Utjecaj oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka

Hruška, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:463805

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

DIPLOMSKI RAD

Utjecaj oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka

Valentina Hruška

GI-164

Zagreb, 2015.

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

UTJECAJ OBORINA NA KONCENTRACIJE NITRATA U PODZEMNOJ VODI NA PRILJEVNOM PODRUČJU CRPILIŠTA MALA MLAKA

Valentina Hruška

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u original Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Provedena je analiza utjecaja oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkog vodonosnika u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka. Za proračun su korištene koncentracije nitrata izmjerene na piezometrima koji se nalaze unutar istraživanog područja, dok su podaci o oborinama uzeti s meteorološke stanice Botinec. Pri analizi, izračunat je Spearmanov koeficijent korelacije oborina i godišnjih vrijednosti koncentracija nitrata u podzemnoj vodi za dvadeset i dva piezometra. Isto tako, izračunati su Pearsonov i Spearmanov koeficijent korelacije oborina i mjesečnih vrijednosti koncentracija nitrata u podzemnoj vodi za osam piezometara. Za svaki koeficijent korelacije izračunata je statistička značajnost pomoću t-testa. U sklopu ovoga istraživanja provedena je procjena utjecaja debljine nesaturirane zone na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi te procjena vremena procjeđivanja oborine kroz nesaturiranu zonu do podzemne vode.

Ključne riječi: koncentracije nitrata, oborine, koeficijent korelacije, statistička značajnost, nesaturirana zona
Diplomski rad sadrži: 54 stranice, 7 tablica, 40 slika i 14 referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb
Voditelj: Prof. dr. sc. Andrea Bačani
Pomoć pri izradi: Zoran Kovač, mag.ing.geol.
Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Andrea Bačani, RGNF
Doc. dr. sc. Jelena Parlov, RGNF
Doc. dr. sc. Stanko Ružičić, RGNF

Datum obrane: 20. studeni 2015.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Master's Thesis

THE EFFECT OF PRECIPITATIONS ON THE GROUNDWATER NITRATE CONCENTRATIONS IN THE INFLOW AREA OF WELL FIELD MALA MLAKA

Valentina Hruška

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of geology and geological engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

An analysis of precipitation influence on nitrate concentrations in groundwater has been conducted in the inflow area of well field Mala Mlaka. In estimate, there were nitrate concentrations measured on piezometers, which are situated in a research area, while precipitation data was taken from the meteorological station Botinec. Spearman's correlation coefficients of precipitation and annual nitrates concentrations in groundwater, were calculated for twenty-two piezometers. Pearson's and Spearman's correlation coefficients of precipitation and monthly nitrates concentrations in groundwater were also calculated for eight piezometers. For each correlation coefficient, statistical significance was calculated using the t-test. As part of this research, an impact assessment has been conducted of the thickness of the unsaturated zone on nitrate concentrations in groundwater and an assessment of the infiltration time of precipitation through the unsaturated zone all the way to the water table.

Keywords: nitrate concentrations, precipitation, correlation coefficient, statistical significance, unsaturated zone
Thesis contains: 54 pages, 7 tables, 40 figures and 14 references
Original in: Croatian
Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb
Mentor: PhD Andrea Bačani, Full Professor
Tehnical support and assistence: Zoran Kovač, MEng
Reviewers: PhD Andrea Bačani, Full Professor
PhD Jelena Parlov, Assistant Professor
PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor

Date of defense: 20th November, 2015

ZAHVALA

Prvenstveno zahvaljujem asistentu, mag. ing. geol. Zoranu Kovaču na susretljivosti, savjetima, uloženom vremenu te velikodušnoj pomoći pri izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem mentorici Prof. Dr. sc. Andrei Bačani na sugestijama i detaljnom završnom pregledu diplomskog rada.

Članovima povjerenstva, dr.sc. Jeleni Parlov i dr. sc. Stanku Ružičiću zahvaljujem na kritikama i savjetima.

Zahvaljujem Hrvatskim vodama na ustupljenim podacima.

Iskreno zahvaljujem svojim roditeljima, sestrama, zaručniku i prijateljima na razumijevanju i iskrenoj podršci tijekom studiranja i tijekom pisanja diplomskog rada.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2
2.1. Geološke značajke istraživanog područja 2
2.2. Hidrogeološke značajke istraživanog područja 3
2.3. Hidrološke značajke istraživanog područja 6
3. NESATURIRANA ZONA 13
4. NITRATI U PODZEMNOJ VODI 15
5. KORELACIJA 19
6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 25
6.1. Procjena utjecaja oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi pomoću koeficijenta korelacije u istraživanom području 25
6.2. Procjena utjecaja debljine nesaturirane zone na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u istraživanom području 35
6.3. Procjena vremena procjeđivanja oborine kroz nesaturiranu zonu do podzemene vode u istraživanom području 41
7. ZAKLJUČAK 50
8. LITERATURA 52

Popis slika

Slika 2.1.1. Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001) 3

Slika 2.2.1. Trodimenzionalan model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009) 4

Slika 2.2.2. Izopahe pokrova vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009.) 5

Slika 2.3.1. Prosječna vrijednost oborina svakog pojedinog mjeseca u razdoblju od 1991. do 2013. godine 7

Slika 2.3.2. Oborine mjerene na meteorološkoj stanici Botinec kroz vremensko razdoblje od 1991. do 2013. godine s naznačenom minimalnom i maksimalnom oborinom 7

Slika 2.3.3. Promjene razina podzemne vode za vremensko razdoblje od 1.1.2012. do 31.12.2013. godine mjerene na piezometrima unutar istraživanog područja 9

Slika 2.3.4. Prikaz lokacija piezometara istraživanog područja na kojima su mjerene razine podzemne vode te lokacija meteorološke stanice Botinec 10

Slika 2.3.5. Evapotranspiracija u vremenskom razdoblju od 1991. do 2013. godine izračunata na temelju podataka mjerenih na meteorološkoj stanici Botinec s naznačenim maksimalnim i minimalnim vrijednostima evapotranspiracije 11

Slika 3.1. Saturirana i nesaturirana zona (modificirano prema Urumović, 2003) 14

Slika 4.1. Model kruženja dušika u podzemlju (modificirano prema Almasri, 2007) 16

Slika 5.1. Dijagrami rasipanja za različite vrijednosti koeficijenta korelacije 20

Slika 5.2. Primjeri nelinearne korelacije 21

Slika 6.1.1. Prikaz lokacija piezometara na kojima su mjerene koncentracije nitrata i razine podzemne vode, lokacije zdenaca vodocrpilišta Mala Mlaka te lokacija meteorološke stanice Botinec 26

Slika 6.1.2. Lokacije piezometara na kojima je provedena korelacija oborina i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na mjesečnoj razini za razdoblje od 2007. do 2013. godine 27

Slika 6.1.3. Promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u vremenu na piezometrima 6012 i 6013 29

Slika 6.1.4. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka s 5 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine 32

Slika 6.1.5. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka sa 6 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine 33

Slika 6.1.6. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka s 5 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine 33

Slika 6.1.7. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka sa 6 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine 34

Slika 6.2.1. Izopahe pokrova istraživanog područja (Bačani i Posavec, 2009) 35

Slika 6.2.2. Karta ekvipotencijala niskih voda (6.9.2012.) istraživanog područja 36

Slika 6.2.3. Karta ekvipotencijala srednjih voda (27.12.2012.) istraživanog područja 37

Slika 6.2.4. Karta ekvipotencijala visokih voda (22.4.2013.) istraživanog područja 37

Slika 6.2.5. Karta reljefa istraživanog područja 38

Slika 6.2.6. Karta izopaha nesaturirane zone za razdoblje niskih voda (6.9.2012.) istraživanog područja 39

Slika 6.2.7. Karta izopaha nesaturirane zone za razdoblje srednjih voda (27.12.2012.) istraživanog područja 39

Slika 6.2.8. Karta izopaha nesaturirane zone za razdoblje visokih voda (22.4.2013.) istraživanog područja 40

Slika 6.2.9. Karta debljina variranja razina podzemne vode između razdoblja niskih i visokih voda unutar istraživanog područja 40

Slika 6.3.1. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2007. godini iz osam piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata 42

Slika 6.3.2. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2008. godini iz osam piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata 43

Slika 6.3.3. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2009. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata . 43

Slika 6.3.4. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2010. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata . 44

Slika 6.3.5. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2011. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata . 44

Slika 6.3.6. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2012. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata . 45

Slika 6.3.7. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2013. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata . 45

Slika 6.3.8. Lokacije piezometara za koje je napravljena analiza vremena procjeđivanja oborina na temelju promjena razina podzemne vode u odnosu na količine oborina 46

Slika 6.3.9. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre5202 i 5239..... 47

Slika 6.3.10. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre5304 i 6000..... 48

Slika 6.3.11. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre 108 i 256..... 48

Slika 6.3.12. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre5205 i 5278..... 49

Popis tablica

Tablica 2.3.1. Mjesečne i godišnje količine oborina u milimetrima mjerene na meteorološkoj postaji Botinec 8

Tablica 2.3.2. Prosječne godišnje količine oborina, evapotranspiracije i vode dostupne za infiltraciju u istraživanom području za razdoblje od 1991. do 2013. godine 12

Tablica 5.1. Opis vrijednosti koeficijenta korelacije 19

Tablica 5.2. Najčešći parametarski i neparametarski testovi statističke značajnosti 23

Tablica 5.3. Prihvaćanje i odbacivanje H_0 i H_1 hipoteze 24

Tablica 6.1.1. Rezultati analize utjecaja oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na godišnjoj razini u razdoblju od 1991. do 2013. godine i debljine nesaturirane zone na lokacijama piezometara 29

Tablica 6.1.2. Rezultati analize utjecaja oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na mjesečnoj razini u razdoblju od 2007. do 2013. godine i debljine nesaturirane zone na lokacijama piezometara 31

1. UVOD

Duži niz godina povišena koncentracija nitrata prisutna je u podzemnim vodama južnog područja Grada Zagreba. Ova pojava predstavlja veliki problem sa stajališta zaštite okoliša jer konzumacija vode onečišćene nitratima ima vrlo nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. Unutar istraživanog područja nalazi se zagrebačko vodocrpilište Mala Mlaka s deset glavnih i osam pomoćnih zdenaca. Crpilište je okruženo poljoprivrednim površinama, seoskim naseljima, industrijskim pogonima i velikim brojem različitih manjih radionica (*VIO, 2015*). Kako bi se vodocrpilište što adekvatnije zaštitilo od površinskih koncentracija nitrata, potrebno je ustanoviti izvore nitrata i čimbenike koji utječu na njihovo povišenje. Budući da na istraživanom području prevladavaju poljoprivredne površine, pretpostavlja se da su nitrati posljedica uglavnom poljoprivrednih izvora onečišćenja. Procjeđivanjem veće količine vode kroz nesaturiranu zonu očekuju se povećavanja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi.

Cilj ovoga rada bio je ustanoviti utječu li količine oborina na promjene tih koncentracija. Prostorna i vremenska analiza koncentracija nitrata u podzemnoj vodi dala je rezultate o pojavama maksimalnih i minimalnih koncentracija nitrata i omogućila donošenje zaključaka o porijeklu nitrata. Napravljena je analiza utjecaja količina oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na temelju mjerenih koncentracija nitrata na uzorcima vode iz dvadeset dva piezometra unutar istraživanog područja te mjerenih količina oborina na meteorološkoj stanici Botinec u razdoblju od 1991. do 2013. godine.

2. ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

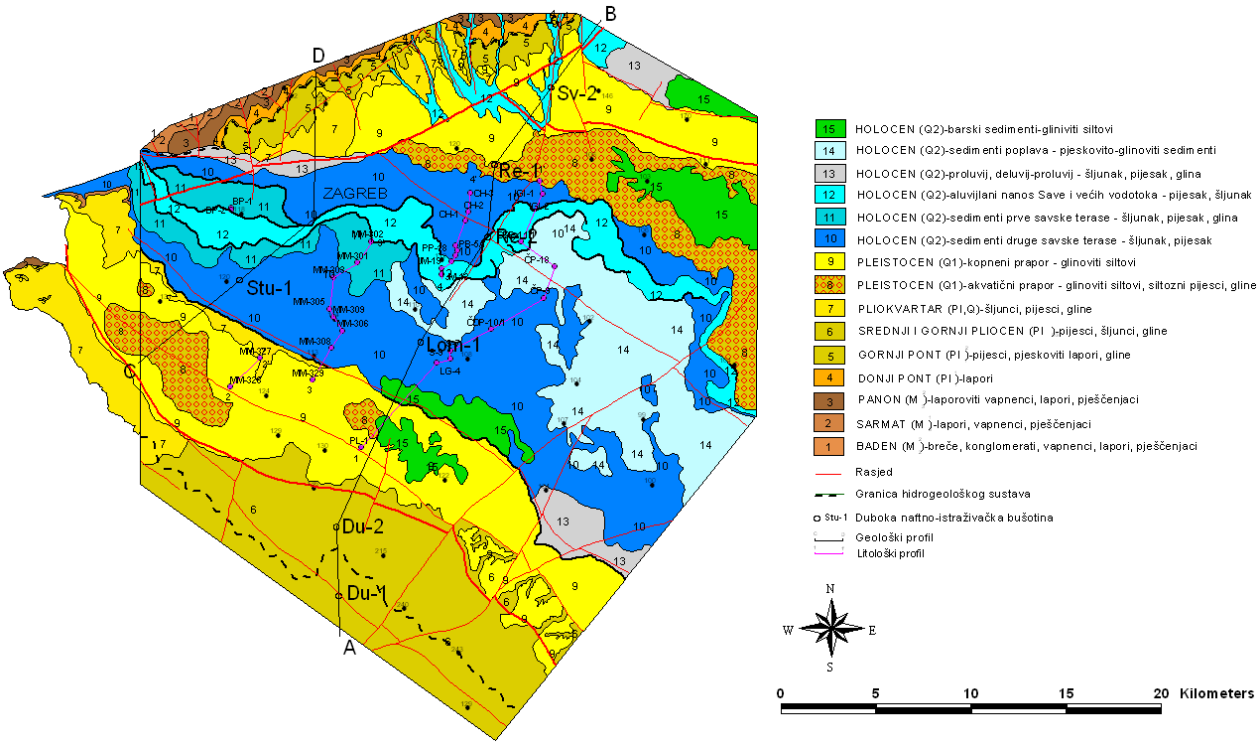
Zagrebački vodonosni sustav smješten je na području Grada Zagreba te se pruža u pravcu zapad/sjeverozapad – istok/jugoistok, duž rijeke Save, u dužini od oko *30 km* i prosječnoj širini od 10 do 15 kilometara. Prostire se od Podsuseda na zapadu do Rugvice na istoku te od Medvednice na sjeveru do Vukomeričkih Gorica na jugu. Područje istraživanja smješteno je na južnom dijelu Grada Zagreba, na desnoj obali rijeke Save.

2.1. Geološke značajke istraživanog područja

Zagrebački vodonosnik izgađen je od pleistocenskih i holocenskih naslaga, a čine ga dva vodonosna sloja nastala u različitim uvjetima taloženja. Rasprostranjenost površinskih naslaga prikazana je na geološkoj karti zagrebačkog područja. (*Slika 2.1.1*)

Donji vodonosni sloj čine pleistocenski jezersko-barski sedimenti. Tijekom pleistocena na ovom su području egzistirala jezera i močvare. Tijekom srednjeg pleistocena odvijala se intenzivna erozija okolnih brdovitih područja uslijed čega su se trošene čestice veličine šljunka i pijeska transportirale i taložile u jezerima i močvarama. Tijekom gornjeg pleistocena klimatske su promjene uvjetovale donos čestica veličine silta vjetrom (*Velić i Saftić, 1991*).

Krajem pleistocena tektonska aktivnost uvjetovala je spuštanje terena uz rubove Medvednice, Samoborske gore, Vukomeričkih gorica te formiranje Savske potoline. Početkom holocena postupno se formirao i tok rijeke Save te njenih pritoka koji su omogućili taloženje naslaga gornjeg vodonosnog sloja tijekom holocena. Naslage koje izgrađuju gornji vodonosni sloj su pretežito šljunak i pijesak, aluvijalni sedimenti doneseni rijekom Savom iz područja Alpa. Zbog čestih klimatskih promjena te tektonske aktivnosti, donos materijala bio je promjenjivog intenziteta. Takvi uvjeti taloženja prouzročili su izrazitu heterogenost i anizotropiju vodonosnika te neujednačene debljine naslaga (*Velić i Durn, 1993*).

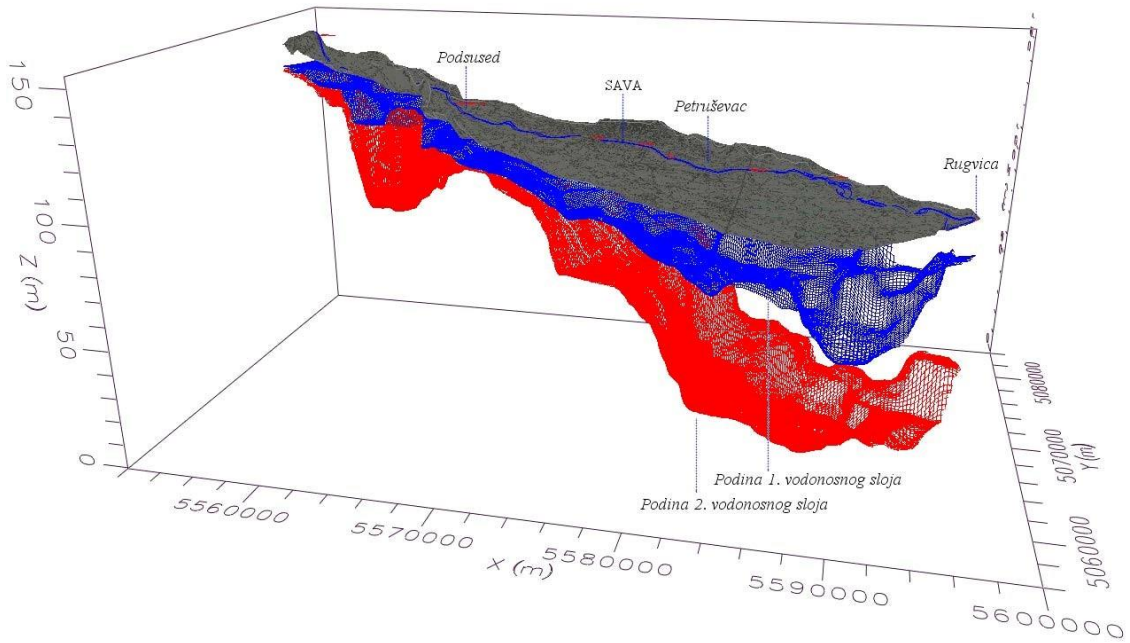


Slika 2.1.1. Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001)

2.2. Hidrogeološke značajke istraživanog područja

Zagrebački vodonosnik čine dva dobro propusna vodonosna sloja izgrađena pretežito od šljunkovitih naslaga s primjesama pijeska, praha i gline. Hidrauličke granice vodonosnika čine nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu i jugu te granica otjecanja na istoku (*Posavec, 2006*).

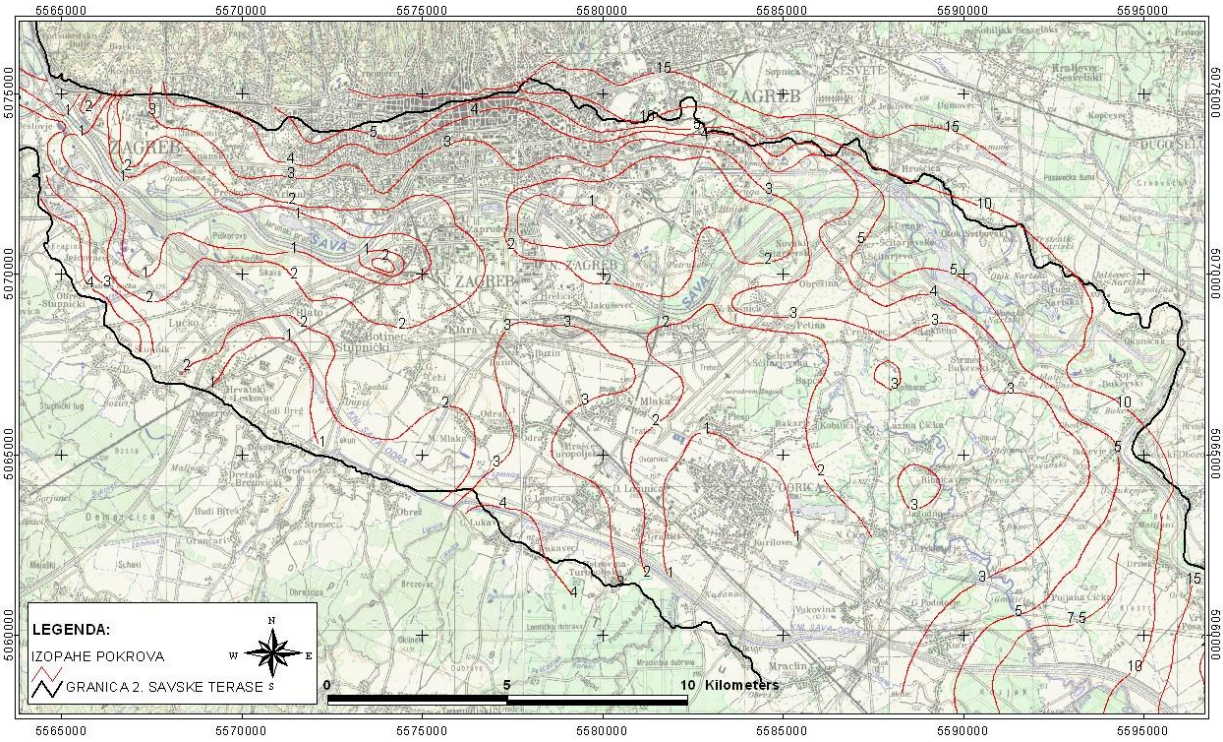
Debljina gornjeg vodonosnog sloja iznosi 5 do 10 metara u zapadnom dijelu pa sve do 40 metara u istočnom dijelu. Širina mu varira od 100 do 10.000 metara. Debljina donjeg vodonosnog sloja, kao i kod gornjeg, povećava se od zapada prema istoku pa na zapadnom dijelu iznosi do 20 metara, dok na istočnom iznosi do 60 metara. To se najbolje može pratiti na trodimenzionalnom modelu zagrebačkog vodonosnika (*Slika 2.2.1*) (*Bačani i Posavec, 2009*).



Slika 2.2.1. Trodimenzionalan model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009)

Hidraulička vodljivost izrazito je velika. U zapadnim dijelovima vodonosnika premašuje vrijednost od 3000 m/dan, dok se prema istoku smanjuje pa tako na području Črnkovca iznosi oko 2000 m/dan. Istočnije od Črnkovca hidraulička vodljivost opada do vrijednosti manje od 1000 m/dan (*Urumović i Mihelčić, 2000*).

Krovinu vodonosnika čine slabo propusne naslage koje su ili vrlo male debljine, svega nekoliko metara, ili su potpuno odsutne što zagrebački vodonosnik čini otvorenim vodonosnikom. Tek se u jugoistočnom dijelu ili u rubnim područjima vodonosnika povećava debljina slabo propusne krovine i do petnaestak metara što se može pratiti na karti izopaha pokrova zagrebačkog vodonosnika (*Slika 2.2.2*). Slabopropusna krovina usporava procjeđivanje oborinske vode što može biti pozitivno s aspekta zaštite jer se s oborinskom vodom procjeđuju razne prisutne onečišćujuće tvari. Podinu vodonosnog sustava izgrađuju slabopropusne naslage.



Slika 2.2.2. Izopahe pokrova vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009.)

Rijeka Sava u izravnoj je vezi s vodonosnikom na što ukazuju pretežito šljunkovite naslage na dnu rijeke Save duž njenog toka u zagrebačkom području (*Ban, 2011; Balaško, 2011*). Krovinu vodonosnika čini vodna ploha pod atmosferskim tlakom koja je u kontaktu s rijekom. Za vrijeme visokih voda Sava napaja vodonosnik, dok za vrijeme srednjih i niskih voda Sava drenira vodonosnu sredinu što dovodi do pada razine podzemne vode za vrijeme dužih sušnih razdoblja (*Posavec, 2006*). Problem se javlja ukoliko se razina podzemne vode toliko spusti da uzrokuje presušivanje pojedinih zdenaca koji sudjeluju u opskrbljivanju Grada pitkom vodom.

Stalne (neobnovljive) zalihe podzemne vode u otvorenom vodonosniku predstavljaju volumen vode koji se nalazi unutar vodonosnog sloja ispod najnižeg zabilježenog vodostaja. Sezonske (obnovljive) zalihe predstavljaju količinu vode koja tijekom vlažnog perioda godine puni vodonosnik, a određuju se kao volumen vode koji se nalazi u području između najnižeg i najvišeg izmjerenog vodostaja u određenoj godini (*Miletić i Heinrich-Miletić, 1985; Bačani i Posavec, 2009a*). Snižavanje razine podzemne vode najvećim dijelom prouzročeno je: (1) izgradnjom nasipa duž rijeke Save za obranu od poplava koji sprečavaju plavljenje zaobalnog područja, a time i infiltraciju vode s poplavljenih područja u vodonosnik; (2) procesom snižavanja korita rijeke Save (*Bonacci i Trninić, 1986*); te (3) eksploatacijom podzemne vode za potrebe vodoopskrbe Grada Zagreba (*Bačani i Posavec, 2009a*). Bačani i Posavec (2009a)

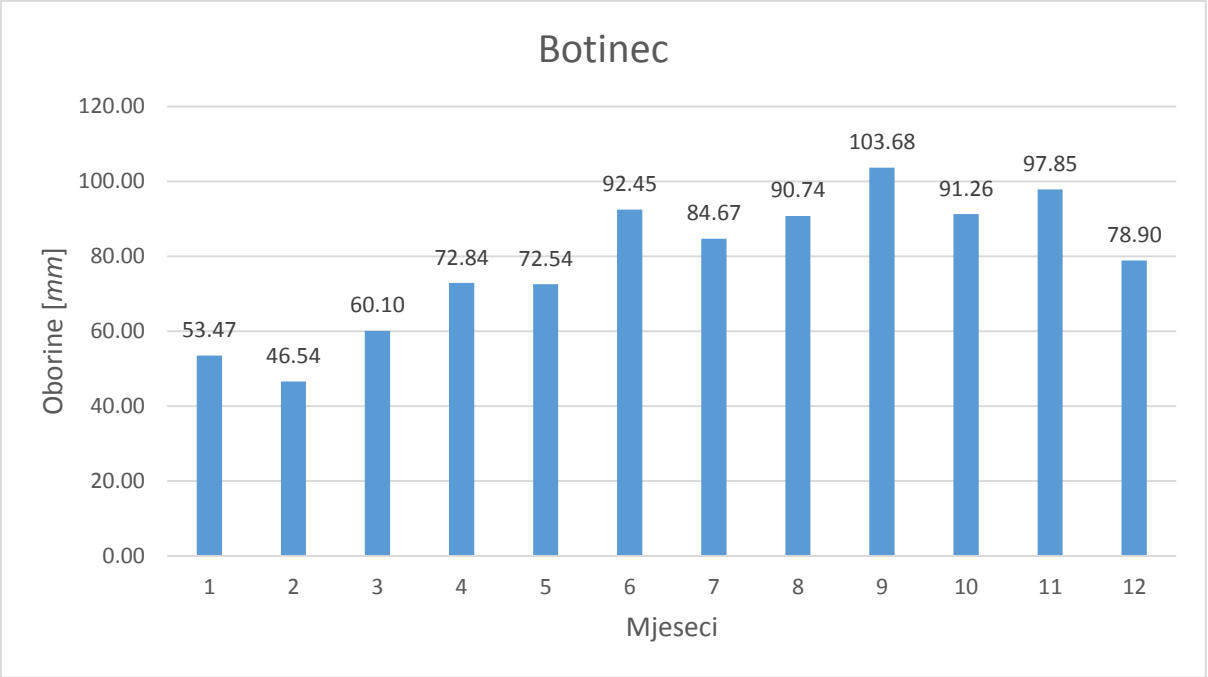
su došli do zaključka kako se volumen stalnih zaliha podzemne vode smanjio za 7 % na području zagrebačkoga vodonosnika te 13 % na području samoborsko-zaprešićkoga vodonosnika u razdoblju od 1977. do 2007. godine.

Napajanje vodonosnika ostvaruje se: (1) infiltracijom iz rijeke Save; (2) infiltracijom oborina; (3) infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; (4) dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika; te (5) dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih gorica (*Bačani i Posavec, 2009a*).

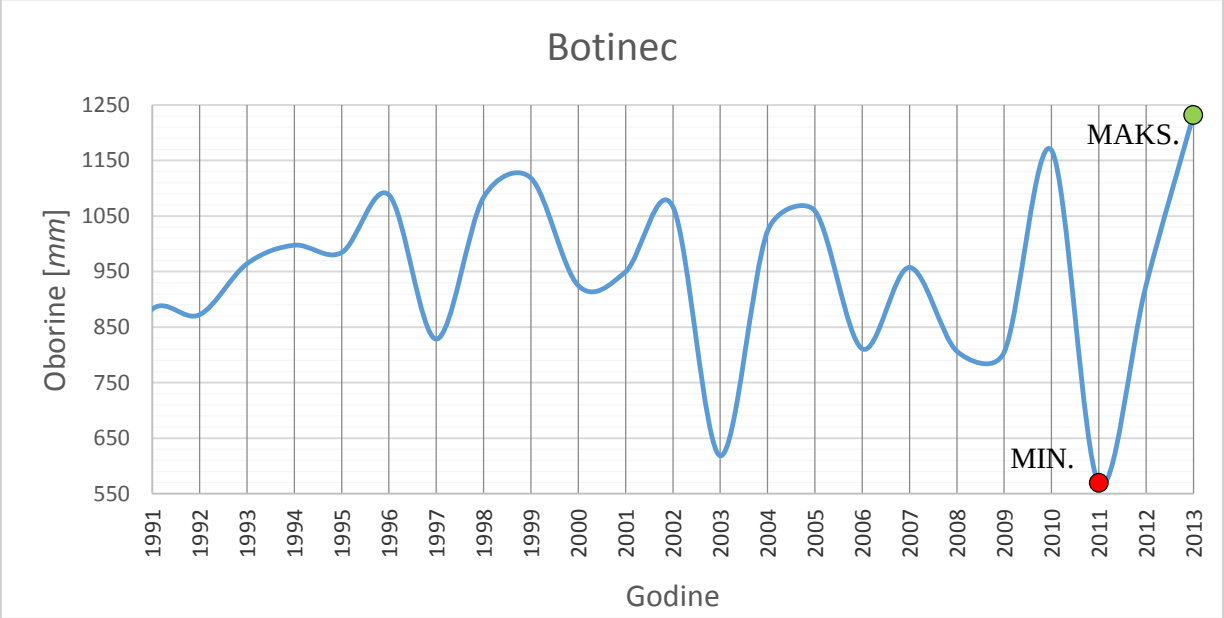
2.3. Hidrološke značajke istraživanog područja

Grad Zagreb nalazi se na 45° sjeverne geografske širine i 16° istočne geografske dužine te pripada području s umjereno kontinentalnom klimom. Na klimu primarno utječe geografski smještaj te nadmorska visina područja i obližnja prisutnost gorja, planina te mora i oceana. Obilježja vremena razlikuju se po sezonama. Prosječna godišnja temperatura istraživanog područja u razdoblju od 1991. do 2013. godine iznosi 11,87 °C.

U ovom području najčešći oblik vertikalnih oborina su kiše. U toplijem dijelu godine javlja se još i tuča, a u hladnijem snijeg. Raspodjela oborina najviše ovisi o učestalosti prolaza ciklona (niski tlak zraka u atmosferi) i stabilnih anticiklona (visoki tlak zraka u atmosferi). Na temelju podataka izmjerenih na meteorološkoj stanici Botinec u razdoblju od 1991. do 2013. godine dobivene su vrijednosti mjesečnih i godišnjih količina oborina. Prosječna vrijednost godišnjih oborina za istraživano područje iznosi 945 mm/god. Iz prosječnih vrijednosti oborina za svaki pojedini mjesec u navedenom razdoblju vidljivo je da minimalna količina oborina padne tijekom mjeseca veljače, a maksimalna tijekom mjeseca rujna (*Slika 2.3.1)*. Najmanje količine oborina pale su u 2011. godini s vrijednošću od 569,2 mm, dok su najveće količine oborina zabilježene 2013. godine s vrijednošću od 1231,7 mm (*Slika 2.3.2*).



Slika 2.3.1. Prosječna vrijednost oborina svakog pojedinog mjeseca u razdoblju od 1991. do 2013. godine



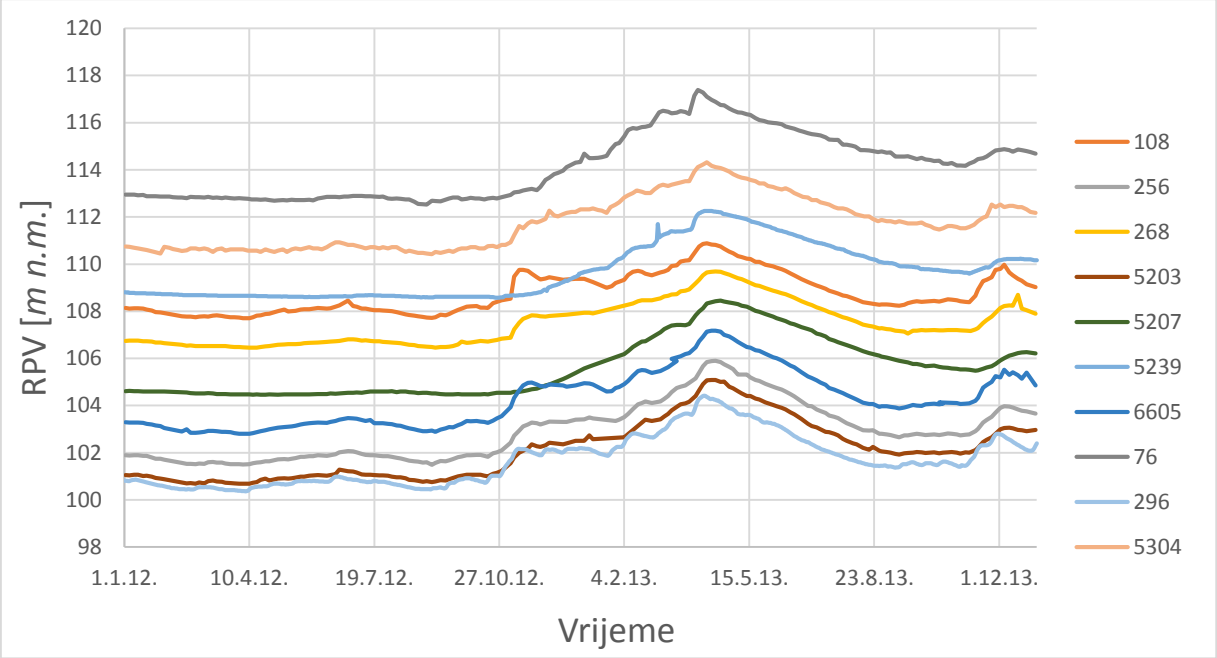
Slika 2.3.2. Oborine mjerene na meteorološkoj stanici Botinec kroz vremensko razdoblje od 1991. do 2013. godine s naznačenom minimalnom i maksimalnom oborinom

U *Tablici 2.3.1.* prikazane su vrijednosti mjesečnih i godišnjih količina oborina za meteorološku stanicu Botinec za vremensko razdoblje od 1991. do 2013. godine.

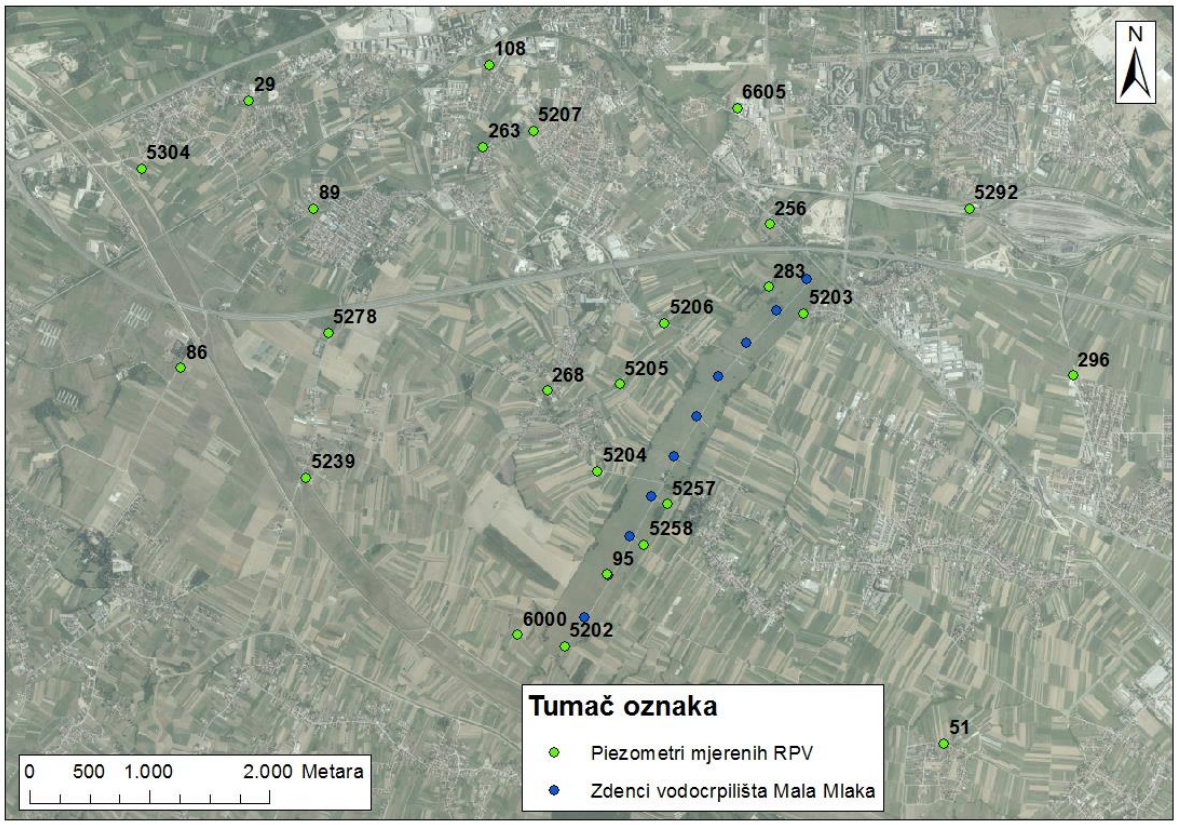
Tablica 2.3.1. Mjesečne i godišnje količine oborina u milimetrima mjerene na meteorološkoj postaji Botinec

Godina	Mjeseci												SUMA
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1991	49,0	37,0	31,5	67,0	102,0	52,0	68,0	112,5	72,0	116,5	161,0	14	882,5
1992	18,5	45,0	107,5	29,8	21,0	100,5	65,5	2,0	46,5	226,5	124,0	85,5	872,3
1993	9,5	4,0	40,0	85,5	35,5	81,5	53,0	82,0	156,0	124,5	186,0	106,5	964,0
1994	37,5	31,5	43,5	111,0	62,5	172,5	79,5	169,5	43,0	120,5	33,0	93,5	997,5
1995	70,5	83,0	69,5	39,0	71,0	100,0	65,0	159,0	151,5	7,0	63,5	105,1	984,1
1996	82,6	40,0	16,0	95,0	87,5	76,5	83,0	144,1	170,0	85,8	137,5	70,1	1088,1
1997	60,5	34,0	32,0	65,0	54,0	119,0	78,5	116,5	29,0	39,5	109,0	91,5	828,5
1998	25,0	1,5	68,0	70,5	103,0	87,0	133,0	119,5	187,0	158,5	80,5	50	1083,5
1999	52,0	90,5	41,5	63,5	162,5	74,0	141,5	91,0	78,0	98,0	89,5	136,5	1118,5
2000	20,0	27,5	51,5	69,0	107,0	104,0	76,0	0,0	93,0	110,1	117,0	150	925,1
2001	99,5	19,5	126,5	102,5	54,5	113,7	64,3	14,5	175,5	8,0	133,5	37,5	949,5
2002	29,0	54,0	43,0	186,1	84,0	90,0	103,5	108,5	91,5	102,0	94,0	81,5	1067,1
2003	77,5	31,5	12,0	34,0	14,0	63,5	58,5	27,5	109,0	99,0	59,0	33	618,5
2004	71,5	58,0	75,5	130,0	53,0	101,5	91,0	75,5	84,5	183,0	45,0	54	1022,5
2005	23,5	78,0	49,5	78,0	69,0	80,0	212,0	166,5	69,0	33,0	91,0	110	1059,5
2006	19,0	42,0	65,2	118,0	86,0	38,5	65,5	182,0	61,0	25,0	68,0	41	811,2
2007	85,0	47,5	88,0	5,5	72,0	87,0	61,5	103,5	150,5	125,5	64,5	67	957,5
2008	10,1	13,0	122,5	37,0	58,5,0	87,0	82,0	75,5	59,0	83,5	76,0	103	807,1
2009	95,0	46,5	43,0	55,5	26,0	54,0	122,0	84,0	21,5	83,0	83,5	90	804,0
2010	86,0	86,5	70,5	61,5	119,5	121,5	59,0	103,0	216,2	49,0	123,5	72,5	1168,7
2011	15,0	17,0	36,5	48,0	41,5	80,7	78,5	17,5	61,5	84,5	3,0	85,5	569,2
2012	24,0	61,0	7,0	67,0	79,0	152,0	46,0	14,0	134,5	101,5	122,0	117,5	925,5
2013	169,7	122,0	142,0	57,0	105,5	90,0	60,5	119,0	125,0	35,0	186,5	19,5	1231,7
Ukupna vrijednost	1229,9	1070,5	1382,2	1675,4	1668,5	2126,4	1947,3	2087,1	2384,7	2098,9	2250,5	1814,7	**Godišnji prosjek palih oborina:** 945 mm/god
Srednja vrijednost	53,47	46,54	60,10	72,84	72,54	92,45	84,67	90,74	103,68	91,26	97,85	78,90	
Minimalna vrijednost	9,5	1,5	7,0	5,5	14,0	38,5	46,0	0,0	21,5	7,0	3,0	14,0	
Maksimalna vrijednost	169,7	122,0	142,0	186,1	162,5	172,5	212,0	182,0	216,2	226,5	186,5	150,0	

Gornji vodonosni sloj zagrebačkog vodonosnika je otvorenog tipa, što znači da je samo djelomično ispunjen vodom (*Bačani, 2006*) i da razina podzemne vode varira kroz vadoznu zonu ovisno o količini palih oborina. Na *Slici 2.3.3.* prikazane su varijacije razina podzemne vode na deset piezometara unutar istraživanog područja (*Slika 2.3.4*) za vremensko razdoblje od 1.1.2012. do 31.12.2013. godine.



Slika 2.3.3. Promjene razina podzemne vode za vremensko razdoblje od 1.1.2012. do 31.12.2013. godine mjerene na piezometrima unutar istraživanog područja



Slika 2.3.4. Prikaz lokacija piezometara istraživanog područja na kojima su mjerene razine podzemne vode te lokacija meteorološke stanice Botinec

Količine oborina koje su dostupne za procjeđivanje izračunavaju se na temelju jednadžbe vertikalne vodne bilance koja je određena izrazom:

$$P = I_e + ET_a \quad [mm]$$

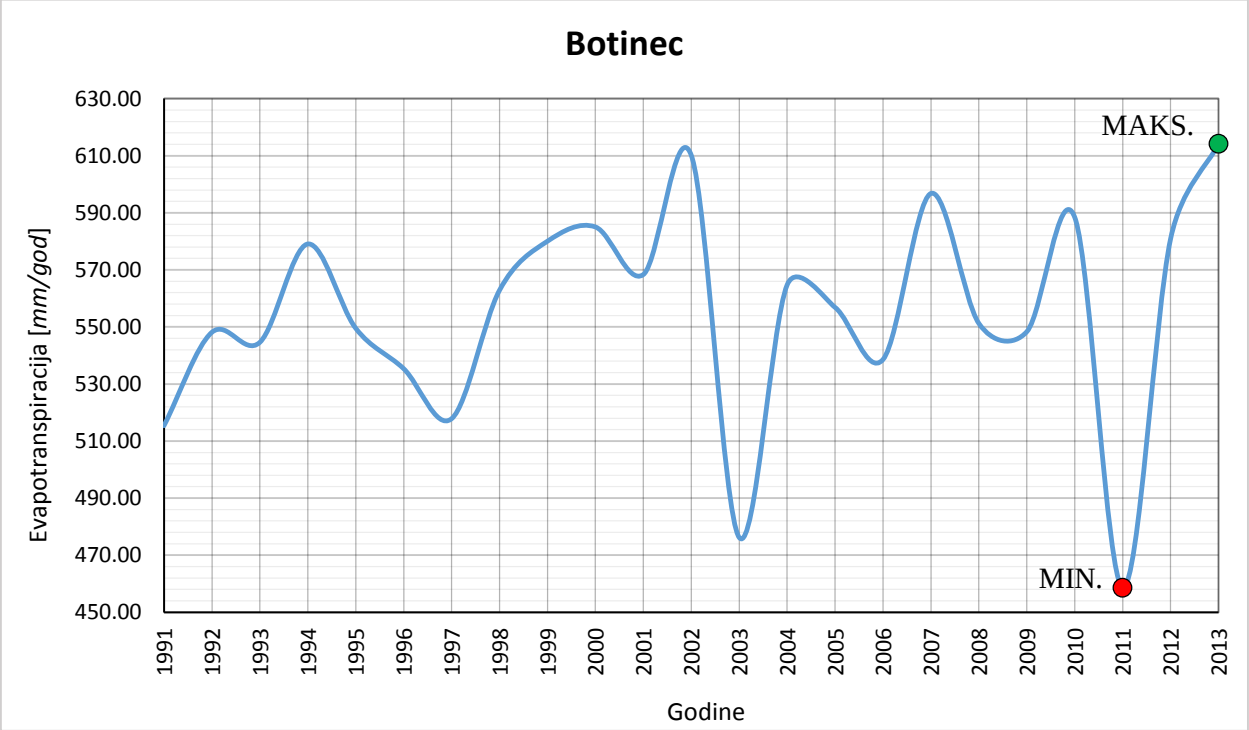
gdje je P [mm] oborina, I_e efektivna infiltracija i ET_a ukupni gubitak vode u sustavu koji obuhvaća sva isparavanja, odnosno evapotranspiraciju (*Patrčević, 2014*). Vrijednosti evapotranspiracija izračunavaju se na temelju *Turcove formule* koja je određena izrazom:

$$D = \frac{P}{\left(0{,}9 + \frac{P^2}{L^2}\right)^{0{,}5}} \quad [\text{mm}]$$

u kojemu je D [mm] deficit otjecanja, P [mm] oborina te L vrijednost koja se izračunava prema izrazu:

$$L = 300 + 25t + 0{,}05t^3,$$

u kojemu je t [°C] temperatura zraka (*Turc, 1953*; *Žugaj, 2000*). Izračunate su godišnje vrijednosti evapotranspiracije i vode dostupne za infiltraciju za vremensko razdoblje od 1991. do 2013. godine. (*Tablica 2.3.2*). Na temelju izračunatih vrijednosti evapotranspiracija za vremensko razdoblje od 1991. do 2013. godine (*Slika 2.3.5*), dobivena je vrijednost prosječne godišnje evapotranspiracije od 555,25 mm/god. Iz toga proizlazi da maksimalna količina oborine dostupna za infiltraciju iznosi otprilike 390 mm. Maksimalne i minimalne količine evapotranspiracije vremenski odgovaraju minimalnim i maksimalnim količinama oborina.



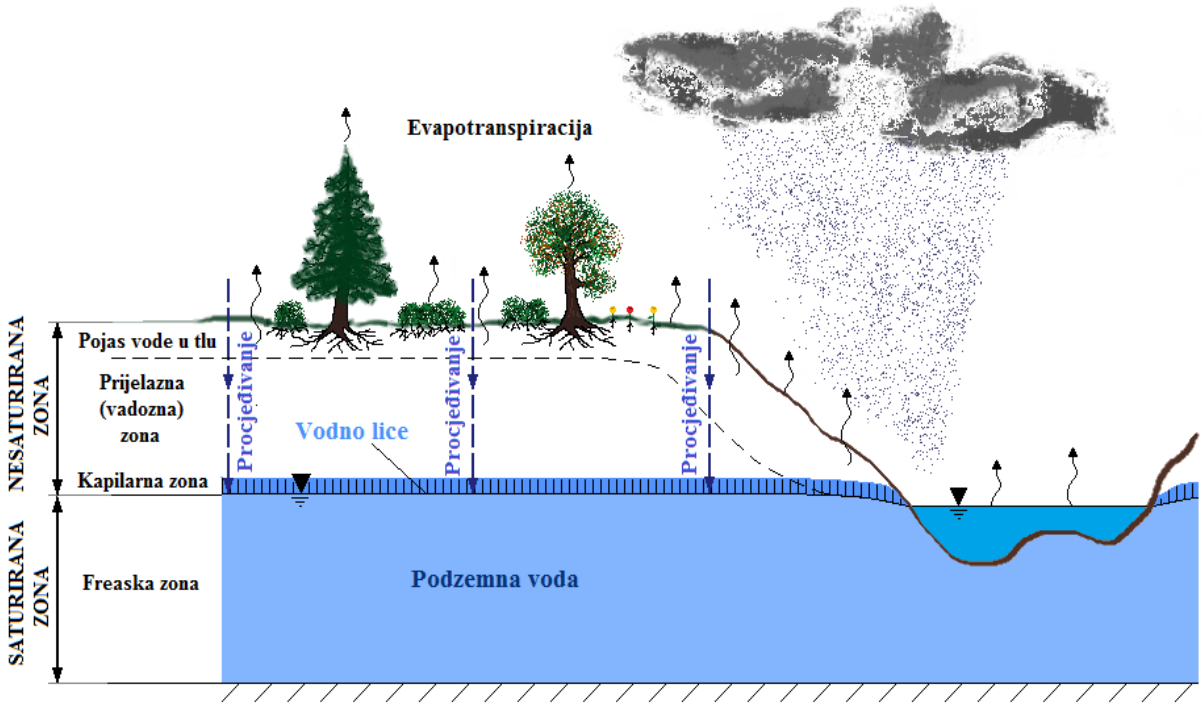
Slika 2.3.5. Evapotranspiracija u vremenskom razdoblju od 1991. do 2013. godine izračunata na temelju podataka mjerenih na meteorološkoj stanici Botinec s naznačenim maksimalnim i minimalnim vrijednostima evapotranspiracije

Tablica 2.3.2. Prosječne godišnje količine oborina, evapotranspiracije i vode dostupne za infiltraciju u istraživanom području za razdoblje od 1991. do 2013. godine

Godina	Oborine [*mm*]	Prosječna temperatura [^oC]	L	Evapotranspiracija [*mm*]	Voda dostupna za infiltraciju [*mm*]
1991	882,50	10,47	619,02	515,34	367,16
1992	872,30	11,92	682,62	548,09	324,21
1993	964,00	11,08	645,02	544,57	419,43
1994	997,50	12,16	693,73	579,05	418,45
1995	984,10	11,15	647,89	549,51	434,59
1996	1088,10	10,13	605,33	535,34	552,76
1997	828,50	11,03	643,02	517,80	310,70
1998	1083,50	11,12	646,86	562,85	520,65
1999	1118,50	11,56	666,23	580,03	538,47
2000	925,10	12,93	731,24	585,03	340,07
2001	949,50	12,09	690,47	568,35	381,15
2002	1067,10	12,83	726,24	610,12	456,98
2003	618,50	12,23	697,06	476,15	142,35
2004	1022,50	11,49	663,07	564,75	457,75
2005	1059,50	11,02	642,34	556,81	502,69
2006	811,20	12,15	693,42	538,59	272,61
2007	957,50	13,10	739,99	596,78	360,72
2008	806,80	12,78	723,69	551,15	255,65
2009	804,50	12,68	718,83	548,34	256,16
2010	1168,70	11,63	669,61	588,32	580,38
2011	569,20	12,52	711,18	458,59	110,61
2012	925,50	12,77	723,41	581,08	344,42
2013	1231,70	12,23	697,05	614,14	617,56
Prosječne vrijednosti	**945,06**	**11,87**		**555,25**	**389,81**

3. NESATURIRANA ZONA

Na *Slici 3.1.* prikazane se dvije zone, saturirana i nesaturirana zona. Saturirana zona predstavlja područje ispod vodne plohe u kojemu je porni prostor potpuno saturiran vodom. Nesaturirana zona obuhvaća prostor između površine tla i vodnog lica ili saturirane zone, odnosno zonu tla (talni pojas), prijelaznu (vadoznu) zonu te zonu kapilarnog uzdizanja. (*Tindall i Kunkel, 1998*). Vodno lice je zamišljena ploha na kojoj je tlak jednak atmosferskom tlaku, a ispod koje tlak raste s dubinom, a voda se giba pod utjecajem hidrauličkog gradijenta. Iznad vodnog lica prostire se zona kapilarnog uzdizanja (kapilarne rese), odnosno pojas zasićen vodom pod tlakom manjim od atmosferskog u kojemu kapilarne sile (sile površinske napetosti) nadmašuju gravitacijske i zadržavaju vodu iznad vodne plohe do visine kapilarnog dizanja. Visina kapilarnog uzdizanja ovisna je o zakrivljenosti meniskusa, odnosno o veličini pora između prisutnih čestica. U područjima gdje se podzemna voda nalazi plitko ispod površine tla, talne vode i kapilarne rese se međusobno prožimaju. Ukoliko se vodna ploha nalazi duboko ispod površine, dovoljno duboko da se kapilarne rese ne prožimaju s talnom vodom, prisutna je prijelazna (vadozna) zona. Talni pojas sastoji se od tla s humusom i drugih tvorevina, a proteže se kroz zonu korijenja biljaka. Kada oborinske vode dospiju na površinu tla, dio vode se gubi na površinsko i podzemno otjecanje, dio na isparavanje, a ostatak se infiltrira i procjeđuje kroz podzemlje prema vodonosnom sloju. Prisutnost vode u podzemlju uvjetovano je postojanjem šupljina ili pornog prostora i njihovom raspoloživošću za ispunjavanje. Voda se procjeđuje s površine tla tako da prvo vlaži suhe površine krutih čestica ili stjenke šupljina oblikujući na njima tanki vodeni film, a kada vodeni film na krutim česticama naraste preko domašaja molekularnih i kapilarnih sila, voda se počinje gibati kroz tlo preko vlažnih površina u obliku gravitacijskog procjeđivanja (*Urumović, 2003*).



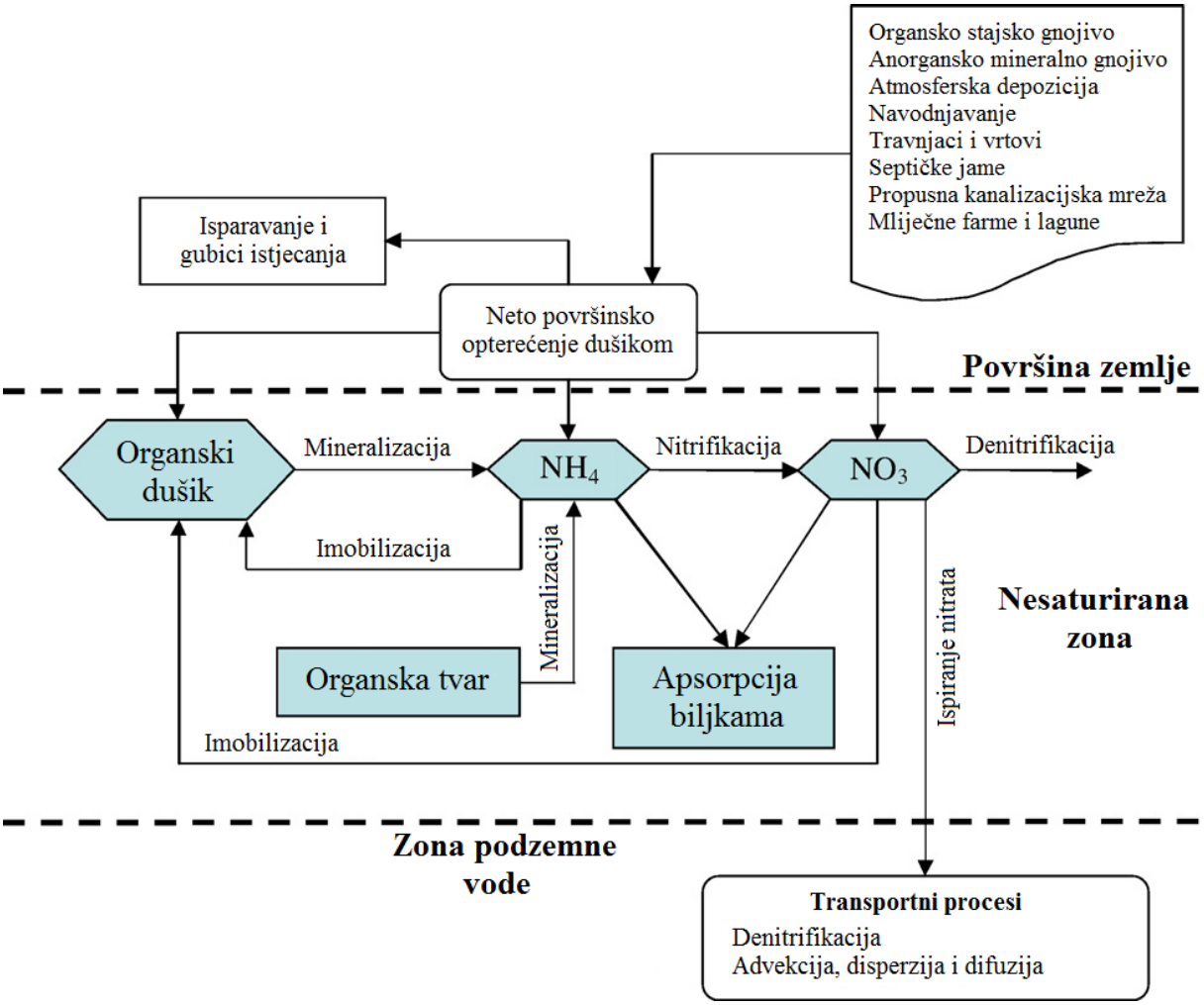
Slika 3.1. Saturirana i nesaturirana zona (modificirano prema Urumović, 2003)

Voda se procjeđuje preko nesaturirane zone sve do vodnog lica, a brzina procjeđivanja primarno ovisi o propusnosti naslaga krovine vodonosnog sloja. Ukoliko je krovina vodonosnika dobro propusna, veće su šanse procjeđivanja onečišćivala s površine i iz nesaturirane zone u vodonosni sloj. Gornji vodonosni sloj zagrebačkog vodonosnika otvorenog je tipa i kao takav podložniji je onečišćenju prisutnim onečišćujućim tvarima koje se u relativno kratkom vremenu mogu infiltrirati kroz nesaturiranu zonu do podzemne vode.

4. NITRATI U PODZEMNOJ VODI

Podzemna voda primarni je izvor pitke vode u mnogim dijelovima svijeta. Stoga se sve više pozornosti pridaje njenoj zaštiti, odnosno održavanju njene prirodne kvalitete smanjenjem utjecaja antropogenih i drugih izvora onečišćenja. Onečišćenje vode nitratima svjetski je problem (*Almasri, 2007*). U mnogim zemljama posljednjih godina prisutan je trend porasta koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. Osim na okoliš, nitrati imaju vrlo nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. Ukoliko se voda onečišćena nitratima kontinuirano koristi za piće, mogu nastupiti teške bolesti organizma kao što su rak želuca i *methemoglobinemija* pa čak i mutacije na genima (*Almasri, 2003; APCP, 2012*). Kako bi se spriječile negativne posljedice djelovanja nitrata, određene su MDK (maksimalno dozvoljena koncentracija) vrijednosti kemijskih elemenata i spojeva te štetnih mikroorganizama. Hrvatska je MDK vrijednosti propisala Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (*NN, br. 125/13*). Pravilnik je stupio na snagu 25. rujna 2013. godine. Propisana MDK vrijednost za nitrate iznosi 50 mg/L.

Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi variraju ovisno u vremenu, području i količini ispuštanja dušika i/ili nitrata iz izvora onečišćenja te o količinama oborinske vode. Postoji nekoliko izvora dušika, primjerice organsko stajsko gnojivo, anorgansko mineralno gnojivo, atmosferska depozicija, voda za navodnjavanje, travnjaci i vrtovi, septičke jame, propusna kanalizacijska mreža, odlagališta otpada, mliječne farme i lagune te električno pražnjenje i organska tvar u tlu (*Almasri, 2003; Filipović, 2012*). Atmosferska depozicija nitrata odnosi se na nitrate otopljene u oborinama i suhoj depoziciji. Suha depozicija uključuje gravitacijsko taloženje čestica i sorpciju plinovitih materijala (*Schepers i Moiser, 1991*). Dušik egzistira u tlu kao nitrit (NO_2), nitrat (NO_3), amonijum (NH_4), amonijak (NH_3) i organski dušik (*organski-N*) (*Almasri, 2003*). Glavni procesi koji utječu na dinamiku dušika u nesaturiranoj zoni su mineralizacija, imobilizacija, nitrifikacija, denitrifikacija, isparavanje amonijaka te fiksacija dušika (*Slika 4.1)(Filipović, 2012).*



Slika 4.1. Model kruženja dušika u podzemlju (modificirano prema Almasri, 2007)

Mineralizacija je biološki proces stupnjevite razgradnje organskih tvari preko niza sve jednostavnijih spojeva do konačnih anorganskih (mineralnih) spojeva kao što su NH_4, i NO_3. Mineralizacija u kojoj je glavni produkt razgradnje amonij naziva se amonifikacija. Za odvijanje ovog procesa nužna je prisutnost mikroorganizama i njihov izvor energije, primjerice ostaci biljaka ili organska tvar (*Schepers i Mosier, 1991*).

Imobilizacija je proces suprotan procesu mineralizacije. Ona predstavlja biološko pretvaranje anorganskih supstanci NO_3 i NH_4 u mikrobiološko (organsko) tkivo čime dušik postaje nedostupan usjevima za korištenje (*Schepers i Mosier, 1991*).

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijaka, odnosno amonijevih iona. Proces se odvija u dvije faze. U prvoj fazi amonijak (NH_3) prelazi u nitrite (NO_2), a u drugoj fazi nitriti prelaze u nitrate (NO_3). Za proces su nužne kemoautotrofne (*Nitrosomanas, Nitrobacter*) bakterije koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika te pospješuju slijedeće kemijske reakcije:

$NH_3 + 1{,}5\ O_2 + \textit{Nitrosomonas} \rightarrow NO_2^- + H_2O + H^+$ 4.1.

$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 + \textit{Nitrobacter} \rightarrow NO_3^-$ 4.2.

$NH_3 + O_2 \rightarrow NO_2^- + 3H^+ + 2e^-$ 4.3.

$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$ 4.4.

Tako nastali nitrati pristupačni su biljci i utječu na njen rast ili mogu biti reducirani procesom denitrifikacije (*Filipović, 2012*).

Denitrifikacija je proces redukcije nitrata u plinovite oblike (*N_2O i N_2*) (*Filipović, 2012*):

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO + N_2O \rightarrow N_2$ (g). 4.5.

Proces se odvija u posebnim uvjetima u kojima je prisutnost kisika minimalna, uglavnom u tlima kojima je vrijednost pH iznad *5*, a temperatura iznad *10°C*. Denitrifikacija se odvija u anaerobnim okolišnim uvjetima, gdje potrošnja kisika premašuje zalihe i gdje su na raspolaganju dovoljne količine nitrata (*Canter, 1997*). Proces pospješuju heterotrofne bakterije (*Filipović, 2012*).

Volatilizacija je prisutna kod svih dušičnih gnojiva na bazi amonijaka (urea, NPK) (*Jones, 2006; Filipović, 2012*). Gubici dušika kroz plinovite emisije mogu se odvijati direktno iz biljaka ili iz tla te mogu značajno varirati i ovise o mnogim okolišnim faktorima (*Pena-Haro, 2009; Filipović, 2012*). Proces je opisan sljedećom kemijskom reakcijom:

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$ 4.6.

Fiksacija dušika je proces vezivanja atmosferskoga dušika u spojeve koje mogu koristiti biljke i mikroorganizmi, odnosno to je proces u kojem mikroorganizmi pretvaraju manje reaktivan dušik u anorganske dušične spojeve, koje zatim ulaze u prehrambeni lanac kao organski dušični spojevi poput bjelančevina u biljkama (*Canter, 1997; WebActive CMS, 2015*).

Na područjima povećane gustoće stočarskih farmi, ispiranje nitrata iz stajskog gnojiva predstavlja potencijalno veliki izvor onečišćenja za površinske i podzemne vode. Utjecaj nitrata može se uočiti po gušćem i bujnijem rastu vodenih biljaka koji dovodi do narušavanja biološke ravnoteže, čak i do ugibanja vodene faune. Ovaj proces povećanja primarne proizvodnje organske tvari u odnosu na tipičnu razinu za šire područje, uslijed stalnog vanjskog unosa hranjivih soli, naziva se eutrofikacija.

Dušik je osnovni element za održivost poljoprivredne proizvodnje. Područja intenzivne poljoprivredne proizvodnje predstavljaju najveću prijetnju onečišćenju podzemnih voda nitratima kao raspršeni ili točkasti izvor onečišćenja (*Filipović et al., 2013*). Kada unos dušikom bogatih gnojiva premaši potražnju biljaka i denitrifikacijski kapacitet tla, dušik je raspoloživ za ispiranje u podzemnu vodu, obično u formi nitrata. Nitrati su kristalne supstance velike mobilnosti, lako topive u vodi, s jakim oksidacijskim djelovanjem te stoga vrlo lako dospijevaju do podzemne vode ispiranjem čestica tla. Mnoge studije pokazuju čvrstu povezanost između aktivnih poljoprivrednih površina i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (*Hallberg i Keeney, 1993; Wylie, Shaffer i Hall, 1995; Ator i Ferrari, 1997; Hudak, 2000; Harter et al., 2002; Almasri, 2003*). Kako bi se zaštitila voda od onečišćenja koja uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla, Europska unija propisala je 1991. godine ograničenja unosa čistog dušika iz organskog gnoja Nitratnom direktivom (*91/676/ECC*). Direktiva traži od zemalja članica Europske unije da definiraju područja koja su osjetljiva na onečišćenje voda nitratima iz poljoprivrede te da osmisle i primijene operativne programe sprječavanja takvih onečišćenja. Republika Hrvatska u tom je smjeru propisala Pravilnik o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (*NN 56/08*).

5. KORELACIJA

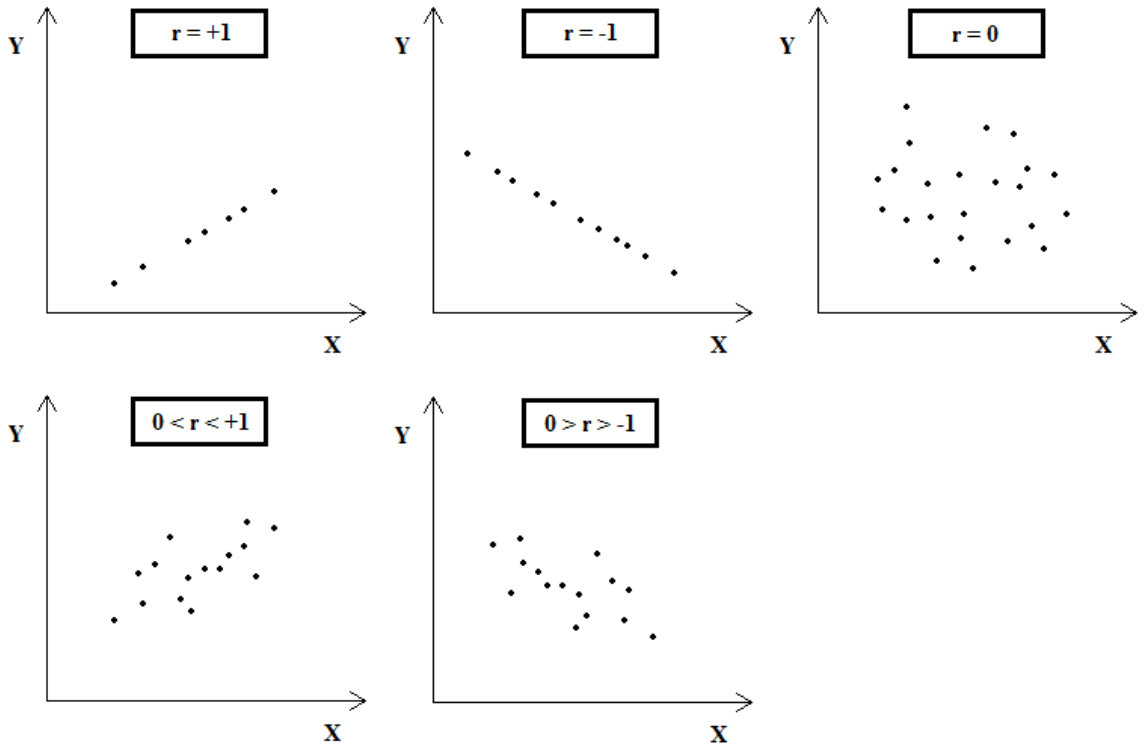
Često u prirodi primjećujemo povezanost dviju ili više pojava. Povezanost tih pojava može se izraziti numerički. Korelacijska analiza je statistički postupak za izračunavanje povezanosti dviju varijabli, a izražava se koeficijentom korelacije, najčešće Pearsonovim ili Spearmanovim koeficijentom. Statistička značajnost dobivenog podatka izražava se p-vrijednošću (*Udovčić et. al., 2007*). Međutim, treba naglasiti kako nije moguće iznositi zaključke o uzročno-posljedičnoj vezi između promatranih varijabli isključivo na osnovi koeficijenta korelacije. Korelacijskom analizom analiziraju se zavisne i nezavisne varijable. Zavisne varijable (Y) su predmet istraživanja znanstvenika. Nezavisnim se varijablama (X) objašnjavaju promjene zavisnih varijabli. Nije lako odlučiti dali je riječ o zavisnoj ili nezavisnoj varijabli. Na posljetku, istraživač odlučuje dali je pojedina varijabla zavisna ili nezavisna ovisno o postavljenom cilju istraživanja. Koeficijent korelacije (r) može dati vrijednosti od -1 do +1, gdje vrijednosti od -1 do 0 označavaju negativnu korelaciju, vrijednost 0 potpunu odsutnost korelacije, a vrijednosti od 0 do +1 pozitivnu korelaciju (*Tablica 5.1)*. Pozitivna korelacija je prisutna kada se s povećanjem vrijednosti jedne varijable, povećava vrijednost druge, dok je negativna korelacija prisutna kada se s povećanjem vrijednosti jedne varijable, smanjuje vrijednost druge ili obrnuto (*Ličina i Lisjak, 2014*).

Tablica 5.1. Opis vrijednosti koeficijenta korelacije

Apsolutna vrijednost koeficijenta korelacije	**Jačina povezanosti između varijabli**
$\|r\| = 1$	Potpuna korelacija
$0{,}8 \leq \|r\| < 1$	Jaka korelacija
$0{,}5 \leq \|r\| < 0{,}8$	Srednje jaka korelacija
$0{,}2 \leq \|r\| < 0{,}5$	Relativno slaba korelacija
$0 < \|r\| < 0{,}5$	Neznatna korelacija
$\|r\| = 0$	Bez korelacije

Kako bi se vizualno predočila povezanost dviju varijabli, koristi se dijagram rasipanja (točkasti dijagram). Za konstrukciju dijagrama potrebno je nezavisnu varijablu postaviti na apscisu, a zavisnu na ordinatu koordinatnog sustava. Maksimalne i minimalne vrijednosti na apscisi i ordinati određuju se prema maksimalnim i minimalnim vrijednostima zavisne i nezavisne varijable. Na dijagram se zatim ucrtavaju vrijednosti varijabla koje u konačnici daju

oblak točaka (*Ličina i Lisjak, 2014*). Ukoliko se oblak točaka može aproksimirati linijom, tada postoji korelacija dviju varijabli, no ukoliko je oblak točaka raspršen, korelacija između varijabli je neznatna ili ne postoji (*Slika 5.1*).

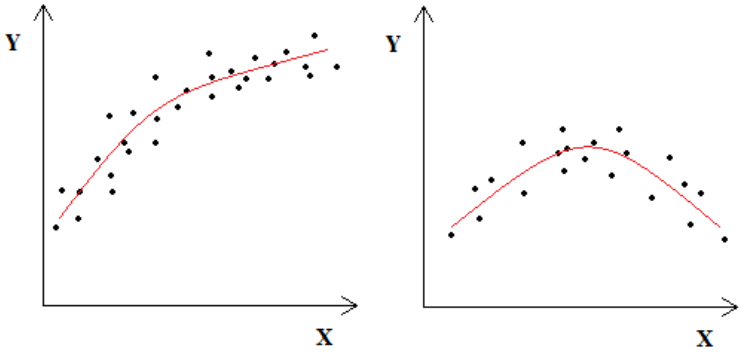


Slika 5.1. Dijagrami rasipanja za različite vrijednosti koeficijenta korelacije

U korelacijskoj analizi najčešće korišteni koeficijenti korelacije su Pearsonov parametarski i Spearmanov neparametarski koeficijent korelacije. Uporabu Pearsonovog koeficijenta korelacije (r ili r_P) određuju slijedeća tri uvjeta: (1) Pearsonov koeficijent koristi se kada je odnos među varijablama linearan. Linearan odnos varijabli može se uočiti na dijagramu rasipanja, a očituje se tako što točke slijede pravac i rasipavaju se oko njega. Ponekad varijable mogu biti međusobno povezane, ali nisu u linearnom odnosu (*Slika 5.2*). U tom slučaju ne bi se trebalo računati Pearsonov koeficijent korelacije (*Udovčić et. al., 2007*); (2) Primjena ovog koeficijenta korelacije zahtjeva i normalnu raspodjelu podataka, odnosno simetričnu distribuciju barem jedne varijable; (3) te dovoljno veliki uzorak, ne manje od 30 podataka (*Horvat i Mijoč, 2012*; *Ličina i Lisjak, 2014*). Kada su zadovoljena sva tri uvjeta, korelacija između varijabli može se računati Pearsonovim koeficijentom korelacije pomoću izraza:

$$r = \frac{\sum_{t=1}^{n}(X_i-\overline{X})\cdot(Y_i-\overline{Y})}{\sqrt{\sum_{t=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2\cdot\sum_{t=1}^{n}(Y_i-\overline{Y})^2}} \qquad 5.1.$$

gdje su X i Y vrijednosti varijabli.



Slika 5.2. Primjeri nelinearne korelacije

Spearmanov koeficijent korelacije (ρ ili r_s) koristi se ukoliko nisu zadovoljeni uvjeti za izračun Pearsonovog koeficijenta korelacije. Spearmanov koeficijent ne postavlja uvjete simetričnosti, linearnosti i veličine uzorka. Spearmanov koeficijent korelacije razlikuje se od Pearsonovog po tome što se svim pojedinim vrijednostima obiju varijabli (za svaku varijablu zasebno) dodjeljuju rangovi na temelju veličine iznosa tih vrijednosti. Korelacija se zatim računa na temelju razlika u rangovima, a ne na temelju izvornih razlika u pojedinim vrijednostima (*Horvat i Mijoč, 2012*). Spearmanov koeficijent korelacije (r_s) izračunava se putem izraza:

$$r_s = 1 - \frac{6\sum_{t=1}^{N} d_i^2}{N^3 - N} \qquad 5.2.$$

gdje je *d* razlika rangova vrijednosti varijabla X i Y. Razlika rangova dobiva se na temelju slijedećeg izraza:

$$d = r(x_i) - r(y_i) \qquad 5.3.$$

gdje je $r(x_i)$ rang vrijednosti nezavisne varijable, a $r(y_i)$ rang vrijednosti zavisne varijable. Vrijednosti varijable se rangiraju na način da se najmanjoj izvornoj vrijednosti pridružuje rang 1, slijedećoj većoj rang 2 te tako svakoj većoj vrijednosti rang više. Moguće je rangirati vrijednosti i obrnutim redoslijedom, no vrlo je važno da obje varijable budu rangirane na isti način (*Ličina i Lisjak, 2014*).

Za svaku vrijednost koeficijenta korelacije određuje se statistička značajnost. Statistička značajnost daje ocjenu činitelju koji dovodi do opažanih promjena u svojstvu promatrane skupine, odnosno daje odgovor na pitanje dali je činitelj izazvao promjene u svojstvu

promatrane skupine ili je do tih promjena došlo stjecajem okolnosti (nekontroliranim uvjetima). Statistička značajnost iskazuje se pomoću p-vrijednosti (*eng.* probability – vjerojatnost). Prije svakog izračuna p-vrijednosti, zadaje se razina značajnosti α koja predstavlja graničnu vrijednost prihvaćanja ili odbacivanja H_0 hipoteze. Izbor veličine razine statističke značajnosti je proizvoljan, no najčešće se uzima vrijednosti od 0,01 (1 %) ili 0,05 (5 %). Razina značajnosti predstavlja rizik koji se preuzima pri tvrdnji da je nešto statistički značajno, odnosno ona predstavlja postotak vjerojatnosti da je promjena u skupini nastala pod utjecajem nekontroliranih uvjeta.

Ako je dobivena p-vrijednost manja od zadane razine značajnosti ($p < \alpha$), promjene nastale na promatranoj skupini su statistički značajne. Ukoliko je p-vrijednost veća ili jednaka zadanoj razini značajnosti ($p \geq \alpha$), promjene nastale na promatranoj skupini nisu statistički značajne (*Sorić, 2001*).

Ocjenu statističke značajnosti donosimo na osnovi određene pretpostavke, H_0 - nul hipoteze. H_0 hipoteza pretpostavlja da je eksperimentalna skupina, koja je podvrgnuta utjecaju činitelja, jednaka skupini (kontrolna skupina) koja nije podvrgnuta tom istom utjecaju, odnosno da promjene na eksperimentalnoj skupini nastaju slučajno. H_0 hipoteza se prihvaća ukoliko testiranjem nije utvrđena statistički značajna razlika između kontrolne i eksperimentalne skupine, a odbacuje se ukoliko se testiranjem utvrdila statistički značajna razlika između kontrolne i eksperimentalne skupine. H_1 hipoteza je alternativna hipoteza, tvrdnja suprotna H_0 hipotezi. H_1 hipoteza se prihvaća ukoliko postoji dokaz za odbacivanje H_0 hipoteze. Kako bi se donijela odluka o prihvaćanju ili odbacivanju H_0 hipoteze, provode se statistički testovi značajnosti. Primjenjuju se parametarski i neparametarski testovi statističke značajnosti. Najčešće upotrebljavani testovi navedeni su u *Tablici 5.2*.

Tablica 5.2. Najčešći parametarski i neparametarski testovi statističke značajnosti

PARAMETARSKI TESTOVI	NEPARAMETARSKI TESTOVI	SVRHA TESTA
Studentov t-test	Mann-Whitney U test, Wald-Wolfowitz test	Usporedba 2 nezavisna uzorka koji su uzeti iz iste populacije
t-test diferencijala	Wilcoxon test sume rangova	Usporedba 2 seta opažanja na istom uzorku
F-test, ANOVA: jednosmjerna analiza varijance	H-test: Kruskall-Wallis analiza varijance rangova, Medijan test	Usporedba više od 2 nezavisna uzorka koji su uzeti iz iste populacije
Analiza varijance s Ponavljanim mjerenjima	Freedmanova analiza varijance, Kendall's W-test, Cochran's Q-test	Usporedba više od 2 seta opažanja na istom uzorku

Parametarski testovi značajnosti zahtijevaju ispunjavanje uvjeta normalne distribucije podataka i dovoljnog broja podataka, obično više od dvadeset. Često se javlja pitanje koji je test statističke značajnosti najbolje primijeniti na dobivenim podacima. Za izračun statističke značajnosti Pearsonovog koeficijenta korelacije najčešće se koristi parametarski t-test, dok se kod Spearmanovog koeficijenta korelacije najčešće koristi Mann-Whitney U test koji predstavlja ekvivalent parametarskom t-testu (*Helsel i Hirsch, 2002*). Neparametarski testovi su kompleksniji za izračunavanje pa neki autori navode mogućnost korištenja t-testa za izračun statističke značajnosti neparametarskog Spearmanovog koeficijenta korelacije.

T-test zasniva se na Studentovoj ili t razdiobi. Uspoređuju se aritmetičke sredine dvaju uzoraka. Dobivenu vrijednost koeficijenta korelacije smatramo statistički značajnom ukoliko je t-vrijednost veća od kritične t-vrijednosti. T-vrijednost (t) računa se prema izrazu (*Helsel i Hirsch, 2002*):

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

u kojem n predstavlja broj uspoređivanih parova, a r vrijednost koeficijenta korelacije. Kritična t-vrijednost (t_o) obračunava se prema razini statističke značajnosti (α) i broju stupnjeva slobode (df). Broj stupnjeva slobode (df) računa se prema iszrazu:

$$df = n - 2.$$

Kritična t-vrijednost još se može dobiti očitavanjem iz tablice, na temelju tabličnih vrijednosti α i df.

Statistička značajnost navedenih koeficijenata korelacije može se testirati i pomoću tablica s kritičnim vrijednostima Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije (*Helsel i Hirsch, 2002*).

Pri interpretaciji rezultata statističkih testova treba imati na umu da se hipoteza ne dokazuje. Rezultat statističkog testa ukazuje da li dostupni podaci podržavaju ili ne podržavaju hipotezu, odnosno koliko je hipoteza prihvatljiva ili neprihvatljiva uz određenu vjerojatnost. Ukoliko su rezultati testa statističke značajnosti u skladu s očekivanjima H_0 hipoteze ($p \geq \alpha$), smatra se da ne postoji dokaz za njeno odbacivanje, a rezultati testa u tom slučaju nisu statistički značajni. Ukoliko rezultati nisu u skladu s očekivanjima H_0 hipoteze ($p < \alpha$), smatra se da postoji dokaz za njeno odbacivanje te se prihvaća H_1 hipoteza, a rezultati testa u tom su slučaju statistički značajni (*Tablica 5.3*). Niža p-vrijednost znači više dokaza protiv H_0 hipoteze.

Tablica 5.3. Prihvaćanje i odbacivanje H_0 i H_1 hipoteze

	Istinita H_0	**Istinita H_1**
	***p* ≥ 0,01 ili *p* ≥ 0,05**	***p* < 0,01 ili *p* < 0,05**
H_0 se prihvaća	ISPRAVNO	POGREŠKA TIPA 2 (β)
H_1 se prihvaća	POGREŠKA TIPA 1 (α)	ISPRAVNO
ZNAČAJNOST	**Statistički neznačajno**	**Statistički značajno**

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

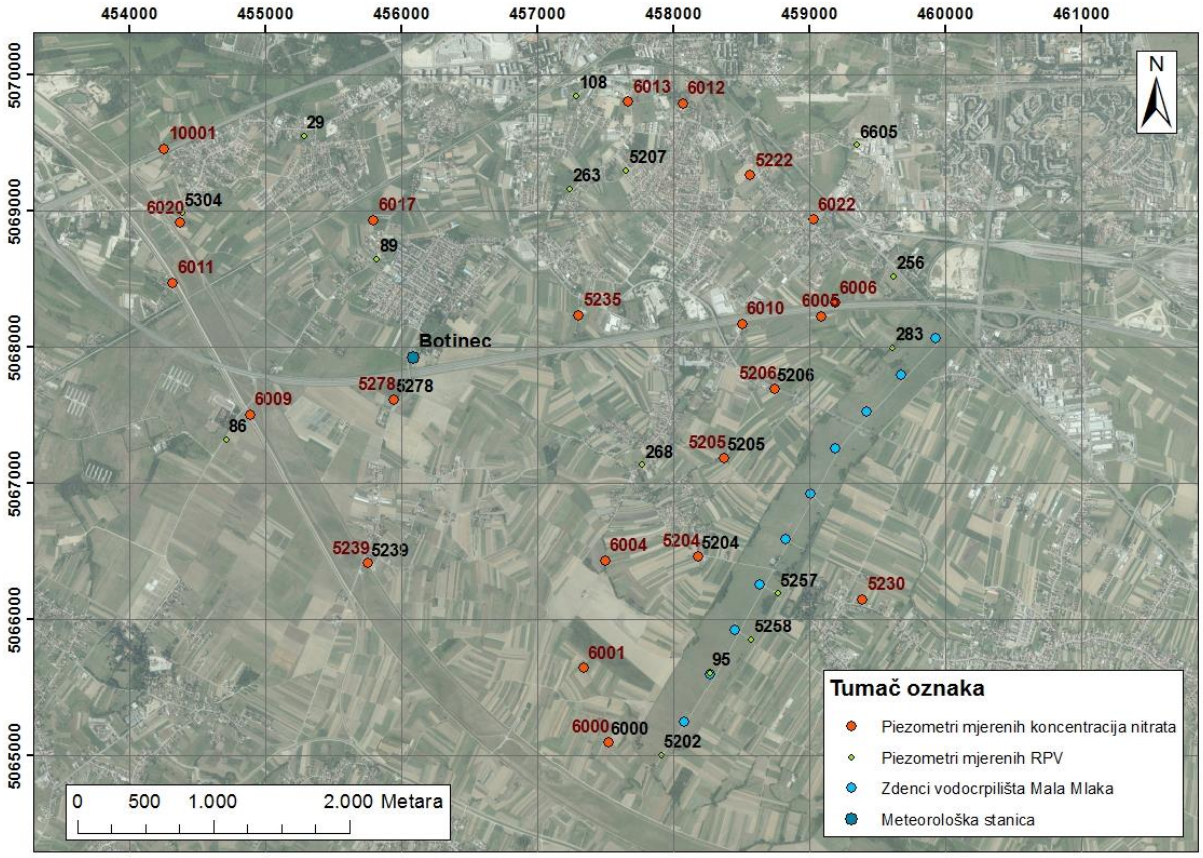
U sklopu ovoga rada provedena je analiza utjecaja oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u priljevnom području crpilišta Mala Mlaka te su analizirani čimbenici koji utječu na korelaciju oborina i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. U ovome poglavlju dani su rezultati tih analiza.

6.1. Procjena utjecaja oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi pomoću koeficijenta korelacije u istraživanom području

Unutar istraživanog područja veličine oko 30 km^2, smještenog na južnom dijelu grada Zagreba, već se duži niz godina provode mjerenja kakvoće podzemne vode. Rezultati testiranja ukazuju na konstantnu prisutnost nitrata u podzemnoj vodi uz varijacije koncentracija.
Podaci o koncentracijama nitrata su preuzeti iz baze podataka Hrvatskih Voda i RGNF-a.

Trećinu površine istraživanog područja čine naselja Novoga Zagreba smještena u njegovom sjevernom dijelu, dok u ostatku područja prevladavaju poljoprivredne površine. Velike prosječne koncentracije nitrata karakteristične su za jugozapadni i središnji dio istraživanog područja, područja poljoprivredne aktivnosti, dok se nešto manje koncentracije javljaju u sjevernom dijelu istraživanog područja. Iz toga se da naslutiti da su nitrati u podzemnoj vodi istraživanog područja vjerojatno poljoprivrednog porijekla.

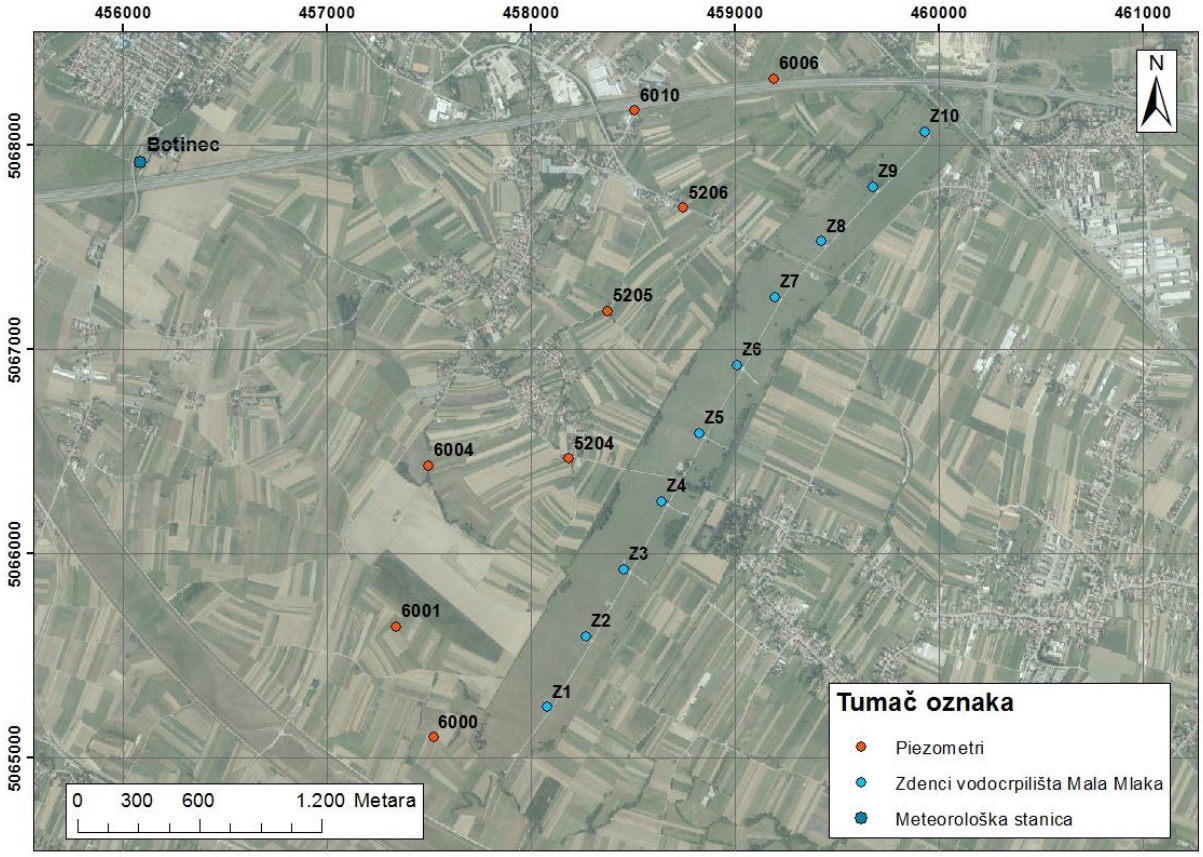
Najveće koncentracije nitrata u podzemnoj vodi zabilježene su tijekom 1994. godine kada su uzorci s pojedinih piezometara unutar istraživanog područja dali vrijednosti koncentracija većih od 50 mg/l. Na svim piezometrima pojavile su se koncentracije nitrata veće od prosječnih, osim na dva piezometra (*šifra objekta 6012 i 6013*) na kojima su vrijednosti koncentracija bile konstantno niske, oko 8 mg/l. Piezometri *6012* i *6013* smješteni su u urbaniziranom sjevernom dijelu istraživanog područja, nedaleko od rijeke Save (*Slika 6.1.1*).



Slika 6.1.1. Prikaz lokacija piezometara na kojima su mjerene koncentracije nitrata i razine podzemne vode, lokacije zdenaca vodocrpilišta Mala Mlaka te lokacija meteorološke stanice Botinec

Koeficijenti korelacije između koncentracija nitrata u podzemnoj vodi i oborina računati su u dvije faze. U prvoj fazi, koeficijenti korelacije dobiveni su na temelju usporedbe prosječnih, maksimalnih i minimalnih godišnjih vrijednosti koncentracija nitrata mjerenih iz uzoraka s dvadeset dva piezometra s godišnjim vrijednostima oborina. Treba napomenuti da vrijeme uzorkovanja na svakom pojedinom piezometaru nije međusobno usklađeno. Za neke piezometre nedostaju mjerenja u pojedinim godinama što onemogućuje potpunu detaljnu analizu promjene koncentracija nitrata u vremenu te analizu utjecaja oborina na te promjene. Iz toga su razloga koeficijenti korelacije računati na godišnjoj razini za svaki od dvadesetdva piezometra. Korelacija u prvoj fazi provedena je samo pomoću Spearmanovog koeficijenta korelacije. Pearsonov koeficijent korelacije nije izračunat pošto niti jedan postavljeni uvjet za izračun nije bio ispunjen. Da bi se dobili što precizniji podaci, u drugoj su fazi izračunati koeficijenti korelacije na temelju mjesečnih vrijednosti koncentracija nitrata i oborina samo za osam piezometara za koje postoje mjesečna mjerenja koncentracija nitrata od 2007. do 2013. godine. Svih osam piezometara smješteno je uz vodocrpilište Mala Mlaka (*Slika 6.1.2*). Karakteriziraju ih poprilično visoke prosječne godišnje koncentracije nitrata. Izračunati su Pearsonov i Spearmanov koeficijent korelacije za svaki od piezometara, no treba napomenuti

da ulazni podaci za analizu nisu testirani na uvjete linearnosti i normalne distribucije iz razloga što teoretski postavljeni uvjeti nemaju veliku važnost kod praktične primjene u hidrogeologiji jer onemogućuju korištenje većine važnih statističkih proračuna. Uz to, bit istraživanja bila je ustanoviti postoji li utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi, a ne analizirati statističke uvjete u praksi.



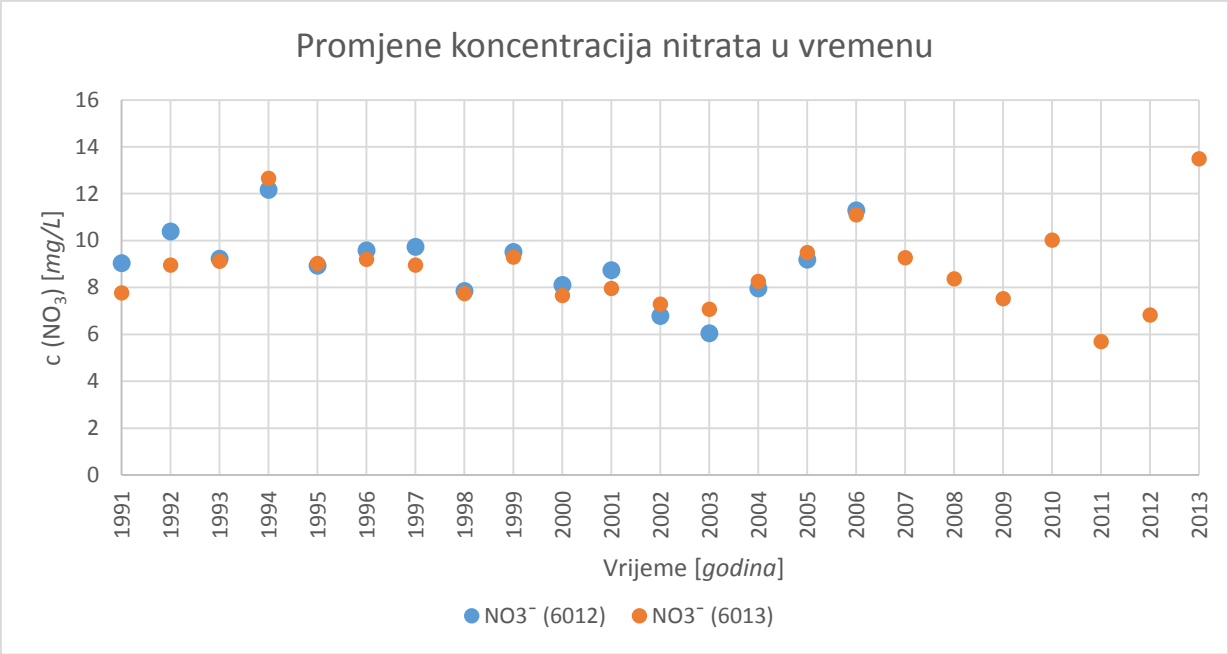
Slika 6.1.2. Lokacije piezometara na kojima je provedena korelacija oborina i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na mjesečnoj razini za razdoblje od 2007. do 2013. godine

Pri računanju statističke značajnosti postavljena je vrijednost razine značajnosti od α = 0,05. Radi pojednostavljenja izračuna statističke značajnosti koeficijenata korelacije oborina i nitrata u podzemnoj vodi korišten je statistički t-test u računalnom programu *Excel*.

U prvoj fazi izračuna Spearmanovog koeficijenta korelacije dobivene su male, statistički neznačajne vrijednosti koeficijenata, izuzev jednog koeficijenta dobivenog na temelju vrijednosti prosječne godišnje koncentracije nitrata i jednog na temelju maksimalne godišnje koncentracije nitrata na piezometru *6013*. Sumarni rezultati izračunatih koeficijenata korelacije prikazani su u *Tablici 6.1.1*. U tablici su također prikazane vrijednosti debljina nesaturirane zone na lokacijama piezometara kako bi se dobivene vrijednosti mogle lakše usporediti s

rezultatima koeficijenata korelacije. Dobivanje debljina nesaturirane zone i procjena njihovih utjecaja na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi dana je u idućem potpoglavlju.

Za piezometar *6013* dobiven je dobar koeficijent korelacije oborina i prosječnih godišnjih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u vrijednosti od 0,53 te maksimalnih godišnjih koncentracija nitrata u vrijednosti od 0,66. Koeficijenti korelacije za taj piezometar jedini su dobiveni kao statistički značajni podaci. Iako se vrijednosti mjerenih koncentracija nitrata na piezometru *6013* poklapaju s vrijednostima koncentracija na piezometru *6012* (*Slika 6.1.3*), na piezometru *6012* dobivena je slaba statistički neznačajna negativna korelacija *od* -0,11. Potencijalan razlog tome je što su na piezometru *6012* koncentracije nitrata mjerene samo u razdoblju od 1991. do 2006. godine, dok su na piezometru *6013* mjerene u razdoblju od 1991. do 2013. godine. To ukazuje na činjenicu koliko je važno imati veliki broj podataka dobivenih kontinuiranim mjerenjem kako bi se dobio što točniji rezultat. Rezultate dobivene analizom manje od dvadeset podataka rizično je uzimati u obzir jer postoji velika mogućnost da neće pružiti zadovoljavajuću točnost. Koeficijenti korelacije za ostale piezometre dobiveni su kao statistički neznačajni podaci. Na ovim piezometrima zabilježene su puno veće prosječne godišnje koncentracije nitrata od piezometara *6012* i *6013* te je upravo to razlog što su za njih dobivene loše statistički neznačajne korelacije. Tijekom izračuna korelacije između oborina i koncentracija nitrata ne uzimaju se u obzir izvori nitrata, odnosno njihovo vrijeme, mjesto i količina unosa. Koncentracije nitrata na tim piezometrima imaju veliki raspon variranja vrijednosti što upućuje na povremene koncentrirane unose nitrata, dok su za piezometre *6012* i *6013* karakteristične male varijacije vrijednosti koncentracija što upućuje na mali kontinuirani unos. Veliki koncentrirani unos nitrata ne mora i ne odgovara razdoblju maksimalnih količina oborina. Da bi se dobila vrijednost dobre korelacije u tim uvjetima, vrijeme ovih dviju pojava trebalo bi se kontinuirano podudarati.



Slika 6.1.3. Promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u vremenu na piezometrima 6012 i 6013

Tablica 6.1.1. Rezultati analize utjecaja oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na godišnjoj razini u razdoblju od 1991. do 2013. godine i debljine nesaturirane zone na lokacijama piezometara

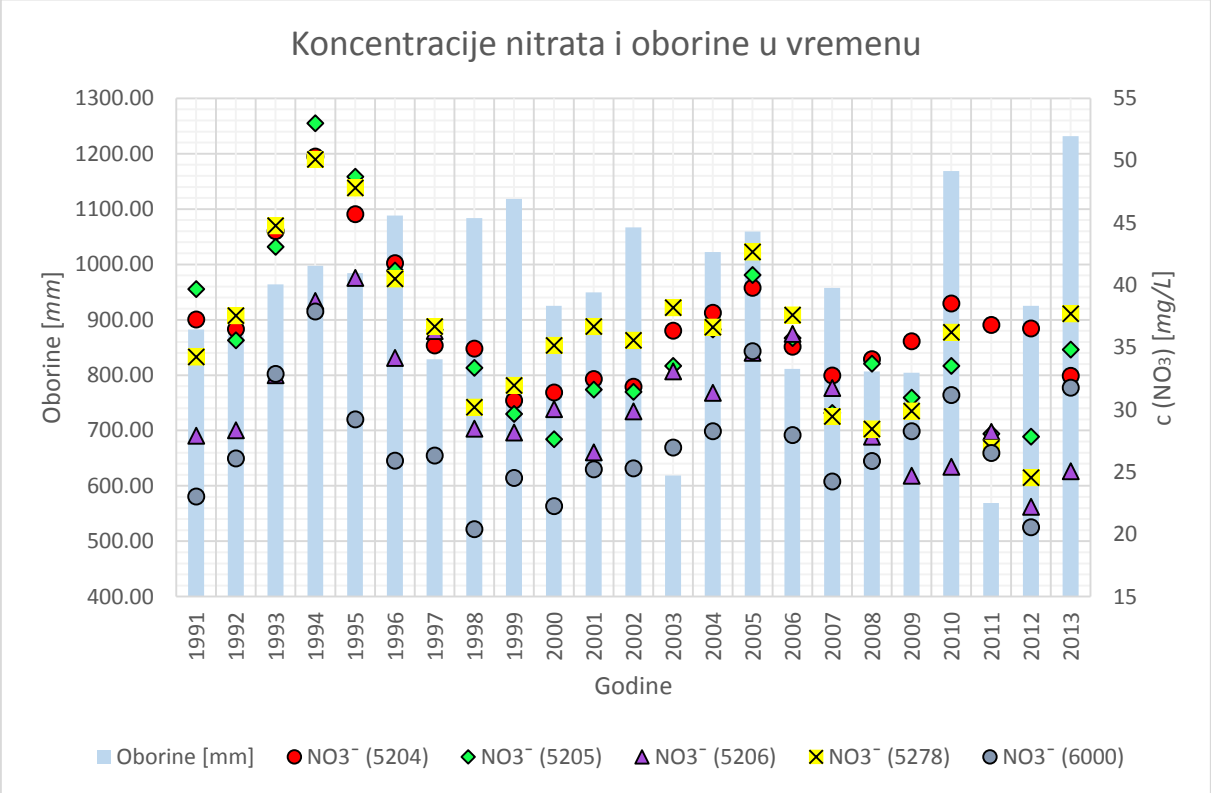
PIEZOMETAR	**Interval uzorkovanja**	**Broj godina uzorkovanja**	**Spearmanov koeficijent korelacije i statistička značajnost**						**Debljina nesaturirane zone na lokaciji piezometra**	
Šifra objekta			Za prosječna godišnje konc. NO_3	Stat. znač.	Za minimalne godišnje konc. NO_3	Stat. znač.	Za maksimalne godišnje konc. NO_3	Stat. znač.	za razdoblje niskih voda	za razdoblje visokih voda
5204	1991-2013	23	0,04	NE	0,03	NE	0,04	NE	13,00	7,21
5205	1991-2013	23	0,21	NE	0,09	NE	0,19	NE	11,65	7,35
5206	1991-2013	23	-0,01	NE	0,07	NE	0,07	NE	12,00	7,50
5222	1991-2006	16	-0,05	NE	-0,18	NE	-0,09	NE	11,60	7,30
5230	1996-2013	15	0,34	NE	0,23	NE	0,34	NE	13,30	8,47
5235	1993-2013	7	0,57	/	-0,14	/	0,43	/	9,00	6,00
5239	1994-2013	20	-0,20	NE	-0,24	NE	-0,17	NE	6,05	2,60
5278	1991-2013	23	0,28	NE	0,01	NE	0,38	NE	8,13	4,70
6000	1991-2013	23	0,13	NE	-0,11	NE	0,33	NE	10,70	6,00
6001	1991-2013	23	0,25	NE	0,07	NE	0,18	NE	10,40	5,40
6004	1992-2013	22	0,32	NE	0,09	NE	0,18	NE	9,00	4,90
6005	1992-2006	15	-0,18	NE	0,23	NE	-0,23	NE	11,60	7,20
6006	1992-2013	22	0,06	NE	0,14	NE	0,09	NE	11,80	7,20
6009	1994-2013	20	0,14	NE	-0,09	NE	0,29	NE	7,00	3,13
6010	1994-2013	20	0,12	NE	-0,20	NE	0,04	NE	11,40	7,50
6011	1994-2013	19	0,21	NE	0,03	NE	0,37	NE	6,70	3,00
6012	1991-2006	16	-0,11	NE	0,01	NE	0,20	NE	10,87	7,10
6013	1991-2013	23	**0,53**	**DA**	0,40	NE	**0,66**	**DA**	10,35	7,00
6017	1991-2013	21	0,18	NE	0,17	NE	0,09	NE	7,57	4,35
6020	1992-2013	22	-0,03	NE	-0,02	NE	0,06	NE	6,50	3,00
6022	1991-2013	23	0,38	NE	0,33	NE	0,32	NE	12,10	7,50
10001	2007-2013	7	0,29	/	0,64	/	0,14	/	6,00	2,70

U drugoj fazi izračuna Spearmanovog i Pearsonovog koeficijenta korelacije dobiveni su vrlo niski koeficijenti, statistički neznačajni (*Tablica 6.1.2.*). Iz toga bi se dalo naslutiti da korelacije između oborina i koncentracija nitrata nema, no ako se malo bolje razmotri, dolazi se do sasvim suprotnog saznanja. Vrijednost oborine, zabilježene u pojedinom mjesecu, korelirana je s vrijednošću koncentracije nitrata izmjerene u istom tom mjesecu. Pri tome nije uzeto u obzir vrijeme potrebno za infiltraciju oborine do podzemne vode, koje nije „trenutačno" s obzirom na prisutnost slabopropusnih naslaga krovine, ali i debljinu nesaturirane zone. Ukoliko je vrijeme procjeđivanja oborine do podzemne vode duže od mjesec dana, to utječe na rezultat koeficijenta korelacije izračunatog na temelju mjesečno mjerenih podataka. Rezultat u tom slučaju može biti pogrešno niska vrijednost. S toga je važno odrediti vrijeme procjeđivanja oborine do podzemne vode ako se korelacija koncentracija nitrata u podzemnoj vodi i oborina računa na temelju mjesečno mjerenih podataka.

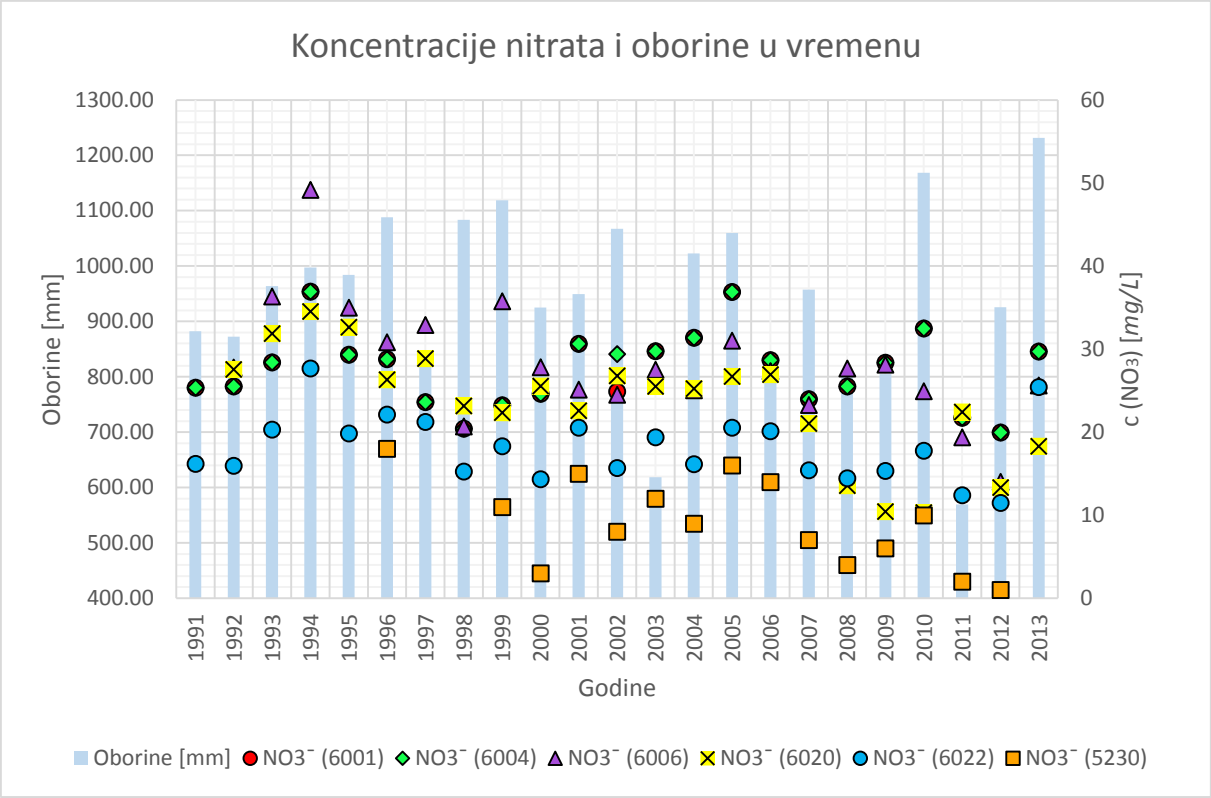
Tablica 6.1.2. Rezultati analize utjecaja oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na mjesečnoj razini u razdoblju od 2007. do 2013. godine i debljine nesaturirane zone na lokacijama piezometara

PIEZOMETAR	**Interval uzorkovanja**	**Ukupan broj uzorkovanja**	**Pearsonov koef. korelacije i statistička značajnost podatka**		**Spearmanov koef. korelacije i statistička značajnost podatka**		**Debljina nesaturirane zone na lokaciji piezometra**	
Šifra postaje			Koef. korel. za prosječne mjesečne konc. NO_3	Stat. znač.	Koef. korel. za prosječne mjesečne konc. NO_3	Stat. znač.	Za razdoblje niskih voda	Za razdoblje visokih voda
5204	2007-2013	84	-0,20	NE	-0,18	NE	13,00	7,21
5205	2007-2013	83	0,17	NE	0,09	NE	11,65	7,35
5206	2007-2013	83	-0,13	NE	-0,13	NE	12,00	7,50
6000	2007-2013	81	0,01	NE	-0,07	NE	8,13	4,70
6001	2007-2013	80	0,04	NE	-0,01	NE	10,70	6,00
6004	2007-2013	80	0,04	NE	-0,01	NE	9,00	4,90
6006	2007-2013	81	-0,03	NE	-0,07	NE	11,80	7,20
6010	2007-2013	82	-0,04	NE	-0,07	NE	11,40	7,50

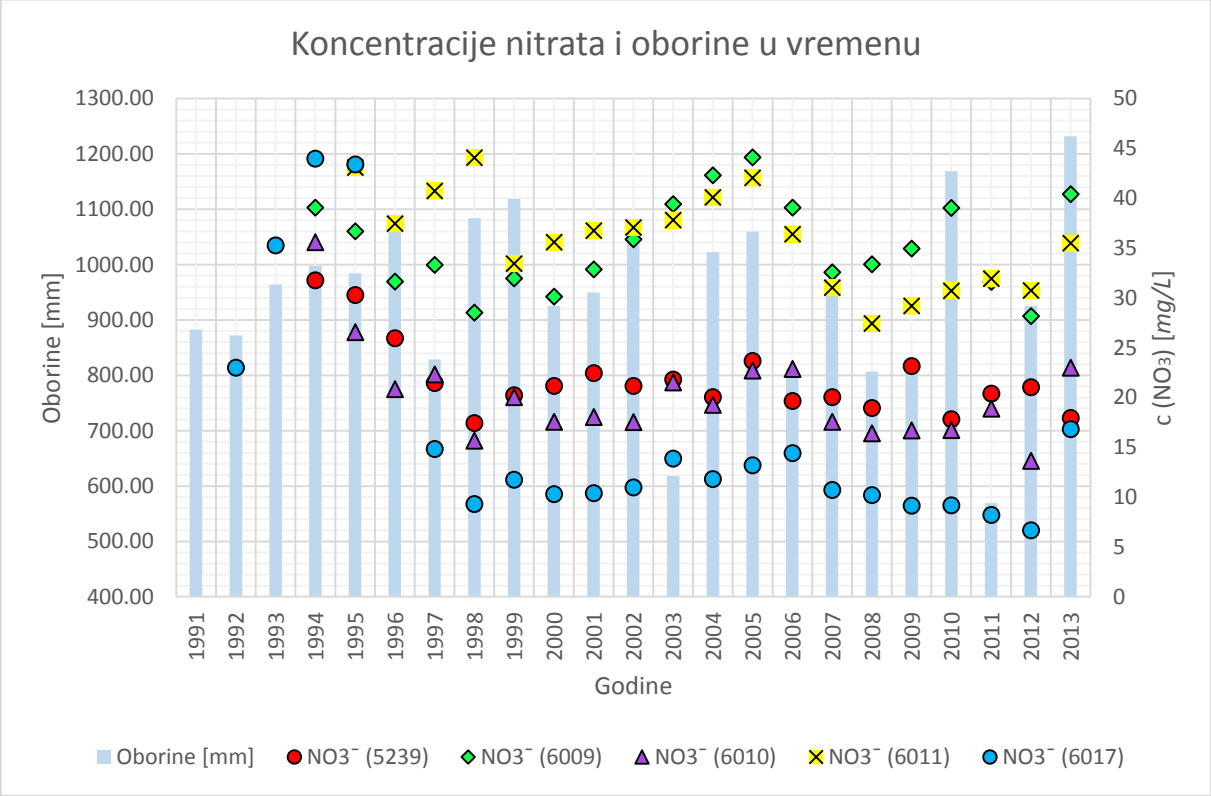
Kako bi se na drugačiji način pokušao dokazati utjecaj oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi, napravljena je usporedba promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi i količina oborina u vremenu na temelju četiri grafikona koja obuhvaćaju podatke koncentracija nitrata u podzemnoj vodi mjerenih na ukupno dvadeset dva piezometra i podatke oborina mjerenih na meteorološkoj postaji Botinec (*Slike 6.1.4-6.1.7*). Vidljivo je kako koncentracije nitrata generalno prate razine oborina. To dokazuje da oborine ipak utječu na promjene koncentracija nitrata, ali da nisu jedini čimbenik utjecaja. Dobiveni statistički neznačajni podaci koeficijenata korelacije upućuju na postojanje nekontroliranih uvjeta koji utječu na te promjene. Nekontrolirane uvjete predstavljaju koncentrirani unosi nitrata koji ipak imaju glavnu ulogu u veličini varijacije koncentracija nitrata u podzemnoj vodi.



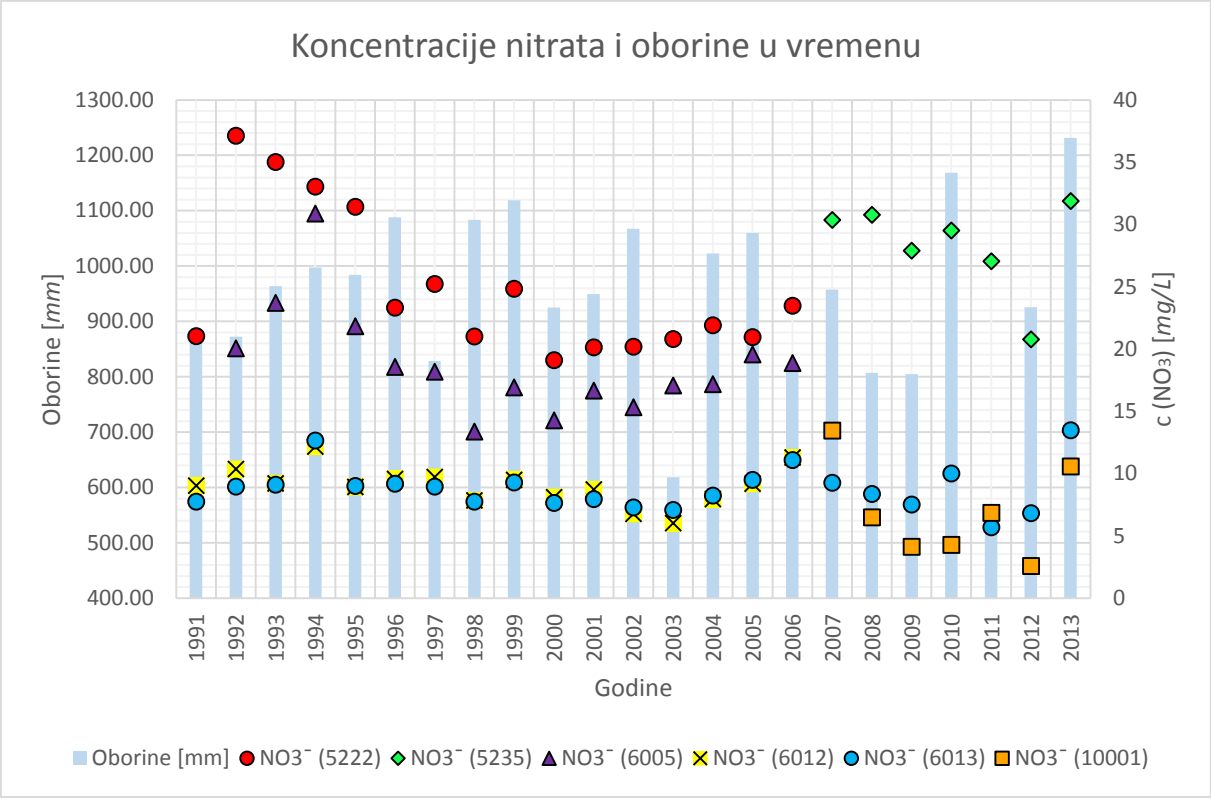
Slika 6.1.4. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka s 5 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine



Slika 6.1.5. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka sa 6 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine



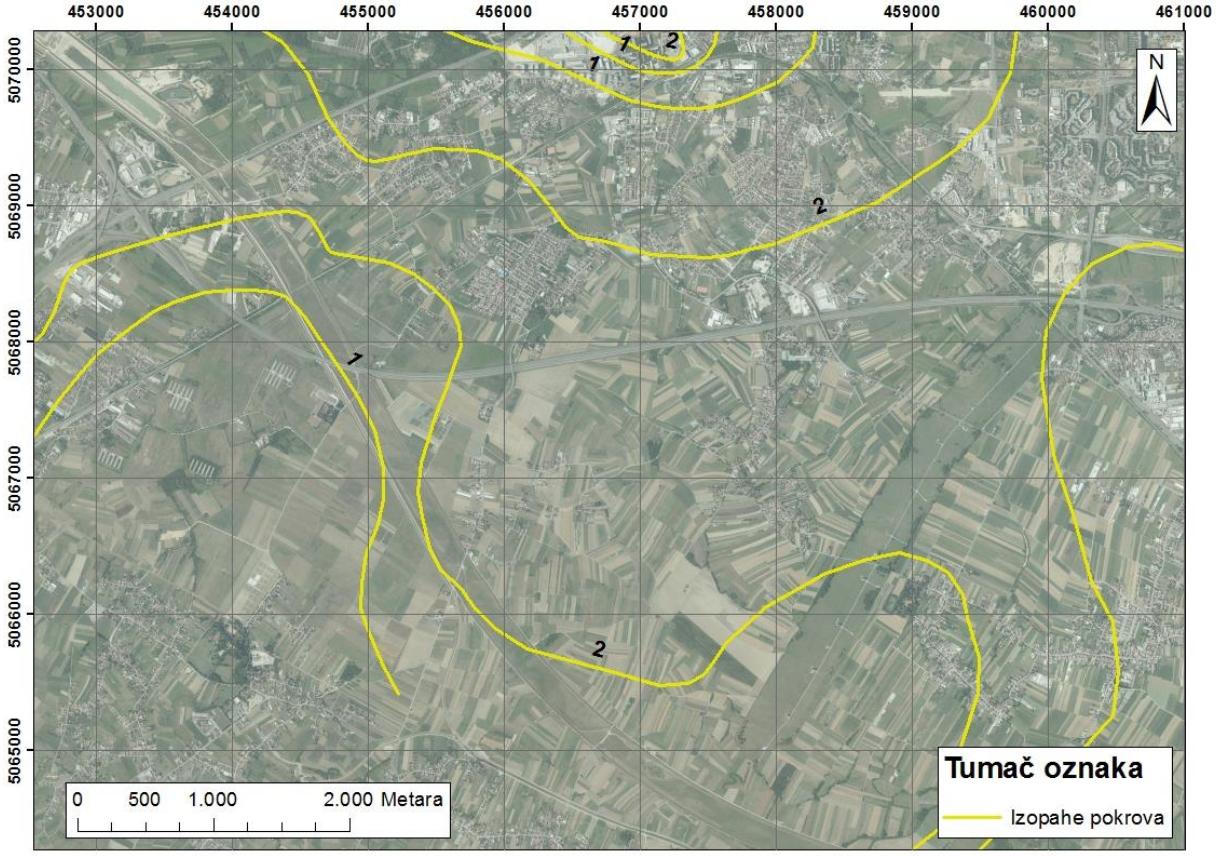
Slika 6.1.6. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka s 5 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine



Slika 6.1.7. Utjecaj oborina na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na temelju uzoraka sa 6 piezometara u području istraživanja tijekom vremenskog razdoblja od 1991. do 2013. godine

6.2. Procjena utjecaja debljine nesaturirane zone na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u istraživanom području

Brzina procjeđivanja infiltrirane oborine prvenstveno ovisi o propusnosti i debljini prisutnih slabopropusnih naslaga krovine vodonosnog sloja. Debljina slabo propusnih naslaga krovine vodonosnog sloja zagrebačkog vodonosnika istraživanog područja iznosi između 1 i 2,5 metra (*Slika 6.2.1*). U svrhu proučavanja utjecaja debljine nesaturirane zone na procjeđivanje oborina do podzemne vode izrađene su karte izopaha nesaturirane zone za razdoblje niskih, srednjih i visokih voda.

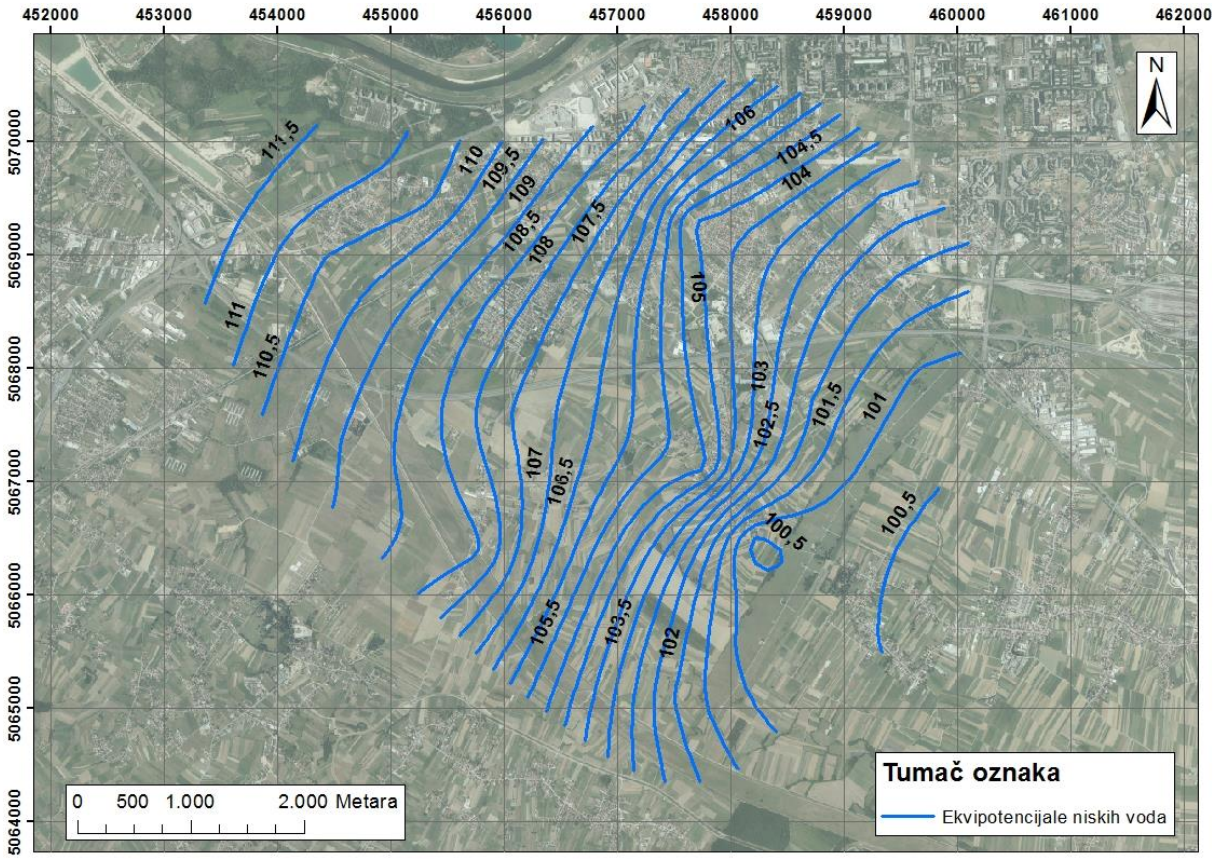


Slika 6.2.1. Izopahe pokrova istraživanog područja (Bačani i Posavec, 2009)

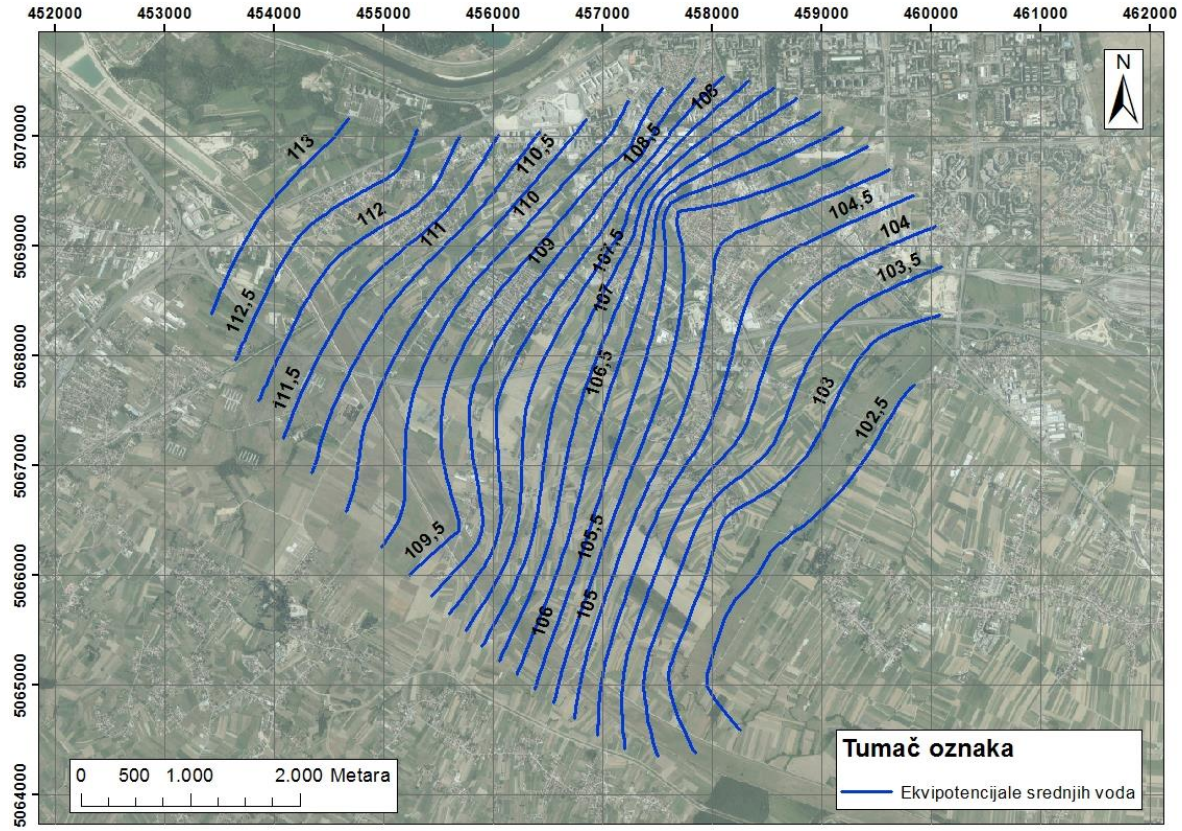
Karte izopaha nesaturirane zone napravljene su na temelju prethodno izrađenih karata ekvipotencijala za razdoblje niskih, srednjih i visokih voda te karte reljefa.

Karte ekvipotencijala (*Slike 6.2.2-6.2.4*) napravljene su na temelju interpolacije vrijednosti razina podzemne vode za određeni datum, dok je karta reljefa (*Slika 6.2.5*) napravljena na temelju interpolacije vrijednosti nadmorskih visina terena koje su preuzete s geoportala. Razlika interpoliranih vrijednosti nadmorskih visina površine terena i razina podzemne vode za određeni datum dala je pojedinu kartu izopaha nesaturirane zone.

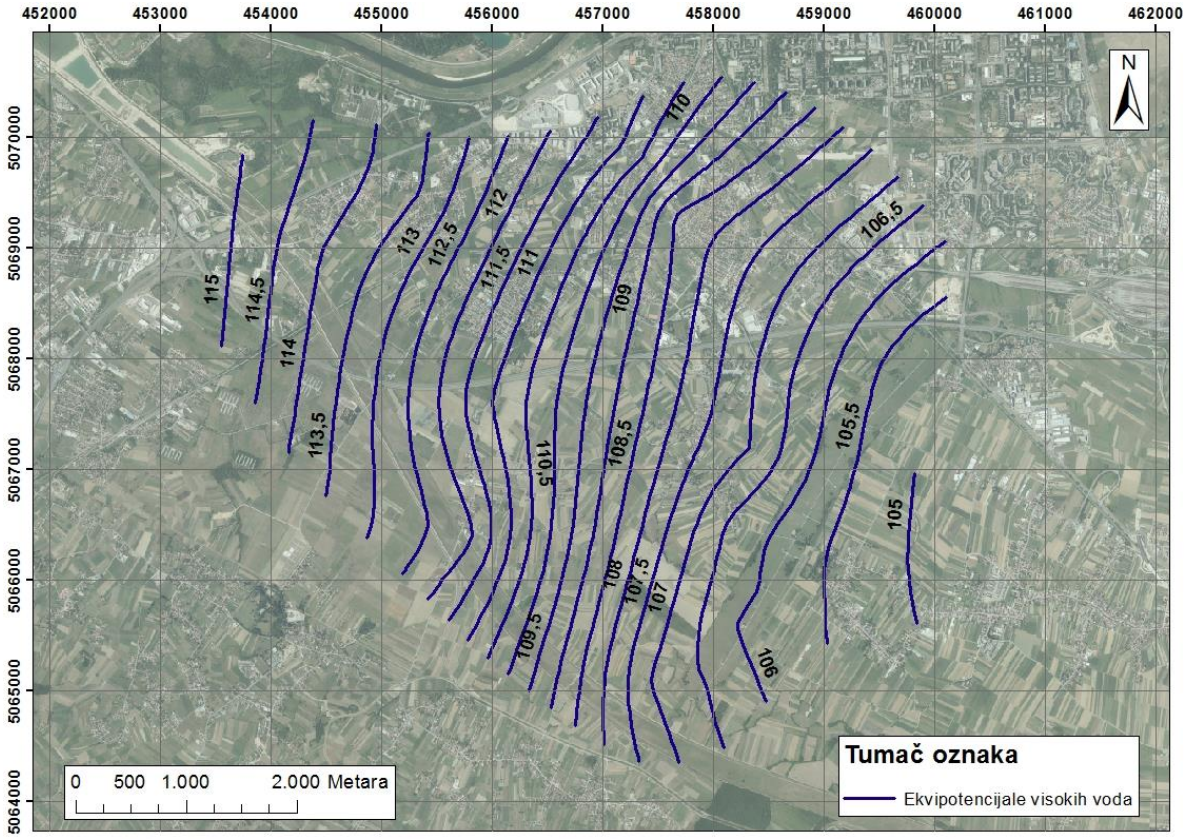
Karte ekvipotencijala niskih, srednjih i visokih voda napravljene su za razdoblje 2012. i 2013. godine iz razloga što su najviše razine podzemne vode u zadnjih 15 godina zabilježene u 2013. godini, a najniže razine u 2012. godini. Razdoblje niskih, srednjih i visokih voda određeno je na temelju usporedbe razina podzemne vode na 28 piezometra (20 piezometara Vodoopskrbe i odvodnje te 8 piezometara Državnog hidrometeorološkog zavoda) unutar istraživanog područja kroz vremensko razdoblje 2012. i 2013. godine. Navedene promjene razina podzemne vode s 10 reprezentativnih piezometara prikazane su grafički na *Slici 2.3.3*. Karta ekvipotencijala niskih voda napravljena je za datum 6.9.2012., srednjih voda za datum 27.12.2012. te visokih voda za datum 22.4.2013. Na temelju karata izopaha nesaturiranih debljina iščitane su vrijednosti debljina nesaturirane zone istraživanog područja. Ona iznose od oko 2 do 9 metara u razdoblju visokih voda te od oko 6 do 13 metara u razdoblju niskih voda.



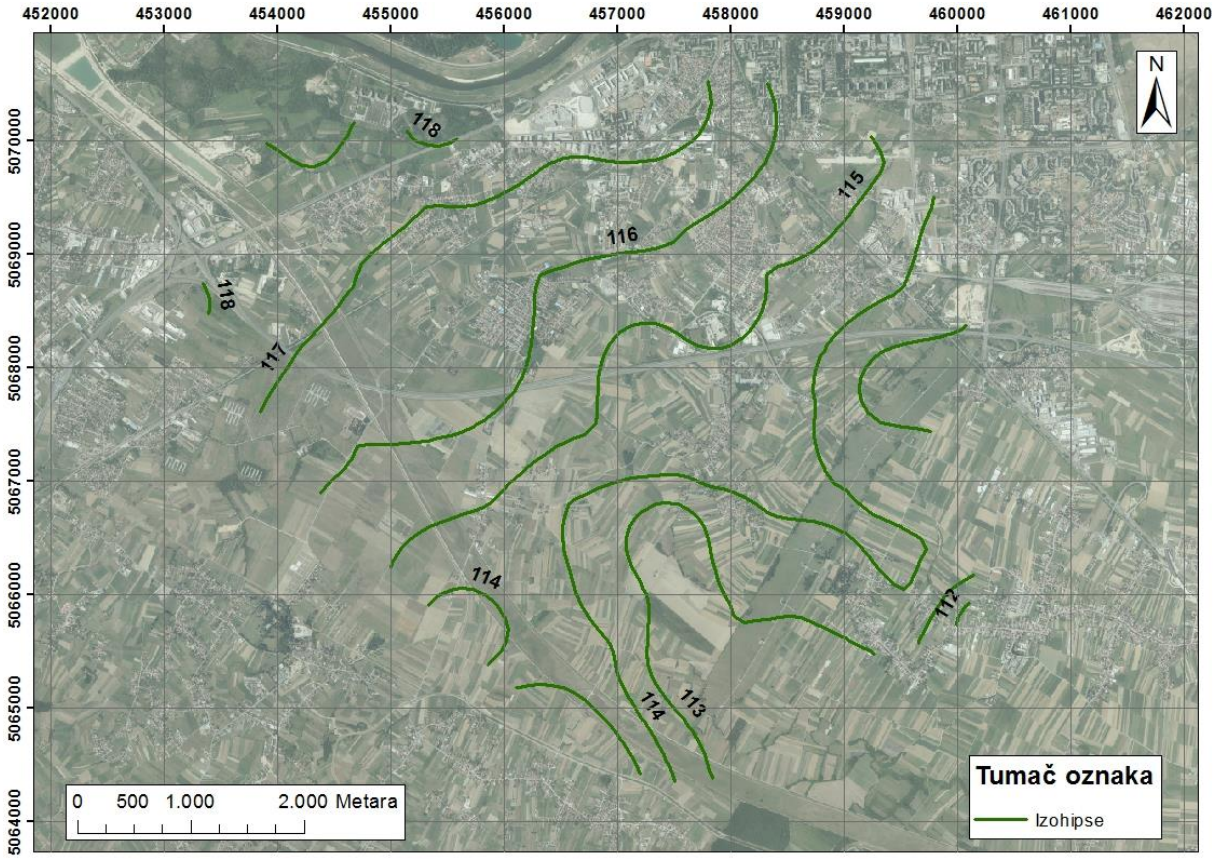
Slika 6.2.2. Karta ekvipotencijala niskih voda (6.9.2012.) istraživanog područja



Slika 6.2.3. Karta ekvipotencijala srednjih voda (27.12.2012.) istraživanog područja

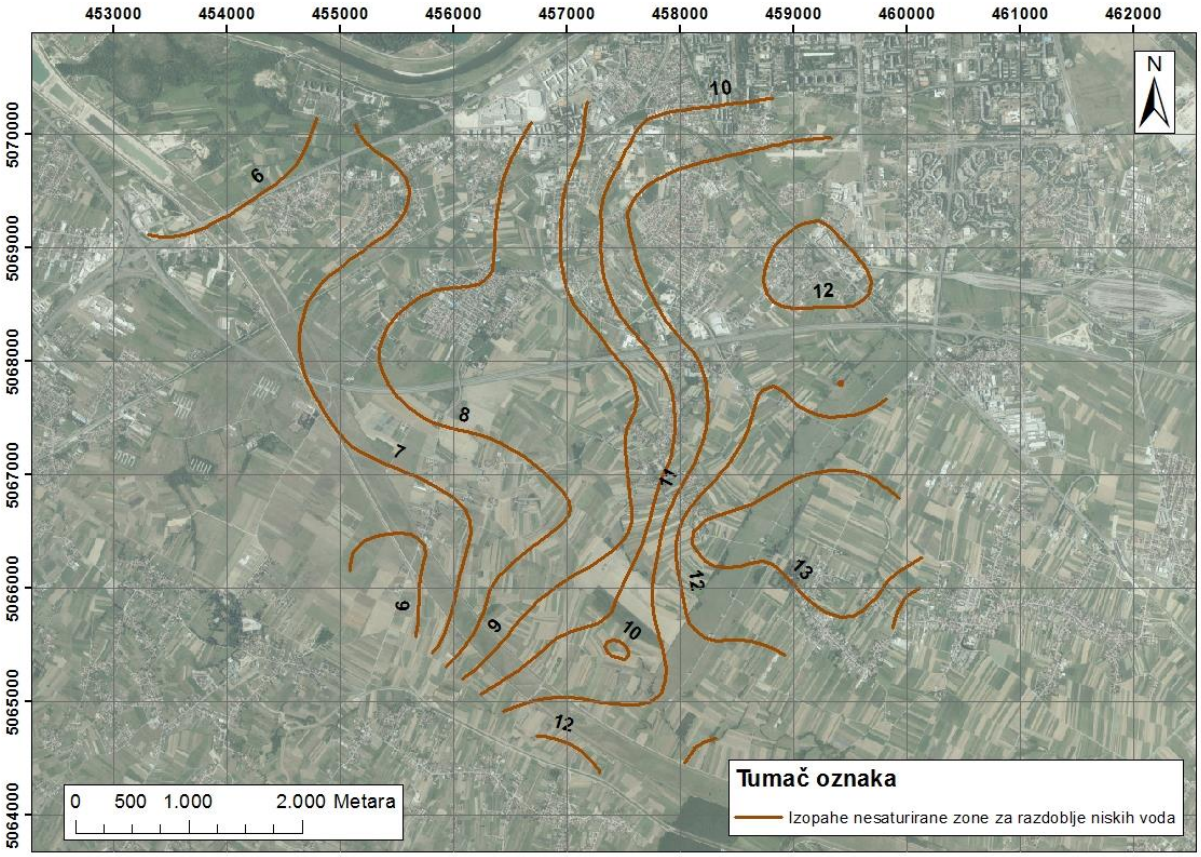


Slika 6.2.4. Karta ekvipotencijala visokih voda (22.4.2013.) istraživanog područja

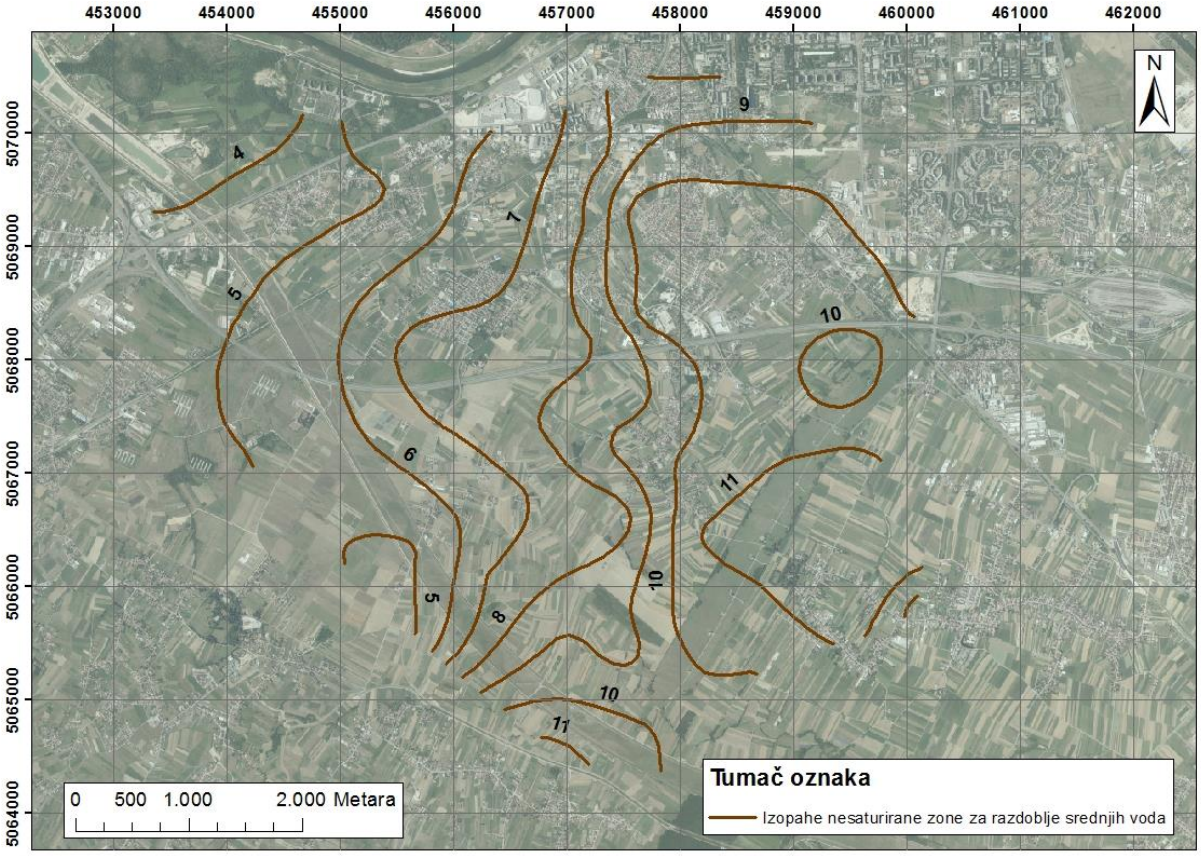


Slika 6.2.5. Karta reljefa istraživanog područja

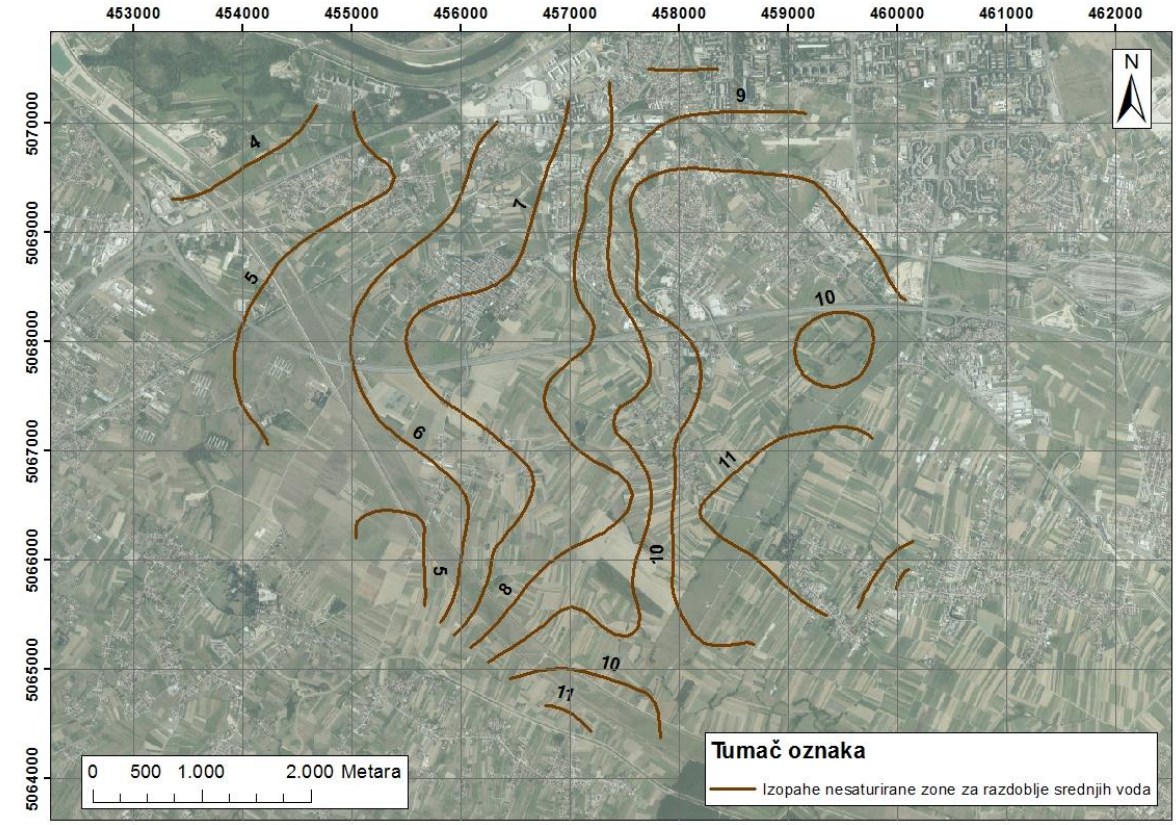
Karte nesaturiranih debljina (*Slike 6.2.6-6.2.8*) predstavljaju područje ispod površine terena koje nije potpuno ispunjeno vodom i u kojemu se oborina procjeđuje do podzemne vode. Razlika debljina nesaturirane zone, odnosno razina podzemne vode, između razdoblja visokih i razdoblja niskih voda predstavlja područje variranja razine podzemne vode (*Slika 6.2.9*). Debljine variranja nisu svugdje jednake unutar istraživanog područja. One općenito ovise o više čimbenika kao što su: (1) debljina i propusnost krovine; (2) prisutnost slabopropusnih naslaga bočnih granica vodonosnika; (3) prisutnost crpnih ili upojnih zdenaca; (4) prisutnost rijeke ili jezera; (5) dostupne količine vode za infiltraciju do vodonosnika koje uključuju: oborine, vodu za navodnjavanje poljoprivrednih površina, vodu iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže. Najveća variranja razina podzemne vode unutar istraživanog područja uočavaju se u samoj blizini vodocrpilišta Mala Mlaka. Vidljiv je utjecaj zdenaca na veće variranje razina podzemne vode. Područja s većim kolebanjima podzemne vode podložnija su onečišćenju jer se na tim mjestima infiltrirajuća voda brže procijedi do podzemne vode.



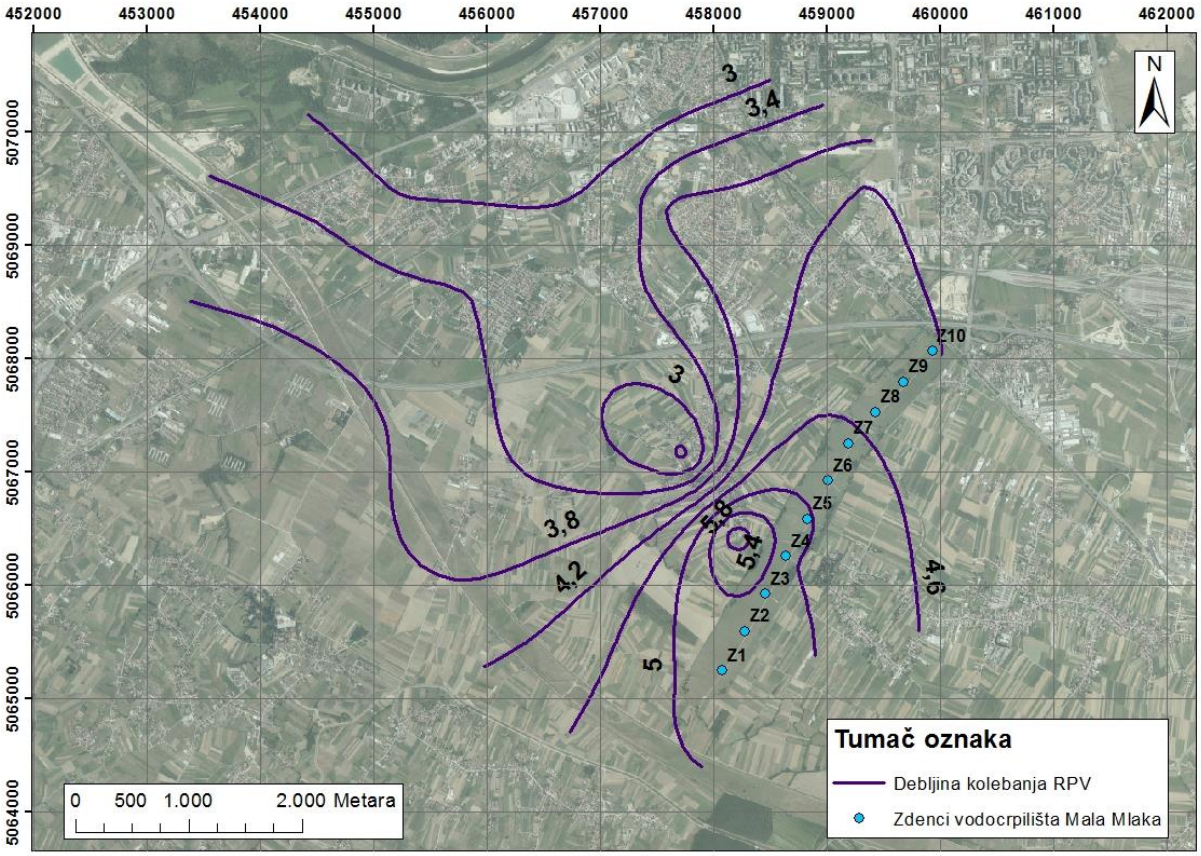
Slika 6.2.6. Karta izopaha nesaturirane zone za razdoblje niskih voda (6.9.2012.) istraživanog područja



Slika 6.2.7. Karta izopaha nesaturirane zone za razdoblje srednjih voda (27.12.2012.) istraživanog područja



Slika 6.2.8. Karta izopaha nesaturirane zone za razdoblje visokih voda (22.4.2013.) istraživanog područja



Slika 6.2.9. Karta debljina variranja razina podzemne vode između razdoblja niskih i visokih voda unutar istraživanog područja

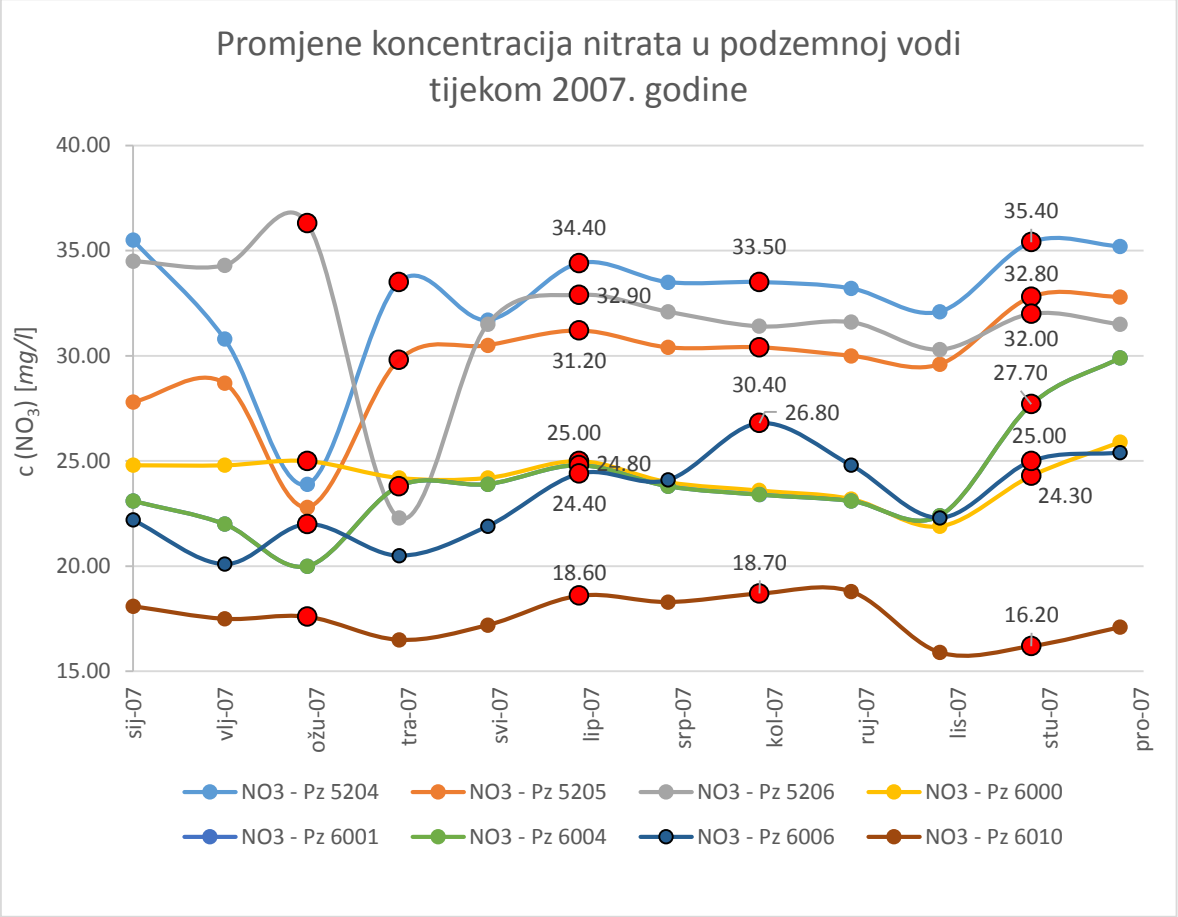
6.3. Procjena vremena procjeđivanja oborine kroz nesaturiranu zonu do podzemne vode u istraživanom području

Pri izračunu korelacije koncentracija nitrata u podzemnoj vodi i oborina na temelju mjesečno mjerenih podataka, bitno je uzeti u obzir vrijeme procjeđivanja oborine do podzemne vode kako bi se smanjile pogreške konačno dobivenog rezultata. Vrijeme procjeđivanja oborine do podzemne vode je raznoliko. Kada bi postojali mjesečno mjereni podaci koncentracija nitrata za piezometar *6013,* koji je dao dobru vrijednost korelacije na godišnjoj razini, moglo bi se otprilike procijeniti vrijeme koje je potrebno oborini da se procijedi do podzemne vode za područje oko piezometra. Pritom bi se korelirala vrijednost koncentracija nitrata s oborinama koje su pale mjesec dana do 5 mjeseci prije izmjerene koncentracije. Vrijeme procjeđivanja oborine do podzemne vode odgovaralo bi onom vremenu pomaka oborine za koji je dobivena najveća vrijednost koeficijenta korelacije. Kao što je već spomenuto, koncentrirani unosi nitrata onemogućuju dobivanje dobrog koeficijenta korelacije i statistički značajnog podatka. Iz toga razloga nije moguće odrediti vrijeme procjeđivanja za osam piezometara s mjesečnim mjerenjima koncentracija nitrata.

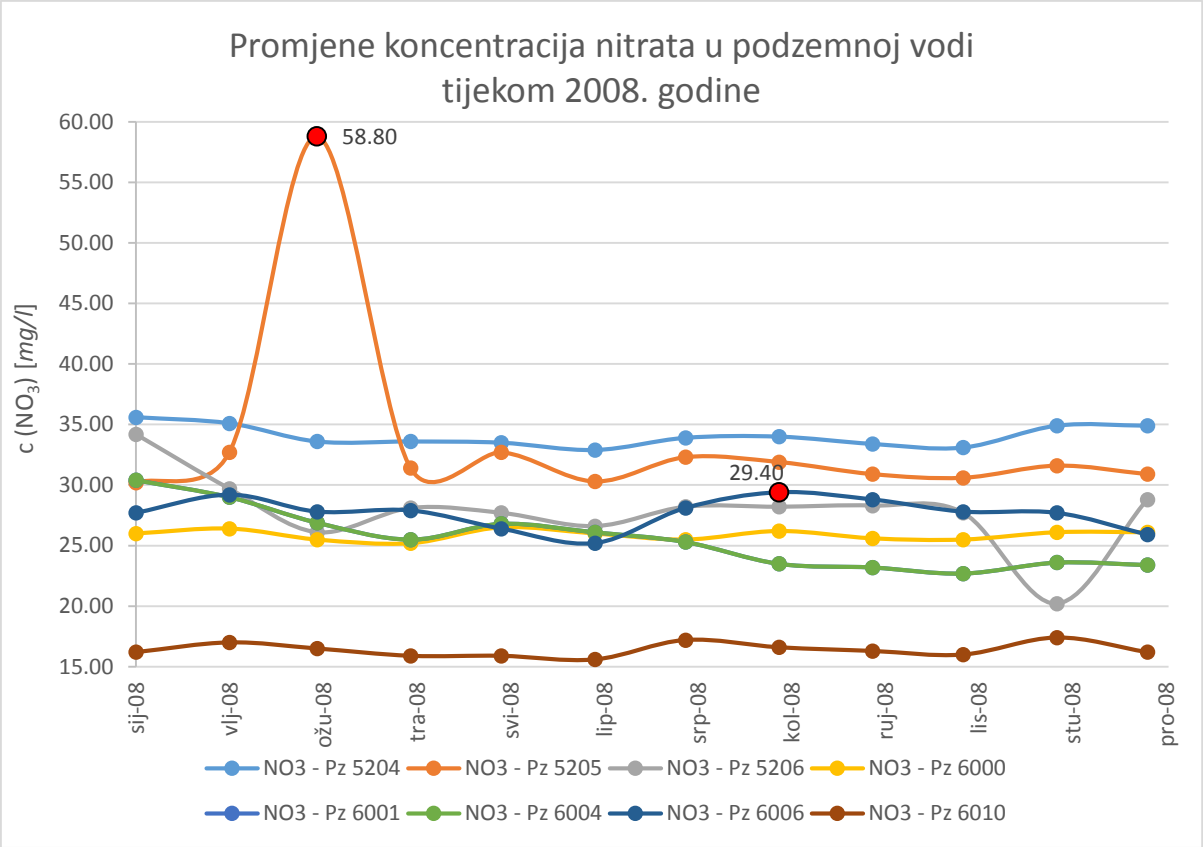
Analizom promjena koncentracija nitrata kroz mjesece od 2007. do 2013. godine na osam piezometara, može se uočiti kako se maksimalne godišnje koncentracije nitrata ne pojavljuju svake godine u istom mjesecu, niti se pojavljuju u istom mjesecu pojedine godine na svakom od piezometara. Razlog tome je što se prihranjivanja biljaka vrše u više navrata tijekom godine. Prihranjivanje se većinom vrši u ožujku ili travnju, ovisno o veličini biljke, zatim u lipnju, krajem kolovoza te u rujnu ili listopadu prije sjetve. Vrijeme prihranjivanja ovisi o vremenskim prilikama, o temperaturi i oborinama. S obzirom da su poljoprivredne površine istraživanog područja podijeljene na veliki broj manjih katastarskih čestica, očekuje se veći broj poljoprivrednika koji, neovisno o drugima, prihranjuju svoje poljoprivredne površine. Stoga treba imati na umu da vrijeme i količina unosa gnojiva mogu biti mjestimično različita. Prihranjivanja predstavljaju koncentrirane unose nitrata. U prosjeku se, za navedenih osam piezometara u razdoblju od 2007. do 2013. godine, povišene vrijednosti koncentracija nitrata u podzemnoj vodi javljaju u lipnju, kolovozu, listopadu ili studenom te mjestimično u ožujku ili travnju. Grafički su prikazane promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi sa svih osam piezometara za svaku pojedinu godinu s naznačenim mjesecima pojavljivanja i vrijednostima povišenih koncentracija (*Slike 6.3.1-6.3.7*). Jednako vrijeme pojavljivanja povišenih

koncentracija nitrata na više piezometara tijekom jedne godine ide u prilog pretpostavci da su nitrati u podzemnoj vodi najvećim dijelom poljoprivrednog porijekla.

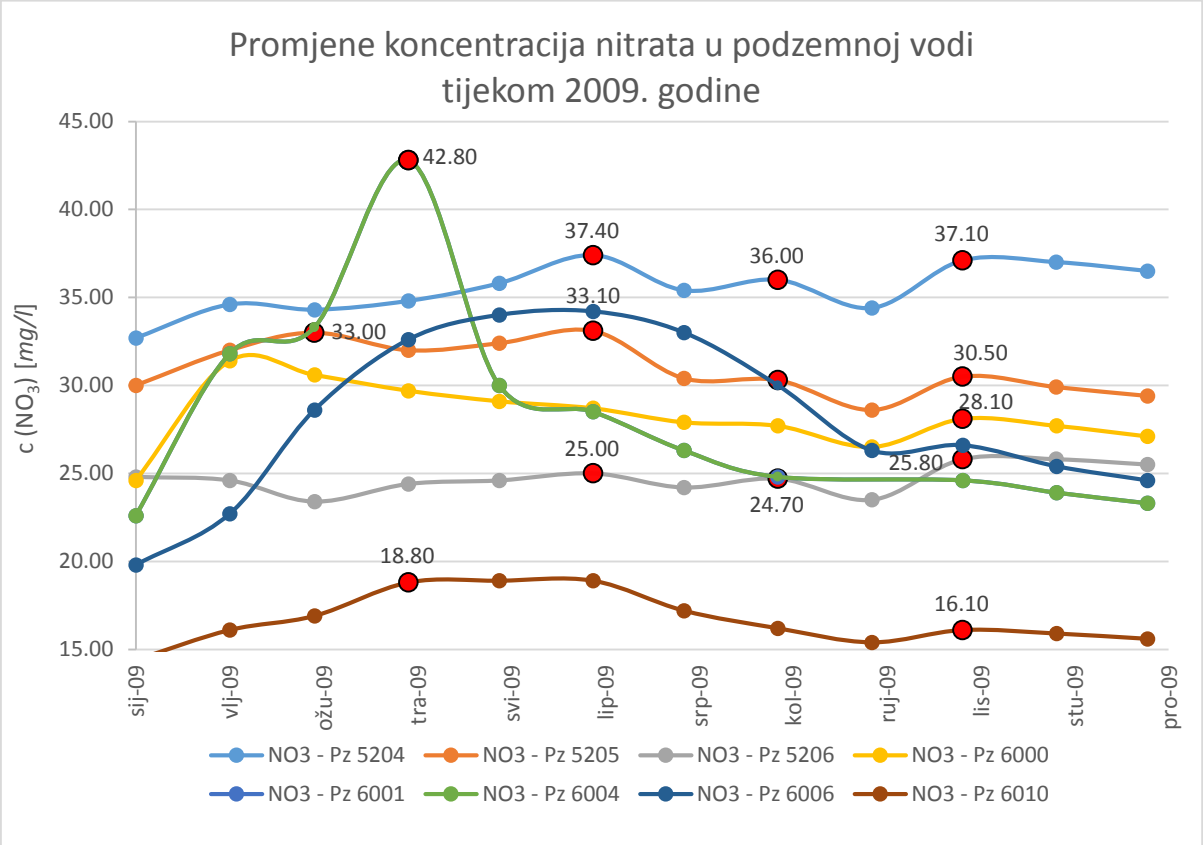
Prema razlici uobičajenog vremena unosa gnojiva i vremena pojave povišenih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na istraživanim piezometrima, može se pretpostaviti da je oborini potrebno 2 do 3 mjeseca da se procijedi do podzemne vode. S obzirom na nedostatak informacija o točnom vremenu i količinama unosa gnojiva, nemoguće je precizno odrediti vrijeme procjeđivanja ovim postupkom. Pritom se ne smije zaboraviti i na druge potencijalne izvore onečišćenja nitratima, primjerice propusne septičke jame i/ili kanalizacijska mreža.



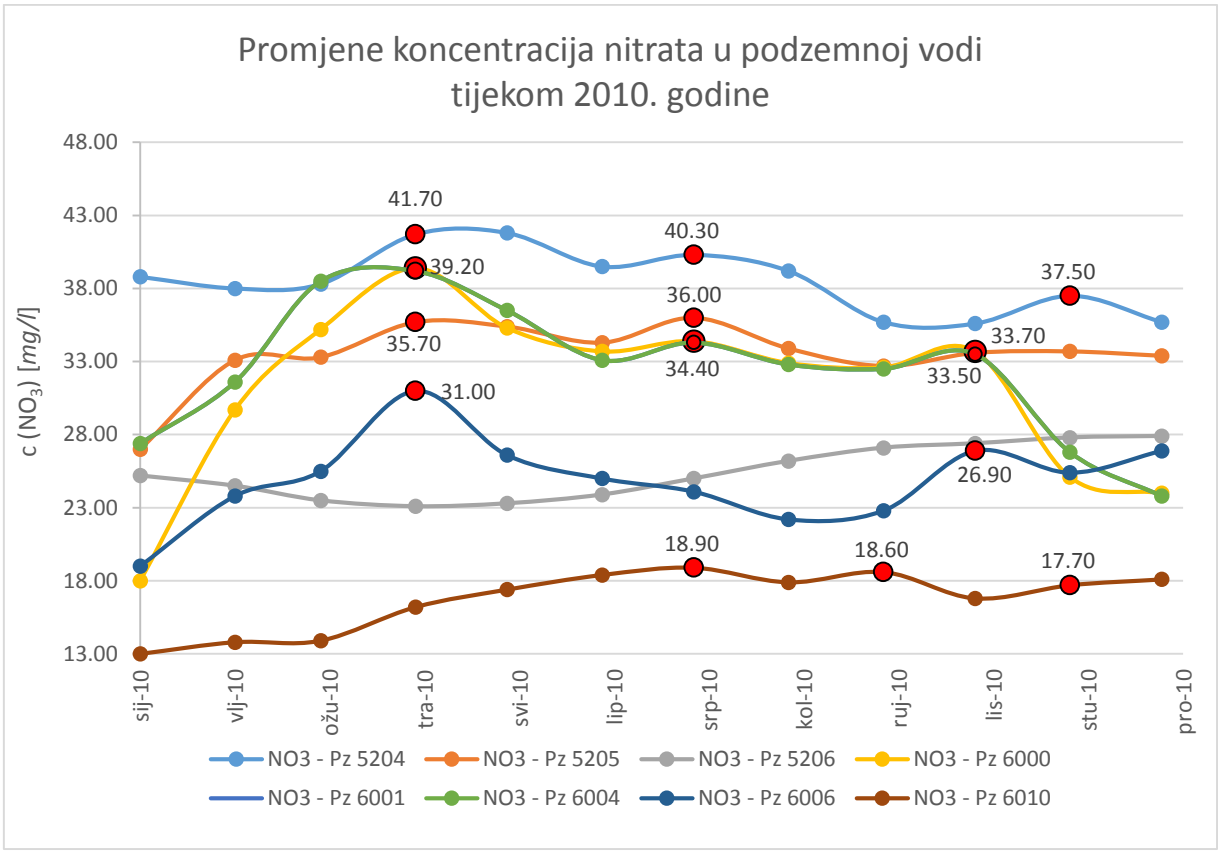
Slika 6.3.1. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2007. godini iz osam piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata



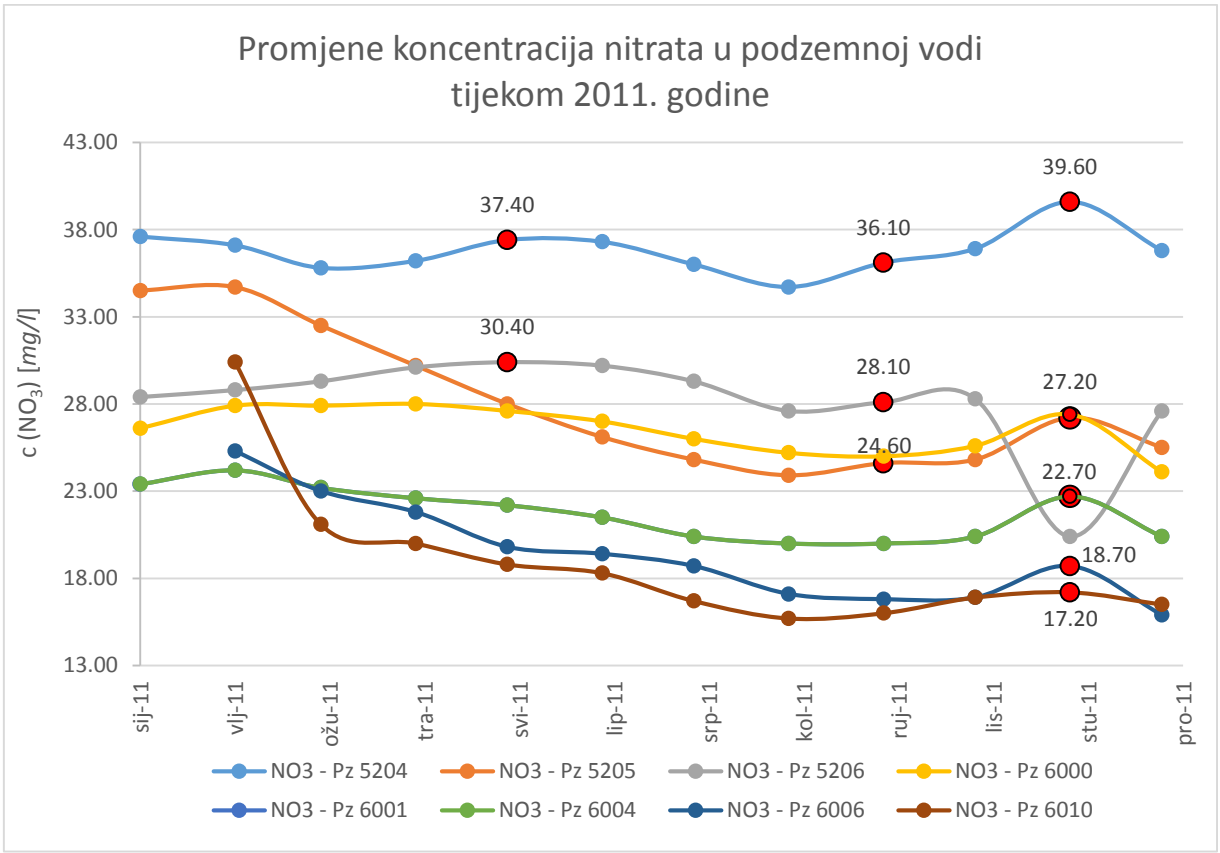
Slika 6.3.2. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2008. godini iz osam piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata



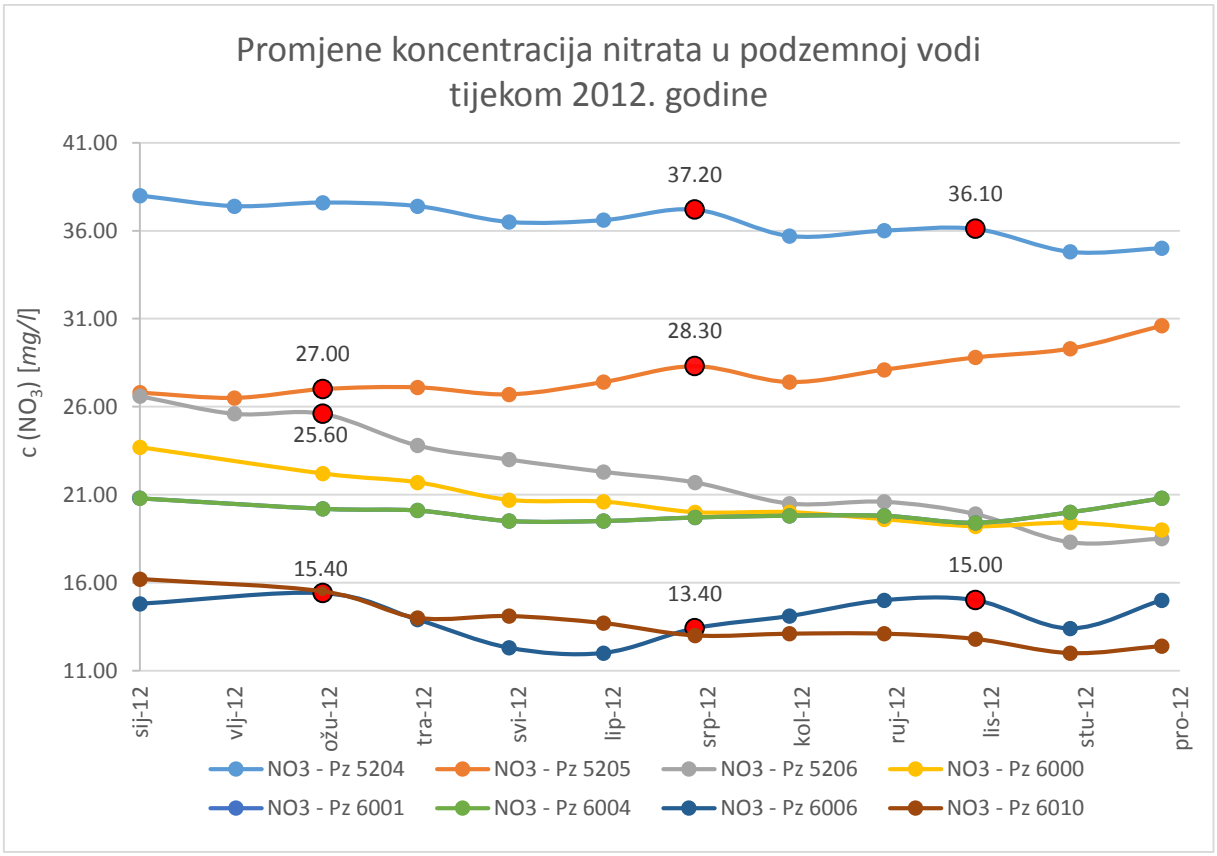
Slika 6.3.3. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2009. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata



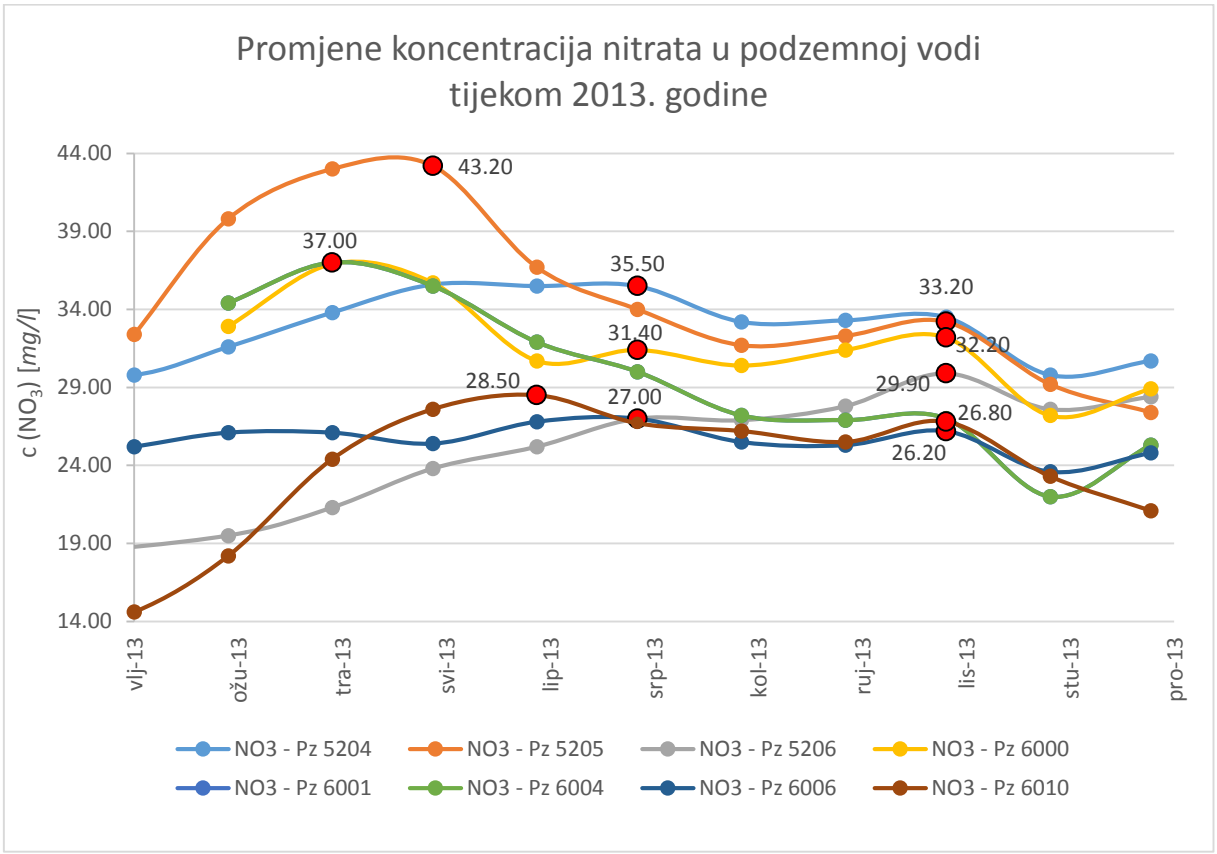
Slika 6.3.4. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2010. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata



Slika 6.3.5. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2011. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata

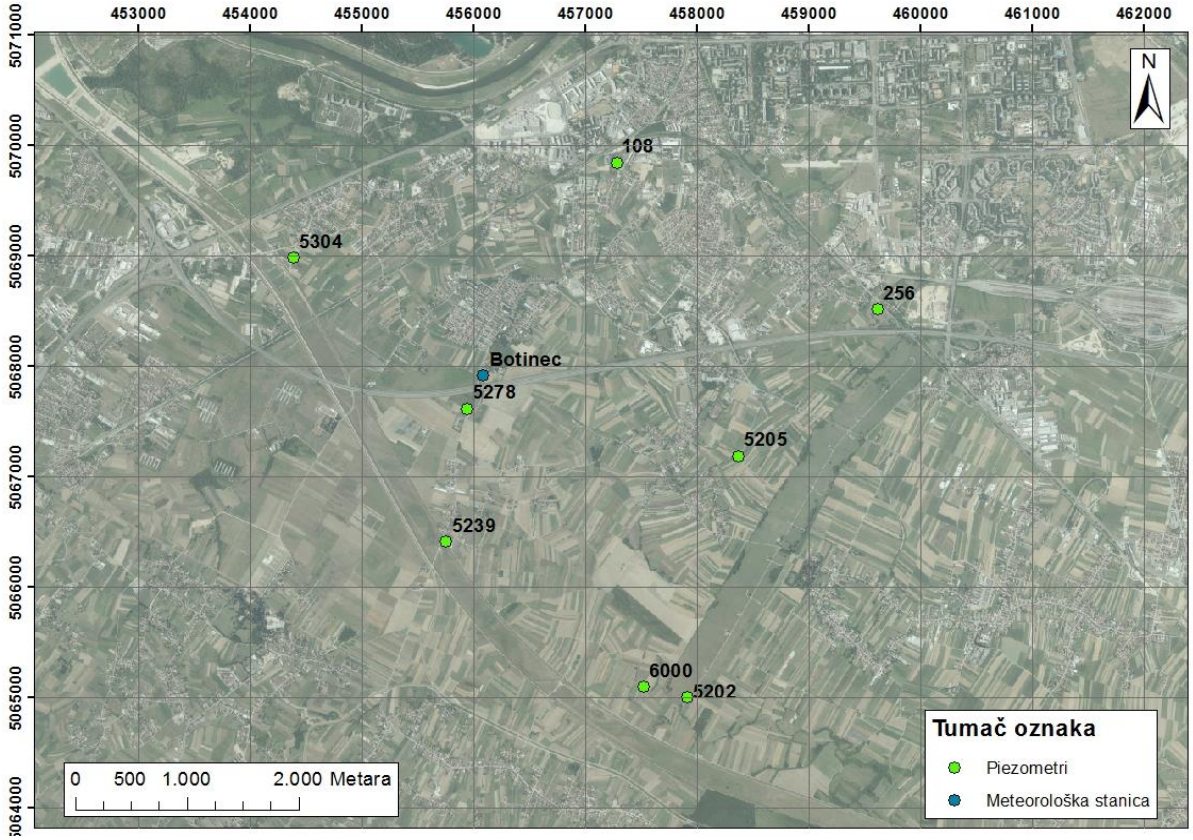


Slika 6.3.6. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2012. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata



Slika 6.3.7. Mjesečne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u 2013. godini iz 8 piezometara unutar istraživanog područja s naznačenim povišenim vrijednostima koncentracija nitrata

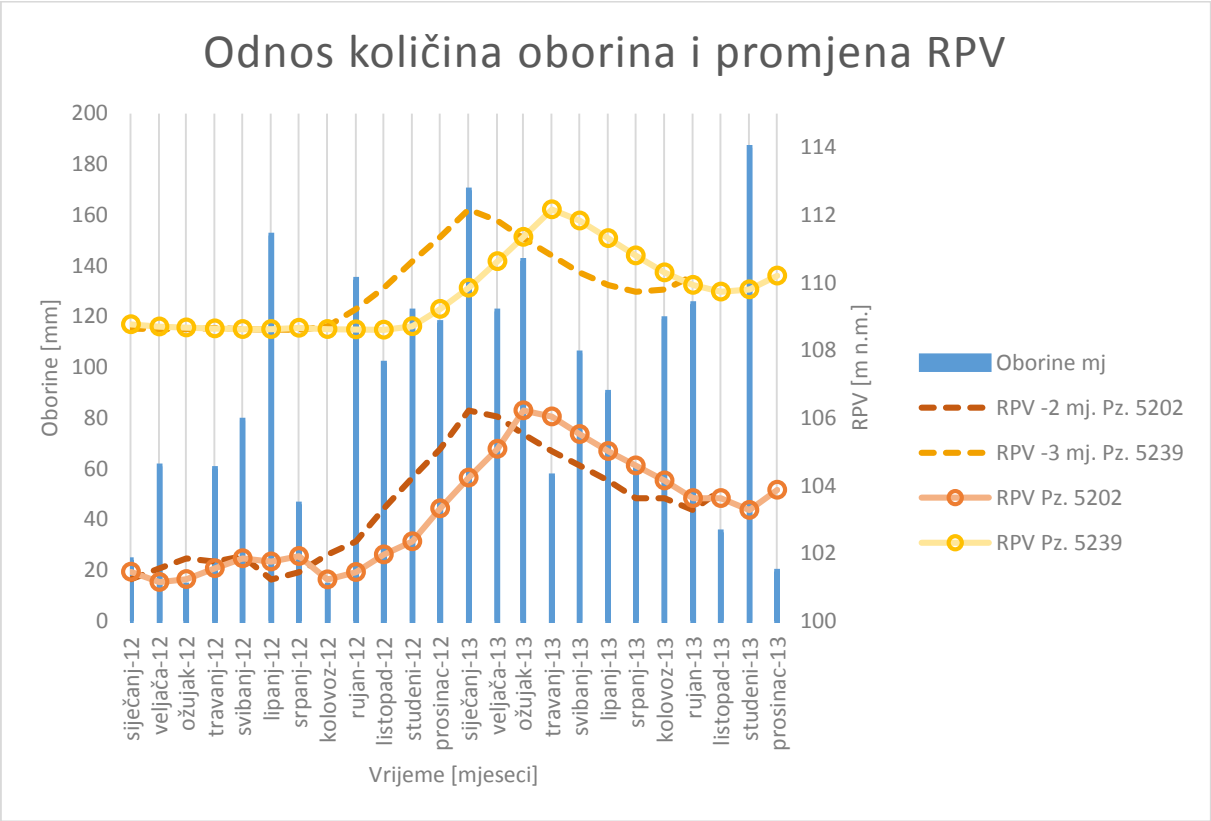
Vrijeme procjeđivanja oborina do podzemne vode moguće je pretpostaviti i usporedbom podataka o količinama oborina i razinama podzemne vode u vremenu. Količina, intenzitet i vrijeme trajanja oborine te gustoća pojavljivanja oborina utječu na visinu podizanja razina podzemne vode. Uzastopne oborine (s malim vremenskim razlikama pojavljivanja) s dužim trajanjem i većim intenzitetom uzrokuju veća podizanja razina podzemne vode, dok povremene oborine (s velikim vremenskim razlikama pojavljivanja) nemaju veliki utjecaj na promjene razina, čak i ako su većeg intenziteta i iznosa. Ovaj postupak određivanja vremena procjeđivanja oborina do podzemne vode je vrlo subjektivan. Za istraživano područje napravljena je analiza vremena procjeđivanja oborina do podzemne vode na temelju grafičke usporedbe promjena RPV na osam piezometara (*Slika 6.3.8*) i oborina u vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine.



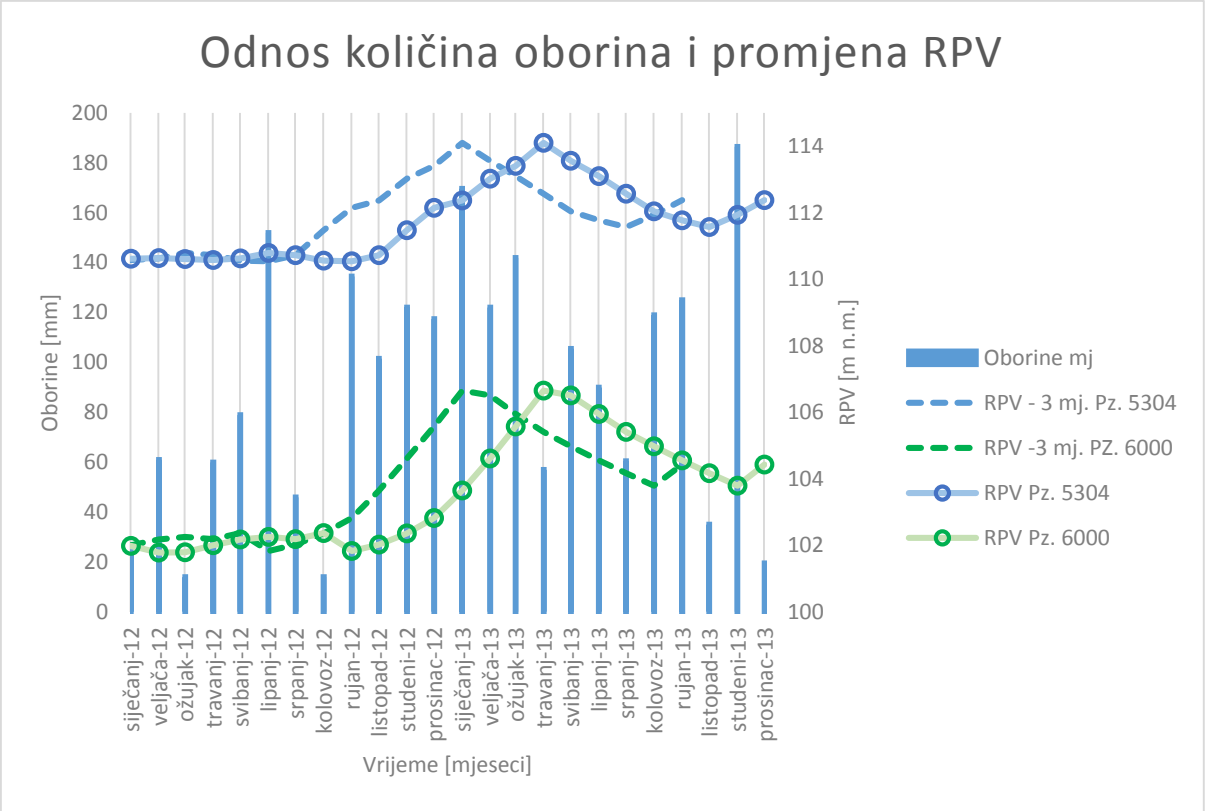
Slika 6.3.8. Lokacije piezometara za koje je napravljena analiza vremena procjeđivanja oborina na temelju promjena razina podzemne vode u odnosu na količine oborina

Može se uočiti generalni trend zakašnjenja promjena razina podzemne vode od 2 do 3 mjeseca u odnosu na količine oborina (*Slike 6.3.9-6.3.12*). Taj se trend najbolje može pratiti na temelju usporedbe maksimalnih vrijednosti razina podzemne vode s vrijednostima maksimalnih količina te najvećih gustoća oborine.

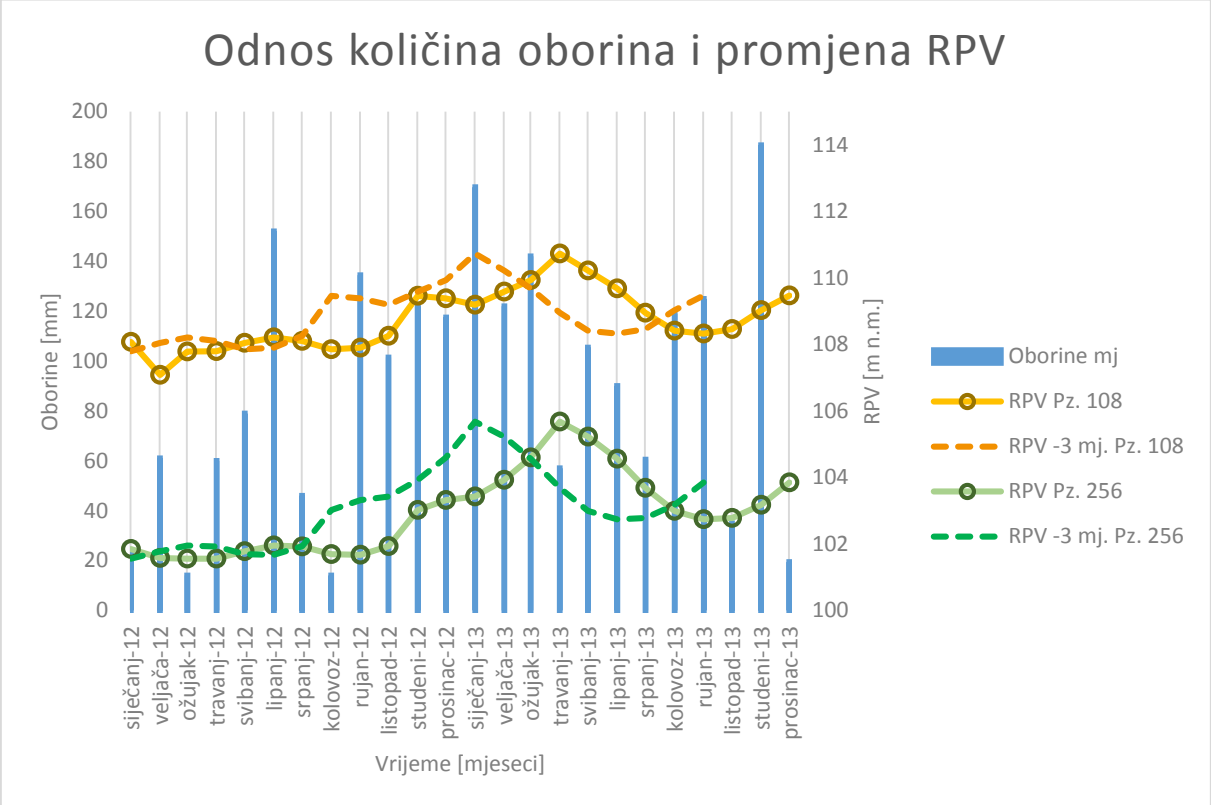
Iako promatranje utjecaja rijeke Save na promjene razina podzemne vode unutar istraživanog područja nije bio primarni cilj, nikako se ne smije zaboraviti njen utjecaj na promatrane razine. Sava je u izravnom kontaktu sa zagrebačkim vodonosnikom. Promjene vodostaja rijeke Save izravno utječu na promjene razina podzemne vode. Kao što je već prije spomenuto, tijekom sušnog razdoblja Sava drenira vodonosnik, dok ga za vrijeme kišnog razdoblja napaja.



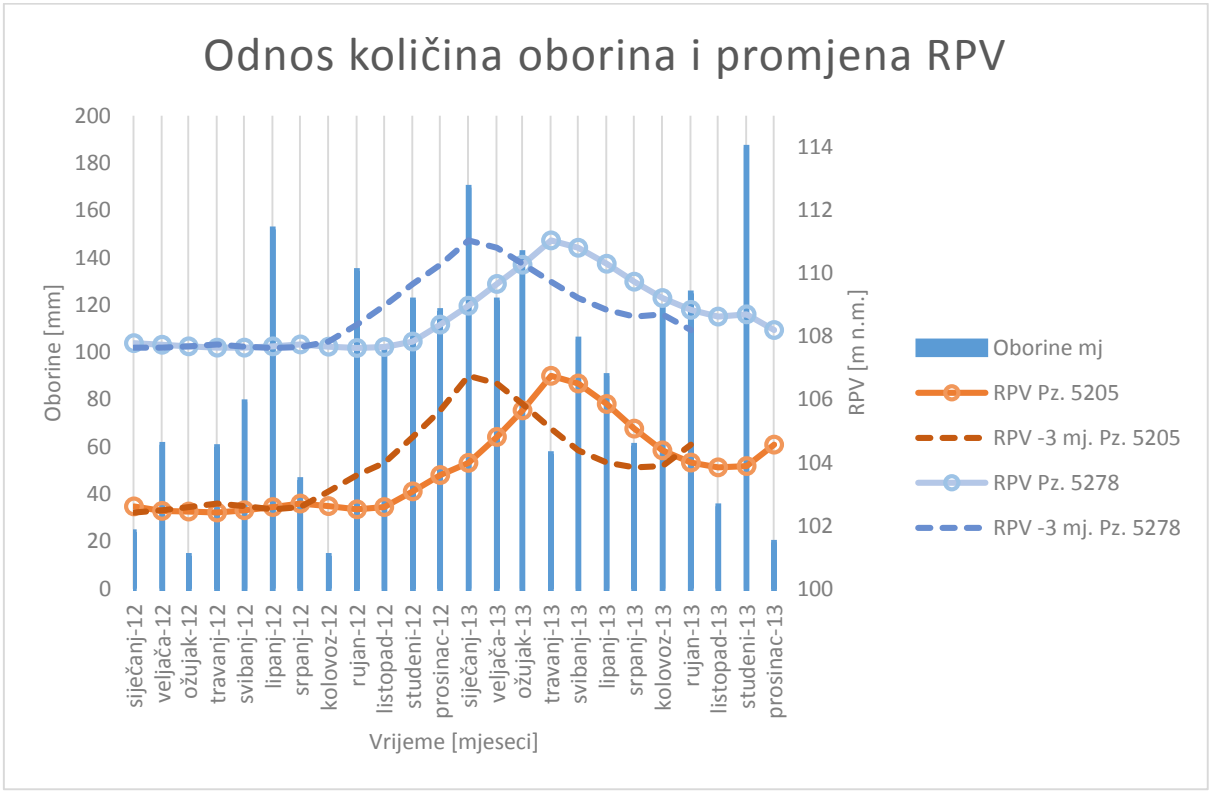
Slika 6.3.9. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre5202 i 5239



Slika 6.3.10. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre5304 i 6000



Slika 6.3.11. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre 108 i 256



Slika 6.3.12. Odnos količina oborina i promjena razina podzemne vode u stvarnom i unatrag pomaknutom vremenu za razdoblje 2012. i 2013. godine za piezometre5205 i 5278

7. ZAKLJUČAK

S ciljem dobivanja podataka o povezanosti oborina i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi izračunati su koeficijenti korelacije za navedene pojave. Izračunat je Spearmanov koeficijent korelacije na temelju godišnjih vrijednosti koncentracija nitrata u podzemnoj vodi izmjerenih na dvadeset dva piezometra i prosječnih godišnjih količina oborina za razdoblje od 1991. do 2013. godine. Također su izračunati Pearsonov i Spearmanov koeficijent korelacije na temelju mjesečnih vrijednosti koncentracija nitrata u podzemnoj vodi izmjerenih na osam piezometara i prosječnih mjesečnih količina oborina za razdoblje od 2007. do 2013. godine.

Premda su dobiveni loši koeficijenti korelacije oborina i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi, grafički prikaz promjena koncentracija nitrata i količina oborina u vremenu prikazuju kako koncentracije nitrata generalno prate razine oborina. Debljina slabopropusne krovine u istraživanom području iznosi od 0 do 2 metra, dok debljina nesaturirane zone iznosi od oko 2 do 9 metara u razdoblju visokih voda te od oko 6 do 13 metara u razdoblju niskih voda. Slabopropusna krovina ne sprečava infiltraciju oborina do podzemne vode, već ju usporava za neko određeno vrijeme. Promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi ovisit će, uostalom, i o vremenu infiltracije. Na temelju analize podataka, pretpostavka je da vrijeme infiltracije oborine do podzemne vode iznosi od oko 2 i pol do 3 mjeseca.

Dobiveni podaci koeficijenata korelacije su statistički neznačajni jer oborine, za istraživano područje, ne predstavljaju glavni uzrok varijacija koncentracija nitrata, već su one sredstvo prijenosa nitrata do podzemne vode. Glavni uzrok pojave i variranja koncentracija nitrata su vjerojatno mjestimični površinski, povremeni, koncentrirani unosi nitrata putem gnojiva na poljoprivrednim površinama.

Statistički značajan podatak koeficijenta korelacije u istraživanom području dobiven je samo za koncentracije nitrata mjerene na jednom piezometru na kojemu su koncentracije i varijacije koncentracija nitrata male. Navedeni piezometar nalazi se na urbaniziranom području gdje nema koncentriranih unosa nitrata, odnosno gdje oborina predstavlja glavni uzrok variranja koncentracija nitrata.

Iz navedenog, u konačnici se može zaključiti da oborine ipak utječu na promjene koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. Korištenje koeficijenta korelacije u hidrogeologiji, može dati dobre rezultate. Potrebno je samo dobro analizirati postojeće uvjete unutar istraživanog područja te dobivene koeficijente korelacije, zajedno s njihovim statističkim značajnostima, razmotriti u okviru tih uvjeta kako bi se došlo do što boljih konačnih rezultata i

dobrih zaključaka. Statističku značajnost nužno je definirati kako bi ustanovili dali uz analiziranog činitelja postoje i nekontrolirani uvjeti koji utječu na promatrane promjene. Od velike je važnosti imati dovoljan broj kontinuirano mjerenih podataka sa što većeg broja lokacija kako bi se dobili što točniji rezultati i povećala sigurnost tvrdnje konačno donesenih zaključaka.

8. LITERATURA

1. Almasri, M.N. (2007): Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. Environmental Impact Assessment Review. Elsevier.
2. Almasri, M.N. (2003): Optimal management of nitrate contamination of ground water. Doctoral Thesis, Utah State University, Logan, Utah.
3. Ator, S.W. i Ferrari M.J. (1997): Nitrate and selected pesticide sin ground water of the Mid-Atlantic Region. United States Geological Survey. Water-Resources Investigation Report 97-4139. 8 p.
4. Bačani, A. i Šparica, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International Congress of the geological society of Greece. (26.-28. September, 2001). Proceedings, vol XXXIV, No 5, 1973-1979, Athens.
5. Bačani, A. (2006): Hidrogeologija I. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
6. Bačani A. i Posavec K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
7. Bačani A. i Posavec K. (2009a): Vodoistražni radovi za potrebe implementacije Okvirne direktive o vodama u dijelu koji se odnosi na kvantitativno stanje voda na zagrebačkom i samoborskom području. Stručni elaborat Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
8. Balaško, N. (2011): Određivanje hidrauličke vodljivosti metodom permeametra s promjenjivom razinom. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
9. Ban, A.M. (2011): Određivanje hidrauličke vodljivosti metodom permeametra sa stalnom razinom. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
10. Bonacci, O. i Trninić, D. (1986): Analiza uzroka i prognoza promjena vodostaja Save i nivoa podzemnih voda u okolici Zagreba. Vodoprivreda 18.
11. Canter, L.W. (1997.). Nitrates in groundwater. Norman, Oklahoma, Lewis publishers, Boca Raton, New York, Tokyo.
12. Filipović, V. (2012): Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala. Doktorski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

13. Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z. i Bubalo, M. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. Hrvatske vode: časopis za vodno gospodarstvo (1330-1144) 21 (2013), 84; 119-128.
14. Hallberg, G.R. i Keeney, D.R. (1993): Nitrate, p. 297-321. In William M. Alley (Ed.). Regional ground-water quality. U.S. Geological Survey, Van Nostrand Reinhold, New York.
15. Harter, T., Davis, H., Mathews, M. i Meyer, R. (2002): Shallow groundwater quality on dairy farms with irrigated forage crops. Journal of Contaminant Hydrology 55:287-315.
16. Helsel, D.R., Hirsch, R.M. (2002): Statistical Methods in Water Resources. Tehniques of Water-Resources of the United States Geological Survay, Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation, Chapter A3.
17. Horvat, J. i Mijoč, J. (2012): Osnove statistike. Naknada Ljevak d.o.o., Zagreb.
18. Hudak, P.F. (2000): Regional trend sin nitrate content of Texas groundwater. Journal of Hydrology 228:37-47.
19. Jones, C. (2006): Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects. MABA/MGEA Convection. Montana State University. USA.
20. Ličina, I. i Lisjak, D. (2014): Primjena statističkih metoda s naglaskom na trend, korelaciju i regresiju. Seminarski rad, Ekonomski fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
21. Miletić P. i Heinrich-Miletić M. (1985): Metodološki pristup istraživanju i gospodarenju rezervama podzemnih voda. Jugoslavenski komitet svjetskih kongresa za naftu, Nafta, Zagreb.
22. Patrčević, V., Kopjar, A. i Đurin, B. (2014): Analiza infiltracije oborina na aluvijalnom tlu. Inženjerstvo okoliša, Scientific and professional journal in the area of environmental engineering, Broj 1, Godina 1, Srpanj 2014, 7-18, ISSN 1849-4714. Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Varaždin.
23. Pena-Haro S. (2009): A hydro-economic modeling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture. PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia.
24. Posavec, K. (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
25. Pravilnik o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN, br. 56/08)

26. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, br. 125/13).
27. Schepers, J. S. i Mosier A. R. (1991): Accounting for nitrogen in nonequilibrium soil-crop systems, pp. 357. Soil Science Society of America.
28. Tindall, J. A. i Kunkel, J. R. (1998): Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers. Prentice Hall, New York.
29. Turc, L. (1953): Le bilan d'eau des sols:relations entre les précipitations, l'évaporation et l'écoulement. Institut national de la recharge agronomique, Paris.
30. Udovčić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L. i Petrovečki M. (2007): Odabrane teme iz biostatistike. Katedra za medicinsku informatiku, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka.
31. Urumović, K. i Mihelčić, D. (2000): Podzemne vode savskoga vodonosnika. Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.
32. Urumović, K. (2003): Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
33. Velić, J. i Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologica Croatica, vol. 46, no1, p.71-90.
34. Velić, J. i Saftić, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. Geološki vjesnik, 44, 69-82.
35. Wylie, B.K., Shaffer M.J. i Hall M.D.(1995): Regional assessment of NLEAP NO_3-N leaching indices. Water Resources Bulletin 31(3):399-408.
36. Žugaj, R. (2000): Hidrologija. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

Web izvori:

http://www.vio.hr/default.aspx?id=56, preuzeto 10.svibanj 2015., 22:33 sati

APCP (Agricultural Pollution Control Project, 2012): Projekt kontrole onečišćenja u poljoprivredi (http://www.apcp.hr/), preuzeto 7.6.2015., 16:16 sati

http://www.zelenazona.hr/home/wps/wcm/connect/zelena/zona/okvir_za_djelovanje/europska_unija/nitratna_direktiva, preuzeto 7.6.2015., 18:34

http://www.chemgeneration.com/hr/milestones/fiksacija-du%C5%A1ika.html (WebActive CMS, 2015), 1.7.2015., 21:23 sati

Sorić,B. (2001): Znanost nije statistički dovoljno provjerena. Statističko zaključivanje, III. dio. - http://soric-b.tripod.com/statistickozakljucivanje/id3.html, preuzeto 8. srpnja 2015., 17:32