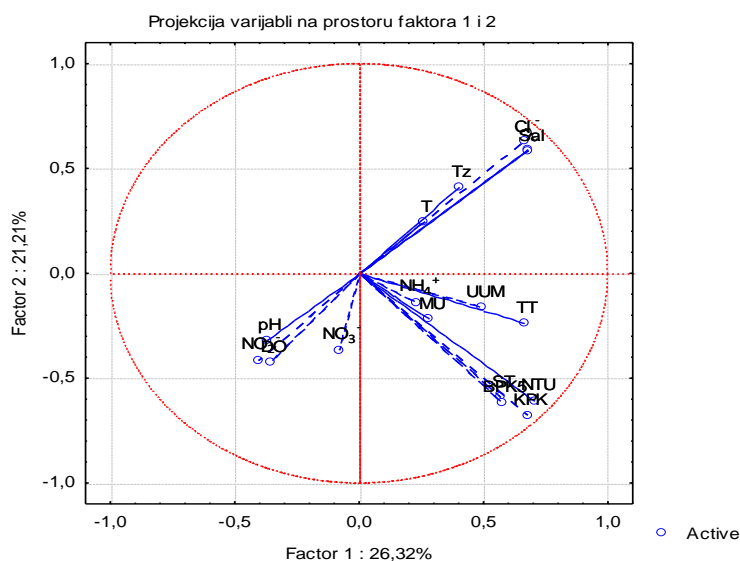


Slika 23. PCA analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 2 za 2019. godinu

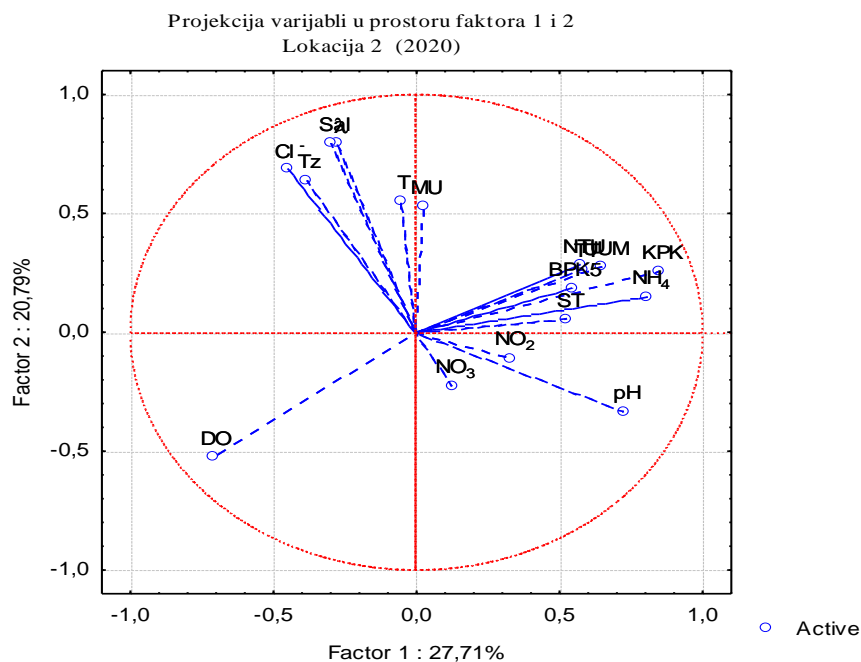


Slika 24. PCA analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 3 za 2019. godinu

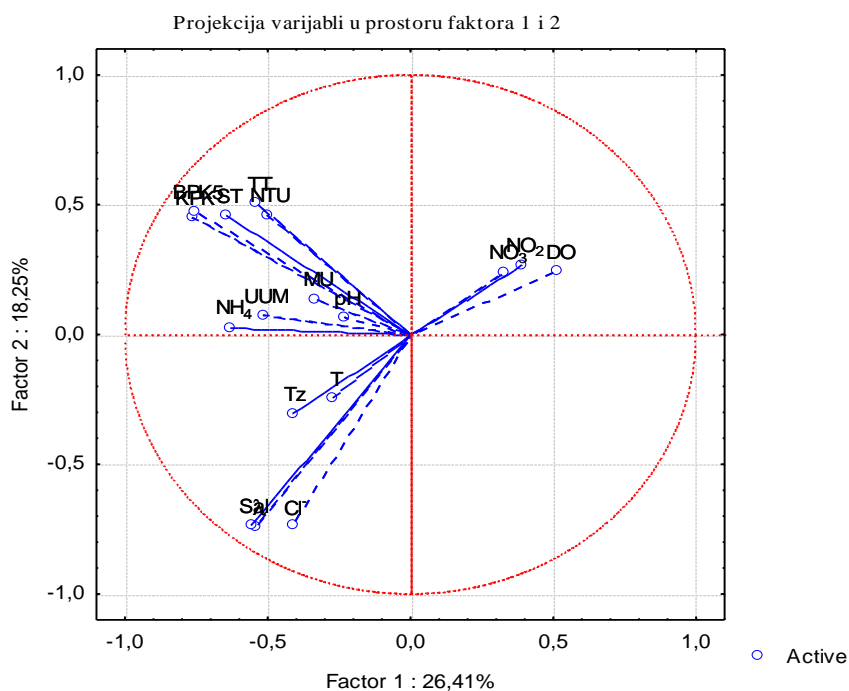
Grafički prikazi provedenih analiza su prikazani kao odnos dvaju faktora te je na ispitivani pokazateljima objašnjeno 69,72 % ukupne varijance što je vidljivo na slici 22, 51,99 % ukupne varijance (Slika 23) i 53,5 % ukupne varijance (Slika 24). Na svim grafičkim prikazima za 2019. godinu može se uočiti raspodijeljenost pokazatelja po grupama pa se može uočiti skupina organskog opterećenja te skupina iona, saliniteta i električne vodljivosti.



Slika 25. PCA analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 1 za 2020. godinu



Slika 26. PCA analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 2 za 2020. godinu

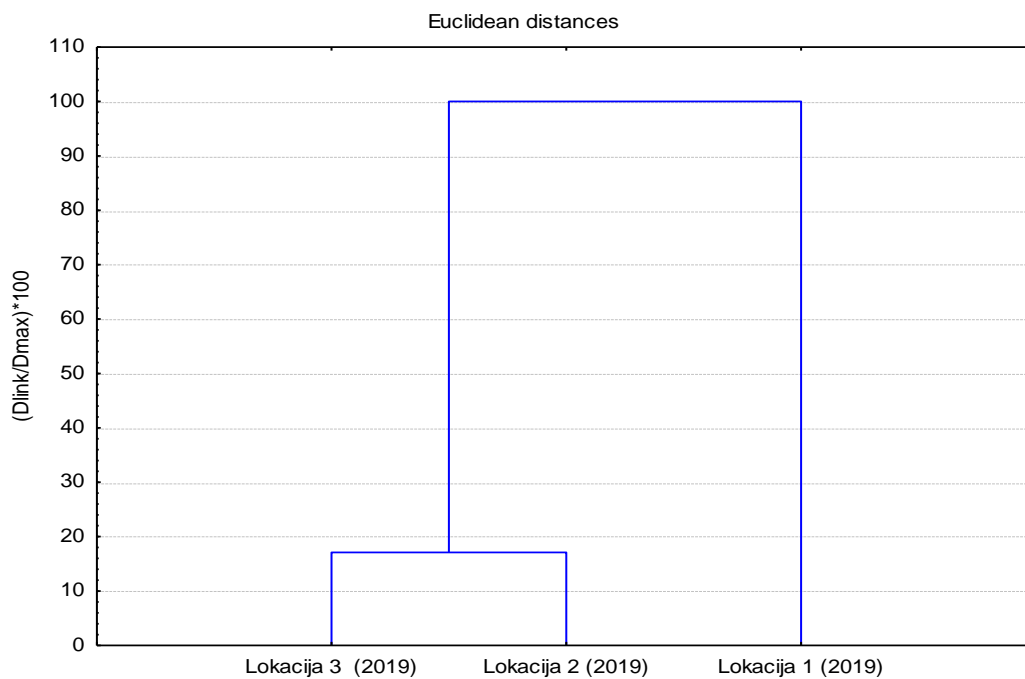


Slika 27. PCA analiza ispitivanih pokazatelja za lokaciju 3 za 2020. godinu

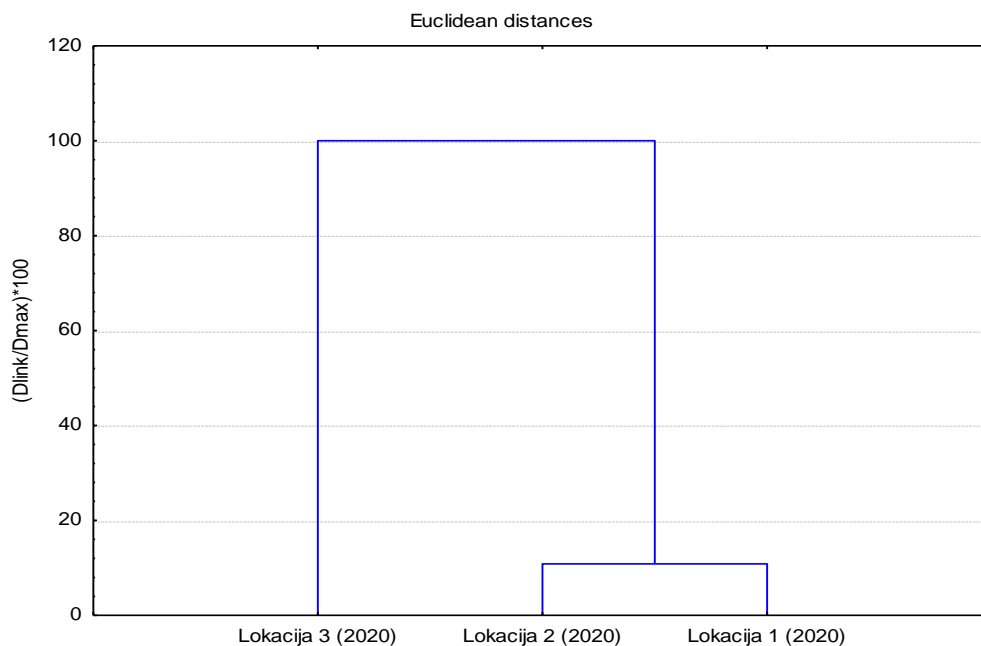
Grafički prikazi provedenih analiza su prikazani kao odnos dvaju faktora te je na ispitivani pokazateljima objašnjeno ukupne varijance (Slika 25), 48,5 % ukupne varijance (Slika 26) i 44,66 % ukupne varijance (Slika 27). Na svim grafičkim prikazima za 2020.

godinu može se uočiti raspodijeljenost pokazatelja po grupama pa se može uočiti skupina organskog opterećenja, zatim skupina iona, saliniteta i električne vodljivosti, potom skupina temperatura te nitrita, nitrata i otopljenog kisika.

Nadalje, u skladu sa zadanim glavnim ciljem ovog rada koji se odnosio na prostornu raspodjelu pokazatelja onečišćenja provedena je klaster analiza za 2019. i 2020. godinu za sve tri lokacije, a rezultati su prikazani dendogramima na slikama 28 i 29.



Slika 28. Prostorna raspodjela po lokacijama za 2019. godinu



Slika 29. Prostorna raspodjela po lokacijama za 2020. godinu

Iz prikazanih dendograma se može uočiti da raspodjela lokacija u 2019. godini dobivena na osnovi 12 parametara onečišćenja otpadne vode prikazuje zajedno lokaciju Katalinića brig (2) i Stupe (3) dok je lokacija Divulje (1) izdvojena. Raspodjela lokacija za 2020. godinu, dobivena za 17 parametara onečišćenja, prikazuje u istoj skupini lokacije Divulje (1) i Katalinića brig (2), a lokacija Stupe (3) je izdvojena. Različite raspodjele za 2019 i 2020. godinu mogu ukazivati na utjecaj većeg broja varijabli uključenih u analizu za 2020. godinu, kao i geografski položaj pojedine lokacije. U 2019. godini analiza je provedena na 12 parametara i pri tome je blizina lokacija bila ključna za grupiranje, dok je pri provedbi analize s više parametara onečišćenja za 2020. godinu na raspodjelu utjecao geografski položaj lokacija jer su lokacije 1 i 2 smještene na samoj morskoj obali.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih analiza te dobivenih rezultata i provedene rasprave, može se zaključiti sljedeće.

1. Monitoring kvalitete komunalnih otpadnih voda na području grada Splita obuhvaća provedbu fizikalno kemijskih analiza te producira veliku bazu višedimenzionalnih podataka koji ukazuju na opterećenje sliva.

2. Multivarijatne statističke analize skupa podataka nužne su za bolje razumijevanje i međudjelovanje pojedinih parametara onečišćenja. Predstavljaju potrebitost za efikasnim upravljanjem sustava obrade komunalne otpadne vode, pokazuju i objašnjavaju pomicanje vrijednosti pokazatelja onečišćenja, važne korelacije pojedinih pokazatelja onečišćenja za predviđeno razdoblje te sličnosti i razlike među lokacijama.

3. Raspodjela po lokacijama kroz 2019. i 2020. godinu ukazuje na različit geografski položaj, odnosno međusobnu blizinu lokacija te blizinu morske vode, a ujedno može ukazivati i na različit broj parametara uključenih u analizu.

4. Provedene analize su preduvjet za daljnje analize s ciljem postavljanja predikcijskih modela za ključne parametre koji najviše doprinose onečišćenju. Za daljnju analizu sustava i nastavak istraživanja planira se postavljanje dvaju modela: multivarijatni linearni regresijski model (MLR) i djelomični linearni regresijski model (PLR) s različitim brojem prediktorskih varijabli.

6. LITERATURA

American Public Health Association (APHA) (1996) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington.

Anonymous 1, Urologija (2020) Slika *Escherichie coli*, < <http://urologija.hr/index.html/upalaprostate.html> > Pristupljeno 22. srpnja 2020.

Anonymous 2, Hach (2020) - Pregled obrade otpadnih voda, < <https://hr.hach.com/industries/wastewater> > Pristupljeno 21. srpnja 2020.

Anonymous 3, Huber Technology (2020) – Mechanical Wastewater Screening, < <https://www.huber-technology.com/> > Pristupljeno 17. srpnja 2020.

Anonymous 4, Vodovod i kanalizacija Split – Djelatnost – Odvodnja, < <https://www.vik-split.hr/o-nama/djelatnost/odvodnja> > Pristupljeno 15. srpnja 2020.

Balkhair, K.S., Ashraf, M. A. (2016) Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia, *Saudi J. Biol. Sci.* **23**, 32-44.

Bremner, J. M. (1960) Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method, *J. Agric. Sci.* **55** (1), 11-33.

Cooley, W.W., Lohnes, P.R. (1971) Multivariate Data Analysis, *John Wiley & Sons Inc.*

Čurlin, M. (2008) Modeliranje hidrodinamike i kinetike procesa obrade otpadnih voda u membranskom bioreaktoru (doktorska disertacija), Fakultet kemijsko inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Dujlović, D. (2004) Osnovne značajke otpadnih i oborinskih voda grada Splita (diplomski rad), Građevinsko-arhitektonski fakultet, Sveučilište u Splitu, Split.

Everitt, B.S., Landau, S., Leese, M. (2009) Cluster Analysis, *John Wiley and Sons*, New Jersey.

Franjić, I. (2012) (Bio)statistika, skripta, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Hair, J.F.JR., Anderson, R.E., Tatham, R.L., Black, W.C. (1995) *Multivariate Data Analysis (with Readings), Fourth Ed., Prentice – Hall International, Inc., USA.*

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje (2020) Korelacija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža., 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33163>>. Pristupljeno 22. srpnja 2020.

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje (2020) Srednja vrijednost, Leksikografski zavod Miroslav Krleža., 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=57598>>. Pristupljeno 4. rujna 2020.

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje (2020) T-raspodjela, Leksikografski zavod Miroslav Krleža., 2020. < <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=62093>>. Pristupljeno 22. srpnja 2020.

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje (2020) Varijanca, Leksikografski zavod Miroslav Krleža., 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63913>>. Pristupljeno 4. rujna 2020.

Mara, D. (2004) *Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries*, Earthscan Publications, London, str. 18.

Mihelčić, D., Lalić, R., Ricov, M. (2017) Najveći dosadašnji zahvat u komunalnoj infrastrukturi, *Građevinar* **69** (8), 701-714.

Opačić, S: (2005) Statistička obrada pokazatelja onečišćenja komunalne otpadne vode iz crpne stanice „Katalinića Brig“ u Splitu (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Pecina, M. (2006) *Metode multivarijatne analize – osnove*, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb.

Pejman, A.H., Nabi Bidhendi, G.R., Karbassi, A.R., Mehrdadi, N., Esmaeili Bidhendi, M. (2009) Evaluation of spatial and seasonal variations in surface water quality using multivariate statistical techniques, *Int. J. Environ, Sci. Tech.*, **6** (3), 467 – 476.

Perišić, M., Čurlin, M., Bralić, M., Buzuk, M., Šimac Peraica, L.J. (2012) Multivariate Analysis of Pollution Indicators of Municipal Wastewater in Split Area. *The Holistic Approach to Environment*, **3** (2), 121-131.

Ptiček Siročić, A., Fujs, N., Glumac, N. (2016) Ispitivanje fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete voda, *Kem. Ind.* **65** (9-10), 509-514.

Robina, A., Jurina, K., Kozačinski, L. (2018) Nalaz bakterije *Escherichia coli* u mesnim pripravcima, *Meso* **20** (5), 396-399.

Sato T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T., Zahoor, A. (2013) Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use, *Agricult. Water Manag.* **130**, 1-13.

Sharma, S. (1996) Applied Multivariate Techniques, *John Wiley & Sons, Inc.*

Shrestha, S., Kazma, F. (2007) Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin; Japan, *Environ Model Softw*, **22**, 464 – 475.

Tchobanoglous, G. (1991) Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse, McGraw-Hill Inc., Metcalf and Eddy, New York, London, Hamburg, str. 394-453.

Tedeschi, S. (1997) Zaštita voda, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Yu, S., Shang, J., Zhao, J., Guo, H. (2003) Factor analysis and dynamics of water quality of the Songhua River Northeast China, *Water Air Soil Pollut.*, **144**, 159 - 169.

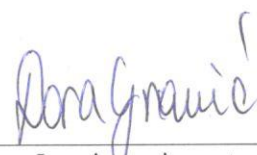
Zakon o zaštiti okoliša (2013) *Narodne novine* **80**, Zagreb.

Zeng, G. M., Qin, X. S., He, L., Huang, G. H., Liu, H. L., Lin, Y. P. (2003) A neural network predictive control system for paper mill wastewater treatment. *Eng. Appl. Artif. Intel.* **16**, 121-129.

Zhang, Q., Zhongwu, L., Guangming, Z., Jianbing, L., Yong, F., Qingshui, Y., Yamei, W., Fangyi, Y. (2009) Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques in red soil hilly region: a case study of Xiangjiang watershed, China, *Environ. Monit. Assess.*, **152**, 123 – 131.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Ime i prezime studenta