

# Matematički modeli u zaštiti okoliša

---

**Marić, Danijela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:804070>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**MATEMATIČKI MODELI U ZAŠTITI OKOLIŠA**

**DIPLOMSKI RAD**

**DANIJELA MARIĆ**

**MATIČNI BROJ: 320**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER MATERIJALI**  
  
**MATEMATIČKI MODELI U ZAŠTITI OKOLIŠA**

**DIPLOMSKI RAD**

**DANIJELA MARIĆ**  
**MATIČNI BROJ: 320**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION MATERIALS**

**MATHEMATICAL MODELS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**DIPLOMA THESIS**

**DANIJELA MARIĆ**  
**PARENT NUMBER: 320**

**Split, October 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022.

**Mentor:** doc. dr. sc. Sanja Tipurić-Spužević

## MATEMATIČKI MODELI U ZAŠTITI OKOLIŠA

Danijela Marić, 320

### Sažetak:

Eksponecijalna i logistička funkcija značajne su pri analizi mnogih prirodnih procesa, poput rasta bakterija, virusa, stanovništva i slično, ovisno o vremenu  $t$ . Obzirom da je onečišćenje okoliša jedan od najvećih problema s kojima se susreće današnje društvo, cilj ovoga rada je pokazati primjenu logističke funkcije u predviđanju promjene vrijednosti biokemijske potrošnje kisika kao jednog od najznačajnijih parametara kojim se prati onečišćenje voda. Naglasak rada je i na usporedbi logističkog i Streeter-Phelpsovog modela te odabiru modela koji bolje opisuje biokemijsku potrošnju kisika.

**Ključne riječi:** matematičko modeliranje, biokemijska potrošnja kisika, Verhulstov model, Streeter-Phelpsov model.

**Rad sadrži:** 63 stranice, 22 slike, 3 tablice, 24 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević-Medvidović - predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivona Nuić - član
3. doc. dr. sc. Sanja Tipurić-Spužević - mentor

**Datum obrane:** 12. listopada 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology in Split**

**Graduate study of Chemical Technology, Orientation Materials**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 on March 25<sup>th</sup> 2022

**Mentor:** Sanja Tipurić-Spužević, PhD, Assistant Professor

### MATHEMATICAL MODELS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

Danijela Marić, 320

#### Summary:

Exponential and logistic functions are important in the analysis of many natural processes, like growth of bacteria, viruses, human population and similar, depending on time  $t$ . Considering that environmental pollution is one of the biggest problems in modern society, the aim of this thesis is to show how the logistic function can be used in predicting change of biochemical oxygen demand, as one of the most important parameters used to describe water pollution. Focus is also on comparing the logistic model and Streeter-Phelps model and determining which model is better for describing changes in biochemical oxygen demand.

**Key words:** mathematical modelling, biochemical oxygen demand, Verhulst model, Streeter-Phelps model.

**Thesis contains:** 63 pages, 22 figures, 3 tables, 24 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

1. Nediljka Vukojević Medvidović, PhD, Full prof. – chair person
2. Ivona Nuić, PhD, Assistant prof. - member
3. Sanja Tipurić Spužević, PhD, Assistant prof. - supervisor

**Defence date:** October 12<sup>th</sup>, 2022

**Printed and electronic (pdf version) of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u suradnji Katedre za matematiku i Zavoda za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Sanje Tipurić-Spužević, u razdoblju od ožujka do rujna 2022. godine.*



## *ZAHVALA*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Sanji Tipurić-Spužević na pomoći, strpljenju i podršci koju mi je pružila tijekom izrade ovog rada.*

*Hvala mojim prijateljima na predivnih pet godina provedenih u Splitu.*

*Posebna i najveća hvala mojim roditeljima, bratu i sestri, na svemu što su mi pružili kroz život. Bez njih danas ne bih bila tu gdje jesam.*

*Danijela*

# ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Definirati i opisati matematičko modeliranje.
2. Ukazati na mogućnost primjene matematičkih modela u zaštiti okoliša.
3. Primijeniti Verhulstov i Streeter-Phelpsov model na zadanim podacima.
4. Usporediti Verhulstov i Streeter-Phelpsov model.

# SAŽETAK

Eksponencijalna i logistička funkcija značajne su pri analizi mnogih prirodnih procesa, poput rasta bakterija, virusa, stanovništva i slično, ovisno o vremenu  $t$ . Obzirom da je onečišćenje okoliša jedan od najvećih problema s kojima se susreće današnje društvo, cilj ovoga rada je pokazati primjenu logističke funkcije u predviđanju promjene vrijednosti biokemijske potrošnje kisika kao jednog od najznačajnijih parametara kojim se prati onečišćenje voda. Naglasak rada je i na usporedbi logističkog i Streeter-Phelpsovog modela te odabiru modela koji bolje opisuje biokemijsku potrošnju kisika.

**Ključne riječi:** matematičko modeliranje, biokemijska potrošnja kisika, Verhulstov model, Streeter-Phelpsov model.

# SUMMARY

Exponential and logistic functions are important in the analysis of many natural processes, like growth of bacteria, viruses, human population and similar, depending on time  $t$ . Considering that environmental pollution is one of the biggest problems in modern society, the aim of this thesis is to show how the logistic function can be used in predicting change of biochemical oxygen demand, as one of the most important parameters used to describe water pollution. Focus is also on comparing the logistic model and Streeter-Phelps model and determining which model is better for describing changes in biochemical oxygen demand.

**Key words:** mathematical modelling, biochemical oxygen demand, Verhulst model, Streeter-Phelps model.

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| UVOD.....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....   | 3  |
| 1.1. MODEL I MODELIRANJE.....                                 | 4  |
| 1.2. ULOGA MATEMATIČKOG MODELIRANJA .....                     | 5  |
| 1.3. KONCEPTUALNI I FIZIČKI MODELI .....                      | 6  |
| 1.4. FAZE MATEMATIČKOG MODELIRANJA .....                      | 7  |
| 1.5. MATEMATIČKO MODELIRANJE I RAČUNALNE SIMULACIJE .....     | 8  |
| 1.6. TEMELJI MATEMATIČKIH MODELA.....                         | 8  |
| 1.7. PODJELA MATEMATIČKIH MODELA.....                         | 10 |
| 1.7.1 Deterministički i stohastički (vjerojatni) modeli ..... | 12 |
| 1.7.2. Kontinuirani i diskretni modeli.....                   | 12 |
| 1.7.3. Statički i dinamički modeli .....                      | 13 |
| 1.7.4. Distribuirani i nedistribuirani modeli .....           | 14 |
| 1.7.5. Linearni i nelinearni modeli.....                      | 15 |
| 1.7.6. Analitički i numerički modeli .....                    | 15 |
| 1.8. PRIMJENA MATEMATIČKIH MODELA U ZAŠTITI OKOLIŠA.....      | 16 |
| 1.9. MODELI RASTA POPULACIJE .....                            | 18 |
| 1.9.1. Malthusov model rasta populacije .....                 | 18 |
| 1.9.1.1. <i>Primjeri primjene Malthusovog modela</i> .....    | 21 |
| 1.9.2. Verhulstov model rasta populacije .....                | 22 |
| 1.9.2.1. <i>Primjeri primjene Verhulstovog modela</i> .....   | 26 |
| 1.10. STREETER-PHELPSOV MODEL.....                            | 28 |
| 1.11. OTPADNE VODE.....                                       | 34 |
| 1.11.1. Kućanske otpadne vode .....                           | 35 |
| 1.11.2. Industrijske otpadne vode .....                       | 36 |
| 1.11.3. Oborinske vode .....                                  | 37 |
| 1.11.4. Klasifikacija štetnih tvari.....                      | 37 |
| 1.11.5. Ponovna uporaba i recikliranje vode .....             | 38 |
| 1.12. METODE ODREĐIVANJA BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA.....    | 39 |
| 1.12.1. Metoda razrjeđivanja .....                            | 40 |

|   |    |
|---|----|
| 1.12.2. Manometarska metoda.....  | 40 |
| 1.12.3 Kulometrijska metoda.....  | 41 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 42 |
| 2.1. ODREĐIVANJE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA METODOM PO WINKLERU ..... | 43 |
| 2.2. PARAMETRI ZA ODREĐIVANJE STREETER-PHELPSOVOG MODELA ...            | 45 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 46 |
| 3.1. VERHULSTOV MODEL.....  | 47 |
| 3.2.1. Određivanje kapaciteta sustava $K$ .....                         | 47 |
| 3.2. STREETER-PHELPSOV MODEL .....                                      | 51 |
| 4. ZAKLJUČAK.....   | 59 |
| 5. LITERATURA .....   | 61 |

# **UVOD**

Matematički modeli imaju široko područje primjene; od prirodnih znanosti preko inženjerskih disciplina sve do društvenih znanosti. Modelima se mogu opisati već poznati sustavi, kao što je volumen laboratorijske čaše. Čaša se može podijeliti na dva dijela: baza (krug) i tijelo (valjak). Volumen laboratorijske čaše bit će jednak umnošku površine baze i visine čaše. Ovakav jednostavan model dobro opisuje promatrani sustav (čašu), no nije precizan. Ako se uzme u obzir debljina stijenke čaše, promjer baze čaše bit će manji za dvostruku debljinu stijenke, pa će i površina baze čaše biti manja. Model koji uzima u obzir debljinu stijenke čaše precizniji je od prvotnog modela. Nadalje, čaša se nikada neće napuniti u potpunosti do ruba, pa se za poboljšanje modela može uzeti i maksimalna visina do koje je moguće uliti kapljevину u čašu, a da pri tome ne postoji opasnost od izlivanja kapljevine preko ruba čaše. Ovakav model je još precizniji.

Matematičkim modelom moguće je opisati događaje koji su se već odvijali ili je njihovo odvijanje u tijeku. Primjer takvog događaja je povećanje broja čestica mikroplastike u oceanima. Plastika se masovno počela koristiti 60-ih godina prošloga stoljeća. S masovnom uporabom predmeta izrađenih od plastike došlo je i do masovnog odbacivanja takvih predmeta u okoliš, nakon što oni postanu neuporabljivi za čovjeka. U teoriji, jedan komad plastike raspast će se na dva dijela, ta dva dijela na po još dva dijela, novonastala četiri dijela na još po dva dijela. Niz se nastavlja u beskonačnost. Nastajanje mikroplastike može se opisati jednostavnom eksponencijalnom funkcijom. Da su znanstvenici još u to vrijeme predvidjeli eksponencijalni rast broja čestica mikroplastike, moguće bi bilo poduzeti odgovarajuće mjere i spriječiti problem mikroplastike koji imamo danas.

Na sličan način, logističkim modelom se opisuje porast broja zaraženih tijekom pandemije Covid-19. U teoriji, jedna osoba će zaraziti još barem dvije, te dvije osobe još barem po dvije i niz se nastavlja dok se ne zarazi cijela populacija. Eksponencijalni i logistički modeli rasta uglavnom nisu dobra pojava u prirodi, zbog čega se od početka pandemije Covid-19 provode mjere suzbijanja širenja zaraze. Cilj ovih mjera je izbjeći nagli porast broja zaraženih, odnosno pretvoriti logistički rast u linearni.

U ovom radu pokazat će se primjena Verhulstovog modela na eksperimentalne podatke dobivene određivanjem vrijednosti biokemijske potrošnje kisika te proračun Streeter-Phelpsovog modela primjenom Educational Systems kalkulatora.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. MODEL I MODELIRANJE

Riječ model ima različito značenje ovisno o kontekstu. Kada se govori o matematičkom modelu onda se misli na uzorak ili obrazac koji se koristi kako bi se riješio matematički problem. Riječ model u matematici označava simboličnu ili konkretnu ilustraciju matematičkog problema. Modeli mogu biti vrlo isplativi i učinkoviti alati kada god ih je moguće primijeniti.<sup>1</sup>

Matematičko modeliranje je otkrivanje i testiranje matematičkih prikaza ili modela stvarnih predmeta ili procesa. Može se opisati kao proces od realne situacije do matematičkog modela i "natrag". Modeliranje je proces izrade modela.<sup>1</sup>

Model predstavlja konstrukciju i rad sustava od interesa. Sličan je, ali jednostavniji od sustava koji predstavlja. Model bi trebao pobliže opisati stvarni sustav i uključiti većinu njegovih značajki, no istovremeno ne bi smio biti toliko složen da ga je nemoguće razumjeti i provoditi eksperimente s njim. Stoga se kaže da je dobar model kompromis između realnosti i jednostavnosti.

Na pitanje "Kako se sustav ponaša?", odnosno, "Kako se stanja sustava mijenjaju u vremenu?", može se odgovoriti na dva komplementarna načina. Prvi način je samo voditi popis rezultata mjerenja provedenih u različito vrijeme. Ako se mjeri samo jedna varijabla, takav popis rezultata će biti skup točaka koji opisuje vremensku ovisnost navedene varijable. Ako se mjeri više varijabli, za svaku će varijablu postojati neka funkcija vremena koja govori kako se navedena varijabla mijenja u vremenu. Drugi način je konstruirati model sustava, gdje je model funkcija vremena i predstavlja očekivane vrijednosti koje bi se dobile pri svakom mjerenju, zajedno s tumačenjem koje govori što dobivene brojke zapravo znače. Mnoge takve funkcije dolaze iz dobivenih informacija o tome kako se varijabla mijenja s vremenom, što se može predočiti u obliku diferencijalne jednačbe. Rješavanjem diferencijalne jednačbe dolazi se do stvarne funkcije. Postoji nekoliko jednačbi koje je moguće riješiti i beskonačan broj onih koje nije moguće riješiti. Ako je moguće riješiti jednačbu sustav je razumljiv.<sup>2</sup>

## 1.2. ULOGA MATEMATIČKOG MODELIRANJA

Matematičko modeliranje bitna je komponenta znanstvenog istraživanja. Modeliranjem se mogu predvidjeti i objasniti ponašanja složenih sustava te dobiti nova znanja o sustavu.

Koncept ekonomsko-ekološkog sustava pretpostavlja međusobni utjecaj gospodarstva i okoliša te mogućnost čovjekovog upravljanja takvim sustavom. Važnost modeliranja takvih sustava povećava se proporcionalno porastu ljudskog utjecaja na okoliš. Posebno mjesto među znanstvenim metodama zauzimaju matematičko modeliranje i računalna simulacija. Prednosti modeliranja u odnosu na provedbu eksperimenta su kako slijedi:

- dostupnost i primjenjivost alata za modeliranje,
- niski troškovi i kratak vremenski okvir procesa modeliranja,
- višestruke simulacije na širokom rasponu parametara modela ("što ako" analiza),
- mogućnost izrade raznih modifikacija i poboljšanja modela,
- izbjegavanje negativnih ishoda stvarnih eksperimenata i dr.

Modeliranje bi trebalo započeti u ranoj fazi istraživanja, odmah nakon početnog promatranja ili provedbe eksperimenta. Kada je riječ o zaštiti okoliša, mogu proći i desetljeća prije nego se uoče promjene nastale uslijed nekog kontinuiranog događaja, a do tada su promjene možda već postale nepovratne. Matematičko modeliranje u takvim slučajevima može predvidjeti negativne promjene u okolišu i preporučiti mjere za njihovo sprječavanje. Analiza ranih rezultata modeliranja također može predložiti kakve su dodatne informacije potrebne i koje modifikacije modela se mogu provesti kako bi se ostvarilo što bolje poklapanje sa stvarnim sustavom.

Matematički model nije kopija stvarnog svijeta nego pojednostavljene stvarnosti koje pomaže u otkrivanju glavnih značajki stvarnih pojava. Modeli se u početku pojavljuju u ljudskom umu (tzv. mentalni modeli). Znanstvena istraživanja poboljšavaju i opravdavaju takve mentalne modele koji potom postaju konceptualni modeli. Na konceptualnim modelima se temelje matematički i računalni modeli.<sup>3</sup>

### 1.3. KONCEPTUALNI I FIZIČKI MODELI

Konceptualni modeli su modeli koji postoje samo u ljudskom umu. Moguće ih je zapisati na papir u par rečenica i/ili skica, no ne postoji nikakva fizička stvarnost ovih modela. Konceptualne modele koriste svi ljudi za rješavanje svakodnevnih problema. Primjenjuju se od strane inženjera ili znanstvenika pri rješavanju jednostavnih problema i pitanja. Međutim, ako su navedeni problemi ili pitanja dovoljno složeni, inženjeri i znanstvenici se oslanjaju na eksperimente pri čemu se dolazi do drugih vrsta modela.<sup>2</sup>

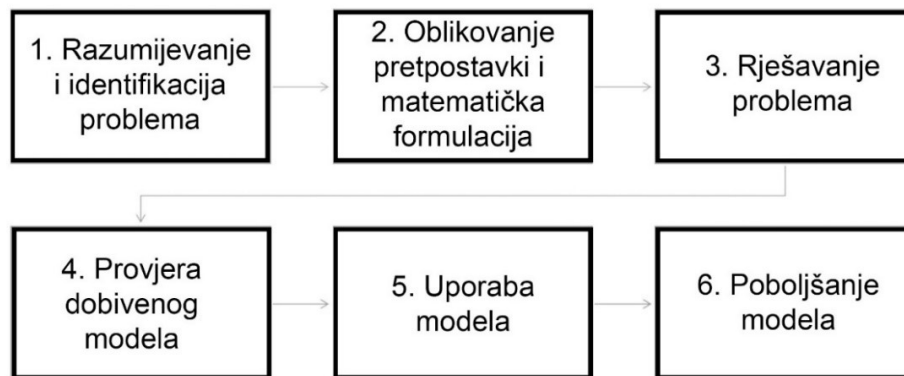
Ovo se može pojasniti na konkretnom primjeru gdje kemijski inženjer želi odabrati najpogodnije sredstvo za flokulaciju koje bi se koristilo za uklanjanje koloidnih čestica iz otpadne vode. Kemijski inženjer će stvoriti eksperimentalno okruženje u kojem će detaljno proučiti flokulaciju koloidnih čestica uz dodatak različitih sredstava za flokulaciju, poput  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ili organskih polielektrolita. Ovakvo eksperimentalno okruženje je pojednostavljeni prikaz velikog taložnika i uključuje samo one dijelove koji su blisko povezani uz flokulaciju i taloženje. Koloidna disperzija u graduiranoj čaši postaje model.

Fizički model, za razliku od konceptualnog modela, nije samo ideja u ljudskom umu nego dio stvarnog fizičkog svijeta. Inženjer u ovom primjeru uzima fizički model flokulacije koloidnih čestica kako bi razvio određene strategije, npr. odabrati flokulant koji daje najbolje rezultate, odrediti koja točno koncentracija flokulanta daje najbolje rezultate i sl. Tijekom validacije dobivenih eksperimentalnih rezultata, potencijalna rješenja testirat će se u samom taložniku, odnosno u realnom sustavu.

Znanstvenici primjenjuju fizičke modele na sličan način. Na primjer, znanstvenik želi razumjeti proces fotosinteze kod biljaka. Slično kao i inženjer, znanstvenik će postaviti pojednostavljeno eksperimentalno okruženje, poput posudice koja sadrži biljne stanice, gdje može promatrati i mjeriti pojedine varijable, kao što su koncentracija  $\text{CO}_2$ , količina vode, svjetlosti i slično. Ovo također predstavlja fizički model i svaki zaključak koji iz njega proizlazi odgovara simulaciji realnog sustava. Zaključci koji proizlaze iz ovakvog modela moraju odgovarati podacima dobivenim iz realnih sustava, što u ovom slučaju čine biljke.<sup>2</sup>

## 1.4. FAZE MATEMATIČKOG MODELIRANJA

Dijagram na slici 1. prikazuje veze i interakcije između osnovnih faza matematičkog modeliranja, premda je bilo kakva podjela ovog tipa nepotpuna.



Slika 1. Faze matematičkog modeliranja.

Na temelju promatranog sustava, odnosno problema u sustavu, oblikuju se pretpostavke i formuliraju matematičkim jezikom. U ovom stupnju bitno je prepoznati i klasificirati varijable od značaja te pronaći veze između pojedinih varijabli kako bi se dobio tzv. matematički problem. Matematički problem izdvaja se kao specifičnija i naprednija faza modeliranja u odnosu na matematički model. Točnije, matematički model može uključivati nekoliko sasvim različitih matematičkih problema.<sup>3</sup> Rješavanjem matematičkog problema dolazi se do matematičkog modela. Nakon što je matematički model razvijen, sljedeći važan korak je provjera modela kako bi se odredilo odnosi li se dobiveni model na promatrani problem i radi li se o smislenom modelu. Model bi trebalo testirati i na stvarnim podacima, ako je to moguće. Nakon provjere, dobiveni model spreman je za uporabu i za eventualne korekcije u cilju poboljšanja modela.<sup>1</sup>

## 1.5. MATEMATIČKO MODELIRANJE I RAČUNALNE SIMULACIJE

Računalno modeliranje nadopunjuje i proširuje tradicionalne analitičke oblike matematičkog modeliranja. Moderna računala mogu obraditi ogromne količine podataka na brz i učinkovit način, stoga je računalna simulacija postala uobičajena dodatna ili čak primarna tehnika modeliranja, posebice kada je analitičko rješavanje izazovno ili nemoguće za provesti. Računala se široko koriste u interaktivnom modeliranju složenih ekoloških problema, kao što su predviđanje vremenskih uvjeta i globalnih klimatskih promjena.<sup>3</sup>

Modeliranje daje kvantitativni opis stvarnog sustava i njegovih veza s vanjskim okruženjem, čak i u slučaju odsustva određenih čimbenika. I tradicionalni i računalni modeli susreću se s velikim izazovima vezanima uz nemogućnost dobivanja potpunih informacija za modeliranje. U isto vrijeme, sve veće mogućnosti i razumne cijene modernih računala dovode do pojave novih koncepata modeliranja koji se u potpunosti temelje na računalnoj obradi informacija.

Mogućnosti računalnog modeliranja i simulacija ne bi trebale biti precijenjene jer se računalni modeli također temelje na izvornim konceptualnim modelima. U svakom slučaju, tradicionalno matematičko modeliranje zadržava svoje mjesto i relevantnost kao alat za učenje i podršku pri odlučivanju.<sup>3</sup>

## 1.6. TEMELJI MATEMATIČKIH MODELA

“Sustav” se može zamisliti kao skup jednog ili više povezanih objekata pri čemu “objekt” može biti fizički entitet sa specifičnim svojstvima ili karakteristikama. Sustavu se mogu definirati granice, svojstva i interakcije s okolinom. Često, što je sustav veći, to je model složeniji. Sustav može biti otvoren (ako stupa u interakcije s okolinom) ili zatvoren (ako ne stupa u interakcije s okolinom).

Svojstva sustava i okoline koja imaju značajan utjecaj na sustav nazivaju se "varijable". Pojam varijabla uključuje ona svojstva koja mijenjaju vrijednost tijekom vremena i ona svojstva koja ostaju konstantna u vremenu. Varijable drugog tipa se često nazivaju

"parametrima". Varijable koje mijenjaju vrijednosti u vremenu mogu se podijeliti u dvije skupine: one koje stvara okolina i utječu na ponašanje sustava (ulazne varijable) te one koje stvara sustav i utječu na okolinu (izlazne varijable). Matematičkim jezikom, ulazi se smatraju nezavisnim varijablama, a izlazi zavisnim varijablama.

U širem smislu, ciljevi i zadaci modeliranja mogu biti dvostruki: usmjereni na istraživanje ili usmjereni na upravljanje. Specifični ciljevi modeliranja mogu biti: interpretacija sustava, analiza ponašanja sustava, upravljanje sustavom, rukovanje sustavom ili kontroliranje sustava s ciljem postizanja željenih ishoda, osmišljavanje metoda za poboljšanje ili modificiranje sustava, testiranje hipoteza o sustavu ili predviđanje odgovora sustava u različitim uvjetima.

Najčešći pristupi modeliranju u području okoliša mogu se svrstati u pet osnovnih vrsta: fizičko modeliranje, empirijsko modeliranje, matematičko modeliranje, modeliranje okoliša i prirodno modeliranje.

Matematičko modeliranje čini temelj za računalno modeliranje. Ove vrste modeliranja se dosta razlikuju jedna od druge no istovremeno se međusobno nadopunjuju.

Fizičko modeliranje uključuje geometrijski i dinamički prikaz stvarnog sustava pomoću skaliranog modela i provođenje eksperimenata na njemu uz bilježenje opažanja i mjerenja. Rezultati ovih eksperimenata ekstrapoliraju se na stvarne sustave. Dimenzijska analiza i teorijska sličnost se koriste u procesu kako bi se osiguralo da rezultati modela mogu biti ekstrapolirani na stvarni sustav. Povijesno, fizičko modeliranje je bio primarni pristup kojeg su znanstvenici slijedili u razvoju temelja prirodnih znanosti.

Empirijsko modeliranje (ili modeliranje crne kutije) temelji se na podacima o prošlim odnosima između varijabli za koje se vjeruje da su značajne za sustav koji se proučava. Statistički alati se često koriste u ovom procesu kako bi se osigurala valjanost predviđanja za stvarni sustav. Dobiveni model smatra se „crnom kutijom” budući da odražava samo promjene koje se mogu očekivati u sustavu uslijed promjene ulaza. Iako je upotrebna vrijednost ovog pristupa ograničena na predviđanja, pokazao se korisnim u slučaju složenih sustava u kojima temeljna znanost nije dobro shvaćena.

Matematičko modeliranje (ili mehaničko modeliranje) temelji se na deduktivnom ili teorijskom pristupu. Temeljne teorije i principi upravljanja sustavom, zajedno s pojednostavljuvanjem pretpostavki, koriste se za izvođenje matematičke veze između varijabli za koje se zna da su značajne. Dobiveni model može se kalibrirati korištenjem povijesnih podataka iz stvarnih sustava i može se potvrditi korištenjem dodatnih podataka. Predviđanja tada mogu biti napravljena s unaprijed definiranom sigurnošću. Za razliku od empirijskih modela, matematički modeli odražavaju kako su promjene u učinkovitosti sustava povezane s promjenama ulaznih varijabli. Pojava matematičkih tehnika za modeliranje stvarnih sustava olakšala je mnoga ograničenja fizičkog i empirijskog modeliranja.

Matematičko modeliranje, u suštini, uključuje transformaciju sustava koji se proučava iz njegovog prirodnog okruženja u matematičko okruženje u smislu apstraktnih simbola i jednadžbi. Simboli imaju definirana značenja i njima se može manipulirati slijedeći strogi skup pravila, tzv. “matematički račun”. Teorijski koncepti i osnove procesa koriste se za izvođenje jednadžbi koje uspostavljaju vezu između varijabli sustava. Unošenjem poznatih varijabli sustava kao ulaza, ove jednadžbe ili “modeli” mogu se riješiti kako bi se odredio željeni, nepoznati rezultat. U vremenu prije računala, matematičko modeliranje moglo se primijeniti samo na one probleme s rješenjima zatvorenog oblika. Primjena na složene i dinamičke sustave nije bila moguća zbog nedostatka računalnih alata.

Trenutno postoji nekoliko različitih vrsta komercijalno dostupnih softverskih alata za izradu matematičkih modela. Oni posjeduju ugrađene značajke kao što su unaprijed programirane matematičke funkcije, korisnička sučelja za unos podataka i rad, opcije za naknadnu obradu rezultata kao što su crtanje i animacija i sl.

## **1.7. PODJELA MATEMATIČKIH MODELA**

Matematički modeli se mogu razvrstati u različite skupine, ovisno o prirodi varijabli, korištenom matematičkom pristupu i ponašanju sustava, kako slijedi:



- deterministički i stohastički (vjerojatni) - stohastički model je onaj koji prepoznaje slučajnu prirodu ulaznih komponenti; model koji ne sadrži slučajnu komponentu je po prirodi deterministički
- kontinuirani i diskretni - ovisno o kontinuitetu varijabli u vremenu
- statički i dinamički - ovisno o promjeni varijabli u vremenu
- distribuirani i nedistribuirani (lumped) - ovisno o promjeni varijabli u vremenu i prostoru
- linearni i nelinearni - ako svi operatori u matematičkom modelu pokazuju linearnost, dobiveni matematički model je definiran kao linearan; smatra se da je model inače nelinearan
- analitički i numerički - ovisno o tome je li moguće dobiti jednoznačno rješenje ili je nužno raditi pretpostavke.

Deterministički modeli izgrađeni su od algebarskih i diferencijalnih jednadžbi, dok vjerojatni modeli uključuju statistička obilježja. U kontinuiranim sustavima, promjene se događaju kontinuirano kako vrijeme napreduje, dok kod diskretnih modela, promjene se događaju samo kada se dogode diskretni događaji, bez obzira na proteklo vrijeme. U statičkim modelima rezultati se dobivaju jednim proračunom svih jednadžbi dok se u dinamičkim modelima dobivaju ponovljenim izračunavanjem svih jednadžbi kako vrijeme prolazi. Nedistribuirani statički modeli su često izrađeni od algebarskih jednadžbi dok su nedistribuirani dinamički modeli izrađeni od običnih diferencijalnih jednadžbi. Distribuirani modeli se često izrađuju od parcijalnih diferencijalnih jednadžbi. Kada jednadžba sadrži samo jednu varijablu, odnosno svaki član i svaka varijabla se javlja samo na prvi stupanj, govorimo o linearnoj jednadžbi. Ako ovo nije slučaj, riječ je o nelinearnoj jednadžbi. Kada se sve jednadžbe u modelu mogu riješiti algebarski kako bi se dobilo rješenje u zatvorenom obliku, model može biti klasificiran kao analitički. Ako to nije slučaj, za rješavanje sustava jednadžbi potreban je numerički model.

### 1.7.1 Deterministički i stohastički (vjerojatni) modeli

Deterministički modeli obuhvaćaju određene kvantitativne karakteristike sustava i procesa bez pretpostavljanja njihove vjerojatnosti. Deterministički modeli su korisni u mnogim realnim situacijama koje uključuju relativno malo izvora neizvjesnosti u sustavu. U modeliranju, deterministički modeli mogu obuhvatiti prosječne karakteristike sustava ili procesa koji se promatra, kao što je prosječna koncentracija onečišćujuće tvari umjesto realne koncentracije. Temelje se na aproksimaciji realnog procesa i vrlo često se koriste za opisivanje sustava.<sup>2</sup>

Stohastički modeli opisuju veze između stohastičkih (vjerojatnih) karakteristika promatranih sustava i procesa. Korisni su pri analizi ponavljajućih procesa i obično zahtijevaju veliki broj podataka kako bi se mogli iskoristiti za modeliranje.<sup>3</sup>

### 1.7.2. Kontinuirani i diskretni modeli

Kontinuirani modeli obuhvaćaju kontinuirane varijable, dok diskretni modeli obuhvaćaju diskretne varijable. Preciznije, diskretni model uključuje konačan broj  $n$  (pri čemu je  $n \geq 1$ ) nepoznatih varijabli  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Općeniti oblik diskretnog modela je:

$$F_j(y_1, y_2, \dots, y_n) = 0, \quad j = 1, \dots, m. \quad (1)$$

gdje je  $F_j(y_1, y_2, \dots, y_n)$  neka funkcija  $n$  skalarnih varijabli, uz pretpostavku da je svaka varijabla  $y_i$  realan broj,  $y_i \in \mathbb{R}$ .<sup>2</sup>

Kontinuirani modeli obuhvaćaju kontinuirane (skalarnu ili vektorsku) nezavisne varijable  $x$  definirane na nekoj domeni  $D \subset \mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 1$  i djeluju sa skalarnim ili vektorskim funkcijama  $y(x)$ . Kontinuirani dinamički model uključuju i vrijeme kao jednu nezavisnu varijablu. Općeniti oblik kontinuiranog modela je:

$$\Phi_j(y) = 0, \quad j = 1, \dots, m, \quad (2)$$

gdje je  $\Phi_j(y)$  funkcional koji postavlja realnu vrijednost za svaku funkciju  $y$  iz određenog funkcionalnog prostora  $\Omega$ . Uobičajeni tipovi funkcionalnog prostora  $\Omega$  su:

- prostor  $C[a,b]$  svih kontinuiranih funkcija definiranih na intervalu  $[a,b]$
- prostor  $L^\infty[a,b]$  svih mjerljivih funkcija omeđenih gotovo svugdje na intervalu  $[a,b]$ .

Analogna diskretna funkcija se obično može konstruirati za kontinuirani model i obrnuto. Za računalne simulacije se obično koriste diskretni modeli ili analogni diskretni modeli kontinuiranih funkcija. Izbor između kontinuiranog i diskretnog modela ovisi o svojstvima stvarnog procesa koji se promatra. Modeli u kojima se kombiniraju diskretne i kontinuirane varijable su hibridni modeli.

Ovisno o vrsti funkcionala  $\Phi_f(y)$  dvije osnovne skupine kontinuiranih modela su diferencijalni i integralni. Integralni modeli su općenitiji, no diferencijalni modeli su jednostavniji, stoga, ako se proces uspješno može opisati diferencijalnom jednačom, prednost se daje njoj.<sup>3</sup>

### 1.7.3. Statički i dinamički modeli

Statički model je onaj model koji ne sadrži nikakvu povijest prethodno korištenih ulaznih, odnosno izlaznih vrijednosti varijabli. Općeniti oblik statičkog modela je set algebarskih jednačbi:

$$y_1 = f_1(u_1, u_2, \dots, u_n), \quad (3)$$

$$y_2 = f_2(u_1, u_2, \dots, u_n), \quad (4)$$

$$\vdots$$

$$y_m = f_m(u_1, u_2, \dots, u_n). \quad (5)$$

U navedenim jednačbama, svaka izlazna varijabla  $y_i$  ovisi o nekoj funkciji  $f_i$  ulaznih varijabli  $u_i$ . Također, izlazne varijable mogu ovisiti o drugim izlaznim varijablama, premda ovo rezultira modelom koji nema rješenje zatvorenog oblika. Funkcije nisu nužno ograničene na algebarske izraze. Nenumeričke operacije se također mogu koristiti u statičkim modelima.<sup>4</sup>

Dinamički modeli se koriste pri opisivanju vremensko-ovisnog ponašanja sustava. Za razliku od statičkog modela, dinamički model obuhvaća povijest prethodno korištenih ulaznih i izlaznih varijabli. Općeniti oblik dinamičkog modela obuhvaća kombinaciju algebarskih i diferencijalnih jednadžbi:

$$\frac{dx_1(t)}{dt} = f_1(u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t), \quad x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)) \quad (6)$$

$$\frac{dx_2(t)}{dt} = f_2(u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t), \quad x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)) \quad (7)$$

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = f_n(u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t), \quad x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)) \quad (8)$$

⋮

$$y_1(t) = g_1(u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t), \quad x_1(t), x_1(t), \dots, x_n(t)) \quad (9)$$

$$y_2(t) = g_2(u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t), \quad x_1(t), x_1(t), \dots, x_n(t)) \quad (10)$$

⋮

$$y_k(t) = g_k(u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t), \quad x_1(t), x_1(t), \dots, x_n(t)) \quad (11)$$

U dinamičkom modelu i dalje postoje ulazne ( $u_i$ ) i izlazne ( $y_i$ ) varijable. Osnovna razlika u odnosu na statički model je dodatak takozvanih varijabli stanja  $x_i$  koje ovise i o ulaznim varijablama i same o sebi. Izlazne varijable  $y_i(t)$  definirane su funkcijama  $g$  čiji izlazi također ovise o trenutnom stanju ulaznih varijabli  $u_i$  i o varijablama stanja  $x_i$ .

U statičkom modelu, iste vrijednosti ulaznih varijabli rezultirat će uvijek istim vrijednostima izlaznih varijabli. U dinamičkom modelu, vrijednosti izlaznih varijabli u bilo kojem vremenu ovisit će i o vrijednostima ulaznih varijabli u tom vremenu i o vrijednostima ulaznih varijabli predstavljenima u modelu u prethodnom vremenu.<sup>4</sup>

#### 1.7.4. Distribuirani i nedistribuirani modeli

$$G = f[g(t)] \quad (12)$$

Ako generalizirani argument  $g$  iz izraza (12) ovisi samo o vremenu, a ne o prostornim koordinatama, kaže se da se radi o nedistribuiranom (lumped) modelu.<sup>5</sup> Nedistribuirani sustav opisuje se običnim diferencijalnim jednadžbama.<sup>6</sup>

Ako generalizirani argument  $g$  ovisi i o vremenu i o prostornim koordinatama, kaže se da se radi o distribuiranom modelu ili o modelu s raspodijeljenim parametrima.<sup>5</sup> Distribuirani sustav se stoga opisuje parcijalnim diferencijalnim jednadžbama.<sup>6</sup>

### 1.7.5. Linearni i nelinearni modeli

Matematički modeli sastoje se od varijabli, koje predstavljaju veličine od interesa u promatranom sustavu, i operatora koji djeluju na te varijable, a koji mogu biti: algebarski operatori, funkcije, diferencijali i sl. Ako svi operatori u matematičkom modelu pokazuju linearnost, dobiveni matematički model definira se kao linearan. U suprotnom, model je nelinearan.<sup>7</sup>

Pojam linearnosti, odnosno nelinearnosti, ovisi o kontekstu. Linearni model može sadržavati nelinearne izraze. Na primjer, u statističkom linearnom modelu pretpostavlja se linearna veza između parametara, no istovremeno veza između prediktorskih varijabli može biti nelinearna. Slično, za diferencijalnu jednadžbu se kaže da je linearna ako se može napisati pomoću linearnih diferencijalnih operatora, iako još uvijek može sadržavati nelinearne izraze.<sup>7</sup>

Nelinearnost je često povezana s fenomenima kao što su kaos i ireverzibilnost. Nelinearne modele teže je proučavati nego linearne, zbog čega se često provodi linearizacija.<sup>7</sup>

### 1.7.6. Analitički i numerički modeli

Stanje bilo kojeg objekta, koji se nalazi u promatranom sustavu, može se opisati prostornim koordinatama  $x$ ,  $y$  i  $z$  te varijablom koja obuhvaća vrijeme  $t$ , prema izrazu (13)

$$G = f[g(x, y, z, t)] \quad (13)$$

U nekim slučajevima parametar  $G$  iz izraza (13) može se definirati kao analitička funkcija generaliziranog argumenta  $g$ . Takav model naziva se analitički. Budući da su ponašanja nekih matematičkih jednadžbi dobro poznata, analitički model koji opisuje stvarni objekt s jednom ili više jednadžbi omogućava pronalazak točne vrijednosti za svaki argument u vremenu.<sup>5</sup>

Često je teško, čak i nemoguće, pronaći analitički izraz za funkciju (13). Mora se naći predviđeni parametar  $G$  iz niza izraza koji predstavljaju ovisnosti između nekih komponenti generaliziranog argumenta. Sustav jednadžbi koje je potrebno simultano rješavati, najčešće pomoću računala, naziva se numerički model.<sup>5</sup>

## 1.8. PRIMJENA MATEMATIČKIH MODELA U ZAŠTITI OKOLIŠA

Većina ekoloških sustava može se aproksimirati linearnim i vremensko ovisnim opisima u nedistribuiranom ili distribuiranom načinu, barem za određene i ograničene uvjete. Analitička rješenja moguća su za ograničene vrste sustava dok računalno matematičko modeliranje daje rješenja za probleme složenijih svojstava.

Matematički modeli koji se primjenjuju za opisivanje okoliša datiraju još iz 1900. godine. Danas studije okoliša moraju biti multidisciplinarne, baveći se širokim nizom zagađivača koji prolaze kroz složene biotičke i abiotičke procese u tlu, površinskim vodama, podzemnim vodama i atmosferi. Studije okoliša također obuhvaćaju jednako raznolike projektirane reaktore i procese koji su u interakciji s prirodnim okolišem. Posljedično, modeliranje ekoloških sustava velikih razmjera često je složen i izazovan zadatak.<sup>3</sup> Poticaj za razvoj ekoloških modela može biti jedan ili više od navedenih:

- bolje razumijevanja procesa u okolišu i njihov utjecaj na transport zagađivača
- određivanje koncentracije onečišćujućih tvari u okolišu
- predviđanje buduće koncentracije onečišćujućih tvari u okolišu uzevši u obzir razne mogućnosti odlaganja i/ili upravljanja otpadom
- zadovoljavanje regulatornih i zakonskih zahtjeva koji se odnose na emisije u okoliš i kontrolirano ispuštanje onečišćenja
- implementiranje dobivenih zaključaka u projektiranje, rad i optimizaciju reaktora, odnosno procesa
- provedba simulacije u stvarnom, komprimiranom ili proširenom vremenu, umjesto provedbe eksperimenta koji bi inače mogao biti preopasan ili preskup
- procjena utjecaja novih aktivnosti na okoliš.

Tablica 1: Tipične primjene matematičkih modela.

| Okoliš          | Problem  | Primjena modela   |
|-----------------|--|---|
| Atmosfera       | Oslobađanje krutih onečišćenja, prašina, ispuštanje opasnih plinova, kisele kiše, smog                                       | Postavljanje koncentracijskog modela, transport onečišćujućih tvari, raspodjela tereta otpada, procjena utjecaja na okoliš novih projekata, projektiranje i analiza sanacijskih radnji, usklađenost s propisima i evaluacija upravljačkih radnji. |
| Površinske vode | Ispuštanje neobrađene otpadne komunalne ili industrijske vode, procjedne vode odlagališta otpada i poljoprivrednih zemljišta |   |
| Podzemne vode   | Procjedne vode odlagališta otpada i poljoprivrednih zemljišta  |   |
| Tlo             | Odlaganje (opasnog) otpada   |   |
| Mora i oceani   | Odlaganje mulja, izlivanje neobrađene otpadne vode   |   |
|                 |  |   |

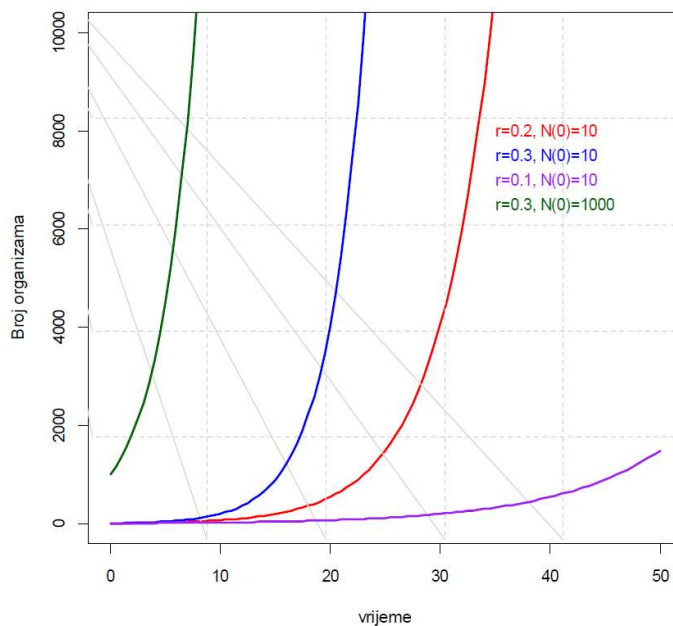
Modeliranje prirodnih ekoloških sustava zaostaje za modeliranjem inženjerskih sustava. Inženjerski sustavi su dobro definirani u vremenu i prostoru, bolje su shvaćeni i lakše ih je pratiti, kontrolirati i ocjenjivati u odnosu na prirodne sustave koje je, zbog složenosti i neizvjesnosti, znatno teže modelirati. Međutim, sve veća zabrinutost za ljudsko zdravlje i suočavanje s klimatskim promjenama potaknuli su razvoj modeliranja prirodnih sustava. Bolje razumijevanje znanosti o okolišu, iskustvo s inženjerskim sustavima i dostupnost računala također su pridonijeli značajnom napretku u modeliranju prirodnih ekoloških sustava. Danas se ekološki modeli koriste za procjenu utjecaja nekadašnjih praksi te za predviđanje buduće "sudbine" i transporta onečišćivača u okolišu, s ciljem odabira prikladne metode sanacije onečišćenja.

## 1.9. MODELI RASTA POPULACIJE

### 1.9.1. Malthusov model rasta populacije

Malthusov model rasta populacije dobio je ime po Thomasu Robertu Malthusu koji ga je prvi opisao u svome radu "Esej o principima populacije".<sup>8</sup> Ovaj model se naziva još i eksponencijalni model rasta populacije i postao je temelj za većinu budućih modela rasta populacije.

Rast populacije je multiplikacijski, što znači da populacije rastu prema geometrijskom nizu. Ako prosječna jedinka proizvodi više od jednog potomka tijekom života, populacija će rasti eksponencijalno s vremenom (slika 2).



Slika 2. Projekcije Malthusovog modela rasta populacije pri različitim parametrima modela.<sup>8</sup>

Malthusov model je primjer modela jedne varijable i jednog parametra. Varijabla je veličina od interesa koja se promatra i obično se mijenja u vremenu. Parametri su veličine koje su već



poznate prije izrade modela i uglavnom su konstantne, iako je moguće da se mijenjaju tijekom vremena.<sup>8</sup>

Bilo koja vrsta se može potencijalno povećati numerički prema geometrijskom nizu. Primjerice, ako vrsta ima nepreklapajuće populacije, a svaki organizam stvara  $R$  potomaka, populacijski broj  $N$  u generacijama  $t = 0, 1, 2, \dots$  bit će:

$$N_1 = N_0 \cdot R \quad (14)$$

$$N_t = N_0 \cdot R^t \quad (15)$$

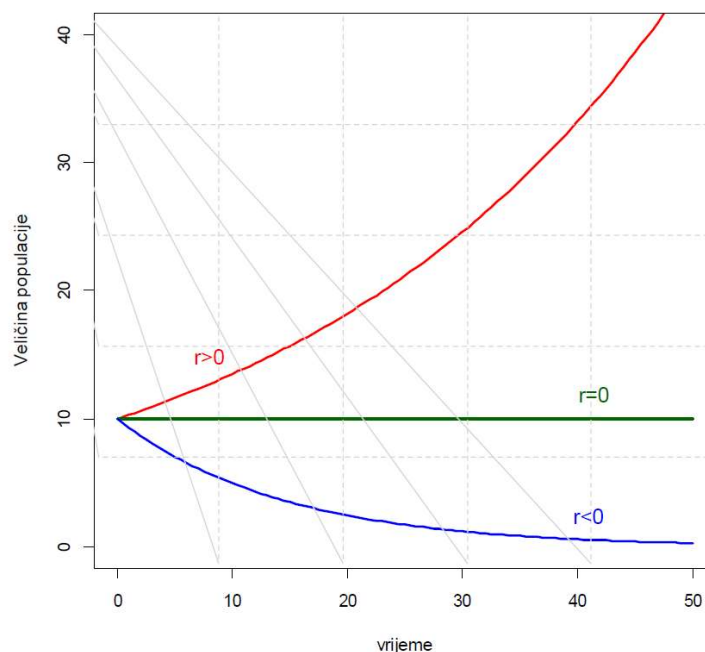
gdje je  $N_t$  broj jedinki u generaciji  $t$  (prva generacija potomaka),  $N_0$  broj jedinki u generaciji  $t_0$ ,  $R$  broj potomaka a  $t$  vrijeme.

Kada je generacijsko vrijeme  $t$  veliko, dobije se jednačba koja se može aproksimirati eksponencijalnom funkcijom:

$$N_t = N_0 \cdot \exp(r \cdot t) = N_0 \cdot e^{rt} \quad (16)$$

gdje je  $N_t$  broj jedinki u generaciji  $t$ ,  $N_0$  broj odraslih jedinki koje potencijalno mogu dati potomke,  $e$  aproksimacija eksponencijalne funkcije i  $r$  stopa rasta.

Stopa rasta  $r$  može biti pozitivna i negativna (slika 3).



Slika 3. Mogući ishodi Malthusovog modela.<sup>8</sup>

Kada je stopa rasta populacije manja od 0 ( $r < 0$ ), populacija se eksponencijalno smanjuje (plava krivulja). Kada je stopa rasta populacije jednaka 0 ( $r = 0$ ), populacija se ne mijenja (zeleno krivulja). Kada je stopa rasta veća od 0 ( $r > 0$ ), populacija eksponencijalno raste (crvena krivulja).

Parametar rasta  $r$  se u literaturi može naći pod nazivima Malthusov parametar, trenutna stopa prirodnog prirasta i stopa rasta populacije.<sup>8</sup>

Pretpostavke eksponencijalnog modela su:

1. kontinuirana reprodukcija
2. svi organizmi su identični
3. uvjeti su konstantni u vremenu i prostoru.

Eksponencijalni model je robustan te daje razumnu točnost čak i ako navedene pretpostavke nisu u potpunosti ispunjene. Uzevši u obzir veliku brojnost nekih populacija, za njihove stope nataliteta i mortaliteta može se reći da su podjednake.

Parametar  $r$  u eksponencijalnom modelu može se tumačiti kao razlika između stope nataliteta i stope mortaliteta prema jednadžbi:

$$\frac{dN}{dt} = (b - m) \cdot N = r \cdot N \quad (17)$$

gdje je  $b$  stopa nataliteta,  $m$  stopa mortaliteta,  $r$  intrinzična stopa rasta populacije,  $N$  broj jedinki i  $t$  generacijsko vrijeme. Natalitet je broj potomaka organizama proizvedenih od jedne jedinke u populaciji po jedinici vremena. Mortalitet je vjerojatnost umiranja svake jedinke. Stopa rasta populacije  $r$  jednaka je razlici nataliteta  $b$  i mortaliteta  $m$ .<sup>8</sup>

Nedostatak Malthusovog modela je ograničavajući kapacitet sustava. Kapacitet sustava u nekoj populaciji je maksimalna veličina koju ta populacija može doseći, a koju ujedno sustav može podnijeti neodređeno vrijeme, s obzirom na potrebne resurse. Kapacitet sustava se još može definirati kao sustav pod maksimalnim opterećenjem.

### 1.9.1.1. Primjeri primjene Malthusovog modela

*Primjer 1.* (Rast populacije bakterija) Biolozi su ustanovili da pod idealnim uvjetima broj bakterija u kulturi raste eksponencijalno. Ako je u trenutku  $t=0$  u kulturi prisutno 2000 bakterija, a 20 minuta kasnije 6000 bakterija, koliko će biti bakterija nakon 1 sata?<sup>9</sup>

Rješenje: Neka je  $N(t)$  broj bakterija nakon  $t$  minuta. Prema pretpostavci vrijedi:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{k \cdot t} \quad (18)$$

gdje su  $N(0)=N_0$  broj bakterija u početnom trenutku  $t=0$  i  $k$  pozitivna konstanta. Uvrštavanjem zadanih uvjeta u izraz (18) slijedi:

$$6000 = 2000 \cdot e^{k \cdot 20} \quad (19)$$

Rješavanjem jednadžbe (19) slijedi da je  $k=0,05493$ .

Potrebno je izračunati  $N(60)$ , odnosno broj bakterija nakon 60 minuta, prema jednadžbi (20):

$$N(60) = 2000 \cdot e^{60 \cdot k} \quad (20)$$

$$N(60) = 2000 \cdot e^{60 \cdot 0,05493} = 53998 \quad (21)$$

Broj bakterija nakon 60 minuta je  $N(60)=53998$ , odnosno  $N(60) \approx 54000$ .

*Primjer 2.* (Raspad radioaktivnog elementa) Broj još neraspadnutih radioaktivnih atoma  $N$  nekog radioaktivnog elementa nakon vremenskog intervala  $t$  dan je izrazom:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (22)$$

gdje su  $N_0$  početni broj atoma i  $\lambda > 0$  konstanta raspada.<sup>16</sup>

Vrijeme poluraspada  $T$  je vrijeme za koje se od ukupnog broja na početku prisutnih atoma  $N_0$  raspadne polovica ( $N=N_0/2$ ). Određuje se eksperimentalno.<sup>9</sup> Vrijedi:

$$0.5 = (e^{-\lambda})^T \quad (23)$$

odakle slijedi:

$$N(t) = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \quad (24)$$

Kostur živog bića sadrži ugljik 12 ( $^{12}\text{C}$ ) koji nije radioaktivan i radioaktivni ugljik 14 ( $^{14}\text{C}$ ), čije je vrijeme poluraspada  $T$  približno 5730 godina. U trenutku smrti,  $t=0$ , ugljik 14 počinje

se raspadati. Potrebno je odrediti starost kostura koji sadrži 12,5% početne vrijednosti ugljika 14 ( $1/8 N_0$ ).<sup>9</sup>

Rješenje: Vrijedi da je broj izotopa ugljika 14 u trenutku  $t$  jednak:

$$N(t) = \frac{1}{8} N_0 \quad (25)$$

Uvrštavanjem (25) u izraz (24) slijedi:

$$\frac{1}{8} N_0 = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \quad (26)$$

odnosno:

$$\frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} \quad (27)$$

U izraz (27) uvrsti se poznato vrijeme poluraspada  $T=5730$  godina:

$$\frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}} \quad (28)$$

i izračuna se  $t$ . Dobivena vrijednost  $t=17190$  godina označava starost kostura.

### 1.9.2. Verhulstov model rasta populacije

Verhulstov model rasta populacije je deterministički model, a naziva se još i logističkim modelom. Logistički model izražava ograničenje odnosno usporavanje rasta populacije s porastom veličine populacije, predviđajući da će na kraju doći do stabilne točke koja je maksimalno održiva s obzirom na dostupnost resursa.<sup>8</sup>

S obzirom na nestabilnost nekog sustava za očekivati je da će dinamika rasta populacije varirati, što je jedan od razloga zbog kojih se Malthusov model rasta populacije smatra teško primjenjivim u realnim uvjetima.

Logistički rast pretpostavlja da sustav raste eksponencijalno do točke infleksije, pri čemu se stopa rasta usporava do kapaciteta okoliša  $K$ . Iz takvog kretanja dinamike populacije dobiva se krivulja karakterističnog oblika slova  $S$ .<sup>8</sup>

Logistički model može se opisati primjenom Cauchyevog problema:<sup>9</sup>

$$\frac{dN}{dt} = r \cdot N \cdot \left(1 - \frac{N}{K}\right) \quad (29)$$

uz početni uvjet  $N_{t=0}=N_0$ , gdje parametar  $r$  opisuje brzinu rasta populacije. Pri promatranju rasta populacije vrijedi da je  $r>0$ . U slučaju da je  $r\leq 0$ , veličina populacije se smanjuje.

Do eksplicitnog rješenja Cauchyevog problema dolazi se na sljedeći način:<sup>10</sup>

$$\frac{dN}{dt} = r \cdot N \cdot \left(1 - \frac{N}{K}\right) \quad (30)$$

$$\frac{dN}{N \cdot \left(1 - \frac{N}{K}\right)} = r dt \quad (31)$$

Integriranjem izraza (31) dobije se:

$$\int \frac{dN}{N \cdot \left(1 - \frac{N}{K}\right)} = r \cdot t + C, C = \text{const.} \quad (32)$$

Zamjenom  $u=N/K$ ,  $N=Ku$ ,  $dN=Kdu$  izraz (32) se može napisati na sljedeći način:

$$\int \frac{du}{u \cdot (1 - u)} = r \cdot t + C. \quad (33)$$

Rješenje integrala iz izraza (33) je:

$$\ln \frac{u}{1 - u} = r \cdot t + C \quad (34)$$

odnosno:

$$\ln \frac{\frac{N}{K}}{1 - \frac{N}{K}} = r \cdot t + C \quad (35)$$

$$\frac{N}{K - N} = e^{r \cdot t} \cdot D, D = e^C \quad (36)$$

Uvođenjem početnog uvjeta  $N_{t=0}=N_0$  dobije se:

$$\frac{N_0}{K - N_0} = D \quad (37)$$

$$\frac{N}{K - N} = e^{r \cdot t} \frac{N_0}{K - N_0} \quad (38)$$

$$N = K \cdot e^{r \cdot t} \frac{N_0}{K - N_0} - N \cdot e^{r \cdot t} \frac{N_0}{K - N_0} \quad (39)$$

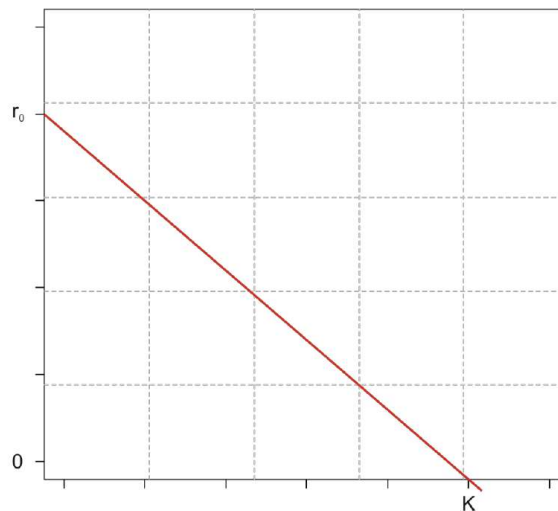
$$N = \frac{\frac{K \cdot e^{r \cdot t} N_0}{K - N_0}}{1 + \frac{e^{r \cdot t} N_0}{K - N_0}} \quad (40)$$

$$N = \frac{N_0 \cdot K e^{r \cdot t}}{N_0 \cdot e^{r \cdot t} + K - N_0} \quad (41)$$

što konačno daje eksplicitno rješenje:

$$N = \frac{N_0 \cdot K}{N_0 + (K - N_0) \cdot e^{-r \cdot t}} \quad (42)$$

Pri niskoj gustoći naseljenosti ( $N \ll 0$ ), natalitet je maksimalan i raste do  $r_0$ , što je ujedno i maksimalna stopa rasta neke populacije (slika 4). Parametar  $r_0$  može se protumačiti kao stopa rasta populacije ako pojedine jedinke populacije ne pokazuju međusobnu kompeticiju.

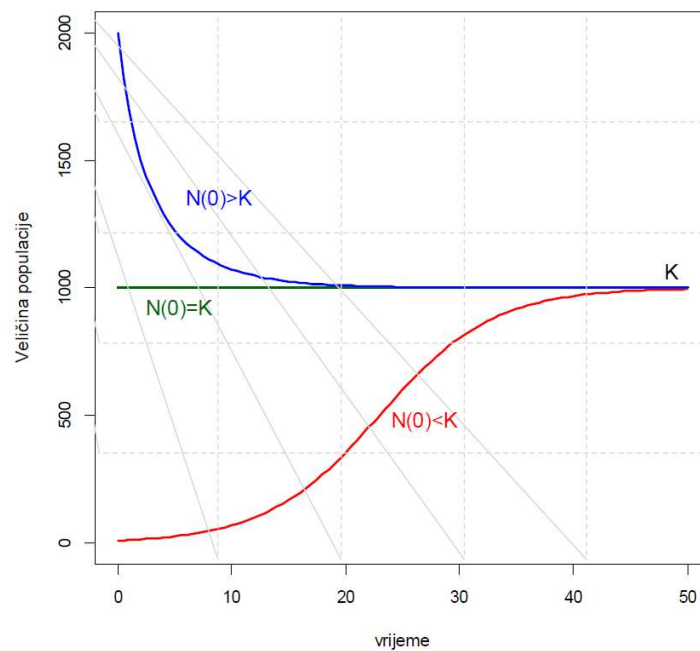


Slika 4. Grafički prikaz stope rasta populacije kada je natalitet maksimalan.<sup>8</sup>

Stopa rasta populacije  $r$  opada s brojem jedinki  $N$  i doseže 0 kada je  $N=K$ , odnosno kada je broj jedinki dosegnuo kapacitet okoliša. Parametar  $K$  je gornja granica rasta populacije. Ako populacija premašuje kapacitet okoliša, onda stopa rasta populacije postaje negativna i dolazi do pada broja jedinki.<sup>8</sup>

Tri su moguća ishoda modela (slika 5):

1. populacija raste i doseže gornju granicu, odnosno kapacitet okoliša, kada je  $N_0 < K$  (crvena krivulja)
2. populacija se smanjuje i doseže gornju granicu, odnosno kapacitet okoliša kada je  $N_0 > K$  (plava krivulja)
3. populacija se ne mijenja kada je  $N_0 = K$  ili kada je  $N_0 = 0$  ( zelena krivulja).<sup>8</sup>



Slika 5. Grafički prikaz dinamike rasta populacije koje su moguće prema Verhulstovom modelu.<sup>8</sup>

Logistički model ima dva ravnotežna stanja:

1.  $N^* = 0$
2.  $N^* = K^*$

Prvo ravnotežno stanje je nestabilno budući da bi malo odstupanje od ove ravnoteže dovelo do rasta populacije. Drugo ravnotežno stanje je stabilno jer se populacija i nakon malih promjena vraća u stanje ravnoteže. Logistički model uzima u obzir dva procesa: reprodukciju i kompeticiju među jedinkama iste vrste. Oba procesa ovise o veličini (ili gustoći) populacije.

Stopa oba modela odgovara zakonu ovisnosti gustoće s koeficijentima  $r_0$  za reprodukciju i  $r_0/K$  za kompeticiju među jedinkama iste vrste.

### 1.9.2.1. Primjeri primjene Verhulstovog modela

*Primjer 1.* (Širenje zaraze) U populaciji od 500 miševa njih 5 je zaraženo zaraznom bolešću. Model pretpostavlja da je brzina promjene broja zaraženih miševa proporcionalna umnošku broja zdravih miševa i broja zaraženih miševa. Nakon 24 sata ustanovljeno je da je još 5 miševa zaraženo. Potrebno je odrediti koliko je vremena potrebno da se zarazi pola populacije.<sup>11</sup>

Rješenje: Početni broj zdravih miševa je  $N_0=5$ .  $N(t)$  je broj zaraženih miševa u nekom trenutku  $t$ .  $500-N(t)$  je broj zdravih miševa u trenutku  $t$ . Pretpostavka zadatka da je brzina promjene broja zaraženih miševa proporcionalna umnošku broja zdravih i broja zaraženih miševa može se pisati kao:

$$\frac{dN}{dt} = k \cdot N \cdot (500 - N) \quad (43)$$

pri čemu je  $k$  konstanta proporcionalnosti.<sup>11</sup>

Ova jednadžba je obična diferencijalna jednadžba sa odvojenim varijablama koja se može riješiti na sljedeći način:

$$\frac{dN}{dt} = k \cdot N \cdot (500 - N) \quad (44)$$

$$\frac{dN}{N \cdot (500 - N)} = k \cdot dt \quad (45)$$

$$\int \frac{dN}{N \cdot (500 - N)} = k \int dt \quad (46)$$

$$\frac{1}{500} \cdot \left( \int \frac{dN}{N} + \int \frac{dN}{500 - N} \right) = k \int dt \quad (47)$$

$$\frac{1}{500} \cdot (\ln N - \ln(500 - N)) = k \cdot t + \frac{1}{500} \cdot \ln|C| \quad (48)$$

$$\ln \frac{N}{500 - N} = 500 \cdot k \cdot t + \ln|C| \quad (49)$$



$$\frac{N}{500 - N} = |C| \cdot e^{500kt} \quad (50)$$

$$N(t) = \frac{500 \cdot |C| \cdot e^{500kt}}{1 + |C| \cdot e^{500kt}} \quad (51)$$

Za  $C > 0$  dobije se ovisnost broja zaraženih miševa o vremenu  $t$ :

$$N(t) = \frac{500 \cdot C \cdot e^{500 \cdot k \cdot t}}{1 + C \cdot e^{500 \cdot k \cdot t}} \quad (52)$$

Uvrštavanjem početnih uvjeta  $N(0)=5$  i  $N(24)=10$  u prethodni izraz dobiva se:

$$C = \frac{1}{99}, k = \frac{1}{12000} \cdot \ln \frac{99}{49} \quad (53)$$

Uvrštavanjem dobivenih  $C$  i  $k$  u izraz (50) dobiva se:

$$N(t) = \frac{\frac{500}{99} \cdot \left(\frac{99}{49}\right)^{\frac{t}{24}}}{1 + \frac{1}{99} \cdot \left(\frac{99}{49}\right)^{\frac{t}{24}}} \quad (54)$$

Ukoliko se za  $N$  uvrsti 250 dobije se vrijeme  $t \approx 156.808$  h, što znači da će se nakon približno 157 sati zaraziti pola populacije.<sup>11</sup>

*Primjer 2.* (Brzina kemijske reakcije) Promatra se kemijska reakcija nastajanja dušikovog (II) oksida raspadom dušikovog (IV) oksida uz oslobađanje kisika:



Potrebno je odrediti promjenu koncentracije  $NO_2$  u vremenu.<sup>11</sup>

Rješenje: Budući da ova reakcija zahtijeva 2 molekule  $NO_2$ , brzina kojom se reakcija odvija proporcionalna je kvadratu koncentracije, pa vrijedi:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k[NO_2]^2 \quad (56)$$

pri čemu je  $[NO_2]$  koncentracija dušikovog (IV) oksida, a  $k$  je konstanta. Ova jednadžba se može riješiti odvajanjem varijabli kako slijedi:

$$\frac{d[NO_2]}{[NO_2]^2} = -k dt \quad (57)$$

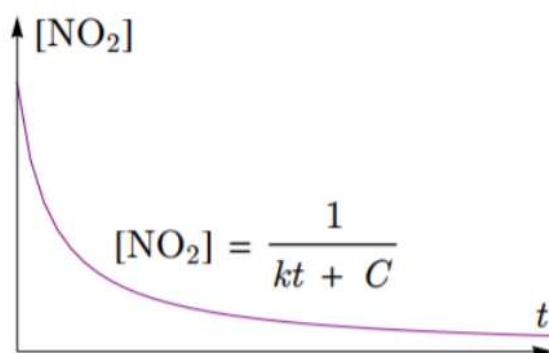
$$\int [NO_2]^{-2} d[NO_2] = -k \int dt \quad (58)$$

$$-[NO_2]^{-1} = -k \cdot t + C \quad (59)$$

$$[NO_2] = \frac{1}{k \cdot t + C'} \quad (60)$$

pri čemu je konstanta  $C$  promijenjena.<sup>11</sup>

S grafa na slici 6 vidljivo je kako se koncentracija  $NO_2$  naglo smanjuje na samom početku reakcije, dok je kasnije smanjenje koncentracije usporeno, ovisno o  $k$  i  $C$ , prema izrazu (60).



Slika 6. Promjena koncentracije  $NO_2$  u vremenu.<sup>11</sup>

## 1.10. STREETER-PHELPSOV MODEL

Otopljeni kisik u vodi troši se na respiraciju i aerobne procese razgradnje. Potrošeni kisik nadoknađuje se otapanjem iz atmosfere i procesom fotosinteze.<sup>12</sup>

Manjak (deficit) kisika u vodi dan je izrazom (61):

$$D = \gamma_s - \gamma \quad (61)$$

gdje je  $D$  manjak (deficit) kisika ( $mg L^{-1}$ ), u vremenu  $t$ ,  $\gamma_s$  koncentracija zasićenja kisikom ( $mg L^{-1}$ ) i  $\gamma$  koncentracija kisika ( $mg L^{-1}$ ) u vremenu  $t$ .

Brzina otapanja kisika aeracijom opisuje se izrazom (62):

$$\frac{d\gamma}{dt} = v_a = k_a \cdot (\gamma_s - \gamma) = k_a \cdot D \quad (62)$$

gdje je  $v_a$  brzina otapanja kisika aeracijom ( $\text{mg L}^{-1} \text{ dan}^{-1}$ ) i  $k_a$  konstanta reakcije prvog reda ( $\text{dan}^{-1}$ ).

Uz pretpostavku da je  $\gamma_s$  konstantna vrijednost pri danim uvjetima (temperatura, tlak, salinitet...), promjena manjka kisika tijekom vremena će biti:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{d\gamma}{dt} \quad (63)$$

Za određivanje  $k_a$  postoje različite empirijske formule. Za otapanje kisika u rijeci najčešće se koristi:

$$k_a = \frac{294 \cdot (D_m \cdot v)^{\frac{1}{2}}}{H^{\frac{1}{2}}} \quad (64)$$

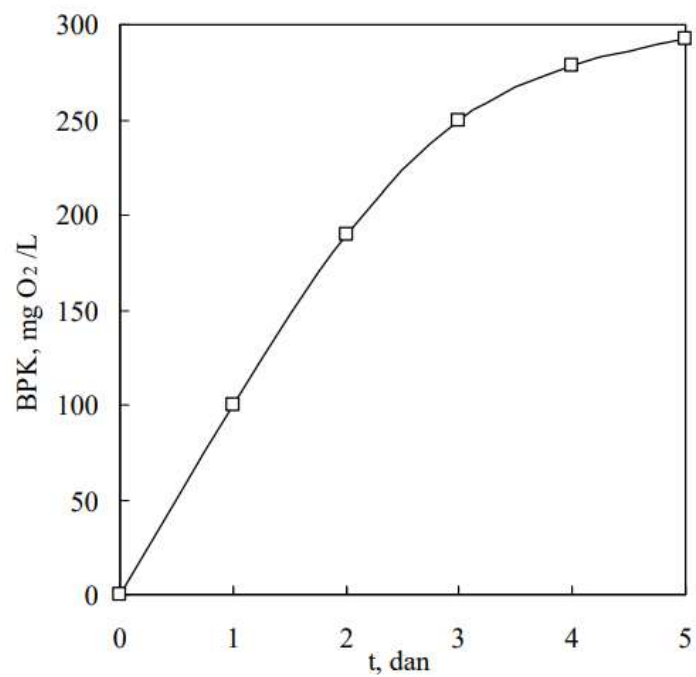
gdje je  $k_a$  konstanta reakcije prvog reda ( $\text{dan}^{-1}$ ),  $D_m$  koeficijent molekulske difuzije za kisik ( $\text{m}^2 \text{ dan}^{-1}$ ),  $v$  srednja brzina riječnog toka ( $\text{m dan}^{-1}$ ) i  $H$  prosječna dubina vodotoka (m).

Promjena koeficijenta molekulske difuzije za kisik u ovisnosti o temperaturi:

$$D_m = 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot 1,037^{(T-20)} \quad (65)$$

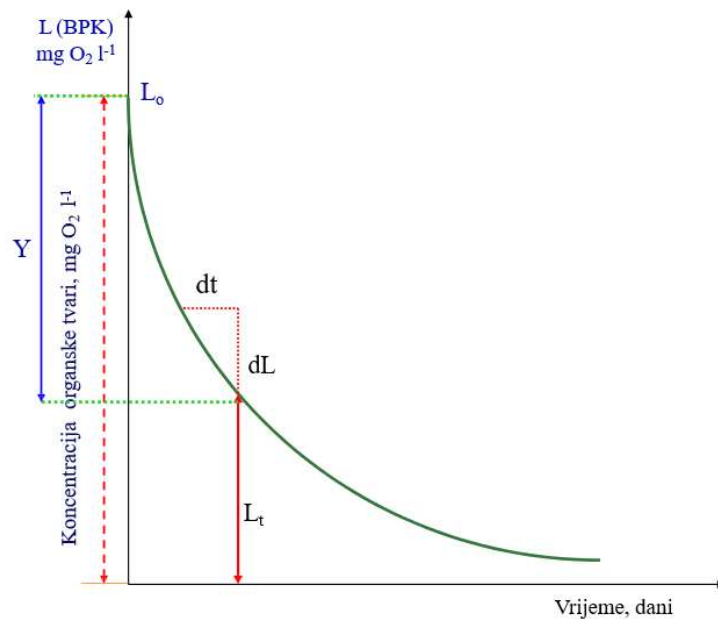
pri čemu je  $T$  temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Koncentracija kisika u vodotoku se smanjuje zbog biološke razgradnje (oksidacije) raspršene i otopljene organske tvari te zbog trošenja kisika na bentičke naslage. Količina kisika potrebna za biološku oksidaciju organske tvari mjeri se preko *BPK* (biološke potrošnje kisika) i izražava se u  $\text{mg O}_2 \text{ dan}^{-1}$ .<sup>12</sup> Na slici 7 prikazana je grafička promjena vrijednosti biokemijske potrošnje kisika u vremenu.



Slika 7. Promjena vrijednosti BPK u vremenu.<sup>13</sup>

Na slici 8 prikazana je grafička promjena koncentracije organske tvari u vremenu. Usporedbom slike 7 i slike 8 vidljivo je kako smanjenjem koncentracije organske tvari raste vrijednost biokemijske potrošnje kisika.



Slika 8. Kinetika aerobne razgradnje organske tvari u vodi.<sup>12, 13</sup>

Iz kinetičke krivulje razgradnje organske tvari (Slika 8) slijedi da je:

$$Y = L_0 - L_t \quad (66)$$

gdje je  $Y$  smanjenje koncentracije organske tvari u vremenu ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $L_0$  početna koncentracija organske tvari izražena preko *BPK* ( $\text{mg L}^{-1}$ ), a  $L_t$  koncentracija organske tvari u vremenu  $t$  izražena preko *BPK* ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ).

Promjena koncentracije organske tvari s vremenom je:

$$\frac{dY}{dt} = -\frac{dL_t}{dt} \quad (67)$$

Uz pretpostavku da je reakcija razgradnje organske tvari prvog reda, brzina  $v_r$  će biti:

$$v_r = \frac{dL_t}{dt} = -k_r \cdot dt \quad (68)$$

Integriranjem izraza (68) dobije se:

$$\frac{L_t}{L_0} = e^{-k_r \cdot t} \quad (69)$$

odnosno:

$$L_t = L_0 \cdot e^{-k_r \cdot t} \quad (70)$$

pri čemu je  $k_r$  konstanta brzine reakcije razgradnje organske tvari ( $\text{dan}^{-1}$ ).

Biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana može se izraziti kao razlika početne koncentracije organske tvari  $L_0$  i koncentracije organske tvari nakon 5 dana  $L_5$ .

$$BPK_5 = L_0 - L_5 \quad (71)$$

Koncentracija organske tvari nakon 5 dana  $L_5$  bit će jednaka

$$L_5 = L_0 \cdot e^{-k_r \cdot 5} \quad (72)$$

Kombinacijom izraza (71) i izraza (72) dobiva se:

$$BPK_5 = L_0 - L_0 \cdot e^{-k_r \cdot 5} = L_0 \cdot (1 - e^{-k_r \cdot 5}) \quad (73)$$

odnosno:

$$L_0 = \frac{BPK_5}{1 - e^{-k_r \cdot 5}} \quad (74)$$

Na osnovu kinetičkih jednadžbi otapanja kisika aeracijom i biološke razgradnje organske tvari, Streeter i Phelps su još 1925. godine izveli model stanja kisika u vodnom sustavu uz pretpostavku da je promjena koncentracije kisika u vodnom sustavu ovisna o potrošnji organske tvari:<sup>12</sup>

$$\frac{dY}{dt} = -\frac{dy}{dt} \quad (75)$$

odnosno:

$$\frac{dY}{dt} = -\frac{dD}{dt} \quad (76)$$

Uvrštavanjem izraza za promjenu koncentracije organske tvari te prema izrazima (67) i (68) slijedi:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{dL_t}{dt} \quad (77)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_r \cdot L_t \quad (78)$$

Razgradnja organske tvari i otapanje kisika reaeracijom događaju se istovremeno, pa se kombinacijom izraza (62), (63) i (78) može odrediti promjena manjka kisika tijekom vremena:

$$\frac{dD}{dt} = k_r \cdot L_t - k_a \cdot D \quad (79)$$

Uvrštavanjem izraza (69) u izraz (79) i zamjenom može se pisati:

$$\frac{dD}{dt} + k_a \cdot D = k_r \cdot L_0 \cdot e^{-k_r \cdot t} \quad (80)$$

Rješavanjem ove jednadžbe dolazi se do Streeter-Phelpsovog modela za stanje otopljenog kisika u vodotoku po kojem se u svakom vremenu može izračunati manjak kisika  $D_t$ :

$$D_t = \frac{k_r \cdot L_0}{k_a - k_r} (e^{-k_r \cdot t} - e^{-k_a \cdot t}) + D_0 \cdot e^{-k_a \cdot t} \quad (81)$$

Streeter-Phelpsova jednadžba koristi se kao alat za modeliranje kvalitete onečišćene vode. Model opisuje kako se koncentracija otopljenog kisika smanjuje duž vodotoka rijeke smanjenjem biokemijske potrebe za kisikom.<sup>14</sup>

Najveći manjak kisika  $D_{krit}$  će biti:

$$D_{krit} = \frac{k_r}{k_a} \cdot L_0 \cdot e^{-k_r \cdot t_{krit}} \quad (82)$$

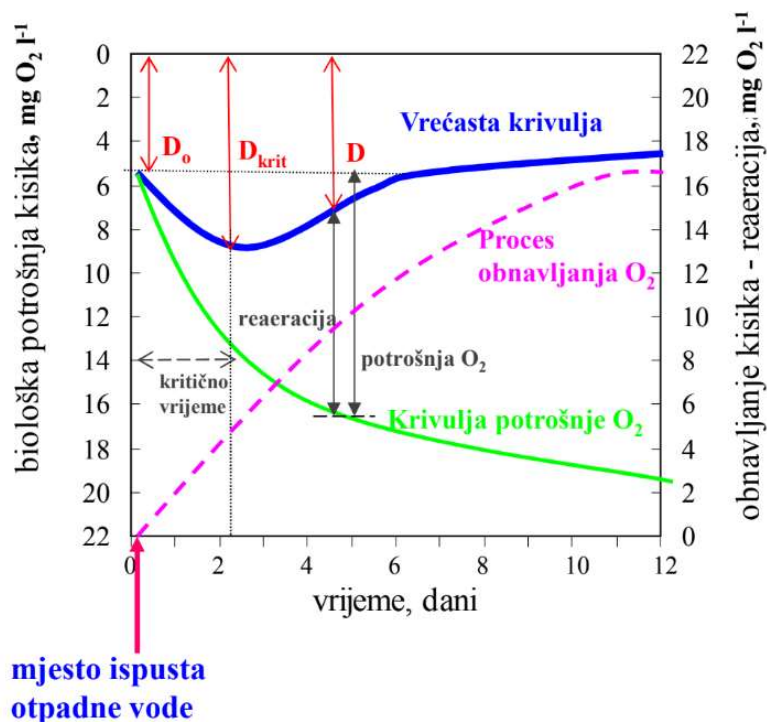
Vrijeme u kojemu će se pojaviti kritični manjak je kritično vrijeme  $t_{krit}$  opisano jednadžbom:

$$t_{krit} = \frac{1}{k_a - k_r} \ln \left[ \frac{k_a}{k_r} \cdot \left( 1 - \frac{D_0 \cdot (k_a - k_r)}{k_r \cdot L_0} \right) \right] \quad (83)$$

Uz srednju brzinu vodotoka  $v$ , kritični manjak kisika bit će na kritičnoj udaljenosti  $x_{krit}$ :

$$x_{krit} = t_{krit} \cdot v \quad (84)$$

Na slici 9 prikazana je krivulja potrošnje kisika (zelena krivulja), proces obnavljanja kisika reaeracijom (roza krivulja) i vrećasta krivulja (plava krivulja). Vrećasta krivulja dobije se zbrajanjem krivulje potrošnje kisika i krivulje obnavljanja kisika.



Slika 9. Grafički prikaz vremenske promjene koncentracije kisika u vodi.<sup>12</sup>

Jednostavni Streeter-Phelpsov model temelji se na pretpostavci da je vrijednost biokemijske potrošnje kisika (BPK) ravnomjerna po poprečnom presjeku rijeke i kreće se poput čepa duž vodotoka (tzv. plug flow) bez miješanja. U obzir se uzima samo jedan način smanjenja koncentracije kisika u vodi (tzv. ugljična biokemijska potrošnja kisika ili ugljični BPK) i jedan izvor kisika (reaeracija), što dovodi do pogrešaka u modelu. Model ne uključuje sedimentaciju biorazgradljivih organskih tvari, otapanje suspendiranih biorazgradljivih organskih tvari, potrebe sedimenta za kisikom te utjecaj fotosinteze i respiracije na ravnotežu kisika.<sup>14</sup>

### 1.11. OTPADNE VODE

Otpadne vode su iskorištene vode nastale pri uporabi svježe vode u kućanstvu, komercijalnim djelatnostima i industriji (komunalne i industrijske otpadne vode). Sastav otpadnih voda iz



različitih izvora je varijabilan i konstantno se mijenja, zbog čega je dosta teško dati općenitu definiciju otpadnih voda. Otpadna voda također podrazumijeva i vodu koja otječe s ulica i krovova stambenih objekata tijekom kišnih perioda (oborinske vode) te procjednu vodu odlagališta otpada i s poljoprivrednih zemljišta.<sup>15</sup>

Otpadna voda sadrži i do 99,9 % vode, dok preostalih 0,1 % čine organske otpadne tvari, mikroorganizmi i anorganske komponente, otopljene ili suspendirane u vodi. Ovakva se voda ne bi smjela ispuštati u prirodne recipijente poput rijeka, jezera, mora i oceana bez obrade.<sup>15</sup>

Na slici 10 prikazani su točkasti i raspršeni izvori onečišćenja vode. U točkaste izvore onečišćenja vode ubrajaju se kućanstva i industrijska postrojenja. Raspršeni izvori onečišćenja podrazumijevaju otpadnu vodu s poljoprivrednih zemljišta.



Slika 10. Izvori onečišćenja vode.<sup>16</sup>

### 1.11.1. Kućanske otpadne vode

Kućanske (komunalne, fekalne ili gradske) otpadne vode nastaju u kućanstvima (tijekom uporabe toaleta, kupanja i tuširanja, pripreve hrane i pranja odjeće), zdravstvu, školstvu,

ugostiteljstvu i drugim neproizvodnim djelatnostima. Najvažnije svojstvo kućanskih otpadnih voda je biorazgradljivost. Prema stupnju biorazgradljivosti razlikuju se:

- svježe kućanske otpadne vode
- odstajale kućanske otpadne vode
- septičke kućanske otpadne vode.<sup>17</sup>

Pod svježim vodama podrazumijevaju se vode u kojima još uvijek nije napredovala biološka razgradnja, odnosno one vode u kojima koncentracija otopljenog kisika nije značajno manja od koncentracije kisika u vodi iz vodovoda. Odstajale kućanske otpadne vode ne sadrže kisik, budući da je on potrošen u biološkoj razgradnji otpadnih tvari. U septičkim kućanskim otpadnim vodama biorazgradnja je toliko napredovala da se odvija anaerobno te je uspostavljena ravnoteža između razgrađivača i organskih tvari.<sup>18</sup>

Pokazatelji sastava kućanskih otpadnih voda su: količina raspršenih tvari, biokemijska potrošnja kisika (*BPK*) i sadržaj mikroorganizama fekalnog podrijetla.

### **1.11.2. Industrijske otpadne vode**

Industrijske otpadne vode nastaju kao posljedica uporabe vode u tehnološkim procesima i pri proizvodnji energije.<sup>18</sup> Sastav industrijske otpadne vode, a time i postupak obrade, uveliko ovisi o vrsti industrije iz koje ona potječe.<sup>15</sup> Količina industrijskih otpadnih voda ovisi o tehničkoj razini procesa u svakoj industriji i smanjuje se unapređenjem industrijskih tehnologija.<sup>17</sup> Industrijske otpadne vode mogu sadržavati teške metale, lužine, kiseline, soli, mineralna ulja i ugljikovodike, fenole i aromatske spojeve, radioaktivne tvari i sl.<sup>17</sup> Općenito se industrijske otpadne vode mogu podijeliti u dvije osnovne skupine:

- biološki razgradljive industrijske otpadne vode
- biološki nerazgradljive industrijske otpadne vode.<sup>17</sup>

Biološki razgradljive industrijske otpadne vode nastaju u prehrambenoj industriji, industriji sapuna, deterdženata i sl. Budući da ovakve otpadne vode sadrže biorazgradljive organske tvari, tijekom obrade se smiju miješati s kućanskim otpadnim vodama.

Biološki nerazgradljive industrijske otpadne vode uglavnom nastaju u industriji ugljena i čelika, nemetalnih minerala te u industrijskim pogonima površinske obrade metala. Ovakve otpadne vode sadrže visoki udio suspendiranih tvari koje se mogu ukloniti koagulacijom i flokulacijom, uz dodatak soli željeza ili aluminija i nekih vrsta organskih polimera. Nakon obrade, ove otpadne vode se smiju miješati s kućanskim otpadnim vodama.

### **1.11.3. Oborinske vode**

Oborinske vode su značajan izvor onečišćenja vode u prirodi, a do njihovog onečišćenja dolazi već u atmosferi.<sup>18</sup> Prolaskom oborinske vode kroz atmosferu dolazi do otapanja plinova i vezanja nečistoća iz zraka. Ovakve padaline nazivaju se kisele kiše.

Pod oborinske vode svrstavaju se i otpadne vode od navodnjavanja te oborinske vode koje ispiru poljoprivredne površine i onečišćuju se zbog prisutnosti nerazgrađenih pesticida, hranjivih soli i umjetnih gnojiva.

### **1.11.4. Klasifikacija štetnih tvari**

Štetne tvari koje dospijevaju u vodu klasificiraju se prema promjeni kakvoće vode koju uzrokuju i to na:

- fizikalne
- fiziološke
- kemijske
- biološke.<sup>12</sup>

Fizikalne štetne tvari mijenjaju fizikalne pokazatelje kakvoće vode kao što su toplinska, električna i optička svojstva, gustoća, viskoznost, mutnoća, površinska napetost i dr.<sup>12</sup>

Fiziološke štetne tvari mijenjaju okus i miris. Na primjer, H<sub>2</sub>S već u koncentraciji od 0,001 mg L<sup>-1</sup> daje miris na pokvarena jaja.<sup>12</sup>

Kemijske štetne tvari mijenjaju kemijske pokazatelje kakvoće vode kao što su koncentracija vodikovih iona te sadržaj otopljenih kemijskih tvari koje mogu biti anorganskog i organskog porijekla.<sup>10</sup> Anorganske tvari, kao što su natrij, bakar, olovo i cink, često se mogu naći i u kućanskim i u industrijskim otpadnim vodama. Ove tvari uglavnom zadržavaju svoju stabilnost i teško se razgrađuju djelovanjem mikroorganizama.<sup>15</sup> Organske tvari mogu biti biološki razgradljive i biološki nerazgradljive. Biorazgradljivi dio otpadnih voda potječe od ljudskih fekalija, proteina, masti, ostataka nastalih tijekom proizvodnje hrane te sapuna.<sup>15</sup> Biološki nerazgradljive organske tvari uglavnom podrazumijevaju naftne derivate i polimere.

Biokemijska potrošnja kisika (*BPK*) je pokazatelj sadržaja razgradljive organske tvari, a označava količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organske tvari pomoću mikroorganizama. Izražava se u  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  vode.<sup>12</sup>

Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (*BPK<sub>5</sub>*) označava potrošnju kisika za razgradnju organske tvari u vremenu od 5 dana i pri temperaturi od 20 °C. Izražava se u  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  vode.<sup>12</sup>

Kemijska potrošnja kisika (*KPK*) je mjera kisikova ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari koje su podložne oksidaciji s jakim kemijskim oksidansom i izražava se u  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  vode.<sup>12</sup>

Biološke štetne tvari mijenjaju biološke pokazatelje kakvoće vode, odnosno dovode do promjena životnih zajednica u vodnom ekosustavu. Kao biološki pokazatelji najčešće se primjenjuju: stupanj saprobnosti, stupanj biološke proizvodnje, mikrobiološki pokazatelji, stupanj otrovnosti i indeks razlike.<sup>12</sup>

#### **1.11.5. Ponovna uporaba i recikliranje vode**

Recikliranje vode je postupak uzimanja otpadne vode iz različitih izvora, obrade otpadne vode i ponovne uporabe vode u korisne svrhe. Ova praksa može osigurati alternativne zalihe vode za ljudsku potrošnju i vode za neke druge svrhe, poput primjene u agrikulturi, za ispiranje ulica i u industrijske svrhe.<sup>19</sup> S druge strane, iz otpadne vode mogu se dobiti i

vrijedni nutrijenti, poput spojeva fosfora, dušika i kalija, a koji dalje mogu biti iskorišteni kao gnojivo.

Pravilo 3R (engl. *Reduce, Reuse, Recycle*; hrv.  *smanjiti, ponovo iskoristiti, reciklirati*) može se primijeniti i na uporabu vode:

- *reduce / smanjiti* – izbjegavati ili smanjiti potrošnju vode kroz provedbu mjera za očuvanje vode te na taj način doprinijeti nastanku manje količine otpadne vode
- *reuse / ponovno upotrijebiti* – ponovo upotrijebiti vodu za istu svrhu ili za drugu svrhu bez prethodne obrade
- *recycle / reciklirati* – upotrijebiti već korištenu vodu za neku drugu svrhu uz prethodnu obradu.<sup>20</sup>

Važno je napomenuti da se najveća prednost daje opciji *smanjiti*, potom *ponovno upotrijebiti*, a tek onda *reciklirati*. Za optimalni učinak i maksimalnu održivost bitno je slijediti ovu hijerarhiju.

## 1.12. METODE ODREĐIVANJA BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA

U otpadnoj vodi dolazi do mikrobiološke razgradnje organskih tvari, pri čemu mikroorganizmi troše kisik otopljen u vodi. Nemoguće je izravno odrediti količinu organskih tvari podložnih razgradnji zbog čega se koristi kisikov ekvivalent organske tvari određen preko biokemijske potrošnje kisika u *BPK* testu.<sup>13</sup>

Bakterije u otpadnoj vodi razmnožavaju se u prisutnosti organskih tvari i kisika. Otprilike jednu trećinu organskih tvari bakterije će iskoristiti za rast i razmnožavanje, dok će se preostale dvije trećine organskih tvari oksidirati do ugljikovog dioksida i vode na račun otopljenog kisika. Biokemijska potrošnja kisika određuje se iz razlike koncentracije otopljenog kisika na početku i koncentracije kisika preostale u vodi nakon  $t$  dana.<sup>21</sup> *BPK* test uveden je krajem 19. stoljeća u Velikoj Britaniji. Znanstvenici su primijetili kako je potrebno približno pet dana da voda dođe od izvora do ušća te da se temperatura vode ne podiže iznad 20 °C. Kao rezultat ovog zapažanja definirani su čimbenici za određivanje vrijednosti biokemijske potrošnje kisika: vremenski period od pet dana i temperatura od 20 °C.<sup>22</sup>

Vrijednost biokemijske potrošnje kisika ovisi o velikom broju čimbenika:

- vrsti otpadnih voda,
- vrsti i broju mikroorganizama,
- koncentraciji kisika,
- trajanju ispitivanja,
- temperaturi,
- osvjetljenju,
- opterećenosti bioloških procesa i sl.<sup>18</sup>

Određivanje biokemijske potrošnje kisika može se provoditi na više načina:

- metodom razrjeđivanja,
- manometarskom metodom,
- kulometrijskom metodom.<sup>13</sup>

### **1.12.1. Metoda razrjeđivanja**

U Winklerovu bocu ulije se uzorak otpadne vode i razrijedi pripremljenom otopinom za razrjeđivanje. Titracijom natrijevim tiosulfatom uz škrob kao indikator određuje se koncentracija otopljenog kisika prije i nakon pet dana inkubacije pri 20 °C. Vrijednost biokemijske potrošnje kisika dobiva se razlikom ovih dviju koncentracija.

### **1.12.2. Manometarska metoda**

Elektronski senzor tlaka OxiTop pričvrsti se na bocu u kojoj se nalazi uzorak otpadne vode. Bakterije troše kisik otopljen u vodi tijekom razgradnje organske tvari. Potrošeni kisik u vodi nadomješta se kisikom iz boce. Elektronski senzor tlaka OxiTop mjeri pad tlaka unutar boce i izražava ga u mg O<sub>2</sub>/L.<sup>22</sup>

### **1.12.3 Kulometrijska metoda**

Kisik koji se troši na oksidaciju organske tvari u uzorku vode nadoknađuje se elektrolizom. Količina potrošenog kisika proporcionalna je količini kisika koji se proizvodi elektrolizom. Količina proizvedenog kisika računa se ovisno o količini utrošene električne struje.<sup>13</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



## 2.1. ODREĐIVANJE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA METODOM PO WINKLERU

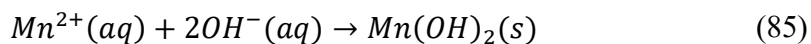
Metoda po Winkleru temelji se na određivanju koncentracije otopljenog kisika u uzorku prije i nakon inkubacije u određenom vremenu, u tami pri 20 °C. Razlika između vrijednosti koncentracije kisika na početku i nakon određenog vremena predstavlja biokemijsku potrošnju kisika BPK. Uzorke otpadne vode nužno je razrijediti otopinom za razrjeđenje. Navedena otopina zasićena je kisikom i sadrži hranjive soli.<sup>23</sup>

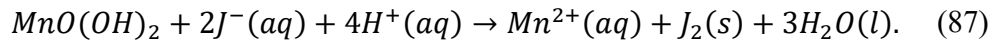
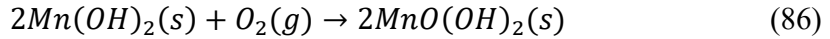
Za provedbu određivanja *BPK* metodom po Winkleru potreban je slijedeći pribor: Winklerove boce, odmjerna tikvica od 2 L, stakleni lijevak, trbušaste pipete, gumeno crijevo.<sup>13</sup>

Otopina za razrjeđenje pripravlja se uz dodatak pufera,  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaCl}_2$ .<sup>13</sup> Uzorak otpadne razrijedi se pripravljenom otopinom za razrjeđenje. Razrijeđena otpadna ulijeva se u Winklerove boce pomoću gumenog crijeva kako bi se izbjeglo stvaranje mjehurića zraka koji bi mogli negativno utjecati na rezultat analize. Početna koncentracija kisika određuje se analizom uzorka iz prve Winklerove boce. U preostalim bocama koncentracija kisika određuje se nakon 1, 2, 3, 4, 5, 7 i 8 dana.<sup>22</sup>

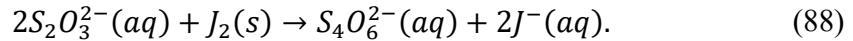
Koncentracija kisika određuje se dodatkom reagensa  $\text{MnSO}_4$  i  $\text{KI}$  u bocu s uzorkom. Boca se dobro promiješa i ostavi mirovati u tami 15 dana. Tijekom tog perioda stvara se pahuljasti talog. Talog može poprimiti boju od bijele preko žuto do smeđe, ovisno o koncentraciji prisutnoga kisika u uzorku. Kada se talog slegne, u uzorak se dodaje koncentrirana  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Uzorak se iz Winklerove boce prebaci u Erlenmayerovu tikvicu i titrira natrijevim tiosulfatom uz dodatak škroba kao indikatora. Dodatkom škroba otopina poprima plavu boju. Titracija se provodi do obezbojenja.<sup>13, 23</sup>

Dodatkom  $\text{MnSO}_4$  u otpadnu vodu nastaje  $\text{Mn(OH)}_2$  prema izrazu (85). Nastali  $\text{Mn(OH)}_2$  reagira s kisikom otopljenim u vodi i oksidira se do  $\text{MnO(OH)}_2$  prema izrazu (86).  $\text{MnO(OH)}_2$  oksidira jodidne ione do elementarnog joda, dok se on reducira do  $\text{Mn}^{2+}$  iona, prema izrazu (87).





Titracijom uzorka tiosulfatom dolazi do redukcije nastaloga joda u jodid i oksidacije tiosulfata u tetracionat, prema reakciji:



Biokemijska potrošnja kisika u vremenu računa se prema izrazu:

$$BPK_t = (\gamma_0 \cdot \gamma_t) \cdot R \quad (89)$$

gdje je  $BPK_t$  biokemijska potrošnja kisika u vremenu  $t$  (mg  $O_2$  /L),  $\gamma_0$  masena koncentracija kisika u prvoj boci (mg  $O_2$  L<sup>-1</sup>),  $\gamma_t$  masena koncentracija kisika (mg  $O_2$  L<sup>-1</sup>) nakon inkubacije u vremenu  $t$ ,  $R$  faktor razrjeđenja.<sup>13</sup>

Vrijednosti  $\gamma_0$  i  $\gamma_t$  računaju se prema izrazu:

$$\gamma_0 \text{ ili } \gamma_t = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot f(Na_2S_2O_3) \cdot \frac{1}{4} \cdot M(O_2)}{V_{vode} - V_{reagensa}} \cdot 1000 \quad (90)$$

gdje je  $V(Na_2S_2O_3)$  volumen otopine natrijevog tiosulfata utrošen za titraciju (mL),  $c(Na_2S_2O_3)$  koncentracija otopine natrijevog tiosulfata (0.025 mol L<sup>-1</sup>),  $f(Na_2S_2O_3)$  faktor otopine natrijevog tiosulfata (0.998),  $V_{vode}$  volumen Winklerove boce (mL),  $V_{reagensa}$  volumen dodanih reagensa (mL),  $\frac{1}{4}$  iz stehiometrije reakcija koje se zbivaju pri titraciji,  $M(O_2)$  molarna masa molekule kisika (31.9988≈32 g mol<sup>-1</sup>).<sup>13</sup>

## 2.2. PARAMETRI ZA ODREĐIVANJE STREETER-PHELPSOVOG MODELA

U tablici 2 navedeni su zadani parametri potrebni za određivanje Streeter-Phelpsovog modela. Proračun Streeter-Phelpsovog modela proveden je primjenom kalkulatora na web stranici Educational Solutions.<sup>24</sup>

Tablica 2. Zadani parametri za primjenu Streeter-Phelpsovog modela.<sup>12</sup>

| Naziv parametra  | Oznaka                    | Vrijednost | Mjerna jedinica               |
|--|---------------------------|------------|-------------------------------|
| Minimalni protok rijeke                                    | $\dot{V}_R$               | 8,5        | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$    |
| Protok efluenta  | $\dot{V}_E$               | 1,33       | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$    |
| Linearna brzina rijeke                                     | $v_R$                     | 3,2        | $\text{km h}^{-1}$            |
| Temperatura efluenta                                       | $T_E$                     | 20         | $^{\circ}\text{C}$            |
| Temperatura rijeke   | $T_R$                     | 15         | $^{\circ}\text{C}$            |
| BPK <sub>5</sub> efluenta                                  | $BPK_{5,E}$               | 200        | $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ |
| BPK <sub>5</sub> rijeke                                    | $BPK_{5,E}$               | 1          | $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ |
| Sadržaj kisika u efluentu                                  | $\gamma_E$                | 0          | $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ |
| Stupanj zasićenosti rijeke kisikom                         | $SZ$                      | 90         | %                             |
| Konstanta brzine razgradnje organske tvari pri 20 °C       | $k_r, 20^{\circ}\text{C}$ | 0,3        | $\text{dan}^{-1}$             |
| Konstanta aeracije kojom se otapa kisik iz zraka pri 20 °C | $k_a, 20^{\circ}\text{C}$ | 0,7        | $\text{dan}^{-1}$             |
| Temperaturni koeficijent za $k_r$                          | $TK_{kr}$                 | 1,135      | -                             |
| Temperaturni koeficijent za $k_a$                          | $TK_{ka}$                 | 1,023      | -                             |

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. VERHULSTOV MODEL

Eksperimentalni rezultati određivanja biokemijske potrošnje kisika tijekom perioda od 8 dana prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Prikaz rezultata mjerenja biokemijske potrošnje kisika.<sup>23</sup>

| $t$ (dan) | $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (mL) | $V_{\text{vode}}$ (mL) | $\gamma$ (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) | BPK (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) |
|-----------|---|------------------------|---|--|
| 0         | 13,00                                     | 291,01                 | 8,92  | 0  |
| 1         | 10,70                                     | 294,21                 | 7,26  | 165,73                                   |
| 2         | 10,50                                     | 291,37                 | 7,20  | 172,26                                   |
| 3         | 10,30                                     | 293,83                 | 7,00  | 191,97                                   |
| 4         | 9,80                                      | 287,78                 | 6,81  | 211,76                                   |
| 5         | 9,70                                      | 291,28                 | 6,65  | 226,91                                   |
| 7         | 9,50                                      | 292,42                 | 6,49  | 243,20                                   |
| 8         | 9,40                                      | 291,28                 | 6,44  | 247,48                                   |

Primjenom Cauchyevog problema (izraz (29)) opisan je logistički model. Postupak dobivanja eksplicitnog rješenja opisan je izrazima (30)-(42). Kako bi se odredio odgovarajući matematički model koji opisuje promjenu vrijednosti biokemijske potrošnje kisika BPK nužno je odrediti kapacitet sustava  $K$ , koji će u ovom slučaju biti jednak početnoj koncentraciji kisika  $L_0$ , i brzinu rasta populacije  $r$ , koja je jednaka konstanti brzine potrošnje kisika  $k$ .

#### 3.2.1. Određivanje kapaciteta sustava $K$

Logaritmiranjem jednadžbe (67) dobiva se jednadžba pravca:

$$\log L_t = \log L_0 - k \cdot t \quad (91)$$

gdje je  $k = k_r / 2,303$ .

Logaritamsko-diferencijalna metoda temelji se na diferenciranju jednadžbe (91) po vremenu  $t$ :

$$\frac{dY}{dt} = v = L_0 \cdot (-10 - k \cdot t) \cdot (\ln 10) \cdot (-k) \quad (92)$$

odnosno

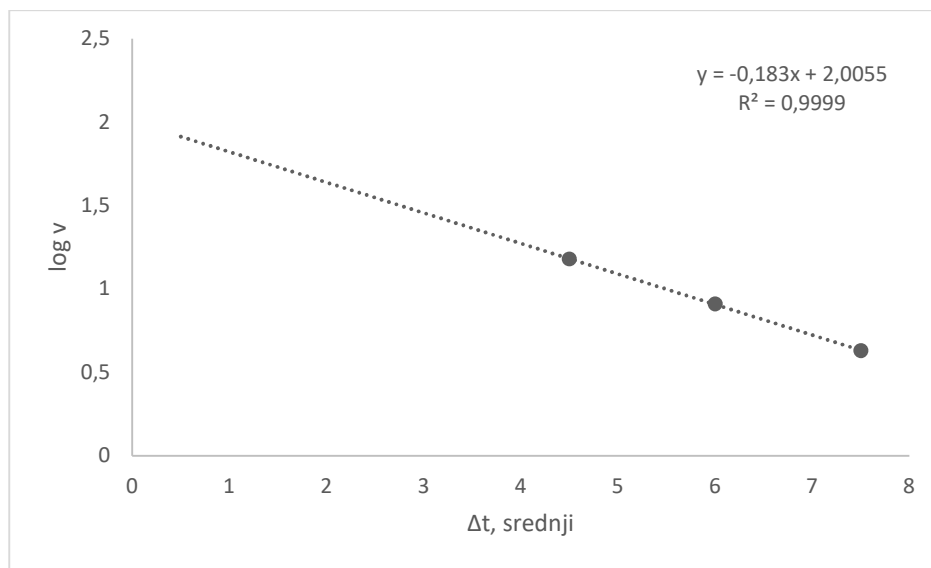
$$\frac{dY}{dt} = v = 2,303 \cdot L_0 \cdot k \cdot 10 - k \cdot t \quad (93)$$

gdje je  $v$  brzina potrošnje kisika ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ).<sup>10</sup>

Logaritamski oblik prethodne jednadžbe je jednadžba pravca gdje se  $k$  može izračunati iz nagiba pravca, a  $L_0$  iz odsječka na ordinati:

$$\log v = \log(2,303 \cdot L_0 \cdot k) - k \cdot t. \quad (94)$$

Iz izmjerenih podataka prikazanih u tablici 4, korištenjem programa Microsoft Excel, izračunata je brzina potrošnje kisika  $v$  i grafički je prikazana promjena  $\log v$  u odnosu na vrijeme  $t$  (slika 11).



Slika 11. Ovisnost logaritma brzine potrošnje kisika  $\log v$  o srednjem vremenskom intervalu  $\Delta t$ .

Jednadžba dobivenog pravca je:

$$\log v = \log(2,303 \cdot L_0 \cdot k) - k \cdot t. \quad (95)$$

Iz nagiba dobivenog pravca (95) određuje se konstanta  $k$  i to prema izrazu (96):

$$k = -(\text{nagib pravca}) = -(-0,183) \text{ dan}^{-1} \quad (96)$$

odakle slijedi da je  $k=0,183 \text{ dan}^{-1}$ .

Iz odsječka pravca na osi  $y$  određuje se početna koncentracija kisika  $L_0$ :

$$\log[2,303 \cdot L_0 \cdot k] = \text{odsječak pravca na } y \text{ osi} = 2,0055 \quad (97)$$

odakle slijedi da je  $L_0=240,3007 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Početna koncentracija kisika predstavlja kapacitet sustava,  $K$ .

Brzina rasta populacije  $r$  određuje se iz poznatih vrijednosti biokemijske potrošnje kisika, vremena i kapaciteta sustava  $K$  (odnosno početne koncentracije kisika  $L_0$ ), uvrštavanjem u jednadžbu (42), pri čemu je  $N_0$  vrijednost biokemijske potrošnje kisika nakon 1 dana  $BPK_1$  i  $N$  vrijednost biokemijske potrošnje kisika nakon  $t$  dana  $BPK_t$ . Za izračun brzine rasta populacije korišteni su podaci  $BPK_5=226,91 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  i  $t=5$  dana, kako slijedi:

$$BPK_5 = \frac{BPK_1 \cdot K}{BPK_1 + (K - BPK_1) \cdot e^{-r \cdot 5 \text{ dan}}} \quad (98)$$

$$165,73 = \frac{165,73 \cdot 240,29 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}}{165,73 + (240,29 - 165,73) \cdot e^{-r \cdot 5 \text{ dan}}} \quad (99)$$

Brzina rasta populacije  $r$  iznosi  $1,963 \text{ dan}^{-1}$ .

Kapacitet sustava  $K=240,3007 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  i brzina rasta populacije  $r=9,05 \text{ dan}^{-1}$  uvrštavaju se u izraz (42) pa slijedi:

$$N = \frac{N_0 \cdot 240,3007 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}}{N_0 + (240,3007 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} - N_0) \cdot e^{-1,963 \text{ dan}^{-1} \cdot t}} \quad (100)$$

gdje je  $t$  vrijeme izraženo u danima,  $N_0$  vrijednost biokemijske potrošnje kisika nakon 1 dana  $BPK_1$  i  $N$  vrijednost biokemijske potrošnje kisika nakon  $t$  dana  $BPK_t$ . Pojednostavljeno, izraz (100) može se pisati kako slijedi:

$$BPK_t = \frac{BPK_1 \cdot 240,3007 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}}{BPK_1 + (240,3007 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} - BPK_1) \cdot e^{-1,963 \text{ dan}^{-1} \cdot t}} \quad (101)$$

U izraz (101) uvrštava se poznata vrijednost  $BPK_1$  iz tablice 4:

$$BPK_t = \frac{165,73 \cdot 240,3007 (\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1})^2}{165,73 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} + (240,3007 - 165,73) \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \cdot e^{-1,963 \text{ dan}^{-1} \cdot t}} \quad (102)$$

odnosno:

$$BPK_t = \frac{39824,92}{165,73 + 74,57 \cdot e^{-1,963 \text{ dan}^{-1} \cdot t}} \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \quad (103)$$

Budući da su mjerenja biokemijske potrošnje kisika provedena svakoga dana u trajanju od 8 dana, osim 6. dana, moguće je primjenom dobivenog modela (izraz (103)) izračunati vrijednost biokemijske potrošnje kisika nakon 6 dana  $BPK_6$ :

$$BPK_6 = \frac{39824,92}{165,73 + 74,57 \cdot e^{-1,963 \text{ dan}^{-1} \cdot 6 \text{ dan}}} \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \quad (104)$$

Vrijednost  $BPK_6$ , izračunata matematičkim modelom, iznosi 240,2939 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Primjenom dobivenog matematičkog modela (izraz (103)) može se izračunati vrijednost biokemijske potrošnje kisika nakon 10 dana:

$$BPK_{10} = \frac{39824,92}{165,73 + 74,57 \cdot e^{-1,963 \text{ dan}^{-1} \cdot 10 \text{ dan}}} \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \quad (105)$$

Vrijednost  $BPK_{10}$ , izračunata matematičkim modelom, iznosi 240,3 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Usporedbom rezultata dobivenih pomoću modela uočava se kako se vrijednosti  $BPK_6$  i  $BPK_{10}$  razlikuju tek za 0,0061 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Obzirom na to da je vrijednost kapaciteta sustava  $K=240,3007$  mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, prema modelu ne bi trebalo biti značajnijeg porasta BPK vrijednosti. Eksperimentalni rezultati iz tablice 4 za mjerenja provedena nakon 7 i 8 dana blago odstupaju od modela.



### 3.2. STREETER-PHELPSOV MODEL

Na temelju zadanih podataka u tablici 3, korištenjem kalkulatora web stranice Educational Solutions, odrađen je proračun i grafički prikaz Streeter-Phelpsovog modela.

Prvi korak određivanja modela je unos vrijednosti konstante razgradnje organske tvari pri 20 °C ( $k'$ ) i konstante aeracije kojom se otapa kisik iz zraka pri 20 °C ( $k'2$ ) (slika 12).

Step 1: Enter problem statement

BOD rate constant  
 $k' =$   /day

Rearation rate constant  
 $k'2 =$   /day

Slika 12. Prvi korak: unošenje podataka za konstantu razgradnje organske tvari pri 20 °C ( $k'$ ) i konstantu aeracije kojom se otapa kisik iz zraka pri 20 °C ( $k'2$ ).

Drugi korak određivanja Streeter-Phelpsovog modela je unos temperature rijeke  $T_R$  i stupnja zasićenja rijeke kisikom  $SZ$ , pri čemu kalkulator automatski računa topljivost kisika u rijeci pri zadanoj temperaturi i koncentraciju otopljenog kisika u rijeci s obzirom na stupanj zasićenja (slika 13).

Step 2: Enter or calculate the longitudinal dispersion coefficient, E

Stream temperature  
Temp =  °C (in whole degrees C [0-30])

Saturation concentration: **10.15** mg O<sub>2</sub>/L

DO concentration at  % saturation

Results in a DO of: **9.135** mg O<sub>2</sub>/L

$$DO_{ofstream} = \frac{\%Saturation}{100} Saturation\ Concentration$$

Slika 13. Drugi korak: unošenje temperature rijeke i izračun koncentracije otopljenog kisika u rijeci s obzirom na zadani stupanj zasićenja.

Treći korak je unos temperature otpadne vode koja se ispušta u rijeku  $T_E$ , volumnih protoka rijeke i otpadne vode koja se ispušta u rijeku (*Flow rate*), početne koncentracije kisika u otpadnoj vodi koja se ispušta u rijeku (*Initial DO concentration*) te  $BPK_5$  vrijednosti za rijeku i otpadnu vodu koja se ispušta u rijeku ( $BOD_5$ ) (slika 14).

— Step 3: Determine the temperature, DO, and BOD of the stream/waste mixture

|                                   | Stream                              | Waste                                 |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Temperature                       | 15 °C                               | <input type="text" value="20"/> °C    |
| Flow rate<br>(in identical units) | <input type="text" value="8.5"/>    | <input type="text" value="1.33"/>     |
| Initial DO concentration          | 10.15 mg/L                          | <input type="text" value="0"/> mg/L   |
| $BOD_5$                           | <input type="text" value="1"/> mg/L | <input type="text" value="200"/> mg/L |

Slika 14. Treći korak: unošenje temperature otpadne vode koja se ispušta, protoka rijeke i otpadne vode, početne koncentracije kisika u otpadnoj vodi te  $BPK_5$  vrijednosti rijeke i otpadne vode.

Na temelju unesenih podataka, kalkulator automatski računa temperaturu nakon miješanja riječne vode i otpadne vode ( $T_R$ ), početnu koncentraciju otopljenog kisika u mješavini (*Initial DO of mixture*), vrijednost  $BPK_5$  mješavine (*Initial  $BOD_5$  of mixture*) te početnu koncentraciju organskih tvari u mješavini ( *$BOD_L$  of mixture*) (slika 15).

| Data Point                          | Value  | Unit                 | Equation  |
|-------------------------------------|--------|----------------------|---|
| Equilibrium temperature             | 15.677 | °C                   | $temp = \frac{(WasteFlow * WasteTemp) + (StreamFlow * StreamTemp)}{WasteFlow + StreamFlow}$         |
| Initial DO of mixture               | 8.777  | mg O <sub>2</sub> /L | $DO_{of\ Mixture} = \frac{(WasteFlow * WasteDO) + (StreamFlow * StreamDO)}{WasteFlow + StreamFlow}$ |
| Initial BOD <sub>5</sub> of mixture | 27.925 | mg BOD/L             | $BOD_5 = \frac{(WasteFlow * WasteBOD_5) + (StreamFlow * StreamBOD_5)}{WasteFlow + StreamFlow}$      |
| BOD <sub>L</sub> of mixture         | 35.945 | mg BOD/L             | $BOD_L = \frac{BOD_5}{1 - e^{-5*k_1}}$  |

Slika 15. Izračun podataka nakon miješanja rijeke i otpadne vode.

U četvrtom koraku vrši se korekcija konstante razgradnje organske tvari  $k'$  i konstante aeracije kojom se otapa kisik iz zraka  $k'2$  s obzirom na temperaturu novonastale mješavine rijeke i efluenta (slika 16).

— Step 4: Correct the BOD-rate constant and reaeration-rate constant to the temperature of the mixture —

|                            |        |      |
|----------------------------|--------|------|
| <b>Mixture temperature</b> | 15.677 | °C   |
| <b>Waste temperature</b>   | 20     | °C   |
| <b>k'2</b>                 | 0.7    | /day |
| <b>k'</b>                  | 0.3    | /day |

k'2 temperature Coefficient  
 corrected for temperature = **0.634** /day

k' temperature Coefficient  
 corrected for temperature = **0.174** /day

Slika 16. Četvrti korak: korekcija konstante aeracije ( $k'2$ ) i konstante razgradnje organske tvari ( $k'$ ) s obzirom na temperaturu novonastale mješavine rijeke i otpadne vode.

U petom koraku, kalkulator automatski prikazuje podatke nužne za određivanje kritične točke u vodotoku, s obzirom na zadanu brzinu vodoka (*Stream velocity*): temperatura rijeke (*Stream Temperature*), početnu koncentraciju organske tvari ( $BOD_L$ ), otopljeni kisik u rijeci prije ispuštanja otpadne vode ( $DO$ ), početnu količinu otopljenog kisika u mješavini rijeke i

otpadne vode (*Initial DO of mixture*) te topljivost kisika (*Saturation Concentracion*) (slika 17).

– Step 5: Data for the determination of critical points in the stream –

|                                 |        |                      |
|---------------------------------|--------|----------------------|
| <b>Stream Temperature</b>       | 15     | °C                   |
| <b>BOD<sub>L</sub></b>          | 35.945 | mg BOD/L             |
| <b>DO</b>                       | 9.135  | mg O <sub>2</sub> /L |
| <b>Initial DO of mixutre</b>    | 8.777  | mg O <sub>2</sub> /L |
| <b>Saturation Concentration</b> | 10.15  | mg O <sub>2</sub> /L |

Stream velocity

v =  km/hr

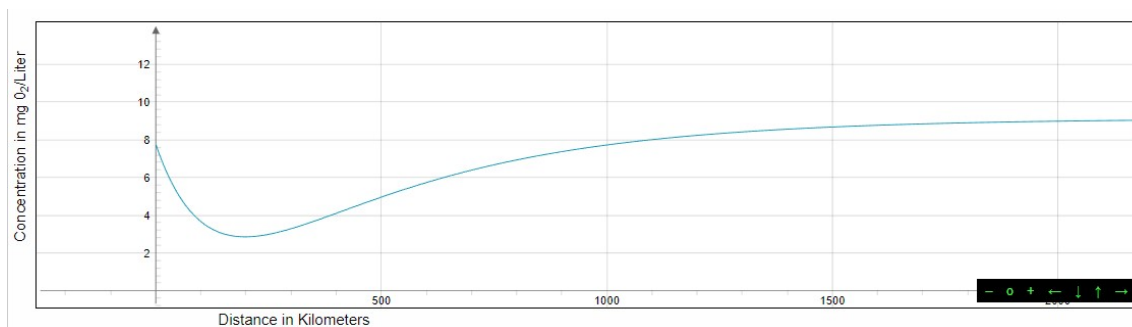
Slika 17. Peti korak: prikaz podataka potrebnih za određivanje kritične točke u vodotoku.

Na temelju svih unesenih i izračunatih podataka, kalkulator prikazuje tablicu sa svim podacima nužnim za određivanje kritične točke: početni manjak otopljenog kisika (*Initial DO deficit of the system ( $D_0$ )*), kritično vrijeme (*Time to reach the critical point ( $t_c$ )*), kritična udaljenost (*Location of critical point ( $x_c$ )*), manjak kisika u kritičnoj točki (*DO deficit at the critical point ( $DO_L$ )*), otopljeni kisik u kritičnoj točki (*DO at the critical point ( $DO_C$ )*), BPK<sub>5</sub> vrijednost u kritičnoj točki (*BOD<sub>5</sub> of a sample at the critical point ( $BOD_5$ )*) (Slika 18).

| Data Point   | Value   | Unit                 | Equation   |
|--|---------|----------------------|--|
| Initial DO deficit of the system ( $D_0$ )                     | 1.373   | mg O <sub>2</sub> /L | $D_0 = \text{Saturation Concentration at mixture temp} - \text{DO of mixture}$   |
| Time to reach the critical point ( $t_c$ )                     | 2.527   | days                 | $t_c = \frac{1}{k'_2 - k'} \ln\left(\frac{k'_2}{k'}\right) \left(1 - \frac{D_0(k'_2 - k')}{k' BOD_L}\right)$   |
| Location of critical point ( $X_c$ )                           | 194.093 | km                   | $X_c = \text{Stream Velocity} * t_c$   |
| DO deficit at the critical point ( $DO_L$ )                    | 6.341   | mg O <sub>2</sub> /L | $DO_L = \text{Saturation Concentration} - \left(\frac{k' \text{ corrected}}{k'_2 \text{ corrected}} * BOD_L \text{ of mixture} * e^{-k' \text{ corrected} * t_c}\right)$ |
| DO at the critical point ( $DO_c$ )                            | 3.809   | mg O <sub>2</sub> /L | $DO_L = \text{Saturation Concentration} - \left(\frac{k' \text{ corrected}}{k'_2 \text{ corrected}} * BOD_L * e^{-k' \text{ corrected} * t_c}\right)$                    |
| BOD <sub>5</sub> of a sample at the critical point ( $BOD_5$ ) | 18.011  | mg BOD/L             | $BOD_5 = BOD \text{ of mixture} (e^{-(k' \text{ corrected} * t_c)} (1 - e^{-k' \text{ initial} * 5}))$   |

Slika 18. Izračun podataka kritične točke.

Kao krajnji rezultat proračuna Streeter-Phelpsovog modela dobije se grafički prikaz promjene koncentracije otopljenog kisika u rijeci s obzirom na udaljenost od mjesta ispusta otpadne vode u rijeku (slika 19).



Slika 19. Grafički prikaz promjene koncentracije otopljenog kisika u rijeci s obzirom na udaljenost od ispusta otpadne vode u rijeku.

Na isti način, korištenjem kalkulatora web stranice Educational Solutions, može se provesti proračun Streeter-Phelpsovog modela za slučaj ispuštanja otpadne vode koja je uzeta za primjer pri određivanju Verhulstovog modela. Eksperimentalni podatci dobiveni tijekom

određivanja  $BPK$  vrijednosti dani su u tablici 3. Iz tablice 3 uzima se  $BPK_5$  vrijednost efluenta, dok se preostali parametri uzimaju iz tablice 2. Prvi korak proračuna prikazan je na slici 12, dok je drugi korak proračuna prikazan na slici 13. Treći korak proračuna je unos temperature otpadne vode, volumnog protoka rijeke i otpadne vode, početne koncentracije kisika u rijeci i u otpadnoj vodi te  $BPK_5$  rijeke i otpadne vode (slika 20).  $BPK_5$  otpadne vode u ovom primjeru iznosi  $226,91 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , dok je u prethodnom slučaju  $BPK_5$  iznosio  $200 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Step 3: Determine the temperature, DO, and BOD of the stream/waste mixture

|                                   | Stream                              | Waste                                    |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Temperature                       | 15 °C                               | <input type="text" value="20"/> °C       |
| Flow rate<br>(in identical units) | <input type="text" value="8.5"/>    | <input type="text" value="1.33"/>        |
| Initial DO concentration          | 10.15 mg/L                          | <input type="text" value="0"/> mg/L      |
| $BOD_5$                           | <input type="text" value="1"/> mg/L | <input type="text" value="226.91"/> mg/L |

Slika 20. Treći korak: unošenje temperature otpadne vode koja se ispušta, protoka rijeke i otpadne vode, početne koncentracije kisika u otpadnoj vodi te  $BPK_5$  vrijednosti rijeke i otpadne vode.

Na slici 21 prikazani su novi izračunati parametri s obzirom na vrijednosti  $BPK_5=226,91 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Usporedbom vrijednosti sa slike 15 i slike 21, vidljivo je kako porastom vrijednosti  $BPK_5$  efluenta raste vrijednost  $BPK_5$  mješavine ( $BOD_5$  of mixture) i iznos početne količine organske tvari u mješavini ( $BOD_L$  of mixture).

| Data Point                          | Value  | Unit                 | Equation  |
|-------------------------------------|--------|----------------------|---|
| Equilibrium temperature             | 15.677 | °C                   | $temp = \frac{(WasteFlow * WasteTemp) + (StreamFlow * StreamTemp)}{WasteFlow + StreamFlow}$         |
| Initial DO of mixture               | 8.777  | mg O <sub>2</sub> /L | $DO_{of\ Mixture} = \frac{(WasteFlow * WasteDO) + (StreamFlow * StreamDO)}{WasteFlow + StreamFlow}$ |
| Initial BOD <sub>5</sub> of mixture | 31.566 | mg BOD/L             | $BOD_5 = \frac{(WasteFlow * WasteBOD_5) + (StreamFlow * StreamBOD_5)}{WasteFlow + StreamFlow}$      |
| BOD <sub>L</sub> of mixture         | 40.632 | mg BOD/L             | $BOD_L = \frac{BOD_5}{1 - e^{-5*k_1}}$  |

Slika 21. Izračun podataka nakon miješanja rijeke i otpadne vode.

Korekcija konstante razgradnje organske tvari  $k'$  i konstante aeracije kojom se otapa kisik iz zraka  $k'2$  s obzirom na temperaturu novonastale mješavine rijeke i efluenta prikazana je na slici 16.

Podatci potrebni za određivanje kritične točke dani su na slici 21.

— Step 5: Data for the determination of critical points in the stream —

|                                 |        |                      |
|---------------------------------|--------|----------------------|
| <b>Stream Temperature</b>       | 15     | °C                   |
| <b>BOD<sub>L</sub></b>          | 40.632 | mg BOD/L             |
| <b>DO</b>                       | 9.135  | mg O <sub>2</sub> /L |
| <b>Initial DO of mixutre</b>    | 8.777  | mg O <sub>2</sub> /L |
| <b>Saturation Concentration</b> | 10.15  | mg O <sub>2</sub> /L |

Stream velocity

V =  km/hr

Slika 21. Podatci potrebni za određivanje kritične točke.

S obzirom na do sada unesene podatke, kalkulator računa podatke za određivanje kritične točke (slika 22).

Calculation of critical points

| Data Point   | Value   | Unit                 | Equation   |
|--|---------|----------------------|--|
| Initial DO deficit of the system ( $D_0$ )                             | 1.373   | mg O <sub>2</sub> /L | $D_0 = \text{Saturation Concentration at mixture temp} - \text{DO of mixture}$   |
| Time to reach the critical point ( $t_c$ )                             | 2.56    | days                 | $t_c = \frac{1}{k_2' - k'} \ln\left(\frac{k_2'}{k'}\right) \left(1 - \frac{D_0(k_2' - k')}{k' BOD_L}\right)$   |
| Location of critical point ( $X_c$ )                                   | 196.622 | km                   | $X_c = \text{Stream Velocity} * t_c$   |
| DO deficit at the critical point ( $DO_L$ )                            | 7.127   | mg O <sub>2</sub> /L | $DO_L = \text{Saturation Concentration} - \left(\frac{k' \text{ corrected}}{k_2' \text{ corrected}} * BOD_L \text{ of mixture} * e^{-k' \text{ corrected} * t_c}\right)$ |
| DO at the critical point ( $DO_c$ )                                    | 3.023   | mg O <sub>2</sub> /L | $DO_L = \text{Saturation Concentration} - \left(\frac{k' \text{ corrected}}{k_2' \text{ corrected}} * BOD_L * e^{-k' \text{ corrected} * t_c}\right)$                    |
| BOD <sub>5</sub> of a sample at the critical point (BOD <sub>5</sub> ) | 20.243  | mg BOD/L             | $BOD_5 = BOD \text{ of mixture} (e^{-(k' \text{ corrected} * t_c)} (1 - e^{-k' \text{ initial} * 5}))$   |

Slika 22. Izračun podataka kritične točke.

Usporedbom podataka sa slike 18 i slike 22 vidljivo je kako porastom vrijednosti  $BPK_5$  efluenta koji se ispušta u rijeku raste  $BPK_5$  u kritičnoj točki. Kritično vrijeme, kritična udaljenost i manjak kisika u kritičnoj točki su veći što je  $BPK_5$  efluenta veći. Koncentracija kisika u kritičnoj točki je manja što je  $BPK_5$  efluenta veći.



## **4. ZAKLJUČAK**

Verhulstov ili logistički model može poslužiti za opisivanje eksperimentalnih rezultata dobivenih u laboratorijskim uvjetima. Ovaj model je dobar za okvirna predviđanja promjene vrijednosti biokemijske potrošnje kisika, no budući da ne uzima u obzir nikakve dodatne parametre, ne može se koristiti za precizno izračunavanje *BPK* niti kao zamjena za eksperimentalno mjerenje.

Vrijednost *BPK* raste u vremenu dok se ne zadovolji kapacitet okoliša, nakon čega vrijednost stagnira. Kapacitet okoliša se obično zadovolji nakon pet dana, zbog čega se vrijednost *BPK*<sub>5</sub> uzima kao relevantna. Ako bi vrijednost *BPK* nastavila rasti bez ograničenja, u pitanju bi bio Malthusov ili eksponencijalni model, a ne Verhulstov.

Proračun Streeter-Phelpsovog modela proveden je korištenjem kalkulatora web stranice Educational Solutions. U drugom primjeru proračuna uvrštena je veća vrijednost *BPK*<sub>5</sub> efluenta. Usporedbom proračuna za različite vrijednosti *BPK*<sub>5</sub> efluenta uočeno je kako kritično vrijeme, kritična udaljenost i manjak kisika u kritičnoj točki rastu, dok se koncentracija kisika u kritičnoj točki smanjuje s porastom *BPK*<sub>5</sub> efluenta.

Streeter-Phelpsov model, za razliku od Verhulstovog modela, uzima u obzir znatno više parametara, kao što su protok rijeke i efluenta, temperaturu rijeke i efluenta, konstantu aeracije, konstantu brzine razgradnje organskih tvari i sl. Zbog toga je Streeter-Phelpsov model puno bolji izbor od Verhulstovog modela pri opisivanju promjene vrijednosti *BPK* u realnim uvjetima.

Općenito, matematički modeli dobar su alat za predviđanje tijeka nekog događaja, no podrazumijevaju idealan tijek događanja. U praksi se nikada ne bi trebali koristiti odvojeno, nego uvijek u kombinaciji sa stvarnim eksperimentalnim rezultatima. Sinergija modela i eksperimenta u konačnici daje nabolje i najpreciznije rezultate.

## **5. LITERATURA**

1. *D. Apatić*, Modeliranje, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za matematiku, 2016.
2. *B.A. Zeidan*, Mathematical Modeling of Environmental Problems, u S. Yonemur, B. R. Gurjar, J.N. Govil, Environmental Science and Engineering, Instrumentation Modeling and Analysis, Vol. 7, Studium Press LLC, USA, 2015, str. 422-435.
3. *N. Hritonenko, Y. Yatsenko*, Mathematical Modeling in Economics, Ecology and the Environment, u P. M. Pardalos, Ding-Zhu Du, Vol. 88, Springer Optimization and Its Applications, New York, 2013, str. 1-9.
4. URL: <http://www.edscave.com/static-vs.-dynamic-models.html> (10.05.2022.)
5. URL: <https://x-engineer.org/types-mathematical-models/> (28.07.2022.)
6. URL: <https://sites.google.com/site/mmpc08cproj/change-the-banner> (28.07.2022.)
7. *K. Dodik*, Matematički modeli u ekologiji, Lotka-Volterra model, Sveučilište u Zagrebu, 2009./2010.
8. *S. Dragojević*, Kvantitativne osobine dinamike rasta algi *Scenedesmus* sp., Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, 2012.
9. *M. Crnjac, D. Jukić, R. Scitovski*, Matematika, Osijek, 1994.
10. *M. Stanojević*, Matematički modeli rasta tumora, Master teza, Univerzitet u Beogradu, 2019.
11. *L. Rupčić*, Primjene diferencijalnog i integralnog računa u prirodnim znanostima, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za matematiku, 2020.
12. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović*, Inženjerstvo otpadnih voda – recenzirani nastavni materijal za predavanja i seminar, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, rujan 2015.
13. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda, Priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2012.

14. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Streeter%E2%80%93Phelps\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Streeter%E2%80%93Phelps_equation) (28.07.2022.)
15. URL: <https://www.wwdmag.com/wastewater-treatment/wastewater-treatment/article/10938418/what-is-wastewater> (06.07.2022.)
16. *D. Malus*, Zaštita voda, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 2007.
17. *S. Tedeschi*, Zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 1997.
18. *H. Tomić*, Obrada otpadnih voda, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 2019.
19. URL: <https://www.epa.gov/waterreuse/basic-information-about-water-reuse#basics> (06.07.2022.)
20. URL: <http://www.ekootokkrk.hr/hijerarhija-gospodarenja-i-postupanja-s-otpadom-pravilo-3r> (06.07.2022.)
21. *C. C. Hach, R. L. Klein Jr., C. R. Gibbs*, Introduction to Biochemical Oxygen demand, Technical Information Series – Booklet No. 7, Hach Company, USA, 1997, str. 3-4.
22. *M. Dobrić*, Određivanje PBK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodom u industrijskim otpadnim vodama, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2016.
23. *J. Burazer*, Kemijska i biokemijska razgradnja organskih tvari u otpadnoj vodi uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Stupe, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2011.
24. URL: <https://educational-solutions.github.io/fate/river/streeter-phelps/> (15.09.2022.)