

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU
STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

OTPADNE VODE MLJEKARSKE INDUSTRIJE

Marko Milak

Čakovec, 2015.

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU

STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

DAIRY INDUSTRY WASTE WATER

Mentor:

dr.sc. Silvija Zeman, pred.

Student:

Marko Milak

Čakovec, 2015.

Zahvala:

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Silviji Zeman, pred., na uloženom trudu, vremenu i strpljenju bez kojih ovaj rad sad ne bih bio u Vašim rukama. Zahvaljujem se mr. sc. Nadi Glumac, pred., na dodatnoj pomoći, kao i ostalim djelatnicima Međimurskog veleučilišta u Čakovcu koji su svojim raznim ulogama doprinijeli u ostvarenju ovog završnog rada.

Marko Milak

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
SAŽETAK	IV
1. UVOD	1
2. VODA	2
2.1. Hidrološki ciklus	4
2.2. Kvaliteta vode	5
2.2.1. Fizička svojstva vode	5
2.2.2. Biološka svojstva vode	6
2.2.3. Radioaktivna svojstva vode	7
2.2.4. Kemijska svojstva vode	8
2.3. Onečišćenje vode	9
2.3.1. Fizičko onečišćenje	9
2.3.2. Kemijsko onečišćenje	11
2.3.3. Biološko onečišćenje	11
2.3.4. Radiološko onečišćenje	11
2.4. Vrste otpadne vode	12
2.4.1. Kućanske otpadne vode	12
2.4.2. Industrijske otpadne vode	15
2.4.3. Oborinske vode	17
2.4.4. Ostali izvori onečišćenja	18

3. UTJECAJ POLJOPRIVREDE NA OKOLIŠ I DOKUMENTI O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA EMISIJA	19
3.1. Utjecaj poljoprivrede na okoliš	19
3.2. Nitratna direktiva	21
3.3. Pravilnik o graničnim emisijama	22
4. OTPADNE VODE MLJEKARSKE INDUSTRIJE	24
4.1. Analiza vode mljekarske industrije	25
4.1.1. Biokemijska potrošnja kisika	25
4.1.2. Kemijska potrošnja kisika	27
4.1.3. Ukupni fosfor i ortofosfati	28
4.1.4. Ukupni dušik	29
5. ZAKLJUČAK	30
LITERATURA	31

POPIS SLIKA

Slika 1: Hidrološki ciklus	4
Slika 2: Oxitop mjerni sustav	26
Slika 3: Boce tamnog stakla zatvorene Oxitopom	26
Slika 4: Spektrofotometar	27

POPIS TABLICA

Tablica 1: Raspored vode na Zemlji	3
Tablica 2: Glavni indikatori onečišćenja	10
Tablica 3: Koncentracija otpadnih tvari u vodama iz septičkih jama	14
Tablica 4: Koncentracija otpadnih tvari u kućanskim vodama	14
Tablica 5: Zagađivači nekih industrija	16
Tablica 6: Utjecaji poljoprivrede na površinske i podzemne vode	20
Tablica 7: Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari	23

SAŽETAK

Voda je bitan resurs bez kojeg ne bi bilo života na Zemlji. U prostoru ona kruži u tzv. hidrološkom ciklusu. Prikazat će se količina vode na Zemlji, njezina svojstva i razne vrste onečišćenja koje mijenjaju svojstva vode. Poljoprivreda i industrija su trenutno jedni od glavnih onečišćivača voda. Kruženjem u hidrološkom ciklusu voda na sebe veže brojna onečišćenja koja su nastala najviše antropogenim djelovanjem te ih vraća na tlo, rijeke i jezera i sl. Na taj način nastaju i kisele kiše čiji je postanak uvjetovan industrijom. Eutrofikacija je još jedan ekološki problem koji ima pogubne posljedice za vodeni ekosustav poput velike potrošnje kisika i nestanak vrsta. U poljoprivredi se koriste umjetna gnojiva i razni pesticidi. Skrenut će se pažnja na otpadne vode mljekarske industrije te će se preko nekih pokazatelja onečišćenja prikazati njihova koncentracija prije dolaska na pročištač.

Ključne riječi: Voda, hidrološki ciklus, svojstva vode, vrste otpadne vode, mljekarska industrija, pravilnik o graničnim vrijednostima emisija

1. UVOD

Voda se nalazi svuda oko nas u raznim oblicima i neophodna nam je za život. Mnogo siromašnih zemalja nema pitke voda što nam sugerira da je trebamo čuvati. Najveći onečišćivači su industrija i poljoprivreda.

Prema zakonu onečišćivač je fizička ili pravna osoba koja posrednim ili neposrednim djelovanjem, ili propuštanjem djelovanja uzrokuje onečišćenje okoliša. Onečišćenje okoliša, je svako izravno ili neizravno unošenje onečišćivača, vibracije, topline ili buke u sastavnice okoliše uslijed antropogenog djelovanja, a posljedice su vidljive na samim sastavnicama okoliša, materijalnoj imovini i sl. Onečišćujuća tvar, prema Zakonu, je tvar ili skupina tvari čiji sastav i određena koncentracija ima štetne posljedice za okoliš i zdravlje ljudi.

U radu će se prikazati problemi onečišćenja vode tj. povezanost između vode i onečišćivača i onečišćujuće tvari te njihov utjecaj na okoliš.

Analizirajući rezultate otpadnih voda dviju mljekarskih industrija. Analizirati će se dokumenti koji sprečavaju i smanjuju zagađenje prirodnih resursa, dok će se na kraju iz svih dostupnih podataka i dokumenata izvesti određeni zaključak.

2. VODA

Voda je neophodna u metabolizmu organizama gdje služi kao otapalo za većinu organskih ili anorganskih tvari. Bitan je medij za prijenos hranjiva i dišnih plinova do svake stanice u organizmu. Medij je u kojemu se zbivaju svi kemijski procesi. Neposredno sudjeluje u brojnim kemijskim reakcijama poput fotosinteze i razgradnji hrane. Utječe na molekulsku strukturu, svojstva proteina, nukleinskih kiselina i regulaciji tjelesne temperature.

Zemlja je zapravo vodeni planet što je vidljivo iz svemira. Naime oko 70 posto Zemljine površine prekriveno je vodom. Procjenjeno je da na Zemlji ima ukupno $1386 \times 10^6 \text{ km}^3$ vode, što iznosi samo $1/800$ volumena Zemlje [1]. Voda se nalazi u različitim oblicima i raspoređena je u atmosferi, hidrosferi i litosferi.

Gotovo 97,5 posto vode na Zemlji je slano dok je slatko svega oko 2,5 posto. Od ukupne količine slatke vode u obliku vječnog leda i snijega zamrznuto je skoro 70 posto, dok je dio vezan u organizmima ili čini vlagu u tlu te ga čini nedostupnim za ljudske potrebe. Ostatak 30 posto slatke vode čini tekuća slatka voda, od koje se jedan posto nalazi u rijekama, ali i močvarama i jezerima, a 99 posto vode je podzemna voda [1].

Količina vode na Zemlji je konstantna i iznosi manje od milijardu i četiri stotine milijuna kubičnih centimetara. Tijekom geološke prošlosti mjenjala su se doba, klima te su postojala vremena sa više ili manje tekuće vode. Raspored vode na Zemlji prikazan je u tablici 1[1].

Prema prostoru kojeg zauzimaju u prirodi vode se dijele na atmosferske, površinske i podzemne vode.

Atmosferske vode su izvor (otpadnih) oborinskih voda. One nastaju sublimacijom ili desublimacijom vodene pare u atmosferi, koje zatim padaju na tlo u obliku raznih padalina.

Površinske vode su ostatak oborinskih voda koje se nisu infiltrirale u tlo ili isparile. One otječu s površine i priključuju se recipijentu: potočiću, rijeci, jezeru ili moru. Klimatske i slivne karakteristike određuju nastajanje površinskih voda i brzinu njihovog otjecanja. Klimatske karakteristike uključuju količinu i raspored oborina, temperaturu zraka, brzinu vjetra i sl. Slivne karakteristike određuju značajke područja poput reljefa i nagiba terena,

pedološke i geološke karakteristike prostora, gustoća i vrsta vegetacijskog pokrova, antropogeni utjecaji i sl.

Podzemna voda se nalazi ispod površine tla. Ispunjava pore i pukotine u najčešće sedimentnim stijenkama koje su uz vodonepropusne podloge uvjet za postojanje podzemnih voda. Podzemna voda nastaje od oborinskih voda koje se infiltriraju kroz površinski sloj u tlo. Nakon što voda oko čestice tla postane preteška za sile tla, ona postaje slobodna te se gravitacijski infiltrira u dublje slojeve sve do nepropusne podloge gdje se nakuplja.

Vrlo je bitno navesti da se voda neprestano kreće tj. kruži u ciklusu poznatim kao hidrološki ciklus.

Tablica 1: Raspored vode na Zemlji

Područje	Površina [10 ⁶ km ²]	Količina vode [10 ³ km ³]	Dio ukupne vode količine vode na Zemlji [%]	Dio ukupne količine slatke vode na Zemlji [%]
ATMOSFERA				
Vodena para		12,90	0,001	0,04
BIOSFERA				
Voda u organizmima		1,12	0,0001	0,003
HIDROSFERA				
Oceani i mora	361,3	1 338 000,00	96,54	0,000
Rijeke	148,8	2,12	0,0002	0,006
Slatka jezera	1,2	91,00	0,0066	0,260
Slana jezera	0,8	85,40	0,0062	0,000
Močvare	2,7	11,47	0,0008	0,031
Led na polovima	16,2	24 023,50	1,7300	68,580
Ostali led i snijeg	0,3	340,60	0,0250	0,970
LITOSFERA				
Vlaga u tlu	82,00	16,50	0,0012	0,05
Slatka podzemna voda	134,8	10 530,00	0,7600	30,06
Slana podzemna voda	134,8	12 870,00	0,9280	0,00
UKUPNA KOLIČINA VODE NA ZEMLJI		1 385 984,61	100,0000	
Slana voda		1 350 955,40	97,4742	0,000
Slatka voda		35 029,21	2,5258	100,000
Slatka voda u krutom stanju		24 364,10	1,7550	69,550
Vezana slatka voda		17,62	0,0022	0,053
Voda u atmosferi		12,90	0,001	0,266
Površinska slatka voda		93,12	0,0068	0,040
Podzemna slatka voda		10 530,00	0,7600	30,060

2.1. Hidrološki ciklus

Hidrološki ciklus je zaslužan za obnavljanje zaliha slatke vode. Rezultat je više procesa koji se zbivaju istovremeno, a u suštini je transport dijela vode s oceana na kopneni dio Zemlje.

Procjenjeno je da godišnje prosječno s površine oceana i mora zbog djelovanja Sunčeve topline ispari $434\,000\text{ km}^3$ vode koja se u atmosferi nakuplja u obliku oblaka. Oko $398\,000\text{ km}^3$ se kondenzira iznad morske površine te se u različitim oblicima poput kiše, snijega ili rose vraća u more. Ostatak vode se prenosi na kontinente uz pomoć zračnih struja gdje se pridružuje oblačnoj masi iznad kontinenta. Evapotranspiracijom putem biljaka voda odlazi u atmosferu u kontinentalnom dijelu [1].

Hidrološki ciklus započinje i završava u moru. Zapčinje isparavanje te se uz pomoć zračnim strujama se premješta, zaleđuje, teče po površini zemlje, dio se infiltrira, stvara potoke, rijeke i jezera, te naposljetku završi na početku - u moru. Hidrološki ciklus je prokazan na slici 1 [1].



Slika 1: Hidrološki ciklus

2.2. Kvaliteta vode

Voda u svom hidrološkom ciklusu prolazi kroz mnoga onečišćenja te na sebe veže topive tvari, mikroorganizme ili otapa minerale i stijene. Na taj se način mjenjaju njezina svojstva i kvaliteta. Kvaliteta vode ovisi o fizičkim, biološkim, radiološkim i kemijskim svojstvima.

2.2.1. Fizička svojstva vode

U fizička svojstva vode se ubrajaju temperatura vode, mutnoća, boja, miris i okus [1]. Temperatura ovisi o klimatskim prilikama, geološkoj građi, području, vezi između podzemnih i površinskih voda te brzini tečenja. Vode tekućice su hladnije od voda stajačica. Najpogodnija temperatura pitke vode iznos negdje između 8 i 12 stupnja celzijusa. U Republici Hrvatskoj je taj čimbenik zadovoljen.

Mutnoću vode uzrokuju suspendirane ili koloidne anorganske ili organske čestice. U većini slučajeva su to: pijesak, glina i prah, ili talozi hidroksida željeza, mangana, rjeđe nekih drugih spojeva.

Boja vode potječe od otopljenih ili koloidnih anorganskih ili organskih spojeva većim dijelom otopljenim željeznim ili manganskim solima, bjelančevinama taninskim i huminskim kiselinama, ugljikohidratima. Voda je bezbojna, dok je plava boja vode posljedica što molekule vode apsorbiraju crveni dio vidljivog spektra. Do apsorpcije svjetlosti u vodi dolazi uslijed vibracija atoma u molekuli. Voda može biti bijela zbog zraka u njoj, dok je bilo kakva druga, neobična boja vode najvjerojatniji znak da je voda onečišćena.

Za okus vode zaslužne su otopljene mineralne soli poput natrijeva klorida (NaCl) koji daje vodi slani okus. Gorki okus vodi daje magnezijev sulfat. Okus vode za piće ne smije biti intezivan, a može sadržavati određenu koncentraciju otopljenih tvari što je u redu ukoliko vodi ne mjenja okus.

Miris vode je zapravo miris prisutnih plinova. Tako se raspoznaje sumporovodik koji miriše na pokvarena jaja, miris po nafti ili nekom drugom ugljikovodiku, po metanu ili amonijaku. Čista pitka voda bi trebala biti bez mirisa.

2.2.2. Biološka svojstva vode

Biološka svojstva vode ovisi o prisutnosti mikroorganizama poput bakterija, eumyceta, rikecija, virusa i protozoa [1].

Bakterije su sitni, jednostanični organizmi nevidljivi prostim okom, ali zato su ponekad vidljive njihove nakupine koje nazivamo kolonijama. Obavljaju sve životne funkcije, a neke vrste su sposobne za vrlo složene biokemijske procese. Razlikuju se međusobno po veličinu, obliku, boji, vanjskom izgledu i sl. Eumycete su jednostanični ili višestanični organizmi koji se svrstavaju u rod gljiva. Veći su od bakterija, a razlikuju se po morfološkim svojstvima dok su po fiziološki slične bakterijama. Rikecije su po nekim svojstvima slični bakterijama (veličinom, oblikom, načinom razmnožavanja), a po drugim virusima (opstaju samo u živim stanicama). Spadaju u intercelularne parazite. Virusi spadaju u najsitnija i najjednostavnija živa bića. Mogu se vidjeti samo pod elektronskim mikroskopom. Razmnožavaju se u živim stanicama što ih čini intercelularnim parazitima. Postoje mnogi tipovi koji se razlikuju veličinom, oblikom, kemijskom građom, i sl.

Protozoe ili praživotinje su jednostanična živa bića, ali mogu imati više jezgara. Vidljiva su pod mikroskopom, pa čak i golim okom. Veće su i imaju složeniju strukturu od bakterija. Glavna podijela protozoa je na temelju načina kretanja pa se tako: bičaši pokreću bičem, trepetljikaši trepetljikama, a korjenonošci pomoću lažnih nožica.

Značajno je spomenuti saprofitne organizme koji razlažu organsku tvar te potpomažu procese gnijiljenja i truljenja. Kemoautotrofni organizmi dolaze do potrebne energije oksidacijom anorganske tvari. Bakterije koje utječu na kvalitetu vode su sumporne, dušikove i željezne.

Neki organizmi iz obje grupe mogu uzrokovati svojim djelovanje različite bolesti. Takve mikroorganizme nazivamo patogenima. To su najčešće bakterije iz crijevne flore ljudi i životinja. Voda je pogodna za njihovo prenošenje te se na taj način šire epidemije kuge, kolere i tifusa. Osim patogenih bakterija postoje i patogeni virusi od kojih je najpoznatiji virus hepatitisa ili zarazne žutice.

2.2.3. Radioaktivna svojstva vode

Radioaktivnost vode je posljedica sadržaja radioaktivnih izotopa lakih elemenata poput vodika, kisika, ugljika, joda, natrija, kalija i dr. [1]. Izotopi su atomi istog elementa koji imaju isti broj protona i elektrona, a različit broj neutrona, radi čega imaju ista kemijska, ali različita fizička svojstva.

U podzemnim vodama se najčešće susreće izotop kalija sa atomskom težinom 40, a od ostalih su česti izotopi vodika – deuterij i tricij, i izotop kisika s atomskom težinom 18. U manjim količinama prisutan je radioaktivni jod. Radioaktivnost lakih elemenata nije štetna već ljekovita jer laki elementi lakše provode termalizaciju vode. One utječu mehanički temperaturom i kemijskim djelovanjem, ublažavaju i liječe bolove mišića, tetiva, bolesti krvnih žila, stres itd. Od težih elemenata koji se može naći prirodno u podzemnim i površinskim vodama je stroncij s atomskom težinom 90.

U vodi se mogu naći radioaktivni elementi uranskog niza, radioizotopi iz grupe radij – torij, a emiteri su beta –zračenja i gama – zračenja pa djeluju štetno na sva živa bića. Prirodno se mogu očekivati u podzemnim vodama kod ležišta uranskih ruda koja su vrlo rijetka.

Teški i opasni radioizotopi mogu dospjeti u vodu umjetnim putem, antropogeno, namjerno ili nenamjerno što dovodi do radioaktivnog onečišćenja. Posljedica je podzemnih nuklearnih eksplozija (testiranje nuklearnog oružja) ili havarija nuklearnih elektrana ili drugih sličnih postrojenja te nepropisno odlaganje nuklearnog otpada.

2.2.4. Kemijska svojstva vode

Kemijska svojstva vode ovise o vrsti i koncentraciji otopljenih mineralnih tvari čija koncentracija raste s dužinom boravka vode u podzemlju. Kemijska svojstva utječu najviše na kvalitetu i uporabljivost vode.

Ukupna koncentracija otopljenih tvari je opći pokazatelj mogućnosti upotrebe vode za piće, industrijsko proizvodnju ili navodnjavanje. Voda koja sadrži manje od 500 mg/l zadovoljava uvjete za korištenje, dok ona od 1000 mg/l daju vodi nepoželjan okus [1]. Takva voda je gorka ili čak slana i ne može se koristiti za piće, a ni za navodnjavanje zbog mogućnosti zaslanjenja tla. Voda s povećanom koncentracijom otopljenih tvari može biti korozivna za metalne dijelove eksploatacijskih objekata ili objekata distribucijskog sustava. Ne može se koristiti za piće i industriju, a još manje za navodnjavanje. Ovisno o temperaturi, koncentraciji otopljenih minerala i plinova, može se koristiti u medicini.

Zbog otopljenih tvari voda je vodič te tako ima sposobnost elektroprovodljivosti. Spominje se i pH što je mjera kiselosti tvari ili koncentracija slobodnih vodikovih iona, a pH vrijednost je jednaka logaritmu recipročne vrijednosti koncentracije vodikovih iona. PH se mjeri pH- metrom čija skala sadrži vrijednosti 0 do 14. Oni manji od sedam ukazuju na prisustvo H⁺ iona, pa je takva voda kisela. Oni veći od 7 ukazuju na prisustvo OH⁻ iona, pa je takva voda lužnata. Broj sedam ukazuje da je voda neutralna. PH se može promijeniti u vodotokovima zbog padanja kiselih kiša. Za ljudsku upotrebu koristi se voda pH između 7 i 9.

Prema mineralizaciji voda razlikujemo slatku i bočatu vodu koja sadrži od 0 do 1000 mg/l otopljenih tvari, slanu vodu koja sadrži od 10 000 do 100 000 otopljenih tvari i rasol (slanjaču) koja sadrži više od 100 000 otopljenih tvari [1].

2.3. Onečišćenje vode

Onečišćenje vode je pojam kojim se podrazumijeva smanjenje kvalitete vode zbog prisustva različitih primjesa. Definiira se još kao degradacija fizičkih, kemijskih, bioloških i radioloških svojstava do te mjere da postaje neupotrebljiva za piće i opasna za ljudsko zdravlje. Uzrok tome su urbanizacija i industrijalizacija koja je posebno uznapredovala početkom dvadesetog stoljeća. Površinske vode se zagađuju namjernim ili slučajnim ispuštanjem otpadnih voda u prirodne vodotokove (kanalizacija ili industrijske rashladne vode). U tablici 2 [1] prikazani su glavni indikatori onečišćenja.

2.3.1. Fizičko onečišćenje

Fizičko onečišćenje vidljivo na fizičkim svojstvima vode poput porasta temperature, pojava mutnoće vode ili boje vode, pa i mirisa i okusa. Povišena temperatura vode je posljedica ispuštanja rashladnih industrijskih voda u vodotoke bez prethodnog hlađenja. Većinom su to željezare, rafinerije nafte, tvornice celuloze i papira, destilerije i sl. Vode onečišćene na ovaj način gube sposobnost autopurifikacije zbog pada koncentracije kisika u vodi te se smanjuje razgradnja organske tvari pogotovo ako se u rashladne industrijske vode dodaju i otpadne. Dolazi do promjene fizičkih svojstava vode poput gustoće, viskoznosti i difuzije kisika. U podzemnim vodama se rijetko zbiva povećanje temperature zbog vanjskih utjecaja i nije prepreka za njihovo korištenje. Podzemne vode imaju ujednačenu temperaturu tijekom godine, a vanjski utjecaji su ublaženi.

Mutnoću uzrokuju sitne čestice u vodi koje sa vodom čine suspenzije ili koloidne otopine. U površinskim vodama je to česta pojava zbog dizanja vodostaja uslijed velikih kiša ili naglog topljenja snijega.

Čista voda ne bih trebala imati miris, boju i okus. Ukoliko ih ima, to je pokazatelj da je voda onečišćena i vrlo vjerojatno opasna po zdravlje i neupotrebljiva za piće.

Tablica 2: Glavni indikatori onečišćenja

Glavni indikatori onečišćenja
Prisutnost cinka
Prisutnost olova
Prisutnost žive
Prisutnost bakra i arsena
Prisutnost deterdženta
Prisutnost nafte i naftnih derivata
Prisutnost fenola
Prisutnost organski vezanog ugljika
Prisutnost organski vezanog vodika
Prisutnost ili povećana koncentracija nitrita
Prisutnost ili povećana koncentracija amonijaka
Prisutnost ili povećana koncentracija ugljičnog dioksida
Prisutnost ili povećana koncentracija sumporovodika
Prisutnost ili povećana koncentracija fluorida
Prisutnost ili povećana koncentracija fosfata
Povećana koncentracija bikarbonata
Povećana koncentracija sulfata
Povećana koncentracija klorida
Povećana koncentracija nitrata
Povećana koncentracija željeza
Povećana koncentracija mangana
Povećana koncentracija natrija
Povećana koncentracija kalija
Povećana koncentracija magnezija
Povišena mineralizacija
Povišena kemijska potrošnja kisika (KPK)
Povišena biološka potrošnja kisika (BPK)
Povišena temperatura
Povišena tvrdoća
Povećana specifična elektroprovodljivost
Povišena ili snižena pH-vrijednost
Povišen ili snižen redoks potencijal

2.3.2. Kemijsko onečišćenje vode

Kemijsko onečišćenje vode se dijeli na anorgansko i organsko kemijsko onečišćenje. Ono također uključuje prisutnost nekih iona kojih nema u prirodnim vodama ili porast koncentracija postojećih koji znatno utječu na kvalitetu vode.

Do anorganskog kemijskog onečišćenja dolazi na način da se voda miješa s industrijskim, rudničkim ili drugim otpadnim vodama koje u sastavu imaju toksične elemente kao arsen, kadmij, bakar, šešterovalentni krom, olovo, živa, anorganske kiseline i lužine i sl. Uzrok onečišćenju ove vrste jesu korištenje anorganskih pesticida, anorganskih mineralnih gnojiva ili su posljedica procjeđivanja procjedne vode na odlagalištima otpada.

Organsko kemijsko onečišćenje je smanjivanje kvalitete vode zbog njezina kontakta sa organskim spojevima. U većini slučajevima je to onečišćenje naftom, uljima, deterdžentima, organskim pesticidima, organskim bojama, fenolinim tvarima, organskim kiselinama i slično. Sve češća je pojava ovog onečišćenja pogotovo u podzemnim vode otkada se sve više primjenjuju proizvodi kemijske industrije, u poljoprivredi, industriji i kućanstvu.

2.3.3. Biološko onečišćenje

Biološko onečišćenje uzrokuju patogene bakterije, virusi i drugi organizmi koji su sposobni naškoditi ljudskom zdravlju. Navedeni organizmi najčešće dolaze u površinske vode otpadnim vodama iz naselja, a u podzemne kod oštećenja kanalizacijskih cijevi ili loše izvedene septičke jame. Najveći dio se ipak zadržava u površinskim vodama dok se u podzemnim zadržava relativno blizu mjesta onečišćenja zbog filtracije kroz porozne stijene. U sustavima javne vodoopskrbe patogeni se organizmi uništavaju dezinfekcijom vode kloriranjem, ozonizacijom ili UV zračenjem.

2.3.4. Radiološko onečišćenje

Radiološko onečišćenje se događa ukoliko podzemna voda dođe u doticaj sa prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetnim radioizotopima koja potječu iz ležišta uranskih ruda, pogonima za preradu uranske rude, nuklearne elektrane, odlagališta nuklearnog otpada te korištenja nuklearnih oružja.

2.4. Vrste otpadne vode

Antropogenim djelovanjem i aktivnošću nastaju različite vrste otpadnih tvari koje mogu biti u tri agregatska stanja. Ona u tekućem nazivamo otpadne vode. Prema porijeklu otpadne vode mogu biti: kućanske, industrijske i poljoprivredne otpadne vode, a svaka se vrsta razlikuje po svojstvima [2]

Razlikujemo točkaste i raspršene ispuste prema načinu ispuštanja u vodne sustave. Tako su ispusti kućanskih otpadnih voda točkasti jer se prikupljaju sustavom kanala te se kanalnim ispustima ispuštaju u vodni sustav. Za razliku od kućanskih voda, oborinske vode koje potječu iz atmosfere dospjevaju u vodne sustave nakon ispiranja sa površina poput livada i zemljišta. One ulaze u prijemnike na vrlo dugačkim potezima te se nazivaju raspršeni ispusti.

U točkastim ispustima lako je nadzirati otpadnu tvar pomoću uređaja za čišćenje otpadnih voda, te se na taj način mogu i nadzirati izvori onečišćenja. Što se tiče raspršenih ispusta, oni su čista suprotnost. Nemoguće je kontrolirati otpadnu tvar, pa su takvi izvori neprovjereni izvori onečišćenja.

2.4.1. Kućanske otpadne vode

Kućanske otpadne vode su porijeklom iz seoskih i gradskih naselja koje su korištene u kućanstvu, ugostiteljstvu, zdravstvu, školstvu, uslužnim i drugim ne proizvodnim djelatnostima. Poznatije su još pod imenima komunalne, gradske i fekalne otpadne vode.

Sastav kućanskih otpadnih voda ovisi o načinu života, klimatskim prilikama, izgrađenosti vodoopskrbnog podsustava i još mnogo činilaca. U kućanskim otpadnim vodama otpadne tvari su u raspršenom, koloidnom ili otopljenom obliku. One su smeđe boje, prepoznatljiva jakog mirisa po pokvarenima jajima, zbog sadržaja sumporovodika.

Biološka razgradnja je svojstvo kućanske otpadne vode kod koje se sve organske tvari koje dospiju u vodu počinju isti trenutak razgrađivati. Prema stupnju razgradnje dijele se na svježije, odstajale, trule otpadne vode [2].

Svježe otpadne vode su otpadne vode u kojima biološka razgradnja nije napredovala, koncentracija otopljenog kisika nije se znatno promijenila u odnosu na onoga iz vode u vodovodu. Odstajale otpadne vode su one bez kisika jer je potrošen za biološku razgradnju otpadne tvari. Trule otpadne vode su one u kojima je biološka razgradnja toliko uznapredovala da se odvija anaerobno, a uspostavljena je ravnoteža između razgrađivača i organske tvari [2].

Kemijska svojstva otpadne vode određuju organske tvari koje se nalaze u obliku bjelančevina i ugljikohidrata. Pokazatelji sastava kućanskih otpadnih voda su: biokemijska potrošnja kisika, količina raspršene tvari te sadržaj mikroorganizama fekalnog podrijetla.

Kućanske otpadne vode se sastoje od fekalija što upućuje na raznolikost mikroorganizama tj. virusa i bakterija. Prisutni su patogeni organizmi i koliformni organizmi koji su pokazatelj prisutnosti fekalnih tvari. Mali broj takvih organizama izaziva bolesti, a veliki broj razlagača uvjetuje biološku razgradnju organske tvari.

Temperatura otpadne vode je povišena u odnosu na vodu iz vodovoda zbog toga jer ta voda dolazi iz kuhinja i kupaonica te je prije bila grijana. Topla voda predstavlja opasnost jer uzrokuje truljenje ubrzavajući razgradnju organske tvari što dovodi do bržeg trošenja kisika.

U estetskom smislu kućanske otpadne vode su nepovoljne za okoliš zbog izgleda i mirisa te onečišćenja prirodnih voda. Poseban problem su septičke jame u naseljima gdje nema kanalizacijskog podsustava. Kad bi se takva voda dovodila do nekog pročistača otpadnih voda trebalo bi je prije razrijediti kanalizacijskom vodom tako da udio vode iz septičkih jama ne prelazi 1 posto prema volumenu. Koncentraciju otpadnih tvari u septičkim jamama prikazuje tablica 3[2].

Koncentracija otpadnih tvari ovisi o količini upotrijebljene vode. Količina otpadnih voda je manja od količine vode za opskrbu. Razlika nastaje uslijed poniranja i isparavanja vode koja se koristi za zalijevanje zelenila, pranja ulica te isparavanju dijela vode tijekom kuhanja i pripreme tople vode. U kućanskim otpadnim vodama najčešće koncentracije izmjerene su u granicama koje prikazuje tablica 4[2].

Tablica 3: Koncentracija otpadnih tvari u vodama iz septičkih jama

POKAZATELJ	KONCENTRACIJA mg/l
Ukupno raspršene tvari	5000 - 17000
BPK₅	4000 - 10000
KPK	6000 - 16000
NH₄	1500 - 5000

Tablica 4: Koncentracija otpadnih tvari u kućanskim vodama

POKAZATELJ	KONCENTRACIJA mg/l
Ukupno krute tvari	300 - 1200
Ukupno raspršene tvari	100 - 400
Ukupno otopljene tvari	250 - 850
BPK ₅	100 - 400
KPK	200 - 1000
ukupan dušik	15-90
ukupan fosfor	5 -20
pH	7 – 7,5
Kloridi	30 - 85
Sulfati	20- 60

2.4.2. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode nastaju u industriji tijekom tehnoloških procesa i u proizvodnji energije. Razlikujemo dvije skupine industrijskih otpadnih voda: biološki razgradive koje se smiju mješati sa kućanskim otpadnim vodama i biološki nerazgradive ili nespojive su one koje se ne smiju ne obrađene mješati sa kućanskim otpadnim vodama.

Primjer biološki razgradivih voda su one iz prehrambene industrije, a biološki nespojivih vode iz metalne industrije.

Industrijske otpadne vode sadrže ili mogu sadržavati: teške metale, lužine, kiseline, mineralne soli, mineralna ulja, fenole, biocide, radioaktivne tvari itd. Opterećenost industrijskim vodama se izražava ekvivalentom stanovnika izračunanim prema BPK -5. Većina industrijskih otpadnih voda sadrže tvari koje sprečavaju biokemijske postupke razgradnje organske tvari, pa se u takvim slučajevima koristi KPK ili kemijska potrošnja kisika. Povećanje odnosa KPK/BPK-5 iznad 2.5 pokazuje da je veći utjecaj industrijskih otpadnih voda u komunalnim otpadnim vodama.

Industrijske otpadne vode imaju utjecaj u gradskih kanalizacijskim sustavima na sniženje ili povišenje pH i povećanu prisutnost metala što uzrokuje toksičnost voda. Vode sa ovim svojstvima mogu ometati biološke postupke na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda poput povišenja temperatura koja stvara probleme poput brze potrošnje kisika uslijed biološke razgradnje. Zagađivači nekih industrija prikazani su u tablici 5.

U industrijskim postrojenjima i energetske postupcima veći dio otpadnih voda nastaje zbog hlađenja postrojenja. One se nazivaju rashladnim vodama. Velike količine topline otpuštaju termoelektrane, rafinerije nafte, tvornice celuloze i papira i destilerije. Kada rashlađene vode dospiju u prirodne vodne sustave bez prethodnog hlađenja dolazi do toplinskog onečišćenja. Promjene temperature imaju se odražavaju na fizikalno–kemijska svojstva vode i ekološke prilike u vodnom sustavu. Smanjuje se prijenos kisika po dubini vodnog sustava i utječe na njegovu potrošnju, na brzinu taloženja raspršenih krutina dok neke tvari postaju toksične. U tablici 5 [2] prikazani su zagađivači nekih industrija.

Tablica 5: Zagađivači nekih industrija

Industrija	Pokazatelji
Koksare	KPK, cijanidi, spojevi sumpora
Strojogradevina	Ulja i masti, krutine, cijanidi, površinske aktivne tvari
Kožarska	Bpk, krutine, sulfidi, metali, lužine
Umjetna gnojiva	KPK
Prehrambena	BPK, masnoće, krutine
Kemijska anorganska	Kiseline, lužine, metali,
Pesticida	KPK
Kemijska organska	KPK, kiseline, lužine
Rafinerija nafte	KPK, ulja cijanidi
Petrokemijska	Kiseline, lužine, sumporni spojevi
Farmaceutska	KPK, kiseline, lužine
Fotografska	KPK, kiseline, lužine, metali, sumporni spojevi,
Celuloza i papir	KPK, krutine, lužine,
Površinska obrada metala	Kiseline, lužine, cijanidi, metali, površinsko aktivne tvari, ulja, masti, krutine,
Tekstilna	KPK, krutine, kiseline, lužine, površinske aktivne tvari,
Prerada vune	BPK, masti, krutine, lužine

2.4.3. Oborinske otpadne vode

Oborinske vode su po teoriji čiste, dok laboratorijska istraživanja vrlo često pokazuju sasvim drugačije rezultate. Voda na svom putu kroz hidrološki ciklus na sebe veže onečišćenja iz atmosfere poput raznih plinova te pada na zemlju promjenjene kakvoće. Oborinske otpadne vode čine značajne izvore onečišćenja prirodnih voda. U industrijskim područjima oborinska voda se pojavljuje sa sniženom pH vrijednosti do 4.0, pa se takve padaline nazivaju "kisele kiše". Dolaskom na tlo kisele padaline se neutraliziraju uz pomoć kationa magnezija, kalcija i aluminija iz zemljišta. U slivovima gdje ne postoje uvjeti za neutralizaciju, kiselu vodu može dospjeti u vodotokove te imati značajne posljedice na stanište i život organizama koji obitavaju na takvom području.

Raspršeni izvori onečišćenja čine otjecanja ili procjeđivanja vode za poljoprivrednih zemljišta koja su kontaminirana visokom koncentracijom hranjivih soli i pesticida. Na ostalim kultiviranim površinama takva se voda sakuplja u odgovarajuće prijemnike tj. u kanalizacijske podsustave pa se ispušta kao točkasti izvor onečišćenja.

Oborinska voda ispiranjem prometnica apsorbira znatna onečišćenja poput raspršenih tvari, organskog ugljika, ugljikovodika, olova, cinka, bakra, kadmija, klorida, soli, sulfata, nitrata, amonijaka, dušika i fosfora [2].

2.4.4. Ostali izvori onečišćenja

Ostali izvori onečišćenja obuhvaćaju promjene u litosferi i atmosferi te uključuju dvije vrste korištenja voda koji su izravni izvori onečišćenja.

Regulacije vodnih tokova, klimatske promjene, zagađenje atmosfere, urbanizacija, isušivanje močvara, sječa šuma, izgradnja prometnica i sl. obuhvaća promjene koje uzrokuju onečišćenja i oštećenja na litosferi i u atmosferi. Što se tiče korištenja voda koje uzrokuju izravno onečišćenje dijele se u dvije vrste: unutarnje i vanjsko korištenje vode.

Unutarnje korištenje vode obuhvaća korištenje voda u smislu da nema značajnog transporta iz vodnog resursa. Nema se hidromelioracijski zahvati već se određene radnje zbivaju direktno na rijeci ili moru. Neki primjeri za to su: hidroenergija, ribarstvo, transport plovilima, uzgoj riba i školjkaša u rijeci ili moru itd. Ovaj izvor je nekontrolirani raspršeni izvor onečišćenja, a vrši negativni utjecaj na okoliš kroz promjene sastava vode.

Vanjsko korištenje voda obuhvaća korištenje voda u kojima ima značajnog transporta voda što utječe na režim voda. Primjeri za to su: vode za opskrbu naselja, vode za navodnjavanje, za uzgoj riba ili drugih akvatičkih organizama izvan prirodnih staništa.

3. UTJECAJ POLJOPRIVREDE NA OKOLIŠ I DOKUMENTI O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA EMISIJA

Sljedeća poglavlja će prikazati stvari koje stvaraju ekološke probleme u poljoprivredi, nitratnu direktivu i pravilnik o graničnim vrijednostima emisija kojima je cilj smanjiti onečišćenje i zaštititi okoliš.

3.1. Utjecaj poljoprivrede na okoliš

Poljoprivreda je primarna čovjekova aktivnost potrebna za opstanak, ali i jedan od najvećih onečišćivača voda u Europi. Opasnost za okoliš predstavlja korištenje raznih vrsta pesticida i umjetnih gnojiva kako bi se suzbio korov i povećala količina prinosa. Utjecaji poljoprivrede na površinske i podzemne vode prikazani su u tablici 6 [5].

Poljoprivreda vrši pritisak na vode kao korisnik voda za navodnjavanje i sl, kao zagađivač oborinskih voda koje ispiru procjedne površine i kroz promjene značajki tla [4]. Površinskim otjecanjem vode preko poljoprivrednih površina infiltrira se u dublje slojeve tla zajedno sa onečišćenjima koje je na putu vezala za sebe i time onečistiti podzemnu vodu.

Glavne grupe zagađenja u poljoprivredi su: zagađenje u ratarstvu (raspršeni ne kontrolirani izvor onečišćenja, uzrokuje ispiranje erodiranih čestica, gnojiva, drenažne i otpadne vode za navodnjavanje koje sadrže soli...) zagađenje zbog uzgoja stoke i peradi (raspršen nekontroliran izvor onečišćenja, uključuje fekalne produkte stoke i peradi koji se ispuštaju u okoliš, preko lošeg utjecaja na krajobraz u smislu ispaše stoke i peradi) zagađenje zbog proizvodnog procesa (grupa industrijskih zagađivača, otpadne vode iz mljekara i prehrambenih industrija, zagađenje uljima) [4].

Otjecanje vode s poljoprivrednih površina je raspršeni izvor onečišćenja, a nije ih moguće skupiti na jednom mjestu kako bi se mogle dovesti do nekog pročistača iako imaju neizravni učinak na razinu pročišćavanja komunalnih otpadnih voda koje su točkasti izvor tj. koje se mogu kontrolirati i pročistiti te tako osigurati kontrolu i smanjivanje onečišćenja. Cilj zaštite voda je postizanje dobrog stanja voda uz kontrolu točkastih i raspršenih izvora onečišćenja te većim stupnjem čišćenja otpadnih voda točkastog izvora.

Vrlo je često onečišćenje metalima s različitim kemijskim oblicima. Najzastupljeniji u prirodnim vodotokovima su kalcij, magnezij, mangan, željezo i natrij. S ekološkog aspekta bitni su metali koji uzrokuju toksičnost, a pojavljuju se u tragovima poput kadmija, olova i žive. U poljoprivredi se metali unose korištenjem fosfatnih mineralnih gnojiva i pesticida, odlaganjem otpadnog mulja pa ili navodnjavanjem neodgovarajućom kakvoćom voda pa i padalinama iz atmosfere. Neki teški metali su slabo pokretni u tlima, pa podzemne vode vrlo vjerojatno neće biti onečišćene.

Držeći se propisanih pravila o uvjetima korištenja i postupanja sa gnojivima moguće je ostvariti osnovne ciljeve gnojidbe poput postizanja visokih prinosa kvalitetnih poljoprivrednih proizvoda, najveća iskoristivost dodanog gnojiva i zaštita vode.

Tablica 6: Utjecaji poljoprivrede na površinske i podzemne vode

Poljoprivredna aktivnost	Utjecaj na površinske vode	Utjecaj na podzemne vode
Obrada	Uzrokuju eroziju tla, erodirani sedimenti odnose fosfor i pesticide adsorbirane na čestice tla	
Gnojidba	Oдноšenje hranjiva dovodi do eutrofikacije vode	Ispiranje nitrata i onečišćenje podzemne vode
Stajski gnoj	Može onečistiti vodu patogenim organizmima, metalima, hranjivima što vodi prema eutrofikaciji	Ispiranje nitrata i onečišćenje podzemne vode
Pesticidi	Ispiranje pesticida onečišćuje površinske vode, narušava ekosustav u vodi, ugroženo je zdravlje ljudi koji konzumiraju kontaminirane ribe, pesticidi se prenose vjetrom na velike udaljenosti	Neki pesticidi mogu biti isprani u podzemnu vodu i onečistiti izvore vode za piće
Stočne farme	Onečišćenje površinskih voda patogenim mikroorganizmima može uzrokovati kronične zdravstvene probleme kod ljudi, moguća kontaminacija metalima iz urina i/ili fekalija	Mogućnost ispiranja dušika i metala u podzemne vode
Navodnjavanje	Ispiranje soli može dovesti do zaslanjivanja površinskih voda, ispiranje hranjiva i pesticida u površinske vode može biti ekološki štetno, nakupljanje potencijalno toksičnih elemenata (npr. Se) može se štetno odraziti na zdravlje	Obogaćivanje podzemne vode solima i hranjivima

3.2. Nitratna direktiva

Nitratna direktiva je propis Europske unije u svrhu zaštite voda od nitrata poljoprivrednog podrijetla. Nitratna direktiva sastoji se od 13 članaka te 5 dodataka.

Prema odredbama Uredbe o nitratima, zemlje članica EU trebaju identificirati vode ugrožene poljoprivrednom praksom, označiti područja podložna onečišćenjima nitratima, ograničiti primjenu dušičnih gnojiva te izraditi i primijeniti operativne programe sprječavanja onečišćenja. Poljoprivredna politika ističe da prekomjerna uporaba gnojiva predstavlja opasnost za okoliš, dok je s druge strane neophodna za visoke prinose i kvalitetan proizvod. Težište se stavlja na zajedničku suradnju radi kontrole problema intenzivne stočne proizvodnje te obvezu poljoprivredne politike da vodi više računa o zaštiti okoliša.

Nitratna direktiva nalaže mjere ograničenja unosa organskog dušika, i to u prvih četiri godine nakon ulaska treba biti 210 kg N/ha, dok bi slijedećih četiri iznosio 170 kg N/ha (+ 120 kg P₂O₅ i 300 kg K₂O/ha) [6]. Također se spominje i zbrinjavanje stajskog gnoja u posebne i prikladne spremnike na određeni vremenski rok u trajanju od minimalno šest mjeseci. Bitno je da se obrati pažnja na stvarne potrebe biljne kulture za gnojivo zato je analiza tla polazišna točka racionalnog raspolaganja gnojivom. Gnojidba ima ograničenja poput godišnjeg doba, blizine vodotoka, nagib terena, struktura tla.

Najbolje vrijeme za gnojidbu stajskim gnojem je proljeće ili kasna zima. Ukoliko se gnoji po ljeti, amonijak odlazi u zrak, dok se u hladnijem djelu godine povećavaju gubici dušika u vode.

Ukoliko se zemljište nalazi u blizini vodotoka, postoji vjerojatnost da gnojivo završi u njemu što dovodi do eutrofikacije.

Ovisno o nagibu terena može se odabrati vrsta gnojiva kojim će se gnojiti. Ne preporuča se gnojiti zemljišta sa strmim nagibima tekućim gnojem.

Struktura tla je vrlo bitna u pogledu gnojidbe jer nepropusna tla uzrokuju eroziju, poplavljanje, prenošenje potencijalnih zagađivača, gnojiva i sredstva za zaštitu bilja do površinskih voda. Bitno je što manje zbijati tla poljoprivrednom mehanizacijom kako bi tlo dobilo dovoljno zraka, bolji rast korijenja, biološku aktivnost, bolju plodnost i dostupnost hranjivima u tlu.

3.3. Pravilnik o graničnim emisijama

Granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje mogu se odrediti: BPK₅, KPK, ukupni fosfor, koji se ograničavaju, ako uređaj za pročišćavanje otpadnih voda postiže stupanj pročišćavanja u skladu s pravilnikom, sulfate i kloride, ovisno od kojeg je materijala izgrađen sustav prikupljanja, odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, kao i tehnologije pročišćavanja otpadnih voda.

U slučaju da odluke iz tablice 7 [7]: Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari, nije donesena za ispuštanje u sustav javne odvodnje, primjenjuju se sljedeće granične vrijednosti emisija za pokazatelje: BPK₅=250 mg O₂/l, KPK=700 mg O₂/l, ukupni fosfor=50 mg/l, ukupni dušik=50 mg/l, ako su cijevi betonske tada se primjenjuju sljedeće granične vrijednosti emisija za sulfate 200 mg/l i za kloride 1000 mg/l [7]. Sljedeća tablica navodi granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari koje su nastale tijekom prerade mlijeka, ako je proizvedena količina mlijeka veća od 2000 l/dan.

Posebne mjere u svezi s ispuštanjem otpadnih voda iz objekata i postrojenja za preradu mlijeka i proizvodnju mliječnih proizvoda su: zadržavanje otpadaka sira i sirutke unutar izvora onečišćenja i sprečavanje njihovog neposrednog puštanja u sustav javne odvodnje ili u površinske i podzemne vode, biološkim pročišćavanjem otpadnih voda s uklanjanjem ugljika, dušika i fosfora kada se ispuštaju u površinske vode osjetljivog područja, uporaba sredstava za čišćenje i dezinfekciju sa što manje halogena, zamjena dezinfekcijskih sredstava koja sadržavaju klor sa onima koja sadržavaju vodikov peroksid i peroctenu kiselinu.

Tablica 7: Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari

POKAZATELJI	IZRAŽENI KAO	JEDINICA	POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
FIZIKALNO – KEMIJSKI POKAZATELJI				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH- vrijednost			6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
3. Suspendirane tvari		mg/l	35	[a]
4. Taložive tvari		ml/1h	0,3	20
ORGANSKI POKAZATELJI				
5. BPK ₅	O ₂	mg/l	25	Sukladno odlomku iznad tablice
6. KPK	O ₂	mg/l	125	Sukladno odlomku iznad tablice
7. Teškohlapljive lipofilne tvari (ukupna ulja i masti)		mg/l	20	100
8. Adsorbilni organski halogeni [AOX]	Cl	mg/l	0,1	0,5
ANORGANSKI POKAZATELJI				
9. Ukupni klor	Cl ₂	mg/l	0,4	0,4
10. Ukupni dušik	N	mg/l	15	Sukladno odlomku iznad tablice
11. Amonij	N	mg/l	10	-
12. Ukupni fosfor	P	mg/l	2 (1 jezera)	Sukladno odlomku iznad tablice

[a] – granična vrijednost emisije određuje se u otpadnoj vodi u slučaju, ako suspendirane tvari štetno djeluju na sustav javne odvodnje i/ili na proces pročišćavanja uređaja, a određuje ju pravna osoba koja održava objekte sustava javne odvodnje i uređaja.

4. OTPADNE VODE MLJEKARSKE INDUSTRIJE

Otpadne vode mljekarske industrije sadrže ostatke maslaca, jogurta, vrhnja, pudinga, sirutke, sirovog i pasteriziranog mlijeka, dijelove ambalaže, plastike, sredstva za pranje i čišćenje, sumporne kiseline, mliječne kiseline, ulja i masti, amonija i dr. Takve vode ne smiju se puštati u kanalizacijske sustave već na pročištač otpadnih voda prije kojeg su mljekarske industrije dužne same djelomično pročistiti takvu otpadnu vodu ukoliko je to gradski pročištač otpadnih voda.

Svakodnevnom kontrolom i analizom otpadnih voda ispituje se: ukupna količina, sastav, pH, temperatura, količina taloživih tvari, količina oksidacijskih tvari, toksičnost, BPK5, KPK, mutnoća, određuju se bjelančevine, masti, mliječni šećer. Na osnovu dobivenih analiza vrši se tretiranje prije nego se ispuste u kanalizacijski sustav. U koliko mljekarska industrija nema izgrađene uređaje za pročišćavanje otpadnih voda, mora se provesti sanacija. Sanacija se provodi planski i sistematski uz svakodnevno uzimanje uzoraka na unaprijed određenim mjestima, te analize istih. Na osnovu izvršenog nadzora odlučuje se o potrebnim zahvatima s namjerom zaustavljanja trenda onečišćenja voda.

Cilj je smanjenje količina otpadnih voda, kao i onečišćujućih tvari. Samo povećana pažnja i određena organizacija u mljekarama može smanjiti zagađivanje okoliša. Stavljanje sita određenih promjera rupica na odvodne šahtove (identifikacija i mjerenje onečišćujućih tvari na sitima), na odvodnim šahtovima staviti mjerače, provesti kontinuirano uzimanje prosječnog uzorka iz šahtova i sl. [3].

4.1. Analiza otpadnih voda mljekarskih industrija

Rezultati analize dviju mljekarskih industrija za potrebe ovog rada mjerene su prije ulaza u pročištač voda i nisu bile prethodno pročišćene na izvoru. Pošto je sirutka sastojak takvih voda, vrlo su velike koncentracije hranjivih tvari koje služe kao hrana mikroorganizmima na pročištaču te se pušta u pročištač u određenim količinama. Nakon čišćenja voda je zadovoljila kriterije Pravilnika o graničnim vrijednostima emisije.

4.1.1. Biokemijska potrošnja kisika

Mjeri se koncentracija kisika na početku i na kraju 5 dana, na 20 stupnjeva u mraku u zatvorenoj posudi, a razlika je kisik potrošen za oksidaciju organskih tvari u vodi.

Instrumenti: Oxitop mjerni sustav (prikazan je na slici 2 [8]), termostat na 20 +/- 10, bočica tamnog stakla, magnet, menzure, staklene odmjerne tikvice.

Kemikalije: inhibitor nitrifikacije, NaOH granule.

Postupak: U staklenu tikvicu ili menzuru treba odmjeriti određeni volumen homogeniziranog uzorka te prebaciti u bočicu. Dodavat određen broj kapi inhibitora nitrifikacije, staviti magnetič u bočicu i gumeni nastavak na grla bočice u koje se stave dvije granule NaOH. Zatvoriti bocu oxitopom (slika 3 [9]), nulirati istovremenopritiskom na S sve dok se ne pokažu dvije nule. Staviti termostat i očitati nakon pet dana.

Rezultati se očitavaju pojedinačno nakon svakog mjerenja pritiskom na tipku M. Očitani rezultati pomnoženi s faktorom daju koncentraciju utrošenog kisika nakon pet dana.

Mljekarska industrija 1 čiji je najmanji BPK5 je iznosio 12500,00 mg /l , vrijednost bila 23500,0 mg/l.

Mljekarska industrija 2 je imala najmanji BPK5 9500 mg/l, a najveći 32 000 mg /l.



Slika 2: Oxitop mjerni sustav



Slika 3: Boce tamnog stakla zatvorene Oxitopom

4.1.2. Kemijska potrošnja kisika

Realniji je pokazatelj onečišćenja od BPK5. Određuje ukupnu koncentraciju tvari koje se mogu oksidirati u otpadnoj vodi pomoću jakih oksidacijskih sredstava poput kalijevog bikromata [$K_2Cr_2O_7$] ili uz dodatak koncentrirane sulfatne kiseline i katalizatora.

Instrumenti: spektrofotometar (prikazan na slici 4 [10])

Kemikalije: otopina kalij-bikromata, H_2SO_4 , otopina živa [II] sulfata, otopina srebro sulfata.

Postupak: U pripremljene kivete staviti 2 ml uzorka otpadne vode, dobro zatvoriti čepom, promješati, staviti u KPK reaktor na 2h, na temperaturu od 120 celzijeva stupnja. Slijepa proba se radi na isti način s destiliranom vodom. Kada se ohlade do sobne temperature izmjeriti apsorbanciju na 60 nm u odnosu na slijepu probu. Na spektrometru se automatski pojavi vrijednost.

Mljekarska industrija 1 je imala najmanji KPK 47 300,0 mg/l, najveći 62 850,0.

Mljekarska industrija 2 je imala najmanji KPK 11 875 mg/l, a najveći 46 900 mg/l.



Slika 4: Spektrofotometar

4.1.3. Ukupni fosfor i ortofosfati

U otpadnim vodama, fosfor se pojavljuje u obliku ortofosfata, polifosfata i organskog vezanog fosfora. U vodu dolazi ispiranjem gnojiva sa zemljišta ili vodama onečišćenima sredstvima za čišćenje. Previsoke koncentracije fosfora u vodenim ekosustavima dovode do eutrofikacije.

Instrument: spektrofotometar

Kemikalije: Kalij-persulfat [s], 0,5 M H₂SO₄, 1,0 M NaOH, otopina amonij-molibdata: 25g [NH₄]₆ Mo₇O₂₄ x 4 H₂O otopiti u 175 ml demi vode. U odmjernu tikvicu od 1000 ml odmjeriti 400 ml demi vode i polagano dodavati 280 ml koncentraciji H₂SO₄, otopina SnCl₂.

Postupak: U kiveti izvagati 100 mg kalij-persulfata. U isti odmjeriti 5 ml uzorka i dodati 2ml 0.5 M H₂SO₄. Začepiti, promiješati i staviti u COD-reaktor na temperaturu između 103 i 106 celzijeva stupnja da se kuha 30 minuta. Nakon što se ohladi na sobnu temperaturu potrebno je dodati: 2 ml 1,0 M NaOH, 0.5 ml otopine amonij – molibdata, 2 kapi SnCl₂. Začepiti i promiješati te nakon 10 min izmjeriti apsorpciju na 690 nm u odnosu na slijepu probu tj. na zaslonu sprektrometra se pojavi rezultat u mg/l ukupnog fosfora.

Mljekarska industrija 1 je imala najmanji ukupni fosfor 174,8 mg/l, dok je najveći bio 299,0 mg/l. Time zadovoljavaju uvjete pravilnika.

Mljekarska industrija 2 je ispitala ortofosfate gdje je najmanja koncentracija 85,0 mg/l, a najveća: 415 mg/l. Ortofosfati se također mjere spektrometrom.

Kemikalije: otopina amonij-molibdata i otopina SnCl₂

Postupak: U erlenmayerovu tikvicu potrebno je odmjeriti 50 ml uzorka, dodavati: 2ml otopina amonijevog-molibdata i 3 kapi SnCl₂. Pomiješati te nakon 10 minuta izmjeriti apsorbanciju u odnosu na slijepu probu. Na zaslonu spektrofotometra se automatski pojavi vrijednost izražena u mg/l.

4.1.4. Ukupni N

Ukupni dušik zbroj dušikovih spojeva vodi. Dušik u otpadnoj vodi potječe: iz nitritnih iona - anorganski N, iz nitratnih iona - anorganski N, iz amonijevih iona - anorganski N, iz organskih spojeva s dušikom - peptida, proteina, nukleinskih kiselina... Svi prisutni oblici dušika prevode se u amonijak digestijom s kalijevim sulfatom i sulfatnom kiselinom uz SeO_2 kao katalizator. Nastali amonijak mjeri se spektrofotometrijski.

Instrument: spektrofotometar

Kemikalije: kalijpersulfat, 5 M NaOH, smjesa sumporne i fosforne kiseline, otopina 2,6 dimetilfenola.

Postupak: U kivetu izvagati 440 mg kalij persulfata i 5,0 ml uzorka vode i dodavati 1 ml 5,0 M NaOH, začepiti i promješati. Nakon što se ohlade na sobnoj temperaturi, potrebno je odrediti N u obliku nitrata 2,6 dimetilfenola. U čiste kivete odmjeriti 7,5 ml smjese sumporne i fosforne kiseline, dodavati 1 ml digestirane otopine uzorka, 1 ml otopine 2,6 dimetilfenola. Začepiti i izmješati te nakon 20 min izmjeriti apsorpciju na 324 [510] nm u odnosu na slijepu probu. Na zaslonu spektrofotometra automatski se pojavi vrijednost u mg/l.

Mljekarska industrija 1 je imala najmanji ukupni dušik 391,3 mg/l, a najveći 407,5.

Mljekarska industrija 2 je imala najmanji ukupni dušik 161,3 mg/l, a najveći 635 mg/l.

5. ZAKLJUČAK

Voda je resurs kojim čovjek neumjereno raspolaže i namjerno ili nenamjerno onečišćuje. Sve jačom industrijalizacijom potpomažemo efektu staklenika, topljenju ledenjaka i stvaranju kiselih kiša. Poljoprivreda onečišćuje podzemne i površinske vode pesticidima i gnojivima. Ljudima bi trebalo približiti i objasniti održivu poljoprivredu kako bi se s mnogo manjim onečišćenjem dobili isti ili čak veći prinosi. Raznim pravilnicima i mjerama ograničenja nastoji se smanjiti onečišćenje, a izgradnjom uređaja pročišćava otpadnih voda čak i iskorijeniti.

Industrija mlijeka bi trebala imati vlastiti pročišćivač zbog raznolikog sastava otpadnih voda koje se ne mogu puštati u kanalizacijske sustave već se trebaju pročistiti na licu mjesta kako bi mogla na daljnji tretman u gradski pročišćivač otpadnih voda. Ispitivanja bi trebalo provoditi nekoliko dana u godini. Iz prethodnih analiza vidljivo je da obje mljekarske industrije imaju dosta velike koncentracije tvari koje mogu onečistiti okoliš neprimjerenim gospodarenjem.

Hrvatskoj još neće nestati pitke vode, nalazimo se na visokim mjestima u Europi i svijetu po zalihama pitke vode (prema UNESCO-u smo na 5. mjestu u Europi, i na 42. mjestu u svijetu), ali bi se ipak trebala okrenuti održivom razvoju. Međimurska županija se odavno okrenula sortiranju otpada i pročišćavanju otpadnih voda, a takav trend se počeo presporo razvijati i u drugim županijama. Ekološki problemi su ujedno i globalni. Nisu problem pojedinca te bi se u skladu s tim trebalo ponašati.

LITERATURA

- [1] D. Mayer: VODA OD NASTANKA DO UPOTREBE; Prosvjeta, Zagreb, 2004.
- [2] S. Tedechi: ZAŠTITA VODA; Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
- [3] D. Škrinjar: OTPADNE VODE MLJEKARA; RO DukaT, OOUR Mljekara, Zagreb, 1985.
- [4] J. Mareget: OBORINSKE I OTPADNE VODE: TERET ONEČIŠĆENJA, MJERE ZAŠTITE; Sveučilište u Splitu, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Split, 2007.
- [5] I. Šimunić: UREĐENJE VODA; Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2013.
- [6] NITRATNA DIREKTIVA 91/676/ECC, COUNCIL DIRECTIVE 91/676/EEC
- [7] PRAVILNIK O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA EMISIJA OTPADNIH VODA
- [8] ATs online shop: WTW OxiTop® GB OxiTop®-Messkopf gelb,
preuzeto: 22.9.2015., <http://webshop.ats-net.com/214364030>
- [9] N. Gregorc: BPK₅ biološka potreba po kisiku, preuzeto: 22.9.2015.,
<http://lotriccertificiranje.si/laboratoriji/laboratorij-za-varstvo-okolja/bpk5-bioloska-potreba-po-kisiku/>
- [10] Institut za oceanografiju i ribarstvo: Oprema, preuzeto: 22.9.2015.,
http://www.izor.hr/image/journal/article?img_id=80189&t=1276692708749