



Sveučilište u Zagrebu

**RUDARSKO  
GEOLOŠKO  
NAFTNI FAKULTET**

## Studija

***„Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske“***

**Zagreb, 2018.**

**PROJEKTNI ZADATAK:**

**Studija „Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske“**

**UGOVOR:**

**Evid. broj: OP 2017/ 35  
Klasa (RGNF): 303-02/17-01/67  
Urbroj (RGNF): 251-70-01-17-6  
Klasa (HRVATSKE VODE): 325-01/17-10/59  
Urbroj (HRVATSKE VODE): 374-1-6-17-6  
Datum: 23.10.2017.**

**NARUČITELJ:**

**HRVATSKE VODE**

**IZVRŠITELJ:**

**Sveučilište u Zagrebu, RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI  
FAKULTET**

**OVLAŠTENIK NARUČITELJA:**

**Želimir Pekaš, dipl. ing.**

**VODITELJ IZRADE STUDIJE**

**Prof. dr. sc. Zoran Nakić**

**o. d. DEKANA RGNF-a**

**Prof. dr. sc. Zoran Nakić**

**U izradi Studije sudjelovali su sljedeći autori:**

**Sveučilište u Zagrebu, RUDARSKO-  
GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET**

**Prof. dr. sc. Zoran Nakić, dipl.ing.geol.**

**Izv. prof. dr. sc. Jelena Parlov, dipl.ing.geol.**

**Doc. dr. sc. Dario Perković, dipl.ing.geol.**

**Dr. sc. Zoran Kovač, mag.ing.geol.**

**Patricija Buškulić, univ.bacc.ing.geol.**

Vanjski suradnik

**Dr. sc. Drago Špoljarić, dipl.ing.math.**

**Dr. sc. Ivo Ugrina, dipl.ing.math.**

**David Stanek, dipl.ing.math.**

## Sadržaj studije

1. Uvod .....	1-1
2. Konceptualni modeli grupiranih tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske.....	2-1
2.1. Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode.....	2-1
2.2. Monitoring sirove vode .....	2-6
2.3. Usporedba aktualnih monitoringa s predloženim monitorinzima iz 2016. godine ...	2-11
2.4. Prostorne baze podataka točkastih i raspršenih izvora onečišćenja .....	2-19
2.4.1. Metodologija .....	2-19
2.4.2. Značajni točkasti izvori onečišćenja .....	2-22
2.4.3. Značajni raspršeni izvori onečišćenja .....	2-28
2.5. Metodologija izrade konceptualnih modela u Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje 2016.-2021.....	2-31
2.5.1. Međimurje.....	2-33
2.5.2. Varaždinsko područje .....	2-36
2.5.3. Sliv Bednje .....	2-38
2.5.4. Legrad – Slatina .....	2-41
2.5.5. Novo Virje .....	2-43
2.5.6. Istočna Slavonije – sliv Drave i Dunava .....	2-46
2.5.7. Sliv Sutle i Krapine .....	2-50
2.5.8. Sliv Lonja – Ilova – Pakra .....	2-53
2.5.9. Sliv Orljave.....	2-56
2.5.10. Zagreb.....	2-59
2.5.11. Lekenik – Lužani .....	2-68
2.5.12. Istočna Slavonija – sliv Save .....	2-71
2.5.13. Žumberak – Samoborsko gorje .....	2-74

## 1. Uvod

## 1. Uvod

Prema ugovoru (Hrvatske vode – KLASA: 325-01/17-10/59; URBROJ: 374-1-6-17-6 od 19.10.2017. godine i RGNF – KLASA: 303-02/17-01/67; URBROJ: 251-70-01-17-6 od 23.10.2017. godine), Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu izradio je Studiju, pod nazivom: „Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske“. Ova Studija izrađena je na osnovi programa i specifikacije radova definiranih Projektnim zadatkom Hrvatskih voda iz lipnja 2017. godine, pod nazivom: „PROGRAM - definiranje kriterija za određivanje pozadinskih vrijednosti i graničnih koncentracija onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske“.

Za potrebe izrade Plana upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine (u nastavku teksta Plan), izrađena je Studija pod naslovom: „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ (Nakić et al., 2016). U okviru navedene Studije predložene su metodologije za ocjenu kemijskoga stanja i procjenu rizika u panonskom dijelu Hrvatske, koje su Planom prihvaćene kao nacionalne metodologije. Sastavni dio metodologije za ocjenu kemijskoga stanja čini metodologija za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, koja, između ostaloga, definira postupak određivanja pozadinskih koncentracija za tvari koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka.

Na osnovi metodologija predloženih navedenom Studijom proveden je postupak ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika za sva grupirana tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Hrvatske. Tijekom ocjene stanja i procjene rizika pokazalo se da su za pojedina grupirana tijela podzemnih voda podaci iz nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda bili nedostatni ili podataka nije bilo. Zbog navedenoga, određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti tvari provedeno je s niskom razinom pouzdanosti, što je u konačnici rezultiralo i niskom razinom pouzdanosti ocjene kemijskog stanja i procjene rizika za sva grupirana tijela podzemnih voda. S obzirom na tu činjenicu, a uzimajući u obzir preporuke i tehničke vodiče radne grupe C za podzemne vode (u razdoblju od 2015.-2018. godine), koje se odnose na ocjenu kemijskog stanja i procjenu rizika za tijela podzemnih voda u državama članicama Europske unije, pojavila se potreba za definiranjem pouzdanih i robusnih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti,

koje će omogućiti provedbu ocjene stanja i procjene rizika s visokom razinom pouzdanosti za sva grupirana tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Hrvatske.

Projektom zadatkom Hrvatskih voda definirane su svrha i cilj projekta: „Svrha aktivnosti predviđenih ovim projektom je definirati objektivne i pouzdane kriterije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari koje se mogu javljati prirodno i pod utjecajem čovjeka te graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, u okviru nacionalne metodologije za procjenu rizika i ocjenu kemijskog stanja tijela podzemnih voda. Ove kriterije potrebno je testirati s podacima iz nadzornoga i operativnog monitoringa radi provjere njihove učinkovitosti i korištenja za potrebe implementacije Plana (Plana upravljanja vodnim područjima), naročito u dijelu koji se odnosi na procjenu rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja. Cilj projekta je definirati pouzdanu i robusnu metodologiju koja će omogućiti da se sva tijela (pojedinačna i/ili grupirana) podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske ocjene s visokom razinom pouzdanosti“.

U skladu s projektom zadatkom Hrvatskih voda, u ovoj Studiji načinjeno je sljedeće:

- Unaprijeđeni su postojeći konceptualni modeli grupa tijela podzemnih voda na području panonskog dijela Republike Hrvatske, korištenjem svih dostupnih podataka iz: nacionalnoga monitoringa podzemnih voda, monitoringa sirove vode (na crpilištima i izvorištima korištenim za javnu vodoopskrbu) te prostornih baza podataka točkastih i raspršenih izvora onečišćenja. Napravljena je detaljna analiza kvalitete i dostupnosti podataka o kakvoći podzemne i sirove vode s prijedlozima poboljšanja praćenja kemijskih tvari na mjernim postajama.
- Napravljena je analiza mogućnosti izdvajanja homogenih područja (sa sličnim hidrogeološkim i hidrogeokemijskim obilježjima) u grupiranim tijelima podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske, uzimajući u obzir: prostornu raspodjelu osnovnih i/ili sekundarnih i neproduktivnih vodonosnika; dostupne hidrogeološke i hidrogeokemijske podatke i informacije za pojedinačna ili grupirana tijela podzemnih voda, te smjernice i preporuke međunarodnog znanstvenog FP6 projekta: „Background Criteria for Identification of Groundwater Thresholds“ (BRIDGE projekt) i tehničkih vodiča radne skupine C za podzemne vode, u dijelu koji se odnosi na značaj i potrebu izdvajanja homogenih područja za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u podzemnim vodama;

- Izrađen je prijedlog metodologije određivanja pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske. Prilikom izrade metodologije u obzir su uzeti zahtjevi EU direktiva i CIS vodiča, kao i postojeći pristup određivanja pozadinskih koncentracija, definiran Planom. Uz navedeno, proučeni su relevantni znanstveni radovi i iskustva iz Europe i svijeta, kao i preporuke BRIDGE projekta, o primjeni metoda za određivanje pozadinskih koncentracija. Na osnovi svih raspoloživih znanja, informacija i podataka izdvojene su i detaljno opisane metode za određivanje pozadinskih koncentracija, koje imaju široku primjenu u svijetu. Provedena je simulacijska studija kojom su uspoređene metode na osnovi zajedničkih kriterija, a rezultati simulacijske studije omogućili su izbor najpouzdanijih i najrobusnijih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske;
- Primjenom odabranih metoda određene su ambijentalne pozadinske koncentracije tvari, navedenih u dodatku I. i II. Direktive za podzemne vode, kao i tvari preporučenih BRIDGE projektom, za sva grupirana tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Dodatno su prikazane mogućnosti primjene sofisticirane statističke metode (engl. „Grow mixture“ model) na primjeru određivanja pozadinske koncentracije nitrata u grupiranom tijelu podzemne vode Zagreb;
- Izrađen je prijedlog unaprjeđenja metodologije određivanja graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske. Prilikom izrade metodologije u obzir su uzeti zahtjevi EU direktiva i CIS vodiča, kao i postojeći pristup određivanja graničnih vrijednosti, definiran Planom. Također su proučene preporuke BRIDGE projekta, o pristupu određivanju graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, a u obzir su uzeti i rezultati komparativne analize pristupa određivanju graničnih vrijednosti u državama članicama EU iz 2015. godine. Posebna pažnja u prijedlogu unaprjeđenja metodologije graničnih vrijednosti posvećena je primjeni granice kvantifikacije (LOQ) i različitih kriterijskih vrijednosti (standarda kakvoće) te primjenjivosti Faktora sigurnosti, Faktora razrjeđenja i Faktora smanjenja koncentracije onečišćivala u postupku određivanja graničnih vrijednosti;
- Primjenom unaprijeđene metodologije određivanja graničnih vrijednosti određene su preliminarnе i konačne granične vrijednosti tvari (za svako grupirano vodno tijelo);



- Izrađen je prijedlog unaprjeđenja postojećih metodologija za ocjenu stanja i procjenu rizika. Osim kroz unaprjeđenje metodologija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti, poboljšanja metodologije za ocjenu stanja i procjenu rizika naročito su postignuta kroz:
  - o utvrđivanje kriterija za korištenje podataka koji su manji od granice kvantifikacije (LOQ) i
  - o definiranje okolišno značajnoga trenda.
- Primjenom unaprijeđene metodologije procjene rizika i korištenjem svih dostupnih podataka o kakvoći podzemne vode (iz nacionalnog monitoringa) i sirove vode napravljena je procjena rizika za sva grupirana tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. U okviru procjene rizika provedena je analiza statistički i okolišno značajnoga trenda za tvari navedene u dodatku I. i II. Direktive za podzemne vode te za ostale parametre za koje je utvrđeno da doprinose riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva Okvirne direktive o vodama (ODV);
- Za grupirana tijela podzemne vode za koja je utvrđeno da su u riziku od nepostizanja dobrog kemijskoga stanja podzemnih voda, napravljena je daljnja karakterizacija, sukladno zahtjevima ODV-a;
- Izrađene su preporuke za provedbu daljnjih aktivnosti za realizaciju postojećega i pripremu idućega Plana upravljanja vodnim područjima.

Za potrebe realizacije svih aktivnosti, koje su provedene sukladno Projektom zadatku, u obzir su uzeti svi relevantni dokumenti i smjernice, naročito novi CIS vodiči i tehnički izvještaji (od 2015. godine) radne skupine C za podzemne vode. Za potrebe izrade metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija proučena je opsežna znanstvena i stručna literatura, a značajnu dodanu vrijednost projekta predstavljaju rezultati simulacijske analize usporedbe različitih metoda pozadinskih koncentracija, koji su dobiveni u suradnji s matematičarima-statističarima. U cilju unaprjeđenja metodologije određivanja graničnih vrijednosti tvari konzultirani su i korišteni rezultati BRIDGE projekta.

Sukladno zahtjevima iz Projektoga zadatka, sastavni dio ove studije jest CD na kojem se nalaze digitalni podaci u sljedećem obliku:

- Izvještaj strukturiran po poglavljima u pdf formatu, koji sadrži tekstualni dio formatiran kao u uvezanom primjerku;

- Tekstualni dio izvještaja, strukturiran po poglavljima u .doc formatu;
- Grafički dio sa svim podacima u GIS formatu (s pridruženim atributnim podacima), georeferenciranim u projekcijski koordinatni sustav HTRS96/TM.

## 2. Konceptualni modeli grupiranih tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske

## 2. Konceptualni modeli grupiranih tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske

### 2.1. Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode

Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode je monitoring praćenja kemijskog stanja podzemnih voda, nastao kao posljedica usklađenja s *Okvirnom direktivom o vodama* (ODV) Europske Unije, i propisan u *Zakonu o vodama*. Kako bi se moglo odrediti stanje voda propisano *Zakonom o vodama* (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18) i *Uredbom o standardu kakvoće voda* (NN 73/13, 151/14, 80/18), definirani su standardi kakvoće voda za podzemne vode. Prva sustavna praćenja kakvoće podzemnih voda kaptiranih izvorišta na području krša započeta su osamdesetih godina prošloga stoljeća. Nakon toga, 2000. godine uspostavljen je sustavni monitoring podzemnih voda na priljevnim područjima izvorišta grada Zagreba, a 2006. godine i sustavni monitoring podzemnih voda na nacionalnoj razini. Sustavna praćenja provode se u svrhu utvrđivanja kemijskog stanja voda, dugoročnih promjena prirodnih uvjeta, promjena uzrokovanih intenzivnim ljudskim aktivnostima i promjena uslijed provođenja mjera na područjima za koja je utvrđeno da ne ispunjavaju uvjete za dobro stanje.

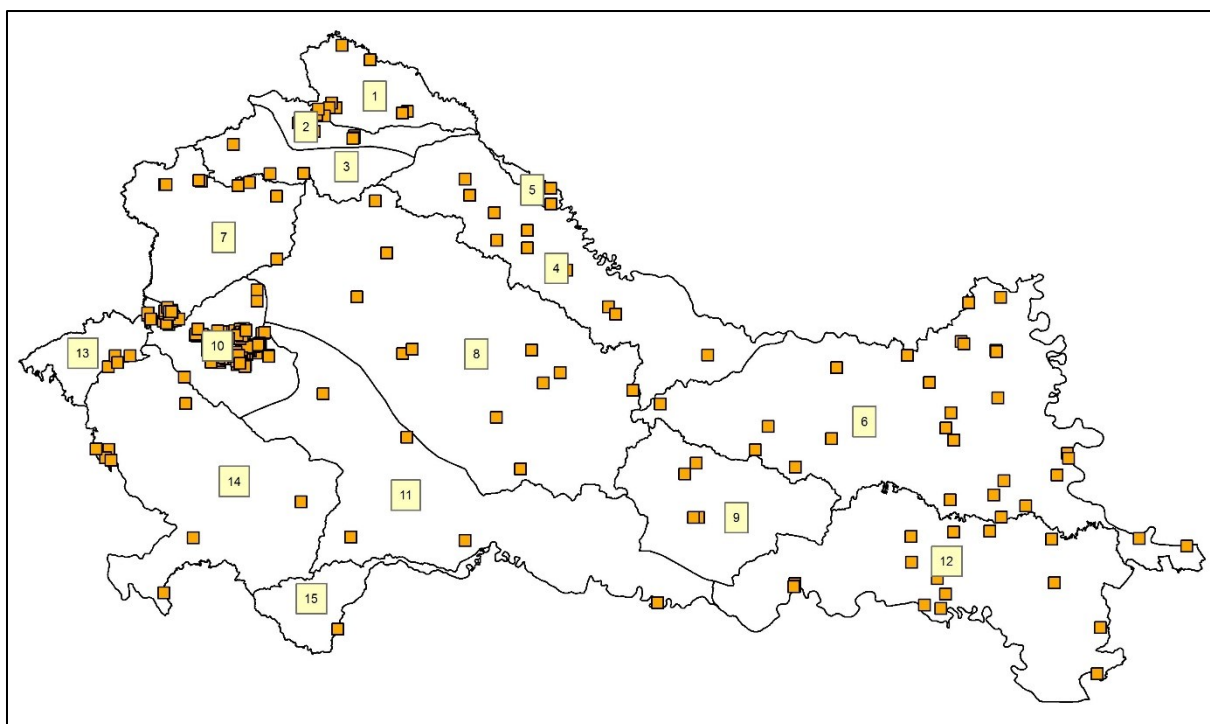
Plan praćenja stanja voda u Republici Hrvatskoj izrađuje se u Hrvatskim vodama. Na opažачkim postajama ispituju se osnovni pokazatelji (otopljeni kisik, pH vrijednost, alkalitet, temperatura vode), pokazatelji za koje su propisane vrijednosti standarda kakvoće podzemnih voda (nitrati i aktivne tvari u pesticidima) te specifične onečišćujuće tvari (arsen, kadmij, olovo, živa, amonij, kloridi, sulfati, ortofosfati/fosfor, suma trikloetena i tetrakloretena i električna vodljivost). Dodatno se prate još ostali metali (željezo, mangan, bakar, cink, krom i nikal), organski spojevi i pokazatelji režima kisika (KPK-Mn, TOC) te mikrobiološki pokazatelji. Kemijsko stanje podzemnih voda svrstava se u dvije kategorije: dobro i loše (Čupić et al., 2016).

Ocjena kemijskog stanja, kao i procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, grupiranih tijela podzemne vode (GTPV), temelji se na korištenju podataka nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode kroz provedbu klasifikacijskih testova „Test prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ i „Test ocjena opće kakvoće“, što je detaljnije opisano u Poglavlju 8.

Mjerne postaje postoje u svim vodnim tijelima (Tablica 2.1, Slika 2.1). Međutim, potrebno je naglasiti kako se navedeni testovi trenutno ne mogu provesti u grupiranom vodnom tijelu podzemne vode Donji tok Une, s obzirom da ne postoji dovoljan broj opažačkih postaja (potrebne su minimalno tri). Nadalje, ukupan broj opažačkih postaja je 270, no za postaju 52621 nije poznata lokacija, odnosno njezine koordinate.

Tablica 2.1. Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode u brojkama

Rbr	Kod GTPV	Grupa tijela podzemne vode	Površina grupe tijela podzemne vode (km <sup>2</sup> )	Ukupni broj piezometara iz nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode	Gustoća mreže (na 1000 km <sup>2</sup> )
1	CDGI_18	Međimurje	746,83	7	9,4
2	CDGI_19	Varaždinsko područje	402,11	9	22,4
3	CDGI_20	Sliv Bednje	724,92	3	4,1
4	CDGI_21	Legrad - Slatina	2.370,58	11	4,6
5	CDGI_22	Novo Virje	97,30	3	30,8
6	CDGI_23	Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	5.010,97	29	5,8
7	CSGI_24	Sliv Sutle i Krapine	1.405,99	8	5,7
8	CSGN_2 5	Sliv Lonja - Ilova - Pakra	5.188,11	11	2,1
9	CSGN_2 6	Sliv Orljave	1.575,64	5	3,2
10	CSGI_27	Zagreb	987,91	147	149,8
11	CSGI_28	Lekenik - Lužani	3.445,60	5	1,5
12	CSGI_29	Istočna Slavonija - sliv Save	3.329,40	15	4,5
13	CSGI_30	Žumberak - Samoborsko gorje	443,47	4	9,0
14	CSGI_31	Donji tok Kupe	2.871,41	11	3,8
15	CSGI_32	Donji tok Une	540,78	1	1,8
				<b>269</b>	



Slika 2.1. Prostorni raspored mjernih postaja iz Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode

Početak opažanja kakvoće podzemnih voda u okviru monitoringa kakvoće je različit na pojedinim opažачkim postajama i mijenja se od 2001. godine. Na 96 postaja monitoring se provodi od 2001. godine do danas. U 2007. godini, u monitoring mrežu je uključeno 65 opažачkih postaja, a 2015. godine njih 42 (Tablica 2.2). Sukladno navedenome, 2007. godina se koristi kao referentna tj. bazna godina Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode, sukladno odredbama *Uredbe o standardu kakvoće voda*.

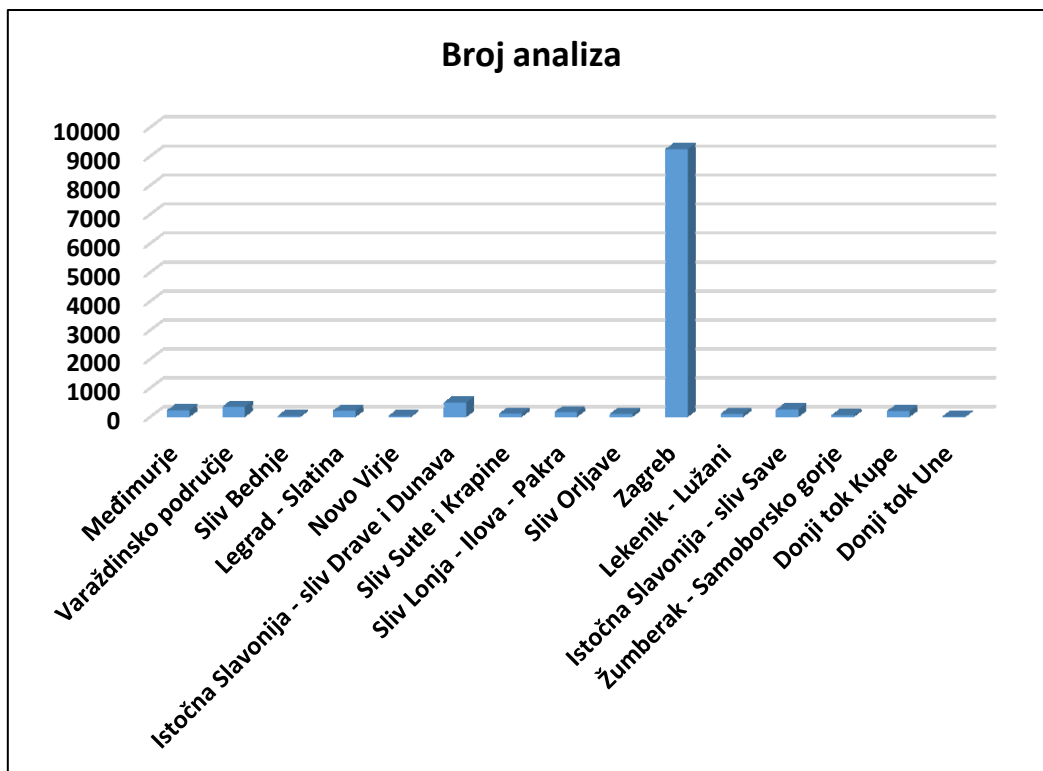
Za potrebe provedbe projekta ustupljeni su podaci kakvoće podzemne vode, posebno za svako grupirano tijelo podzemne vode, u obliku Excel datoteka. Prvi uvid u podatke pokazao je kako postoji velika razlika u broju dostupnih kemijskih analiza (za razdoblje od 2007. do 2017. godine), što se slaže s prethodno navedenim brojem opažачkih bušotina (Slika 2.2). Kao i kod broja piezometara, većina analiza vezana je uz grupirano vodno tijelo Zagreb. Dodatno, utvrđeno je kako postoji razlika i u broju dostupnih parametara po grupiranim vodnim tijelima (Slika 2.3), što znači da se ne prate svi isti parametri u svim grupiranim tijelima podzemne vode. Detaljniji uvid u podatke ukazao je na sljedeće probleme:

- U većini slučajeva datumi nisu definirani kao numeričke vrijednosti, već kao tekstualne.

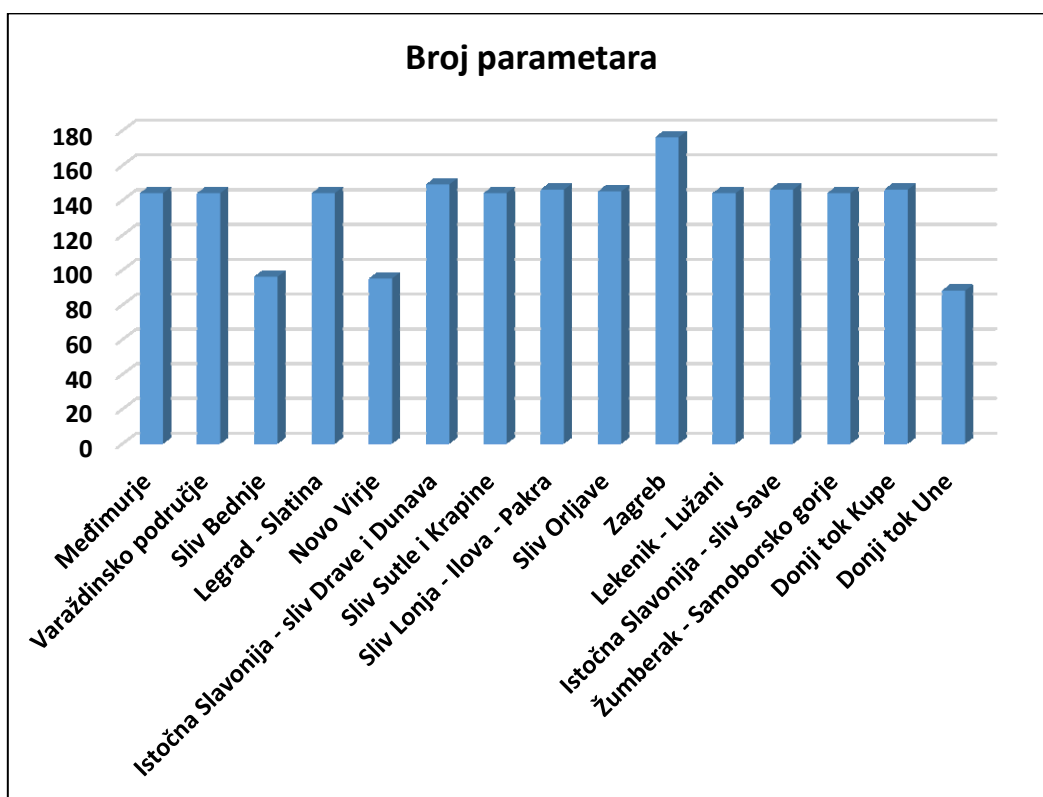
- U većini slučajeva, brojke nisu prikazane kao numeričke vrijednosti, već kao tekstualne.
- Postoje parametri koji se ponavljaju (primjerice električna vodljivost, otopljeni kisik i dr.), a nemaju isti broj zapisa.
- Postoje parametri za koje nisu navedene vrijednosti mjerenja.
- Intervali uzorkovanja su različiti, iako se vidi poboljšanje u vidu dostupnih kvartalnih podataka u zadnjim godinama mjerenja.
- Ne postoje informacije o korištenim analitičkim metodama te granicama detekcije i kvantifikacije.

Tablica 2.2. Razdoblja mjerenja na objektima „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode“

Razdoblje mjerenja	Broj objekata
2001-2017	96
2002-2017	10
2003-2017	14
2004-2017	1
2007-2016	47
2007-2017	18
2008-2016	1
2009-2016	2
2009-2017	2
2010-2016	5
2010-2017	6
2011-2016	2
2012-2016	3
2014-2017	6
2015-2016	42
2015-2017	3
2016-2016	11
<b>UKUPNO:</b>	<b>269</b>



Slika 2.2. Broj dostupnih kemijskih analiza iz „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode“ u grupiranim vodnim tijelima u panonskom dijelu Republike Hrvatske



Slika 2.3. Broj dostupnih parametara iz „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode“ u grupiranim vodnim tijelima u panonskom dijelu Republike Hrvatske



Ukoliko se usporede podaci iz 2016. godine (stari Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode) i 2018. godine (novi Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode), može se uočiti dosta velika razlika. Iz Tablice 2.3 vidljivo je da je povećan ukupan broj opažačkih postaja u odnosu na 2016. godinu. Također, tri grupirana vodna tijela - Sliv Bednje, Novo Virje i Donji tok Une – konačno su dobila mjerne postaje. Osim u njima, porastao je broj opažačkih postaja u još sedam grupiranih vodnih tijela podzemne vode. Iako se vidi generalno povećanje opažačkih postaja, 43 opažačke postaje su izbačene u odnosu na monitoring iz 2016. godine.

Tablica 2.3 Usporedba starog i novog Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode

Rbr	Grupa tijela podzemne vode	Ukupni broj piezometara 2018	Gustoća mreže (na 1000 km <sup>2</sup> )	Ukupni broj piezometara 2016	Gustoća mreže (na 1000 km <sup>2</sup> )
1	Međimurje	7	9,4	8	10,7
2	Varaždinsko područje	9	22,4	11	27,4
3	Sliv Bednje	3	4,1	-	-
4	Legrad - Slatina	11	4,6	9	3,8
5	Novo Virje	3	30,8	-	-
6	Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	29	5,8	21	4,2
7	Sliv Sutle i Krapine	8	5,7	5	3,6
8	Sliv Lonja - Ilova - Pakra	11	2,1	4	0,8
9	Sliv Orljave	5	3,2	4	2,5
10	Zagreb	147	149,8	151	152,8
11	Lekenik - Lužani	5	1,5	6	1,7
12	Istočna Slavonija - sliv Save	15	4,5	21	6,3
13	Žumberak - Samoborsko gorje	4	9,0	1	2,3
14	Donji tok Kupe	11	3,8	7	2,4
15	Donji tok Une	1	1,8	-	-
		<b>269</b>		<b>220</b>	

## 2.2. Monitoring sirove vode

Monitoring sirove vode se provodi od 2009. godine, prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe* (NN 125/17). S obzirom da se sirova voda uglavnom ne distribuira potrošačima bez prethodne obrade i/ili bar dezinfekcije važno je definirati svrhu praćenja kakvoće sirove vode. Uz monitoring vode za piće u distribucijskoj mreži, monitoring izvorišta vode namijenjenih javnoj

vodoopskrbi pokrenut je, između ostalog, s ciljem dobivanja odgovora na pitanja kakve je kakvoće sirova voda i koje tehnološke postupke je potrebno uvesti za osiguranje zdravstveno ispravne vode za piće u Hrvatskoj. Nadalje, monitoring sirove vode na izvorištima gdje je onečišćenje češće prisutno doprinosi razumijevanju izvora onečišćenja i varijabilnosti u kakvoći vode. Bez poznavanja i razumijevanja što se događa s vodom na izvorištu i u slivnom području nema učinkovitog upravljanja rizicima u vodoopskrbnom sustavu (Nakić & Dadić, 2015). U tom smislu, ovaj monitoring služi kao dopuna nacionalnom monitoringu kakvoće podzemne vode prilikom ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika. Činjenica jest da ovaj monitoring obuhvaća značajna crpilišta i izvorišta, međutim nije poznato jesu li u isti uključene sve reprezentativne lokacije zdenaca ili crpilišta u sustavu javne vodoopskrbe, sukladno zahtjevima monitoringa za praćenje ciljeva za zaštićena područja za pitke vode. Potrebno je naglasiti da je temeljni cilj ovoga monitoringa osiguranje zdravstveno ispravne vode za piće, međutim, upravo radi zadovoljenja ciljeva za zaštićena područja za pitke vode, isti bi se morao provoditi i sa svrhom ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika za tijela podzemne vode, u dijelu koji se odnosi na provedbu testa za zaštićena područja za pitke vode („DWPA“ test, engl. Drinking Water Protected Areas). S obzirom na navedeno, kakvoću sirove vode potrebno je pratiti u odnosu na specifične zahtjeve koji proizlaze iz CIS vodiča i tehničkih vodiča za nadzorni i operativni monitoring, što trenutno nije slučaj. Osim toga, u cilju usporedbe i dopune podataka iz nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemnih voda, potrebno je uskladiti učestalost praćenja pojedinih parametara kakvoće sirove vode s učestalosti praćenja parametara u okviru nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemnih voda, što također trenutno nije slučaj. Naime, kao i u prethodnom slučaju (nacionalnoga monitoringa kakvoće) pokazalo se da, prilikom provedbe procjene rizika, učestalost uzimanja uzoraka u okviru ovoga monitoringa, u pojedinim slučajevima, nije bila zadovoljavajuća, radi čega nije bilo moguće provesti „DWPA“ test te definirati trendove. Zbog navedenih razloga, pouzdanost dobivenih rezultata je u određenom broju slučajeva bila niska.

Ukupan broj mjernih postaja, u grupama tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske na kojima se provodi monitoring kakvoće sirove vode, a koji su korišteni u okviru DWPA testa je 157, iako ih u sumi ima više. Mjernih postaja nema jedino u vodnom tijelu Donji tok Une (Tablica 2.4, Slika 2.4).

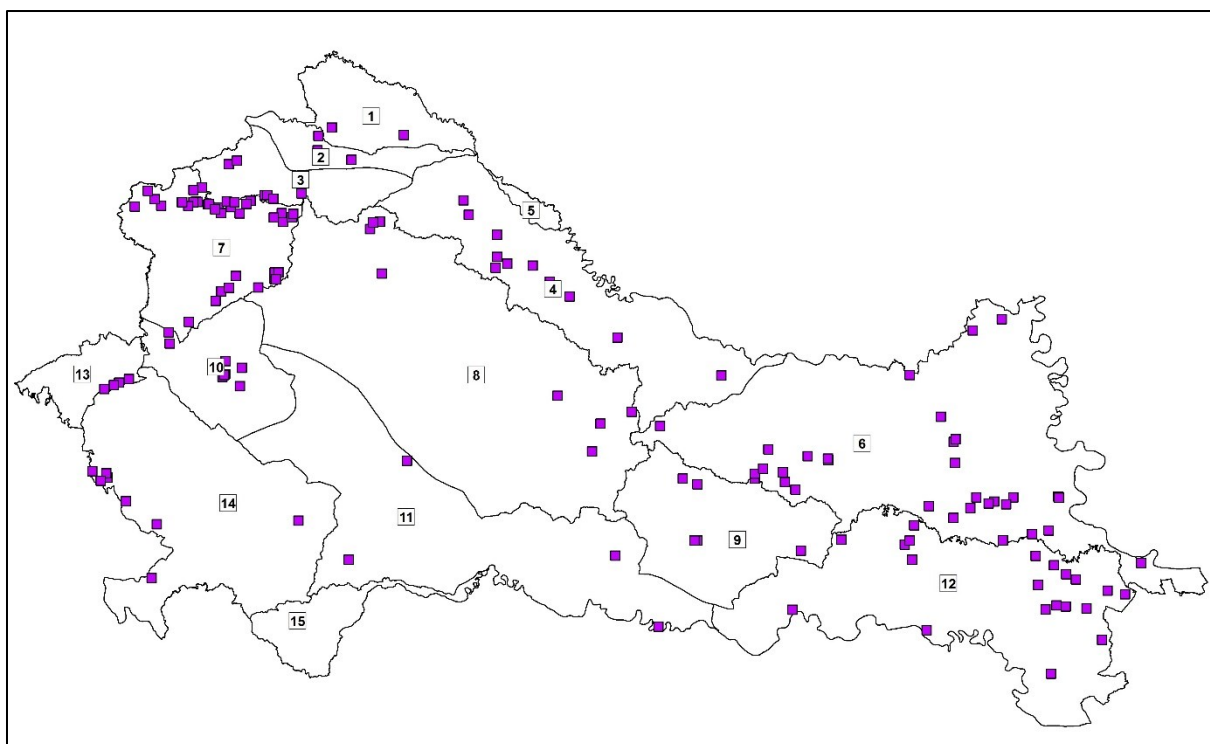
Naime, novi podaci za analizu sirove vode dobiveni su u obliku četiri Excel datoteke naziva *Export baze HZJZ - XXXX\_v2\_izvorista.xlsx*, gdje XXXX predstavlja godinu od 2014-2017.

Dobiveni podaci u te četiri datoteke su se odnosili na čitav teritorij Republike Hrvatske. Iz tih datoteka su za potrebe ovog Izvješća izdvojeni oni objekti koji pripadaju panonskom dijelu Republike Hrvatske. Njih je bilo ukupno 219 (Tablica 2.5), međutim za čak njih 36 nisu dobivene koordinate te se krenulo u detaljnu potragu, preko upita Naručitelju ili pretragom ostalih dostupnih baza podataka. U obzir su uzeti i podaci koji su obrađeni u prethodnom izvješću iz 2016. godine jer je cilj bio spojiti stare i nove podatke (Tablica 2.5).

Također, potrebno je naglasiti kako su stari podaci kakvoće sirove vode ustupljeni po županijama i u drugom formatu te ih se zbog navedenoga moralo spojiti u novu Excel datoteku kako bi se procjena rizika i izračun trendova mogao provesti. Analizom podataka utvrđeno je da je u monitoring sirove vode uvršteno mnogo novih izvorišta s vrlo malim brojem analiza. Sukladno navedeno, sva izvorišta za koje je utvrđeno da nemaju minimalno pet podataka, nisu korištena u daljnjoj analizi podataka, njih 96. Iako navedena izvorišta trenutno nemaju dovoljan broj podataka, potiče se njihovo praćenje, najmanje kvartalno, kako bi zaključak o ocjeni kemijskog stanja i procjeni rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja u sljedećem Planu upravljanja vodnim područjima, bio pouzdaniji.

Tablica 2.4. Monitoring sirove vode

Rbr	Kod GTPV	Grupa tijela podzemne vode	Površina grupe tijela podzemne vode (km <sup>2</sup> )	Ukupni broj zdenaca/crpilišta i izvorišta iz monitoringa kakvoće sirove vode	Gustoća mreže (na 1000 km <sup>2</sup> )
1	CDGI_18	Međimurje	746,83	2	2,7
2	CDGI_19	Varaždinsko područje	402,11	3	7,5
3	CDGI_20	Sliv Bednje	724,92	7	9,7
4	CDGI_21	Legrad - Slatina	2.370,58	11	4,6
5	CDGI_22	Novo Virje	97,30	-	-
6	CDGI_23	Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	5.010,97	34	6,8
7	CSGI_24	Sliv Sutle i Krapine	1.405,99	38	27,0
8	CSGN_25	Sliv Lonja - Ilova - Pakra	5.188,11	8	1,5
9	CSGN_26	Sliv Orljave	1.575,64	7	4,4
10	CSGI_27	Zagreb	987,91	8	8,1
11	CSGI_28	Lekenik - Lužani	3.445,60	4	1,2
12	CSGI_29	Istočna Slavonija - sliv Save	3.329,40	21	6,3
13	CSGI_30	Žumberak - Samoborsko gorje	443,47	4	9,0
14	CSGI_31	Donji tok Kupe	2.871,41	10	3,5
15	CSGI_32	Donji tok Une	540,78	-	-
				<b>157</b>	



Slika 2.4. Prostorni raspored izvorišta iz monitoringa kakvoće sirove vode

Tablica 2.5. Usporedba dobivenih starih i novih podataka u GIS-u

ID	NAZIV	SIROVA 2014-2017	SIROVA 2009-2013	U NOVOM I STAROM SETU
1	MEĐIMURJE	2	2	2
2	VARAŽDINSKO PODRUČJE	3	10	3
3	SLIV BEDNJE	7	11	7
4	LEGRAD - SLATINA	8	10	5
5	NOVO VIRJE	0	0	0
6	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV DRAVE I DUNAVA	39	29	26
7	SLIV SUTLE I KRAPINE	28	38	22
8	SLIV LONJA - ILOVA - PAKRA	25	11	5
9	SLIV ORLJAVE	7	6	5
10	ZAGREB	16	15	8
11	LEKENIK - LUŽANI	1	6	1
12	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV SAVE	21	22	18
13	ŽUMBERAK - SAMOBORSKO GORJE	11	5	3
14	DONJI TOK KUPE	15	12	8
15	DONJI TOK UNE	0	2	0
	<b>PROSTORNO LOCIRANI</b>	<b>183</b>	<b>179</b>	<b>113</b>
	<b>UKUPNO GIS 2014-2017 PANON (PRIPADNOST ŽUPANIJ)</b>	<b>219</b>		
	<b>UKUPNO OBJEKATA BEZ KOORDINATA</b>	<b>36</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

Zbog problema navedenih u prethodnom dijelu teksta, koordinate su na kraju pridružene navedenim objektima i krenulo se u daljnju analizu u GIS-u. U prvoj fazi su prostorno analizirani i uspoređeni objekti iz razdoblja 2009-2013 s objektima iz razdoblja 2014-2017 i ustanovljeno je sljedeće:

- Velik broj objekata (promatrani su samo oni u oba seta, njih 113) je u novom setu pomaknut i to značajno što otežava ikakvo spajanje podataka u SHP datoteci jer se ne zna koja je koordinata točna. Dakle, postoji (i dalje) veliki problem s koordinatama. Također, za 36 objekata kojima koordinate nisu bile dostupne, opet su dostavljane koordinate u starom kartografskom projekcijskom sustavu, iako je HTRS96/TM projekcija već osam godina službena u RH.
- Neki objekti su iz nepoznatih razloga dospjeli na drugo udaljeno crpilište što ne može biti zbog GDPR-a i skrivanja prave lokacije objekta. Zdenac B-2 s crpilišta Bartolovec nalazi se na lokaciji crpilišta Vinokovščak, Zdenac Z-2 crpilišta Nedelišće nalazi se na lokaciji crpilišta Prelog. U prvom slučaju radi se o 11 km a u drugom 20 km udaljenosti od prave lokacije.
- Isti objekti su u jednom setu (vremenskom razdoblju) u jednom grupiranom tijelu podzemne vode, a u drugom setu u drugom, što utječe na prostornu analizu i svu daljnju statistiku.
- Nekim objektima piše da ih treba obrisati (četiri izvorišta), ali nalaze se u Excel datoteci, te su se pojavili i u GIS-u.
- Uočena je višeznačnost naziva istih izvorišta u jednom i drugom setu (Bijeli Zdenci-Bijeli zdenci, Dobri Zdenci-Dobri zdenci, Bukovje u dva grupirana vodna tijela itd.).
- Neka izvorišta imaju u nazivu oznaku objekta (zdenca), a ne oznaku izvorišta.

Vrlo je teško zbog ovih i drugih problema dobiti usklađenost između podataka u Excel datoteci (gdje su analize provedene na izvorištima) s podacima u GIS datoteci i to može biti predmet nekog novog projektnog zadatka. U tom zadatku trebalo bi učiniti sljedeće:

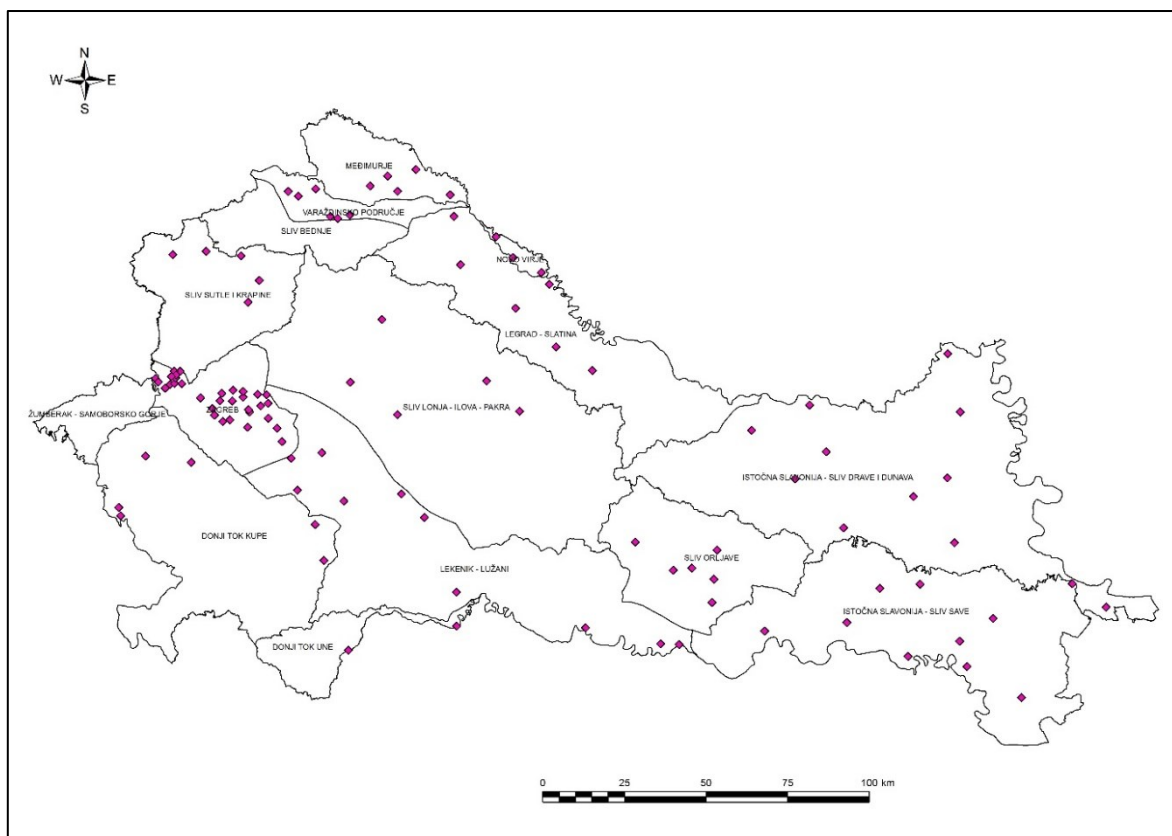
- Izmijeniti SHP datoteku tako da se svi objekti nalaze na pravoj lokaciji, a da u atributnoj tablici postoje koordinate centroida najbližeg naselja, u cilju skrivanja pravih koordinata, prema smjernicama EU. Pomoću tih koordinata se naknadno može kreirati nova SHP datoteka koju traži EU.
- Ujednačiti nazive objekata, izvorišta i crpilišta u SHP i XLSX datoteci.
- Ujednačiti broj objekata u oba seta podataka, a to će biti moguće tek kad se provjere svi objekti, lokacijski i prema opisnim podacima.

Zbog ustanovljenih problema kod identifikacije lokacija pojedinih izvorišta i crpilišta, predlaže se detaljna evaluacija lokacija svih izvorišta i crpilišta koja će se u budućnosti koristiti u okviru monitoringa sirove vode, kao i detaljna determinacija njihovih karakteristika, pri čemu se najviše misli na dubine i intervale filtra zdenaca. Sukladno svemu navedenome, u okviru „DWPA“ testa korištena su samo ona izvorišta za koje je bilo sigurno da se nalaze u određenom grupiranom vodnom tijelu podzemne vode i koja su imala dovoljan broj podataka, kao što je to prikazano u Tablici 2.4.

### 2.3. Usporedba aktualnih monitoringa s predloženim monitorinzima iz 2016. godine

U Studiji „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ iz 2016. godine, jedan od zadataka Studije je bio prijedlog tri monitoringa, dva za kakvoću i jedan količinski. U ovoj Studiji je potrebno usporediti trenutni Nacionalni monitoring kakvoće s predloženim nadzornim i operativnim monitoringom kemijskog stanja iz 2016. godine. Isto tako, potrebno je provjeriti može li se monitoring sirove vode iskoristiti za popunjavanje „rupa u grupiranim vodnim tijelima“ u nekim od monitoringa.

Predloženi nadzorni monitoring kemijskog stanja iz 2016. godine uključio je 112 objekata. Grupirana vodna tijela podzemne vode Sliv Bednje i Žumberak – Samoborsko gorje nisu imala niti jedan objekt u tom monitoringu (Slika 2.5).



Slika 2.5. Predloženi nadzorni monitoring kemijskog stanja iz 2016. godine

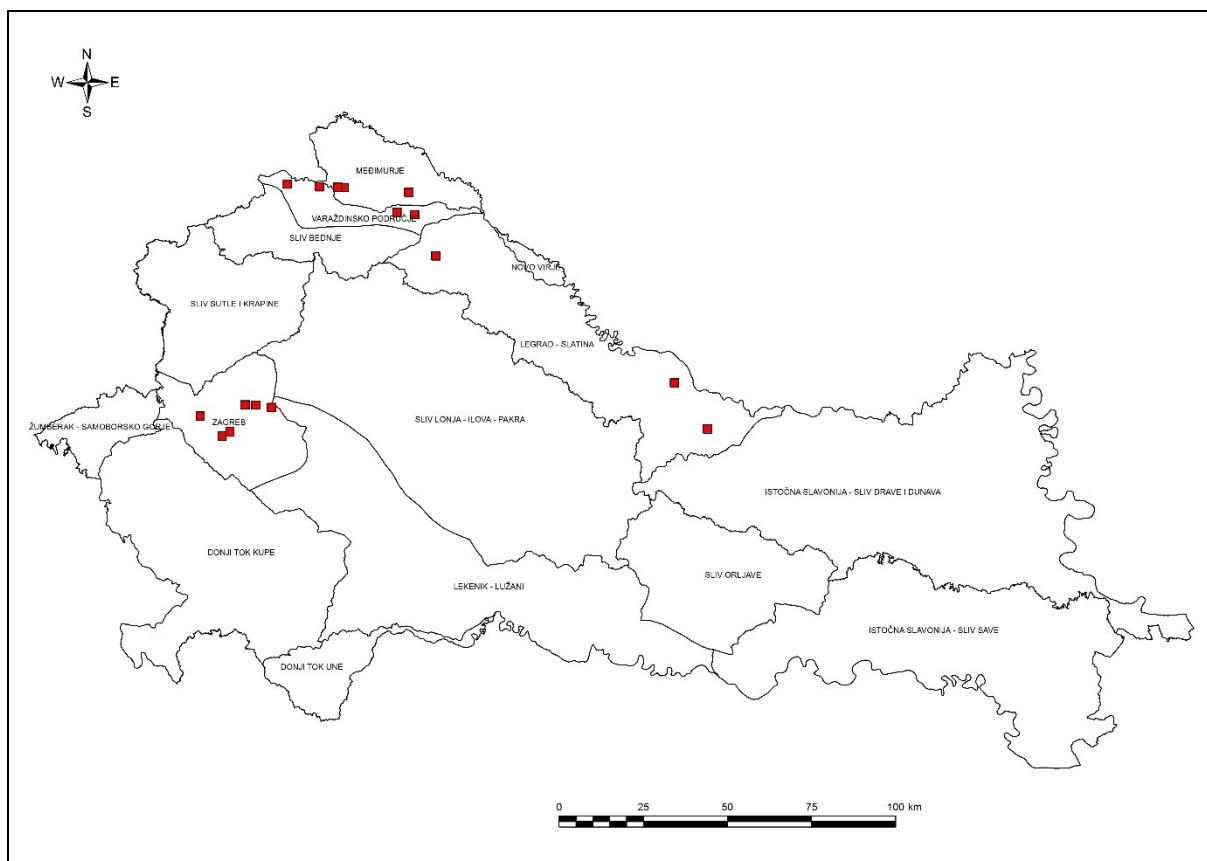
Broj postaja i gustoća mreže tog monitoringa za svako grupirano vodno tijelo prikazani su u Tablici 2.6.

Tablica 2.6. Prostorni podaci predloženog nadzornog monitoringa kemijskog stanja iz 2016. godine

Kod GTPV	Grupa tijela podzemne vode	Površina grupe tijela podzemne vode (km <sup>2</sup> )	Predložen broj mjernih postaja u GTPV	Gustoća mreže (na 1000 km <sup>2</sup> )
CDGI_18	Međimurje	746,83	5	7
CDGI_19	Varaždinsko područje	402,11	7	17
CDGI_20	Sliv Bednje	724,92	-	-
CDGI_21	Legrad - Slatina	2.370,58	6	3
CDGI_22	Novo Virje	97,30	3	31
CDGI_23	Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	5.010,97	11	2
CSGI_24	Sliv Sutle i Krapine	1.405,99	6	4
CSGN_25	Sliv Lonja - Ilova - Pakra	5.188,11	5	1
CSGN_26	Sliv Orljave	1.575,64	6	4
CSGI_27	Zagreb	987,91	34	34
CSGI_28	Lekenik - Lužani	3.445,60	10	3
CSGI_29	Istočna Slavonija - sliv Save	3.329,40	11	4
CSGI_30	Žumberak - Samoborsko gorje	443,47	-	-
CSGI_31	Donji tok Kupe	2.871,41	6	2
CSGI_32	Donji tok Une	540,78	2	4
			<b>8</b>	

Predloženi operativni monitoring kemijskog stanja iz 2016. godine uključio je 17 objekata koji se nalaze u četiri grupirana tijela podzemne vode koja su u riziku (Slika 2.6, Tablica 2.7).





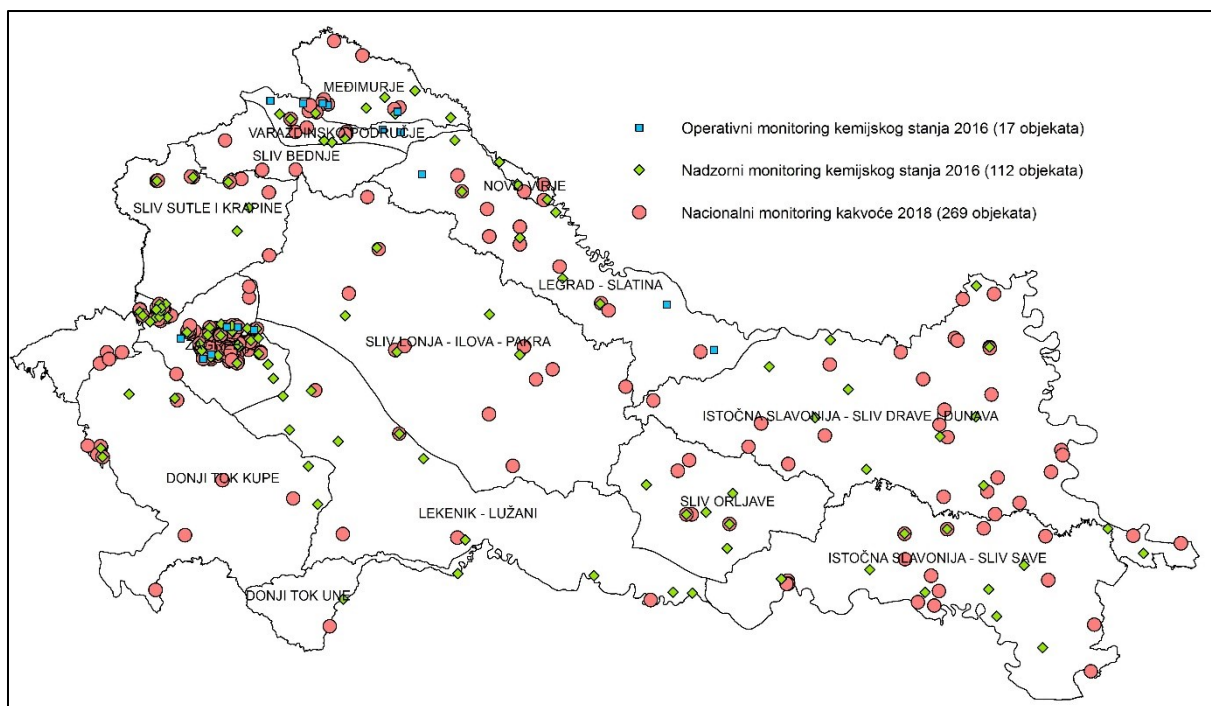
Slika 2.6. Predloženi operativni monitoring kemijskog stanja iz 2016. godine

Tablica 2.7. Prostorni podaci predloženog operativnog monitoringa kemijskog stanja iz 2016. godine

Kod GTPV	Grupa tijela podzemne vode	Površina grupe tijela podzemne vode (km <sup>2</sup> )	Predložen broj mjernih postaja u GTPV	Gustoća mreže (na 1000 km <sup>2</sup> )
CDGI_18	Međimurje	746,83	3	4
CDGI_19	Varaždinsko područje	402,11	4	10
CDGI_21	Legrad - Slatina	724,92	3	1
CSGI_27	Zagreb	2.370,58	7	7
			17	

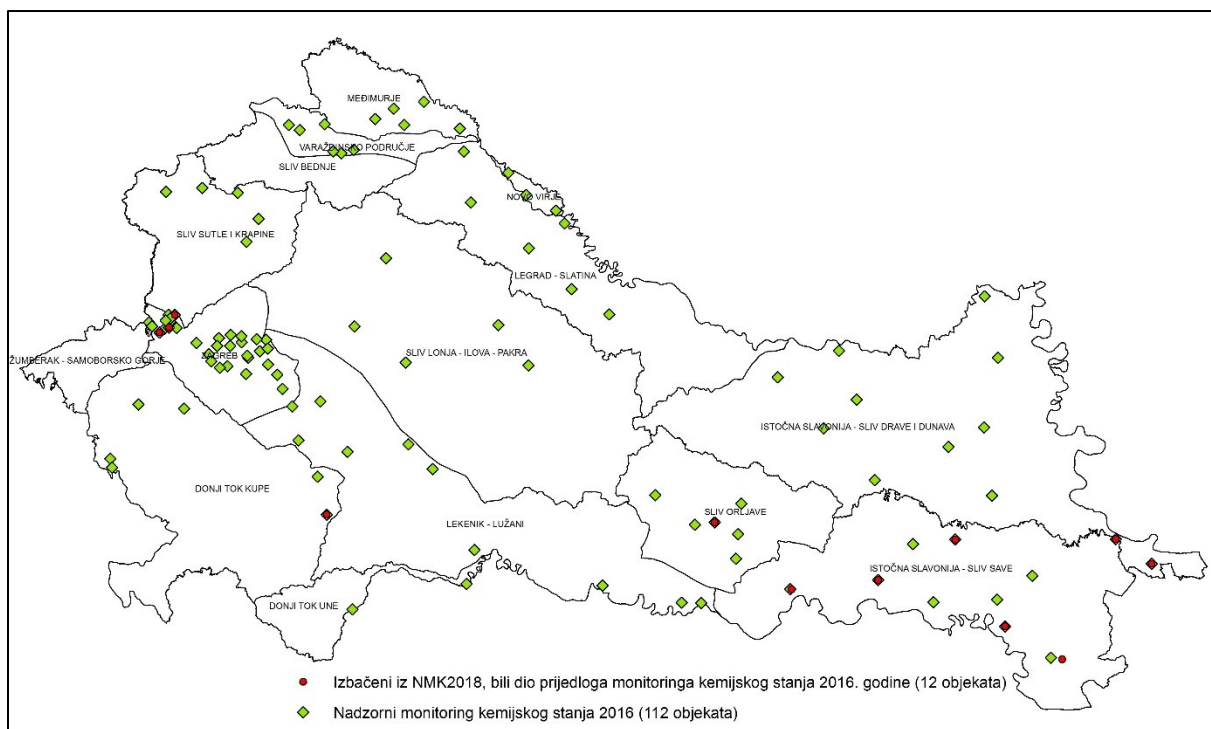
Aktualni „Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode“ je u ovom Izvješću opisan u poglavlju 2.1, Slikom 2.1 i Tablicom 2.1.

Za provjeru, izrađena je karta s istovremenim prikazom predloženog nadzornog i operativnog monitoringa kemijskog stanja iz 2016. godine i Nacionalnog monitoringa kakvoće (NMK) iz 2018. godine (Slika 2.7).



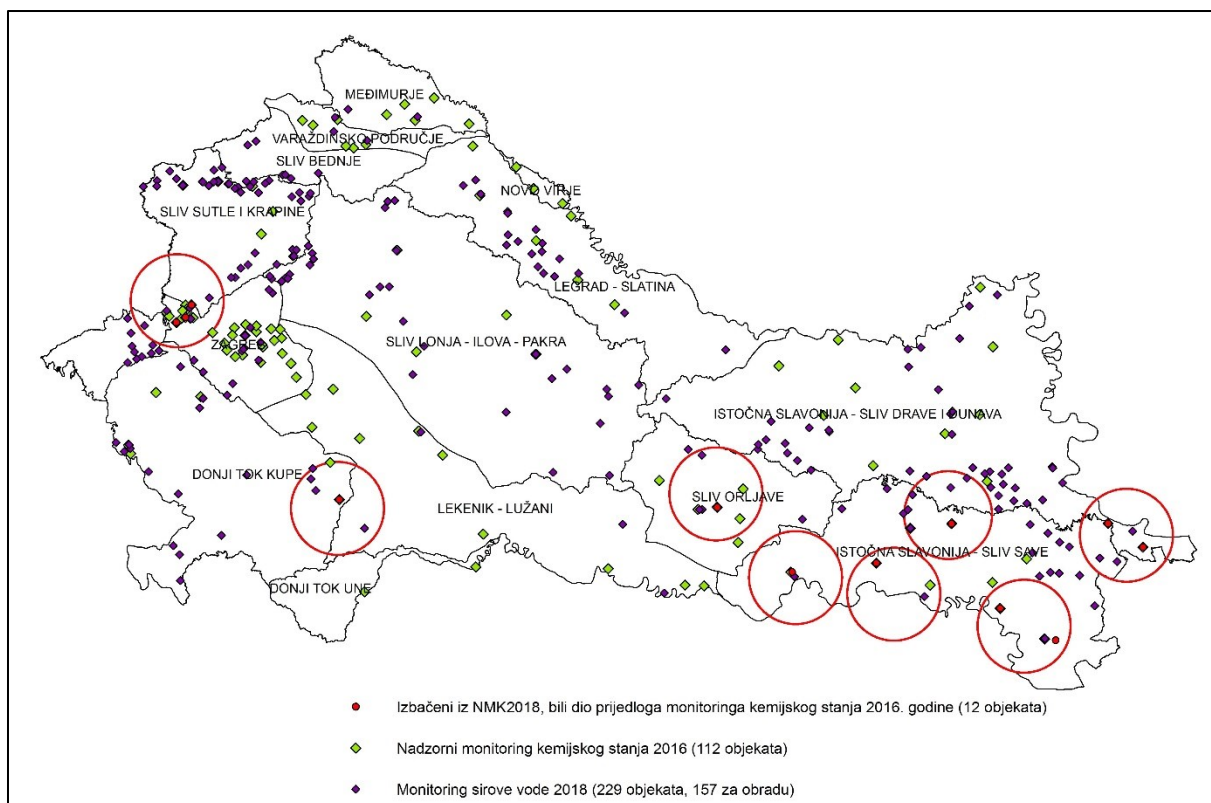
Slika 2.7. Zajednički prikaz predloženih monitoringa kemijskog stanja iz 2016. godine i NMK 2018

Daljnjom analizom je uočeno sljedeće: U 2016. godini su u okviru spomenutog Izvješća predloženi nadzorni i operativni monitoring kemijskog stanja. U te monitoringe je, iz tadašnjeg Nacionalnog monitoringa kakvoće, uvršten ukupno 70 objekt, 60 objekata u nadzorni i 10 objekata u operativni monitoring. Od njih 70, u trenutnom Nacionalnom monitoringu kakvoće iz 2018. godine, nedostaje njih 12, i svi su ujedno objekti bili uključeni u nadzorni monitoring kemijskog stanja (Slika 2.8).



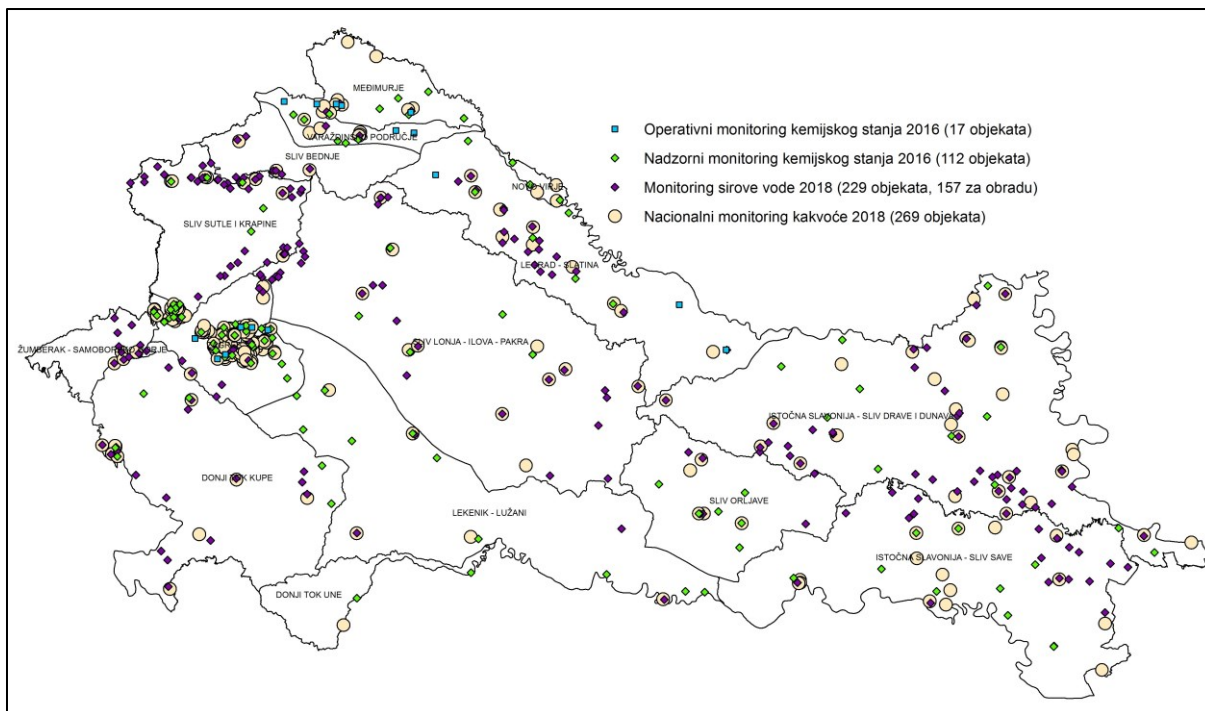
Slika 2.8. Prikaz objekata koji su isključeni iz nadzornog monitoringa, isključivanjem iz NMK 2018

Na tih 12 lokacija potrebno je uključiti, ukoliko je moguće, lokacije monitoringa sirove vode pa slijedi karta koja prikazuje dodatno i taj sloj (Slika 2.9).



Slika 2.9. Prikaz područja gdje bi trebalo uključiti objekte iz monitoringa sirove vode za nadopunu nadzornog monitoringa

Kao i u Studiji iz 2016. godine, izrađena je karta koja obuhvaća predložena dva monitoringa kemijskog stanja iz 2016. godine i monitoring sirove vode iz 2018. godine s jedne strane, te Nacionalni monitoring kakvoće iz 2018. godine. Taj zajednički prikaz ovih monitoringa vidljiv je na Slici 2.10.



Slika 2.10. Zajednički prikaz predloženih monitoringa kemijskog stanja iz 2016. godine, te monitoringa sirove vode 2018 i NMK 2018

Za svako grupirano vodno tijelo podzemne vode detaljno je provjereno brojno stanje predloženih monitoringa (Tablica 2.8).

Tablica 2.8. Pregled objekata u četiri monitoringa

Kod GTPV	Grupa tijela podzemne vode	Predložen broj mjernih postaja NMKEMS <sup>a</sup> /OMKEMS <sup>b</sup> 2016	Broj objekata iz NMK2018 <sup>c</sup>	Broj objekata iz MONSV2018 <sup>d</sup>	Ukupno objekata
CDGI_18	Međimurje	5 / 3	0	2	10
CDGI_19	Varaždinsko područje	7 / 4	2	3	15
CDGI_20	Sliv Bednje	0 / 0	0	7	7
CDGI_21	Legrad - Slatina	6 / 3	2	19	30
CDGI_22	Novo Virje	3 / 0	0	0	3
CDGI_23	Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	11 / 0	1	45	57
CSGI_24	Sliv Sutle i Krapine	6 / 0	3	42	51
CSGN_25	Sliv Lonja - Ilova - Pakra	5 / 0	3	30	38
CSGN_26	Sliv Orljave	6	2	8	16
CSGI_27	Zagreb	34 / 7	25	18	74
CSGI_28	Lekenik - Lužani	10 / 0	3	4	17
CSGI_29	Istočna Slavonija - sliv Save	11 / 0	2	22	35
CSGI_30	Žumberak - Samoborsko gorje	0 / 0	0	11	11
CSGI_31	Donji tok Kupe	6 / 0	3	18	27
CSGI_32	Donji tok Une	2 / 0	0	0	2
		10,86 / 17	46	229	393

<sup>a</sup>NMKEMS2016 – Predloženi nadzorni monitoring kemijskog stanja iz 2016. godine

<sup>b</sup>OMKEMS2016 – Predloženi operativni monitoring kemijskog stanja iz 2016. godine

<sup>c</sup>NMK2018 – Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode iz 2018. godine

<sup>d</sup>MONSV2018 – Monitoring sirove vode na crpilištima/izvorištima u 2018. godini (ovdje je nabrojan ukupan broj objekata, dok je broj objekata koji je uzet za daljnju analizu 157)

## 2.4. Prostorne baze podataka točkastih i raspršenih izvora onečišćenja

### 2.4.1. Metodologija

Za svako od tijela (grupe tijela) podzemne vode provedena je analiza opterećenja i utjecaja ljudskih djelatnosti na podzemne vode, obzirom na novo prikupljene podatke. Raspoloživi izvori onečišćenja su grupirani u skupine točkastih i raspršenih izvora, a svi raspoloživi podaci su kao slojevi uneseni u GIS projekt.

Aktivni izvori zagađenja su oni koji zasigurno emitiraju zagađenje te mogu biti stalni i povremeni. Stalni izvori emitiraju se cijelo vrijeme promatranja te na iste ne utječu hidrološki uvjeti. Dije se na:

- a) Točkaste izvore - industrijski influenti, uređaji za pročišćavanje otpadnih voda, drenažne rudničke vode, riblje farme, septičke jame i dr.,

b) Raspršene ili difuzne izvore - poljoprivredna aktivnost na navodnjavanim površinama.

U stalne izvore zagađenja pripadaju i oni izvori koji bi u idealnim uvjetima trebali pripadati potencijalnim izvorima zagađenja (npr. kanalizacijska mreža, odlagališta komunalnog i industrijskog otpada, divlja odlagališta i napuštene šljunčare).

Potencijalni izvori zagađenja dijele se na:

- a) Točkaste izvore - lokacije istjecanja oborinskih otpadnih voda, odlagališta jalovine u otvorenim površinskim kopovima, odlagališta stajskoga gnojiva i ostalog otpadnog materijala s farmi te
- b) Difuzne izvore - poljoprivredna aktivnost, sustavi odvodnje oborinskih otpadnih voda i pošumljavanje.

U normalnim prilikama, potencijalni izvori zagađenja ne emitiraju onečišćujuće tvari, već do njihove emisije dolazi radi različitih kvarova, nepažnje ili drugih sličnih okolnosti.

Za potrebe ove Studije, u grupu točkastih izvora svrstana su aktivna odlagališta otpada, kazete za azbest, reciklažna dvorišta, centri za gospodarenje otpadom, sve benzinske postaje (BP) i izdvojene BP na autocestama, objekti iz Registra postrojenja u kojima je utvrđena prisutnost opasnih tvari (RPOT), lokacije Očevidnika prijavljenih velikih nesreća (OPVN) i obveznici Registra onečišćenja okoliša (ROO). Ispusti industrije iz novog ROO-a se nisu mogli dobiti izdvojeno, ali su promatrani i kao raspršeni (plošni) izvori onečišćenja u okviru industrijskih ili komercijalnih objekata izdvojenih u CORINE Land Cover Hrvatska (CLC Hrvatska) sloju iz 2012. godine (HAOP, 2018).

U vezi prostornih baza podataka točkastih i raspršenih izvora onečišćenja poslan je upit Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu (HAOP) i dobivene su sljedeće poveznice koje pripremaju i održavaju stručne službe Agencije:

GIS WFS servisi:

a) Odlagališta:

<http://envi-metapodaci.azo.hr/geonetwork/srv/hrv/catalog.search#/metadata/60da04e4-09a7-42ef-9279-3a6a25e62bca>

b) Podaci gospodarenja otpadom:

<http://envi-metapodaci.azo.hr/geonetwork/srv/hrv/catalog.search#/metadata/1aee9623-4ff3-418c-820a-904e1ef5f217>

c) ROO (samo do 2016. godine, jer WFS se stvara iz „starog“ ROO sustava):

<http://envi-metapodaci.azo.hr/geonetwork/srv/hrv/catalog.search#/metadata/195db58e-d265-4892-b5a2-3937cb89214e>

Dodatne poveznice za ROO:

<http://roo-preglednik.azo.hr/>

<http://hnproo.azo.hr/>

<http://pproo.azo.hr/hr>

<http://www.haop.hr/hr/baze-i-portali/registar-oneciscavanja-okolisa-roo>

Izvješća:

<http://www.haop.hr/hr/tematska-podrucja/otpad-i-registri-oneciscavanja/postrojenja-i-registri-oneciscavanja/izvjesca>

S poveznica je preuzet Registar onečišćavanja okoliša (ROO) kao WFS servis, a zatim je za potrebe Projektnog zadatka izvezen kao SHP sloj i geoprostorno izdvojen samo za područje panonskog dijela RH te uključen u GIS projekt ovog Izvješća. Registar onečišćavanja okoliša za područje panonskog dijela RH sadrži podatke o 5480 obveznika. Osim podataka o pravnim subjektima, sloj sadrži podatke o izvorima, vrsti, količini, načinu i mjestu ispuštanja, prijenosa i odlaganja onečišćujućih tvari i otpada u okoliš (HAOP, 2018).

ROO je za ovaj Projektni zadatak ujedno i najznačajniji sloj u WFS grupi slojeva pod nazivom Industrija i energetika, a grupa slojeva obuhvaća još i:

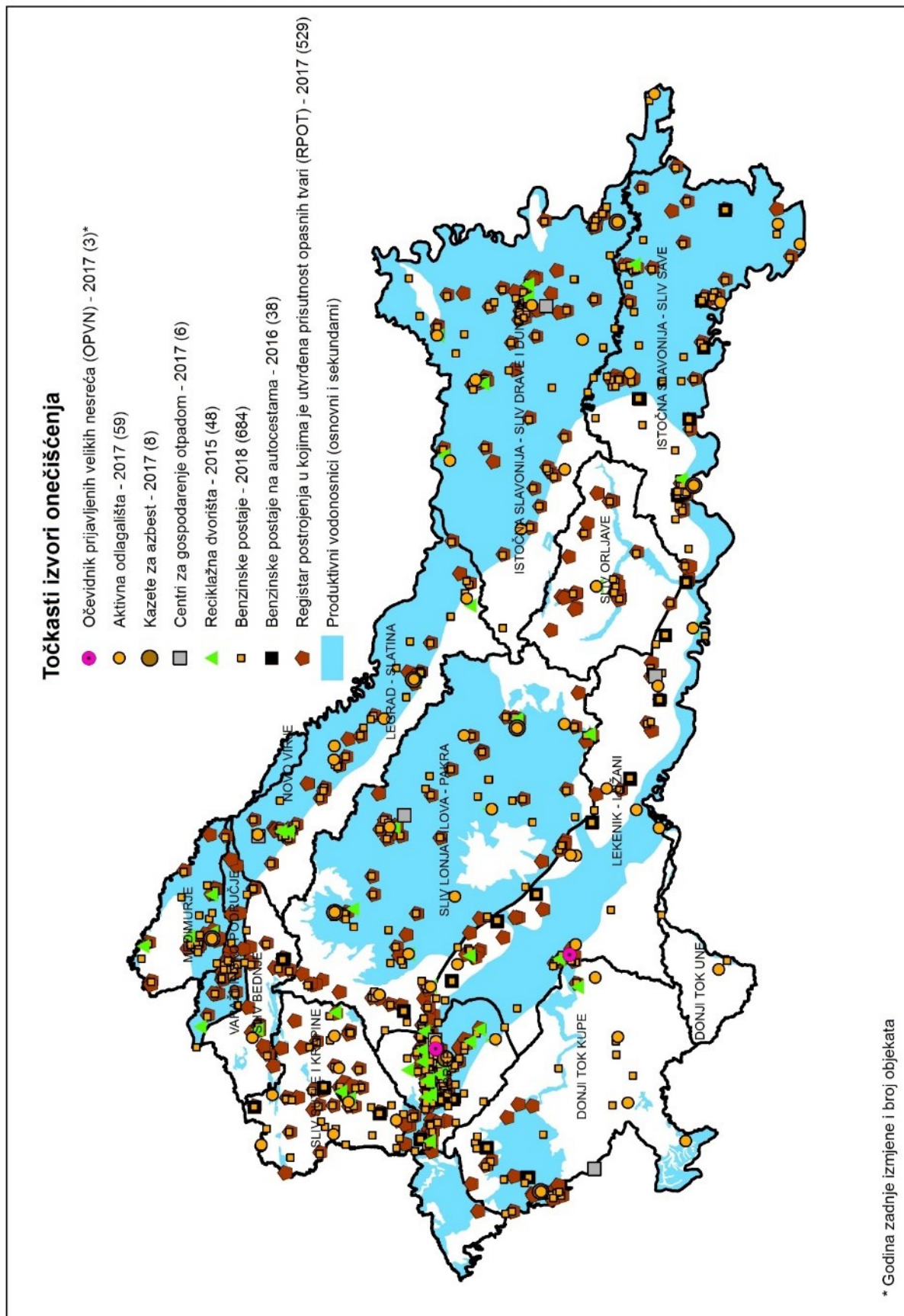
- Eksploatacijska i istražna polja mineralnih sirovina u RH;
- Očevidnik prijavljenih velikih nesreća;
- Registar postrojenja u kojima su prisutne opasne tvari.



## 2.4.2. Značajni točkasti izvori onečišćenja

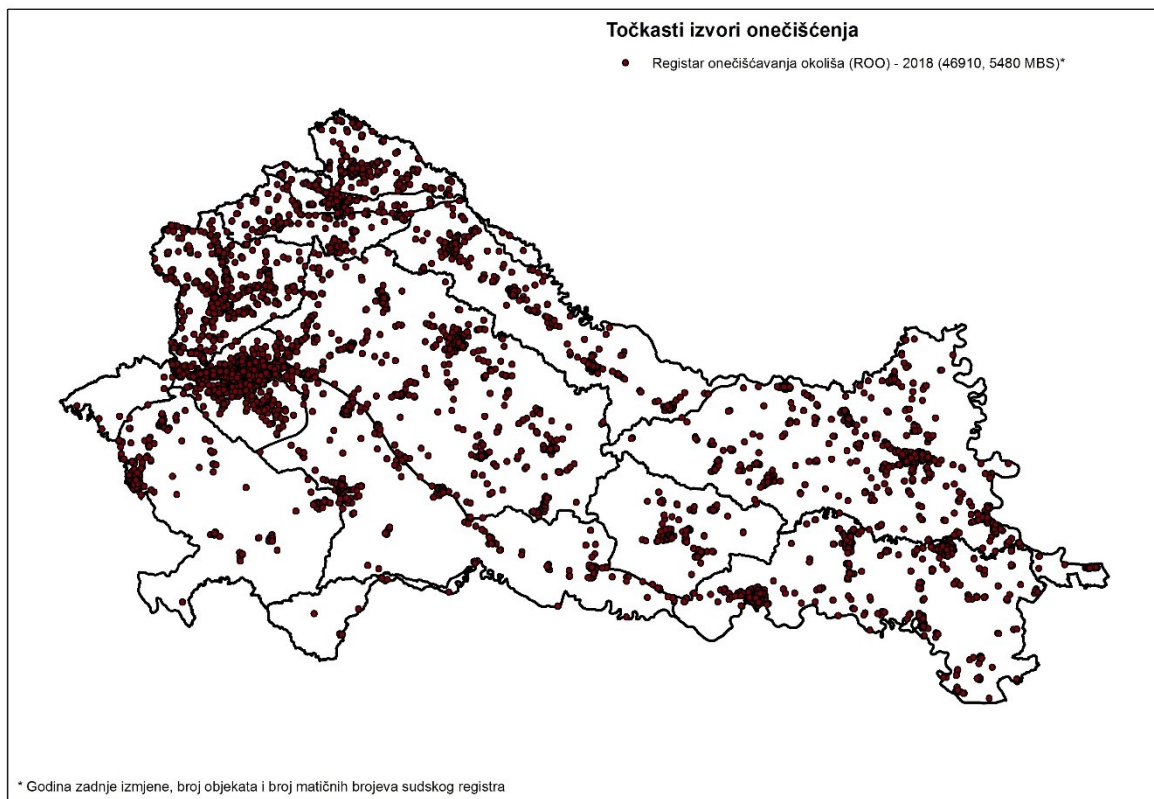
Svi točkasti izvori onečišćenja, osim obveznika ROO, prikazani su na Slici 2.11 i to su redom:

- OPVN – 2017. godina (3),
- aktivna odlagališta otpada – 2017. godina (59),
- kazete za azbest – 2017. godina (8),
- centri za gospodarenje otpadom – 2017. godina (6),
- reciklažna dvorišta – 2015. godina (48),
- benzinske postaje – 2018. godina (684),
- benzinske postaje na autocestama – 2016. godina (38),
- RPOT – 2017. godina (529).



Slika 2.11. Prostorna distribucija točkastih izvora onečišćenja (osim obveznika ROO)

Obveznici ROO kao točkasti izvori onečišćenja prikazani su na Slici 2.12.



Slika 2.12. Prostorna distribucija obveznika Registra onečišćavanja okoliša

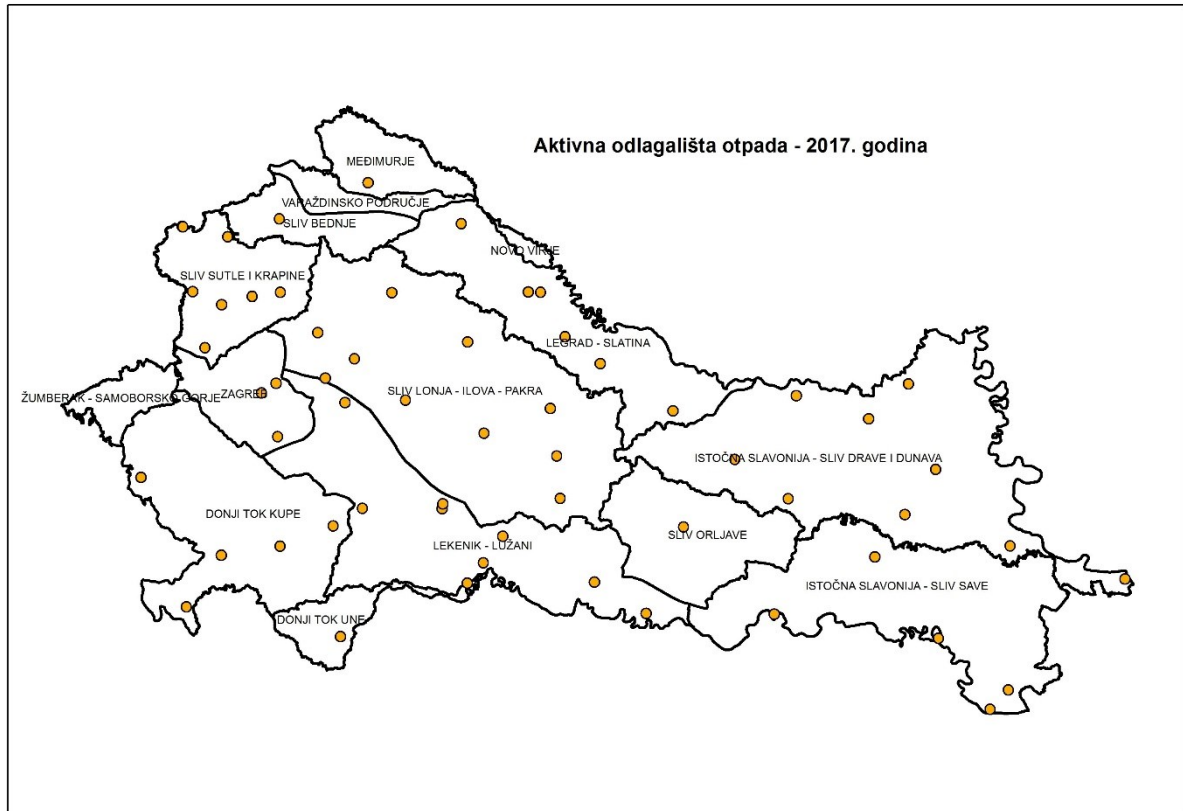
U Tablici 2.9 je prikazana usporedba točkastih izvora onečišćenja za 2015. i 2017. godinu.

Tablica 2.9. Usporedba točkastih izvora onečišćenja

	<b>2015. godina</b>	<b>2017. godina</b>
<i>Aktivna odlagališta otpada</i>	74	59
<i>Kazete za azbest</i>	8	8
<i>Planirani centri za gospodarenje otpadom</i>	8	6
<i>Reciklažna dvorišta</i>	19	48
<i>Benzinske postaje (sve/AC)</i>	?/38	684/38
<i>RPOT</i>	97	529
<i>ROO</i>	-	5480 (46910)

Podaci dobiveni od Hrvatske agencije za okoliš i prirodu se odnose na službena odlagališta, tj. odlagališta koja ispunjavaju neke od sljedećih kriterija (Slika 2.13 i Tablica 2.10):

- predviđena su prostorno planskim dokumentima;
- posjeduju neke od dozvola, rješenja ili/i odluka nadležnih tijela ili je postupak ishoda istih započeo;
- djeluju uz znanje tijela nadležne lokalne samouprave ili u dogovoru s njim.



Slika 2.13. Prostorna distribucija odlagališta otpada

Tablica 2.10. Broj odlagališta u grupiranim tijelima podzemne vode

GTPV_KOD	NAZIV	BROJ ODLAGALIŠTA
CDGI_18	MEĐIMURJE	1
CDGI_19	VARAŽDINSKO PODRUČJE	-
CDGI_20	SLIV BEDNJE	1
CDGI_21	LEGRAD - SLATINA	6
CDGI_22	NOVO VIRJE	-
CDGI_23	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV DRAVE I DUNAVA	9
CSGI_24	SLIV SUTLE I KRAPINE	8
CSGN_25	SLIV LONJA - ILOVA - PAKRA	10
CSGN_26	SLIV ORLIJAVE	1
CSGI_27	ZAGREB	3
CSGI_28	LEKENIK - LUŽANI	9
CSGI_29	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV SAVE	5
CSGI_30	ŽUMBERAK - SAMOBORSKO GORJE	-
CSGI_31	DONJI TOK KUPE	5
CSGI_32	DONJI TOK UNE	1

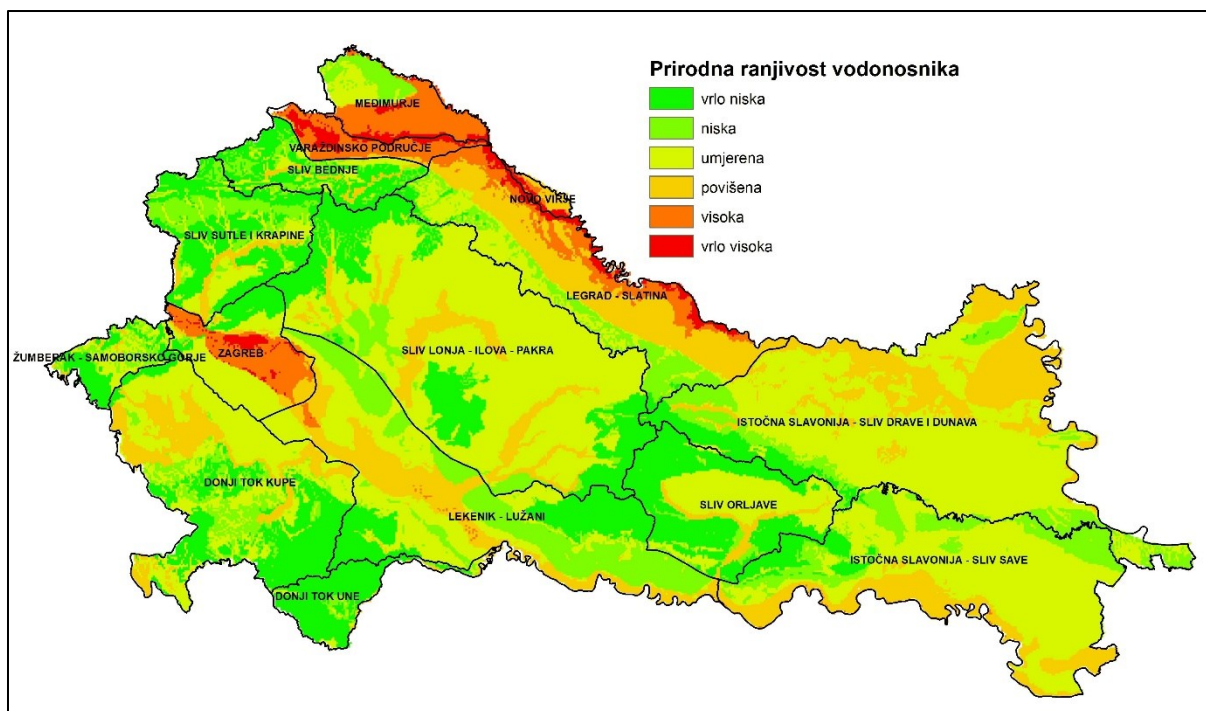
U Tablici 2.11 je prikazana usporedba podataka o broju odlagališta za 2015. i 2017. godinu.

Tablica 2.11. Usporedba broja aktivnih odlagališta za 2015. i 2017. godinu

GTPV_KOD	NAZIV	BROJ AKTIVNIH ODLAGALIŠTA	
		2015	2017
CDGI_18	MEĐIMURJE	2	1
CDGI_19	VARAŽDINSKO PODRUČJE	2	-
CDGI_20	SLIV BEDNJE	2	1
CDGI_21	LEGRAD - SLATINA	13	6
CDGI_22	NOVO VIRJE	1	-
CDGI_23	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV DRAVE I DUNAVA	11	9
CSGI_24	SLIV SUTLE I KRAPINE	7	8
CSGN_25	SLIV LONJA - ILOVA - PAKRA	12	10
CSGN_26	SLIV ORLJAVE	1	1
CSGI_27	ZAGREB	2	3
CSGI_28	LEKENIK - LUŽANI	8	9
CSGI_29	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV SAVE	7	5
CSGI_30	ŽUMBERAK - SAMOBORSKO GORJE	-	-
CSGI_31	DONJI TOK KUPE	5	5
CSGI_32	DONJI TOK UNE	1	1
<b>GTPV_KOD</b>	<b>UKUPNO:</b>	<b>74</b>	<b>59</b>

Na osam od ukupno 15 grupiranih tijela podzemne vode smanjio se broj odlagališta, na jednom značajno, na grupiranom tijelu Legrad - Slatina. Grupirana tijela podzemne vode Sliv Lonja- Ilova-Pakra, Istočna Slavonija – Sliv Drave i Dunava, Lekenik – Lužani te Sliv Sutle i Krapine prednjače s brojem odlagališta otpada.

U daljnjoj analizi promatrana je prirodna ranjivost vodonosnika. Prostorni raspored prirodne ranjivosti vodonosnika prikazan je na Slici 2.14.



Slika 2.14. Karta prirodne ranjivosti na području panonskog dijela RH (Brkić et al., 2009)

U Studiji iz 2016. godine, za grupirana tijela Međimurje i Legrad - Slatina utvrđen je rizik nepostizanja dobrog kemijskog stanja, što se tada podudaralo s velikim brojem svih tadašnjih odlagališta (aktivnih, zatvorenih i zatvorenih s uklonjenim otpadom). Danas, ta dva grupirana tijela imaju vrlo malo odlagališta što sigurno povoljno utječe na smanjenje rizika, premda Međimurje ima i visoku i vrlo visoku prirodnu ranjivost, dok Legrad-Slatina ima povišenu do visoku prirodnu ranjivost (Brkić et al., 2009).

Varaždin ima visoku i vrlo visoku prirodnu ranjivost i dobro je što nema više niti jedno aktivno odlagalište niti planiran centar za gospodarenje otpadom. Zagreb djelomično ima visoku prirodnu ranjivost i također je dobro da nema veći broj odlagališta od postojeća tri.

Odlagališta otpada posebno se ističu s aspekta rizika od onečišćenja podzemne vode, jer manji broj njih ne zadovoljava uvjete propisane za sanitarna odlagališta otpada te zato predstavljaju značajne izvore štetnih tvari širokog spektra. Mnoga od tih odlagališta su još do 2011. godine funkcionirala bez uporabne dozvole, što danas više nije nigdje slučaj. Rizik od onečišćenja podzemne vode procjednim vodama dodatno je potenciran na područjima koja su karakterizirana povišenim stupnjem prirodne ranjivosti vodonosnika.

Cilj sveukupnog gospodarenja otpadom je formiranje novih odlagališta samo u cilju ujednačavanja prostorne distribucije odlagališta. Također, postoje i planirane lokacije Centara

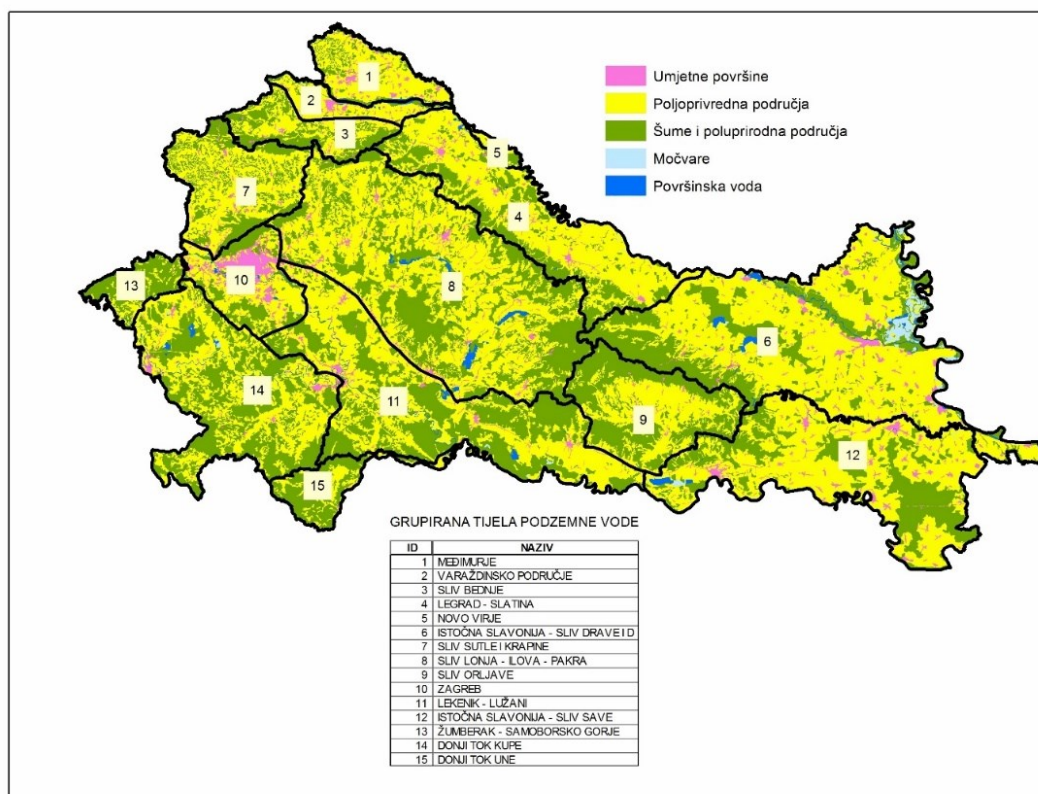
za gospodarenje otpadom (CGO) navedene u Nacrtu Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2015.-2021. koji je stavljen u postupak Strateške procjene utjecaja na okoliš. Ukupno je planirano 12 centara na području RH, od toga 6 centara na području panonskog dijela RH. Dva centra su izgrađena, Kaštijun u Primorsko-goranskoj županiji i Marišćina u Istarskoj županiji. U panonskom dijelu, CGO Piškornica kod Koprivničkog Ivanca je u pripremi gradnje, kao prvi centar u tom dijelu RH.

#### 2.4.3. Značajni raspršeni izvori onečišćenja

Kategorizacija i prostorna distribucija raspršenih izvora onečišćenja učinjena je na temelju CORINE Land Cover podloge, ali u značajnijoj mjeri korištenjem GIS slojeva iz Projekta „Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj“, koji je izradio Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu 2014. godine.

Izvorni CORINE GIS sloj obuhvaća podjelu u 38 kategorija, a za potrebe projektnog zadatka su provedena grupiranja pojedinih kategorija u pet grupa kategorija.

Tako su u grupu kategorija *Umjetne površine* uključeni elementi korištenja prostora: cjelovita gradska područja, nepovezana gradska područja, industrijski ili komercijalni objekti, cestovna i željeznička mreža i pripadajuće zemljište, zračne luke, mjesta eksploatacije mineralnih sirovina, odlagališta otpada, gradilišta, zelene gradske površine i sportsko rekreacijske površine. U grupu kategorija *Poljoprivredna područja* uključeni su: pretežno poljoprivredno zemljište sa značajnim udjelom prirodnog biljnog pokrova, mozaik poljoprivrednih površina, nenavodnjavano obradivo zemljište, vinogradi, voćnjaci i pašnjaci. U grupu kategorija *Šume i poluprirodna područja* uključene su bjelogorična šuma, crnogorična šuma, mješovita šuma i sukcesija šume (zemljišta u zarastanju). U grupu kategorija *Močvare* uvrštene su samo kopnene močvare. Grupi kategorija *Površinska voda* čine vodotoci i vodna tijela (Slika 2.15).



Slika 2.15. Prostorni raspored pojedinih grupa kategorija korištenja prostora

Iz Slike 2.15 vidljivo je da poljoprivreda i šume zauzimaju glavninu prostora panonskog dijela RH. Na osam od ukupno 15 grupiranih tijela podzemne vode prevladavaju poljoprivredne površine: Istočna Slavonija-sliv Drave i Dunava, Istočna Slavonija-sliv Save, Legrad-Slatina, Međimurje, Sliv Lonja-Ilova-Pakra, Sliv Sutle i Krapine, Varaždinsko područje i Zagreb. Na ostalima dominiraju površine pod šumama.

S obzirom na prostornu zastupljenost i količinu postojećeg ili mogućeg utjecaja na kakvoću podzemne vode posebno su razmotrene sljedeće kategorije CORINE-a, ujedno kao kategorije raspršenih izvora:

- poljoprivreda;
- naselja;
- industrija.

Udjeli tih kategorija u ukupnim površinama grupiranih tijela podzemne vode prikazani su u Tablici 2.12.



Tablica 2.12. Površinski udjeli CORINE kategorija raspršenih izvora u pojedinim grupiranim tijelima podzemne vode

Udio u površini (%)									
GTPV/Produktivni dio GTPV									
RBR	GRUPIRANO TIJELO PODZEMNE VODE	Naselja		Industrija		Naselja + Industrija		Poljoprivreda	
1	MEĐIMURJE	6,1	7,3	0,5	0,8	6,6	8,2	65,1	65,0
2	VARAŽDINSKO PODRUČJE	7,7	7,7	1,1	1,1	8,8	8,8	66,0	66,0
3	SLIV BEDNJE	1,8	2,6	0,2	0,7	2,0	3,3	30,7	13,0
4	LEGRAD - SLATINA	2,5	3,4	0,9	0,4	3,4	3,9	59,5	73,4
5	NOVO VIRJE	1,5	1,5	-	-	1,5	1,5	43,5	43,5
6	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV DRAVE I DUNAVA	3,0	3,4	0,2	0,3	3,2	3,7	61,3	67,9
7	SLIV SUTLE I KRAPINE	2,1	1,1	0,3	0,2	2,4	1,3	44,8	18,7
8	SLIV LONJA - ILOVA - PAKRA	2,4	2,5	0,1	0,2	2,5	2,7	48,3	54,7
9	SLIV ORLIJAVE	1,1	3,7	0,1	0,8	1,2	4,4	40,6	67,7
10	ZAGREB	18,4	21,1	2,4	4,4	20,8	25,6	43,3	50,9
11	LEKENIK - LUŽANI	2,2	2,5	0,3	0,3	2,5	2,8	40,4	38,9
12	ISTOČNA SLAVONIJA - SLIV SAVE	3,9	4,4	0,2	0,2	4,0	4,6	59,5	63,0
13	ŽUMBERAK - SAMOBORSKO GORJE	0,4	0,4	0,0	-	0,4	0,4	22,5	21,0
14	DONJI TOK KUPE	1,6	3,0	0,2	0,3	1,8	3,4	39,8	42,4
15	DONJI TOK UNE	0,5	1,2	-	0,0	0,5	1,2	28,1	62,3

Pet grupiranih tijela podzemne vode: Međimurje, Varaždinsko područje, Legrad-Slatina, Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava te Istočna Slavonija - sliv Save imaju više od 50% površine pod poljoprivredom. Grupirano tijelo podzemne vode Zagreb, s druge strane, ima uvjerljivo najveći udio naseljenog i industrijskog područja, čak 20%. U tim brojkama treba tražiti razloge za rizik postizanja kemijskog stanja na području grupiranih tijela podzemne vode: Varaždinsko područje i djelomično Zagreb.

Nadalje, razmatrani su podaci iz Projekta Agronomskog fakulteta, točnije svi GIS slojevi koji se odnose na raspršene izvore onečišćenja, i oni se nalaze unutar GIS projekta koji je prilog prethodnoj Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016, preuzeto iz: Agronomski fakultet, 2014).

## 2.5. Metodologija izrade konceptualnih modela u Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje 2016.-2021.

U Studiji „*Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske*“ (Nakić et al., 2016.), opisane su prirodne značajke svih grupiranih tijela podzemne vode (GTPV) u skladu s razinom istraženosti pojedinih GTPV-a. U ovoj Studiji, u prethodnom poglavlju 2.4, detaljno su prikazani dostupni podaci o prirodnoj ranjivosti vodonosnika (Slika 2.14), načinu korištenja zemljišta (Slika 2.15), te mjernim postajama uključenim u nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode unutar grupiranih vodnih tijela. U ovom poglavlju objedinjuju se svi navedeni podaci s ciljem detaljnijeg prikaza prirodnih značajki svih grupiranih tijela podzemne vode, a posebice onih za koje je u spomenutoj Studiji iz 2016. godine taj opis bio šturiji (Sliv Bednje, Sliv Krapine, Žumberak - Samoborsko gorje, Donji tok Kupe, Donji tok Une, Sliv Lonja - Ilova – Pakra, Sliv Orljave). Za sva grupirana tijela podzemne vode fokus je stavljen na njihove produktivne dijelove (Slika 2.16) i vodonosnike dobre propusnosti unutar njih (Slika 2.17). Brkić et al. (2009.) izdvojili su tri tipa vodonosnika:

- osnovni vodonosnici – iz kojih se ostvaruje značajno korištenje podzemne vode i oni koji imaju značajnu ulogu u održavanju ekosustava podzemne vode. U njih se ubrajaju:

- Kvarterni vodonosnici međuzrnske poroznosti u dolinama rijeka Drave i Save visokih hidrauličkih svojstava iz kojih se odvija glavina javne vodoopskrbe u sjevernoj Hrvatskoj ili su planirani za vodoopskrbu (dravski vodonosnik, vodonosnik na zagrebačkom području, konusni nanosi desnih pritoka rijeke Save, aluvijalni vodonosnik na karlovačkom području).
- Karbonatni vodonosnici pukotinsko-kavernozne poroznosti i visoke propusnosti u zonama visokog krša u slivovima rijeka Kupe i Une, iz kojih podzemna voda istječe na izvorima velikih izdašnosti.

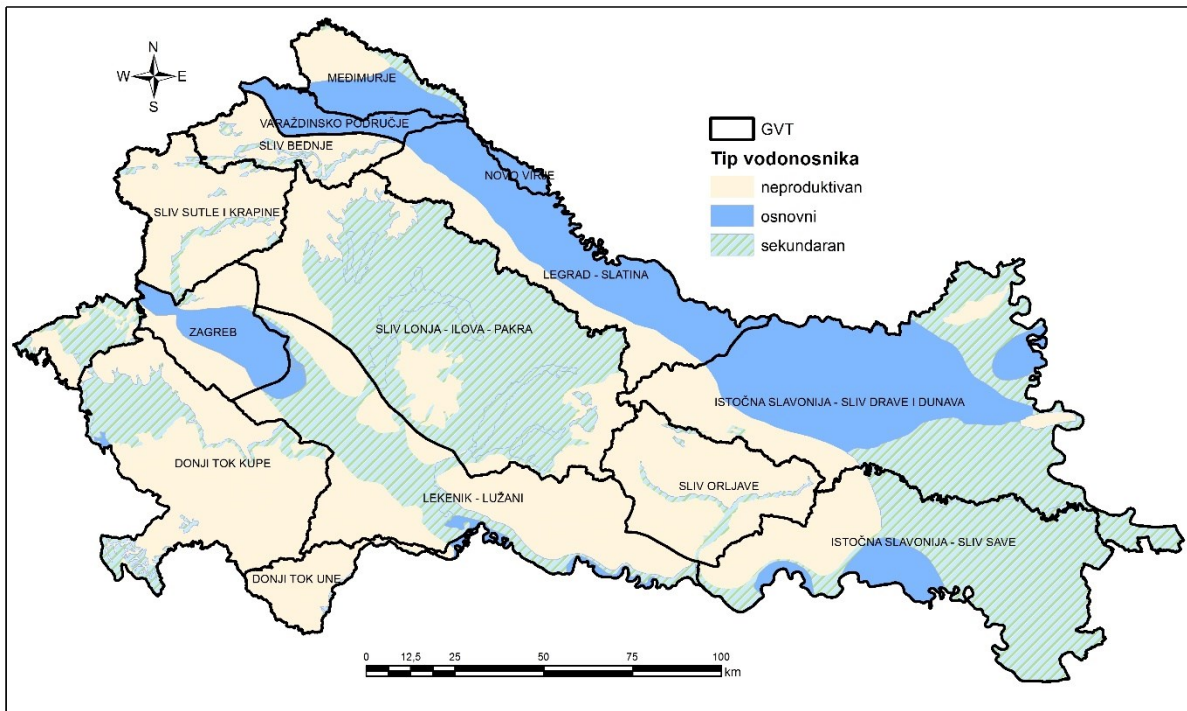
- sekundarni vodonosnici –također imaju važnu ulogu u opskrbi podzemnom vodom, ali zbog svojih hidrogeoloških i hidrauličkih svojstava lako mogu doći u stanje pre-eksploatacije. U sekundarne vodonosnike ubrajaju se:

- kvartarni vodonosnici međuzrnske poroznosti u slivovima rijeka Drave i Save nešto nižih hidrauličkih svojstava koji se koriste za vodoopskrbu, a izdašnosti izvorišta su u pravilu manja od 20 l/s.

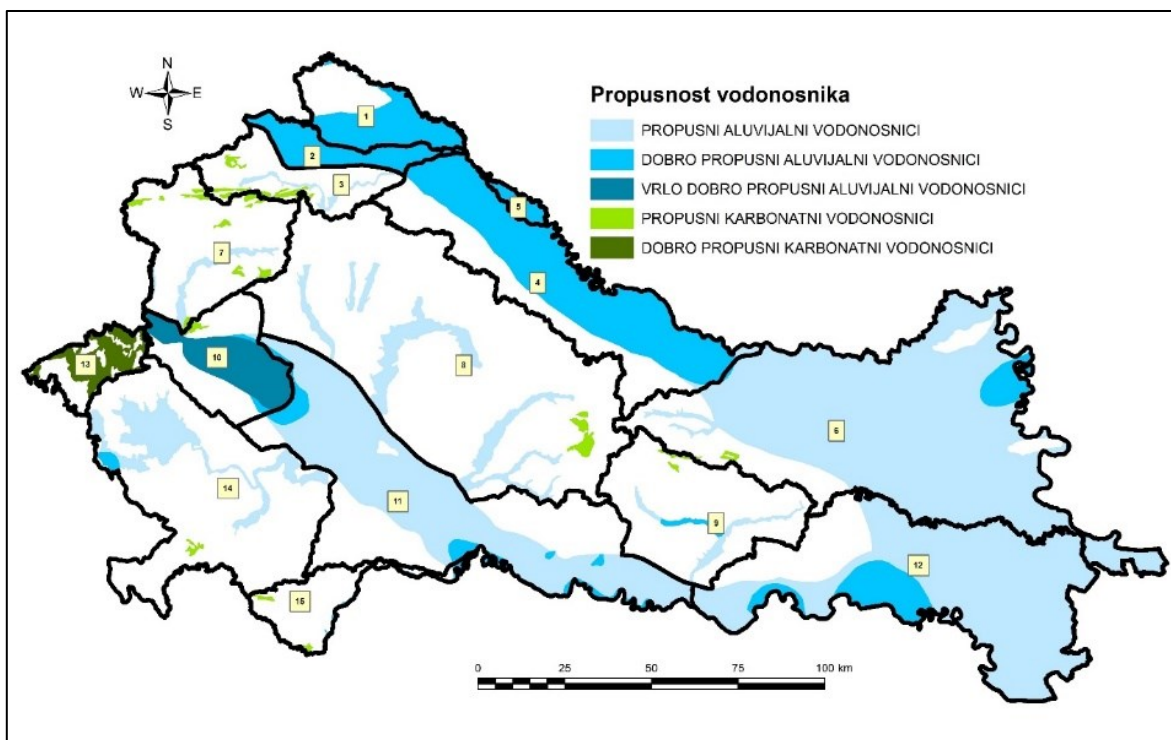
- Karbonatni (trijaski) vodonosnici pukotinske poroznosti i osrednje propusnosti u području sjeverne Hrvatske (Zagorsko i Slavonsko gorje, Žumberačko-Samoborsko gorje, Medvednica).
- Karbonatni vodonosnici pukotinsko-kavernozne poroznosti u zonama plitkog krša u slivovima rijeke Kupe, praktički bez značajnijih izvora.
- neproduktivni vodonosnici – koji općenito ne mogu dati količine veće od 10 m<sup>3</sup>/dan.

U neproduktivne vodonosnike ubrajaju se:

- Neogenske naslage (izmjena lapora, praha, glina, pijesaka, mjestimice karbonata).
- Kvartarne naslage niskih hidrauličkih svojstava i/ili malih debljina.
- Metamorfne stijene (propusne samo plitko ispod površine terena).



Slika 2.16. Prikaz hidrogeološke produktivnosti vodonosnika (Brkić et al., 2009)

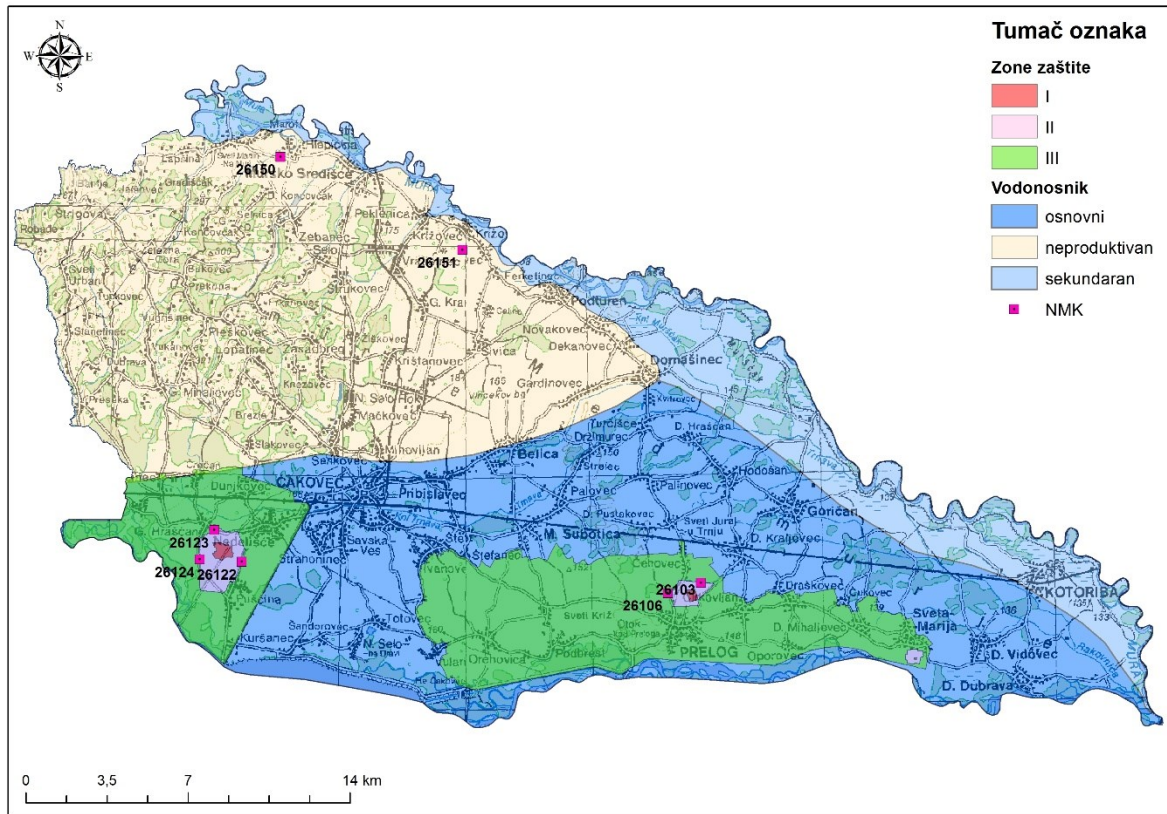


Slika 2.17. Karta propusnosti vodonosnika (Brkić et al., 2009)

Za područja produktivnih vodonosnika (osnovnih i sekundarnih) izdvojene su površine sa zonama sanitarne zaštite za izvorišta za koja postoje Odluke o zaštitnim zonama izvorišta, te opažačke točke uključene u mrežu nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode, s ciljem prikaza trenutnog stanja i stvaranja podloge za vertikalnu karakterizaciju GTPV-a.

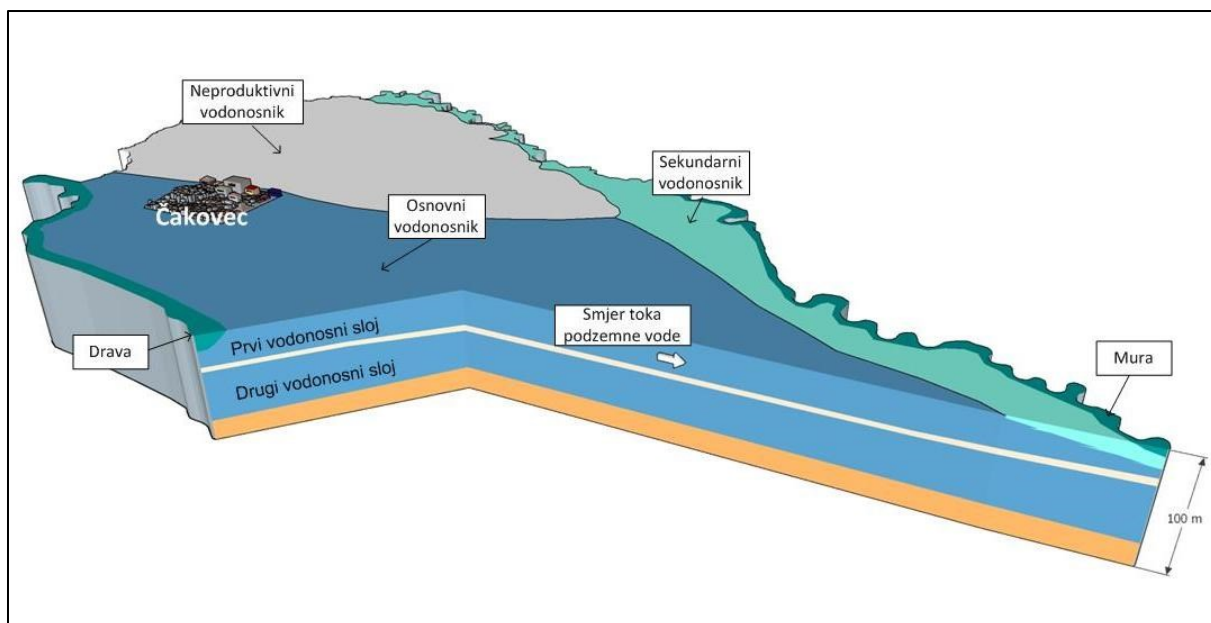
### 2.5.1. Međimurje

Grupirano tijelo podzemne vode Međimurje obuhvaća površinu od 746,8 km<sup>2</sup>, od koje se 38% odnosi na neproduktivne vodonosnike (Slika 2.18). Produktivni vodonosnici pripadaju aluvijalnim dolinama rijeka Mure i Drave, od kojih je u vodoopskrbnom i hidrogeološkom smislu značajnija aluvijalna dolina rijeke Drave u kojoj se nalaze i glavna crpilišta Nedelišće i Prelog, te rezervno crpilište Sveta Marija. *Murski vodonosnik* otvorenog je tipa i međuzrnske poroznosti (prevladavaju čestice šljunka i pijeska), dubine do 9 m. Slabopropusnu krovinu vodonosnika čine čestice praha i gline, a ponegdje samo humus.



Slika 2.18. Produktivni vodnosnici i zaštitne zone crpilišta GTPV-a Međimurje

*Dravski vodnosnik* čine dva vodonosna sloja međusobno odijeljena slabopropusnim slojem gline i praha debljine do 5 m (Slika 2.19). Prvi (gornji) vodonosni sloj sastoji se od šljunkovito-pjeskovitih naslaga, koje na području crpilišta Nedelišće imaju hidrauličku vodljivost oko 180 m/dan, a na području crpilišta Prelog 590 do 690 m/dan. Na području Nedelišća prvi vodonosni sloj zaliježe do prosječne dubine od 20 m, na području Preloga 36 m, a na području Sv. Marije do 32 m. Drugi (donji) vodonosni sloj (šljunci i pijesci s većim udjelom sitnozrnatijeg materijala) ima manju hidrauličku vodljivost (Nedelišće od 9 do 12 m/dan, a na području HE Dubrava hidraulička vodljivost iznosi 173 m/dan). Dubina zalijeganja drugog vodonosnog sloja je 35 m na području Nedelišća, 90 m kod Preloga i oko 60 m kod Sv. Marije. U krovini vodnosnika nalazi se slabopropusni glinovito-prašnasti sloj. Debljina mu ne prelazi 4 m, a mjestimično izostaje. Rijeka Drava je usječena u vodnosnik čime je ostvarena izravna hidraulička veza rijeke i vodnosnika. Obnavljanje podzemne vode se odvija infiltracijom oborina i procjeđivanjem iz akumulacijskih jezera izgrađenih za potrebe hidroelektrana.



Slika 2.19. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Međimurje

U razdoblju od 2003. do 2013. godine prosječna količina crpljenja varirala je u rasponu od 280 do 150 l/s, s gotovo kontinuiranim trendom smanjenja zahvaćenih količina podzemne vode. Težište vodoopskrbe je na crplištu Nedelišće - s više od 80% ukupno zahvaćene podzemne vode. U neposrednoj blizini rijeke Mure nema zahvata podzemne vode. Zahvaćene količine podzemne vode na području GTPV-a iznose 5,7% od obnovljivih zaliha koje su procijenjene na  $1,13 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ .

U ovom grupiranom tijelu podzemnih voda, prema svom osnovnom ionskom sastavu, motrene podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokiemijskom facijesu, odnosno tipu voda. Hidrokiemijski facijes upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosnicima (Marković et al., 2015).

Kako se na postojećim crpilištima podzemna voda zahvaća iz oba vodonosna sloja, neophodno je kontinuirano praćenje kemijskog stanja podzemne vode u oba sloja. Nacionalnim monitoringom kakvoće podzemne vode uzorkovanjem na pet lokacija obuhvaćeno je područje aluvijalnih naslaga Drave, a dvije lokacije nalaze se u aluviju Mure, odnosno u graničnom području s neproduktivnim vodonosnikom. Od sedam lokacija samo je za jednu poznata dubina bušotine i položaj filtra (Tablica 2.13). Brkić et al. (2009) SINTACS metodom određuju prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela Međimurje unutar kojeg površine produktivnih vodonosnika spadaju u zone visoke do vrlo visoke ranjivosti, što u kombinaciji s pretežito poljodjelskim površinama (AZO, 2013) i otvorenim tipom vodonosnika,

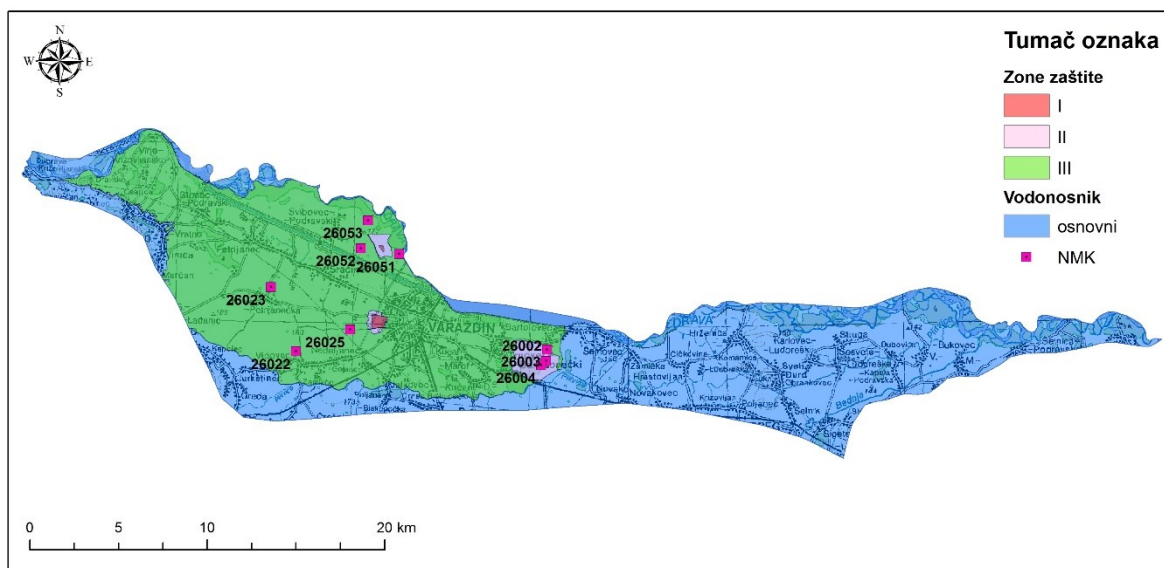
čini ove vodonosnike izuzetno osjetljivim. Za postojeća aktivna i rezervna crpilišta izrađene su i usvojene zaštitne zone i donesene Odluke. Površina produktivnih vodonosnika koja se nalazi pod zonama zaštite s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite iznosi 34,5% od ukupne površine (Slika 2.18).

Tablica 2.13. Tehnički podaci o opažaćkim točkama NMK-a unutar GTPV Međimurje (u svim narednim tablicama bojama su označeni položaji opažaćkih točaka, plava – osnovni vodonosnik, zelena – sekundarni vodonosnik, žuta – neproduktivni vodonosnik)

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
26103	-	-
26106	-	-
26122	-	-
26123	-	-
26124	42,5	24,5-30,5
26150	-	-
26151	-	-

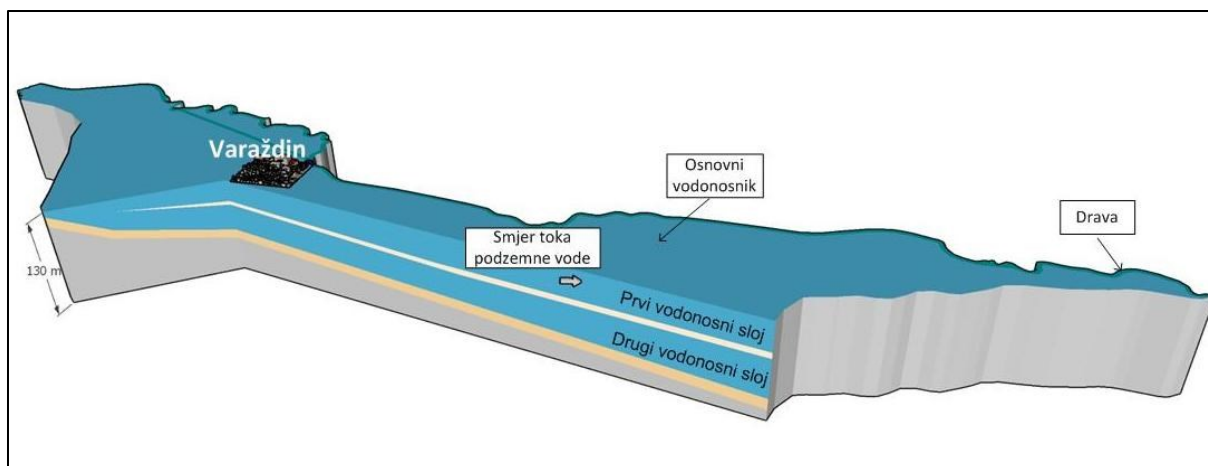
## 2.5.2. Varaždinsko područje

Područje vodnog tijela Varaždin obuhvaća površinu od 402,1 km<sup>2</sup> i nalazi se u prostranoj varaždinskoj ravnici, južno od rijeke Drave. 100% površine vodnog tijela pripada osnovnom produktivnom vodonosniku (Slika 2.20). Vodonosnik se sastoji od naslaga šljunka i pijeska debljine do preko 100 m s pojavom glinovitog proslojka prosječne debljine nekoliko metara, koji ovaj pretežito šljunčani vodonosnik dijeli u dva vodonosna sloja (Slika 2.21). Gornji vodonosnik je otvorenog tipa i debljine do 50 m s prosječnom hidrauličkom vodljivosti od 85 do 340 m/dan, a donji sa sitnozrnatijim materijalom je poluzatvorenog tipa, debljine do 70 m i hidrauličke vodljivosti do 85 m/dan. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti smanjuju se od zapada prema istoku, a debljina vodonosnika povećava. U većem dijelu obuhvaćenog područja pokrovne naslage izostaju ili su debljine oko 0,5 m uz tek lokalne pojave pokrova povećanih debljina (do 5 m).



Slika 2.20. Površina vodnog tijela Varaždin obuhvaćena zaštitnim zonama crpilišta

Kako je vodonosnik većinom otvorenog tipa, obnavljanje podzemne vode se ostvaruje infiltracijom oborina. Nadalje, rijeka Drava je u izravnom kontaktu s vodonosnikom i u prirodnim uvjetima predstavlja dren podzemnih voda. Izgradnjom hidroelektrana na Dravi izmijenjeni su prirodni uvjeti pa se u okolici akumulacijskih jezera vodonosnik napaja, a na utjecajnom području drenažnih kanala intenzivno je dreniranje podzemnih voda.



Slika 2.21. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Varaždin

Na području grupiranog tijela podzemne vode Varaždin prema Marković et al. (2015) podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu, kao posljedica dominantnog otapanja karbonatnih minerala (kalcit i dolomit) u vodonosniku.



Podzemna voda zahvaća se na crpilištima Varaždin, Vinokovščak i Bartolovec. Prosječna količina crpljenja na crpilištima je u razdoblju 2003.-2013. godine varirala u rasponu od 270 do 375 l/s. Zahvaćene količine podzemne vode iznose 12% obnovljivih zaliha koje su procijenjene na  $8,8 \cdot 10^7$  m<sup>3</sup>/god.

Na crpilištima unutar vodnog tijela Varaždin podzemna voda zahvaća se iz oba vodonosna sloja, te je neophodno kontinuirano praćenje kemijskog stanja podzemne vode u oba sloja. U „Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode“ uključeno je devet opažajčkih točaka. Za sedam lokacija poznati su podaci o dubini bušotine i položaju filtera (Tablica 2.14). Brkić et al. (2009) SINTACS metodom određuju visoku do vrlo visoku prirodnu ranjivost vodnog tijela Varaždin, što u kombinaciji s pretežito poljodjelskim površinama (AZO, 2013) i otvorenim tipom vodonosnika, čini ove vodonosnike izuzetno osjetljivim. Osim toga, ovi dijelovi spadaju u stočarski najrazvijenije dijelove Republike Hrvatske, u kojima se nalazi velik broj farmi peradi i svinja koje djeluju u sklopu velikih proizvodnih sustava, kao i velik broj srednje velikih farmi. Za sva postojeća crpilišta izrađene su i usvojene zaštitne zone, te površina produktivnih vodonosnika, koja se nalazi pod zonama zaštite s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite, iznosi 46,8% od ukupne površine (Slika 2.20).

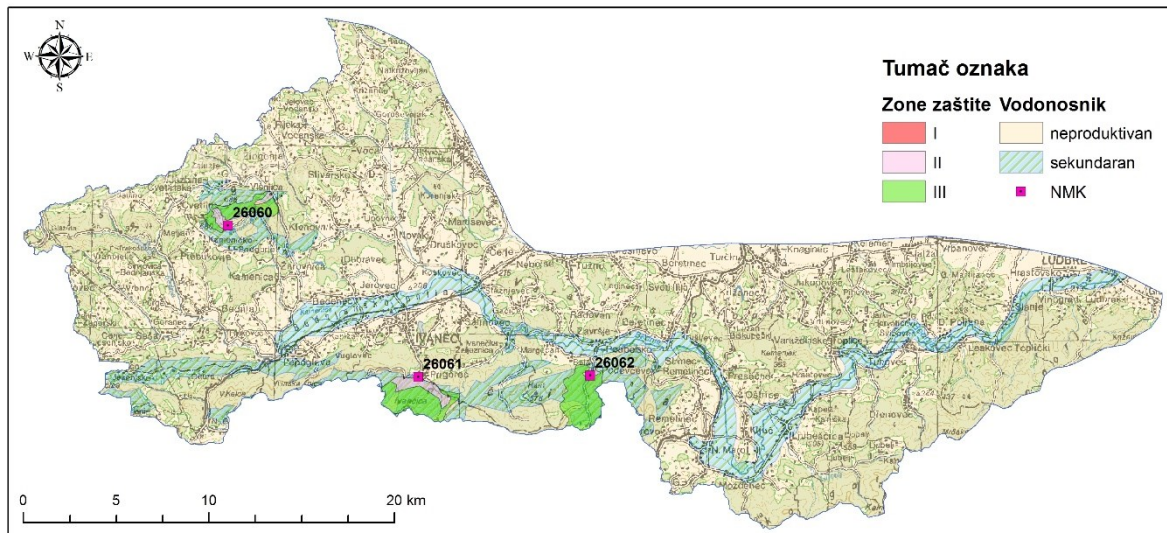
Tablica 2.14. Tehnički podaci o opažajčkim točkama NMK-a unutar vodnog tijela Varaždin

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
26002	-	-
26003	-	-
26004	75	65,8-71,8
26022	31	13,7-19,7
26023	25	11,7-17,7
26025	42,5	29,3-32,3
26051	50	21-25; 39-43
26052	37	15-19; 31-35
26053	31,3	9-13; 25-29

### 2.5.3. Sliv Bednje

Područje grupiranog vodnog tijela Bednje površine 724,9 km<sup>2</sup> morfološki je obilježeno blagim brežuljcima. Postotak površine produktivnih vodonosnika iznosi tek 15% od ukupne

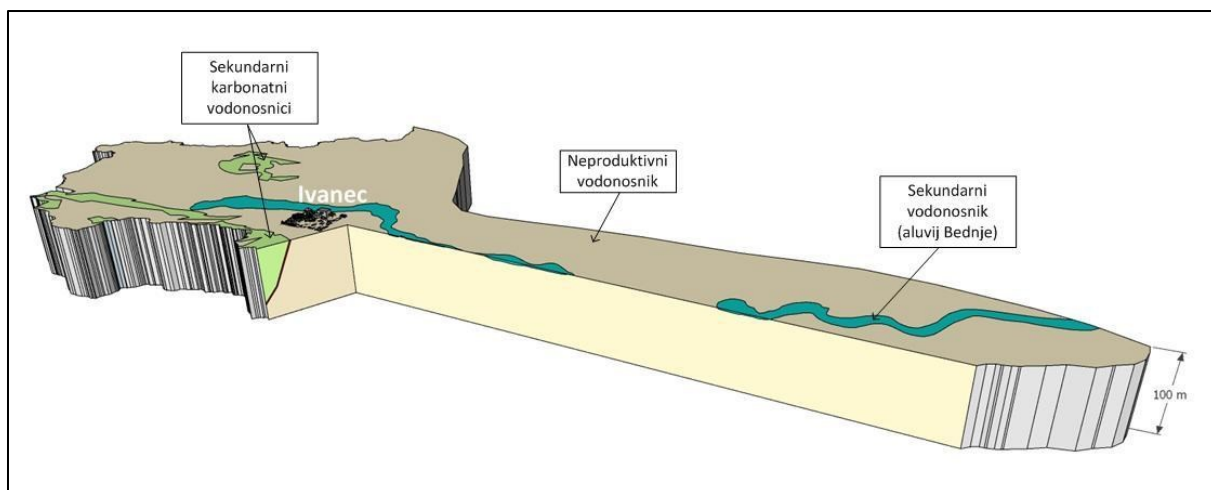
površine (Slika 2.22), a unutar njih mogu se razlikovati aluvijalni vodonosnici s međuzrnskom poroznošću vezani uz vodotok Bednje te vodonosnici sekundarne poroznosti razvijeni u karbonatnim stijenama (trijaske i gornjobadenske starosti). Većinu površine grupiranog vodnog tijela čine slabopropusne i nepropusne stijene (neproduktivni vodonosnici), što uz morfološke značajke terena ima za posljedicu izraženije površinsko otjecanje i slabu infiltraciju oborina uz formiranje brojnih vodotoka pretežno bujičnog karaktera (Slika 2.23).



Slika 2.22. Produktivni vodonosnici GTPV-a Sliv Bednje i zaštitne zone crpilišta

Najvažniji vodonosnici su karbonatne stijene trijaske starosti za koje su vezana najznačajnija i vodom najbogatija izvorišta pitke vode na ovom području (Belski dol, Sutinska, Ravna Gora, Bistrica, Žgano Vino i Šumi, ukupnog kapaciteta crpljenja oko 80 l/s). Nalaze se na sjevernim obroncima Ivanščice, Ravne gore, Kalnika i zapadnim obroncima Strahinjčice. U litološkom sastavu zastupljeni su dolomiti, dolomitne breče i vapnenci. Poroznost ovih stijena je pukotinska do pukotinsko-kavernozna, a propusnost im je osrednja.

Gornjobadenski karbonatni vodonosnici se nalaze na obroncima Ivanščice, Kalnika, Ravne gore i Varaždinsko-Topličkog gorja. U odnosu na karbonatne vodonosnike trijaske starosti slabijih su hidrogeoloških svojstava. U litološkom sastavu zastupljeni su litotamnijski vapnenci te različiti varijeteti laporovitih vapnenaca, lapora i pješčenjaka. Poroznost im je većinom međuzrnska i pukotinska, mjestimično pukotinsko-kavernozna, a propusnost im je slaba.



Slika 2.23. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Sliv Bednje

Unutar aluvijalnih sedimenata Bednje formirani su vodonosnici male debljine te lateralno i vertikalno heterogenog sastava. Poroznost im je međuzrska, a obzirom na to da dominiraju sitnozrnate čestice propusnost ovih naslaga je slaba, a rijeka Bednja drenira podzemne vode.

Obnavljanje podzemne vode svih vodonosnika se odvija infiltracijom oborina, a obnovljive zaliha procijenjene su na  $5,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{god}$ , od kojih se na izvorištima zahvaća oko 12 %.

Marković et al. (2015) zaključuju da temeljem motrenih izvorskih voda podzemne vode grupiranog vodnog tijela sliv Bednje pripadaju, prema svom osnovnom ionskom sastavu, CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda. Ovakav hidrokemijski facijes voda je posljedica otapanja karbonatnih minerala u području prihranjivanja analiziranih izvora Masiva Ivančice i Masiva Ravne Gore.

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode od 2015. godine uključene su 3 opažačke točke unutar grupiranog vodnog tijela sliv Bednje, no za nijednu lokaciju nisu poznati tehnički detalji (Tablica 2.15). Brkić et al. (2009) SINTACS metodom određuju dominantno nisku do umjerenu prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela sliv Bednje, a površine s povišenom prirodnom ranjivosti odnose se isključivo na sekundarne aluvijalne vodonosnike rijeke Bednje. Sekundarni karbonatni vodonosnici uključeni u vodoopskrbu u cjelini se nalaze na šumskim područjima, čime su s aspekta zaštite u povoljnom položaju. Za postojeća crpilišta izrađene su i usvojene zaštitne zone u skladu s važećim Pravilnikom, te se 30,6% površine produktivnih karbonatnih vodonosnika nalazi pod zonama zaštite s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite (Slika 2.22).

Tablica 2.15. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar GTPV sliv Bednje

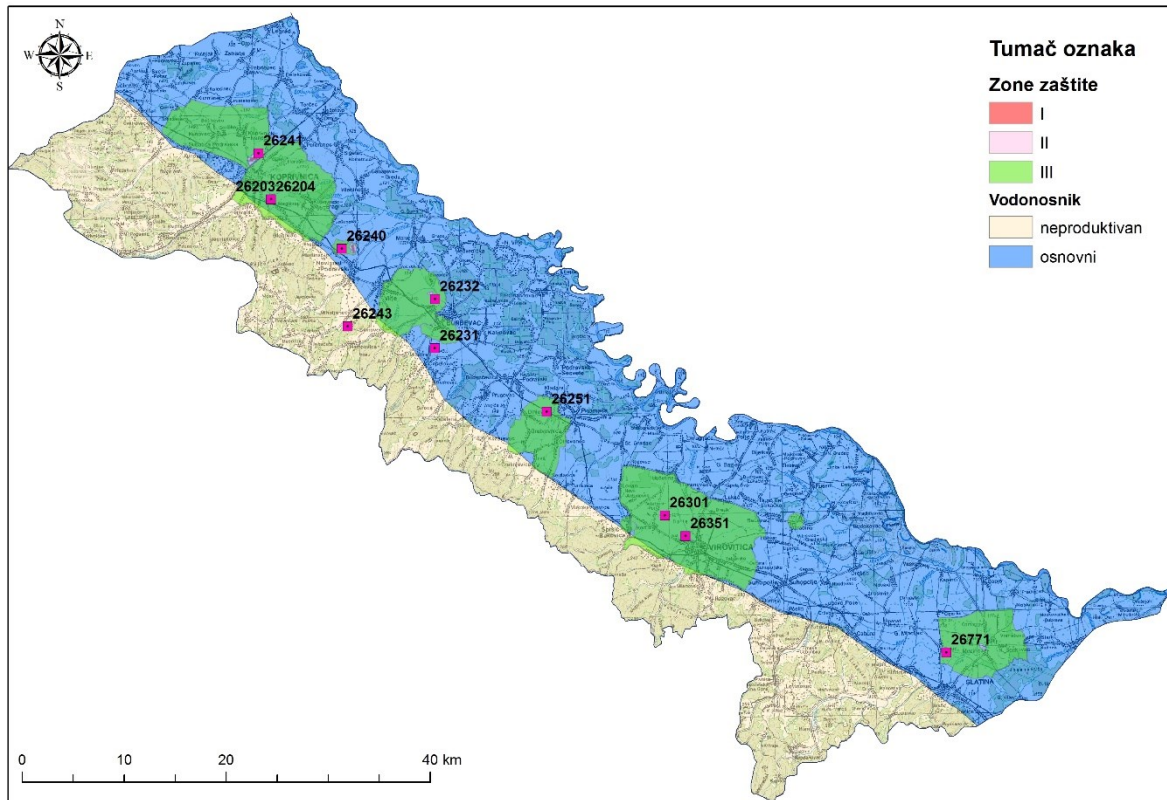
Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
26060	-	-
26061	-	-
26062	-	-

#### 2.5.4. Legrad – Slatina

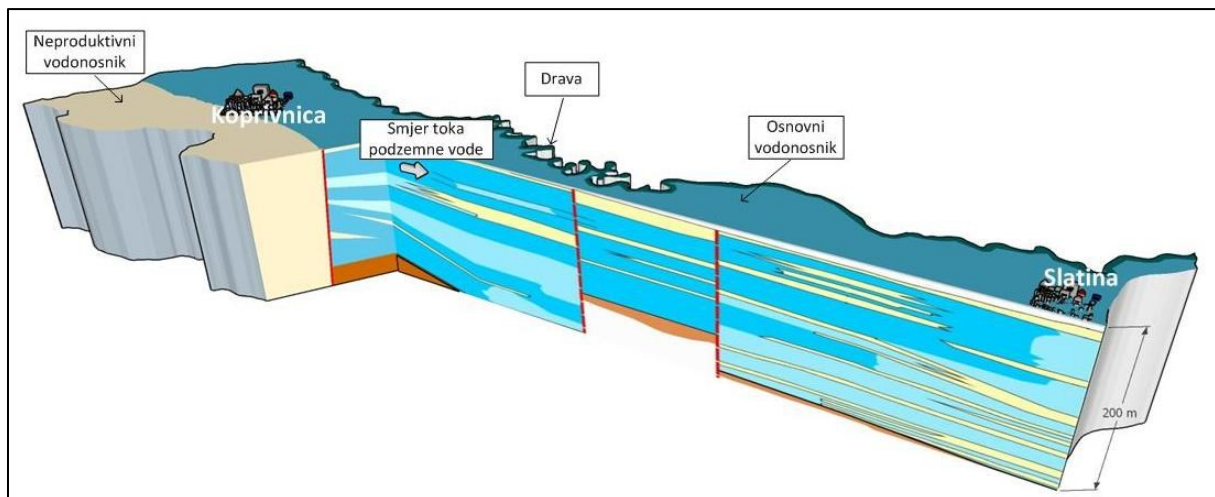
Grupirano vodno tijelo Legrad-Slatina obuhvaća površinu od 2370,6 km<sup>2</sup>, a izgrađuju ga dvije geotektonske jedinice s različitim geološkom građom i morfološkim obilježjima, što je rezultiralo i s izrazito različitim hidrogeološkim značajkama. To su: dravska depresija, u kojoj je formiran debeli kvartarni aluvijalni vodonosni kompleks u kojem su uskladištene velike količine podzemnih voda i iz kojih se podzemna voda zahvaća za potrebe vodoopskrbe, te dijelovi Bilogorskog i Papučkog gorja u kojima se rijetko pojavljuju vodonosnici i koji su u pravilu lokalnoga značaja.

Najznačajnija hidrogeološka sredina unutar grupiranog vodnog tijela Legrad – Slatina je dravski aluvijalni vodonosnik, koji zauzima više od 65% ukupne površine GTPV-a (Slika 2.24). U njegovom litološkom sastavu prevladava šljunak čiji se promjer valutica smanjuje od zapada prema istoku, a povećava se udio pijeska, te broj polupropusnih glinovito-prašinastih proslojaka. Vodonosnik je izražene heterogenosti i anizotropije (Slika 2.25). Ukupna debljina vodonosnog kompleksa doseže preko 300 m. Prosječna hidraulička vodljivosti vodonosnika varira između 50 i 170 m/dan. Viši iznosi zabilježeni su u zapadnom dijelu, a niži uz južni rub i u istočnom dijelu GTPV-a. Generalni smjer toka je od sjeverozapada prema jugoistoku.

Iznad vodonosnika se nalaze prašinasto-glinovite naslage, čija se debljina povećava od zapada prema istoku i od Drave prema južnom rubu bazena. Uz rijeku Dravu debljina pokrovnih naslaga u pravilu je ispod 5 m, a uz južni rub bazena može dosezati 20 m. Napajanje vodonosnika odvija se infiltracijom oborina, a podzemna voda otječe u Dravu. Napajanje se procjenjuje na 20-25% prosječnih godišnjih oborina. Desne pritoke Drave dijelom skupljaju vodu koja dotječe s brdovitog i brežuljkastog područja, a dijelom dreniraju podzemne vode akumulirane u dravskom vodonosniku i dalje ih odvede u Dravu.



Slika 2.24. Produktivni vodonosnici GTPV-a Legrad – Slatina i zaštitne zone crpilišta



Slika 2.25. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Legrad - Slatina

Podzemna voda zahvaća se iz plićih dijelova vodonosnog kompleksa na cijelom nizu većih i manjih crpilišta (Bikana, Delovi, Đurđevac, Pitomača...), u ukupnoj prosječnoj količini oko 300 l/s, što je u odnosu na procijenjene obnovljive zalihe ( $3,62 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ ) relativno mala količina (2,5%).

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrene podzemne vode GTPV-a pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu, odnosno tipu voda, što upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosnicima (Marković et al., 2015).

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je 11 opažačkih točaka i osim jedne, sve su smještene u produktivni dio grupiranog vodnog tijela Legrad – Slatina. Poznati podaci o dubinama i pozicijama filtera prikazani su u Tablici 2.16. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom određuju dominantno povišeno do vrlo visoku prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela Legrad – Slatina upravo u dijelu koji se odnosi na produktivne vodonosnike. Također, površina produktivnih vodonosnika korelira s dominantno poljoprivrednim površinama. Za crpilišta na području GTPV-a Legrad – Slatina izrađene su i usvojene zaštitne zone, te se 21,5% površine produktivnih vodonosnika koja se nalazi pod zonama zaštite s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite (Slika 2.24).

Tablica 2.16. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar GTPV Legrad - Slatina

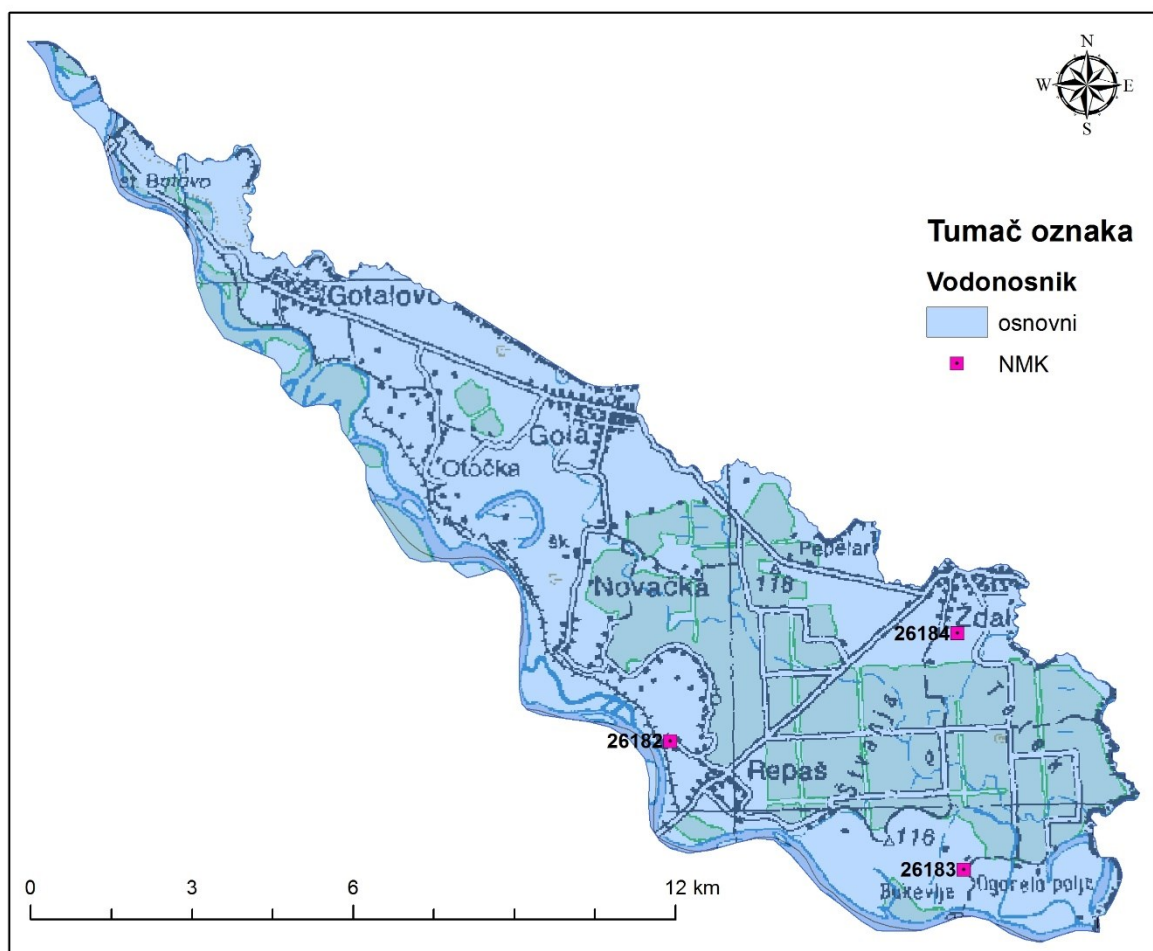
Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
26203	120	77-89
26204	30	17-23
26231	-	41,5-45,5
26232	-	-
26240	-	-
26241	-	-
26243	-	-
26251	-	-
26301	-	-
26351	-	-
26771	-	-

#### 2.5.5. Novo Virje

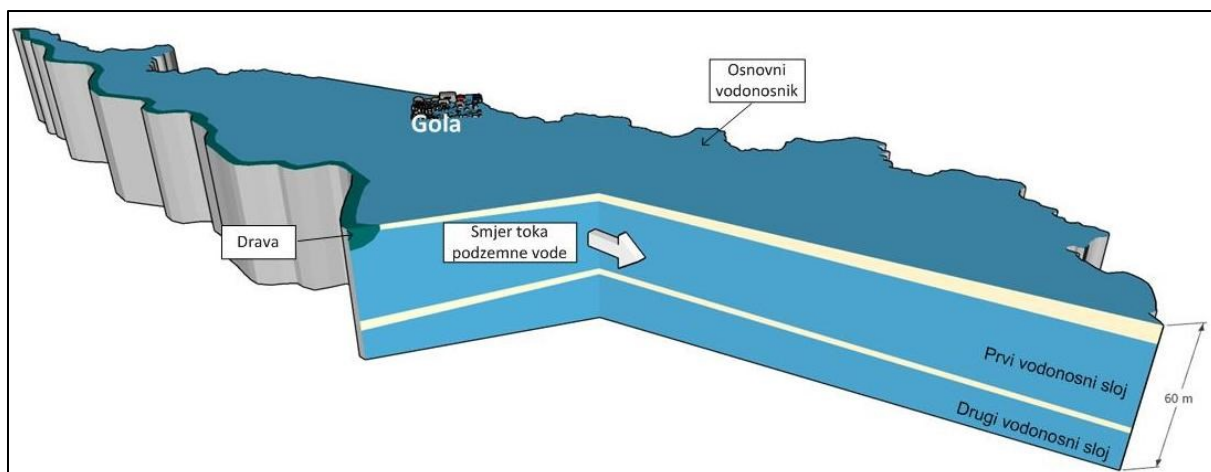
Grupirano vodno tijelo Novo Virje obuhvaća površinu od 97,3 km<sup>2</sup>, a u cijelosti je zastupljeno dravskim šljunkovito-pjeskovitim vodonosnikom, tj. osnovnim produktivnim vodonosnikom (Slika 2.26).

Površinski promatrano geološka građa vodnog tijela Novo Virje je vrlo jednolična, kako kronostratigrafski, jer su to sve najmlađe naslage koje pripadaju holocenu i najmlađem pleistocenu, tako i litološki jer su na površini uglavnom glina, prah i pijesak koji se pojavljuju u mješavini i izmjeni. Vodonosni kompleks je izdužen paralelno toku rijeke Drave. Vodonosni kompleks se sastoji od šljunkovito-pjeskovitih slojeva međusobno odvojenih polupropusnim prašinsto-glinovitim naslagama (Slika 2.27).

Debljina vodonosnih naslaga kreće se oko 60 m, a polupropusnim proslojkom debljine nekoliko metara razdvojeni su plići i dublji vodonosni sloj. Krovina vodonosnog kompleksa predstavljena je slabopropusnim naslagama sastavljenim od praha, gline i prašinstog sitnozrnatog pijeska. Nizvodno od legradskog praga debljina krovinskih naslaga je najmanja uz samo korito rijeke Drave, dok se prema rubovima bazena povećava. Veće debljine krovinskih naslaga nabušene su južno od Gole, do 5,6 m.



Slika 2.26. Produktivni vodonosnici GTPV-a Novo Virje



Slika 2.27. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Novo Virje

Prosječna vrijednost hidrauličke vodljivosti vodonosnika dosežu 170 m/dan. Uz rijeku Dravu prahovito-glinovitih krovinskih naslaga gotovo uopće nema, a njihova se debljina povećava prema sjeveru i rubu GTPV-a.

Vodnosnik se napaja infiltracijom oborina, dok rijeka Drava drenira podzemne vode, a obnovljive zalihe procijenjene su na  $1,8 \cdot 10^7$  m<sup>3</sup>/god.

Većina površine GTPV-a pokrivena je poljodjelskim i šumskim područjima i prema Brkić et al. (2009) najveći dio vodnog tijela ima povišenu prirodnu ranjivost, a zapaža se i veliki dio površine vodnog tijela (preko 30 %) koji ima vrlo visoku ranjivost.

Na području GTPV-a Novo Virje nema zahvata podzemne vode niti pripadajućih zaštitinih zona, a područje je uključeno u opažačku mrežu nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode s tri bušotine 2015. godine, za koje nisu dostupni tehnički podaci o dubinama bušotine i položaju filtra (Tablica 2.17).

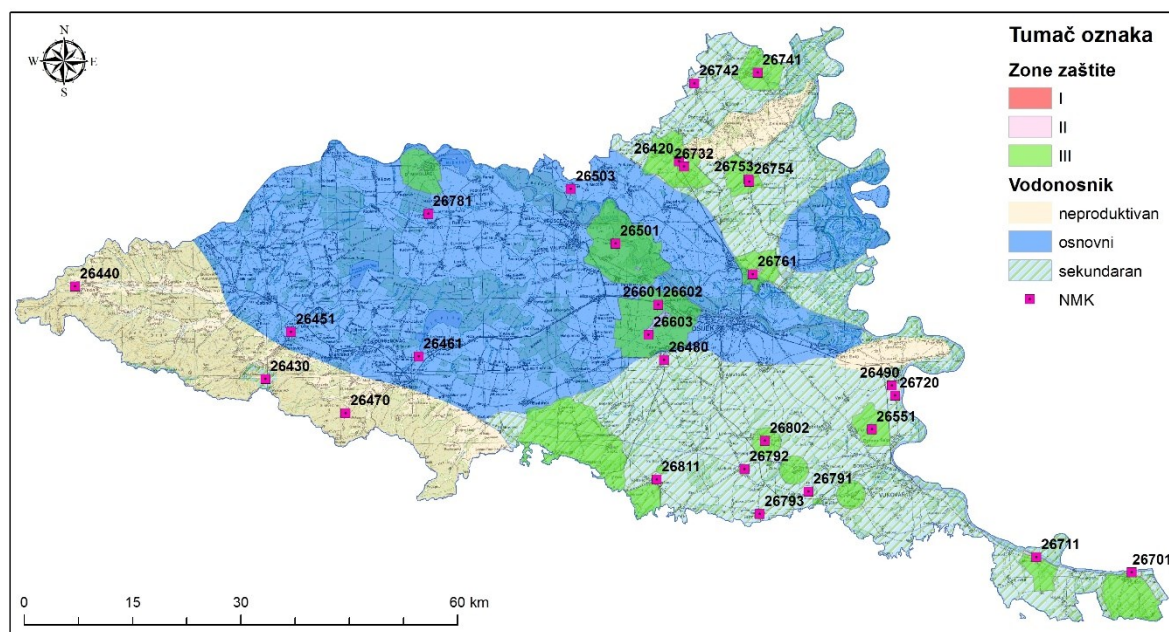
Tablica 2.17. Tehnički podaci o opažanim točkama NMK-a unutar vodnog tijela Novo Virje

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
26182	-	-
26183	-	-
26184	-	-



## 2.5.6. Istočna Slavonije – sliv Drave i Dunava

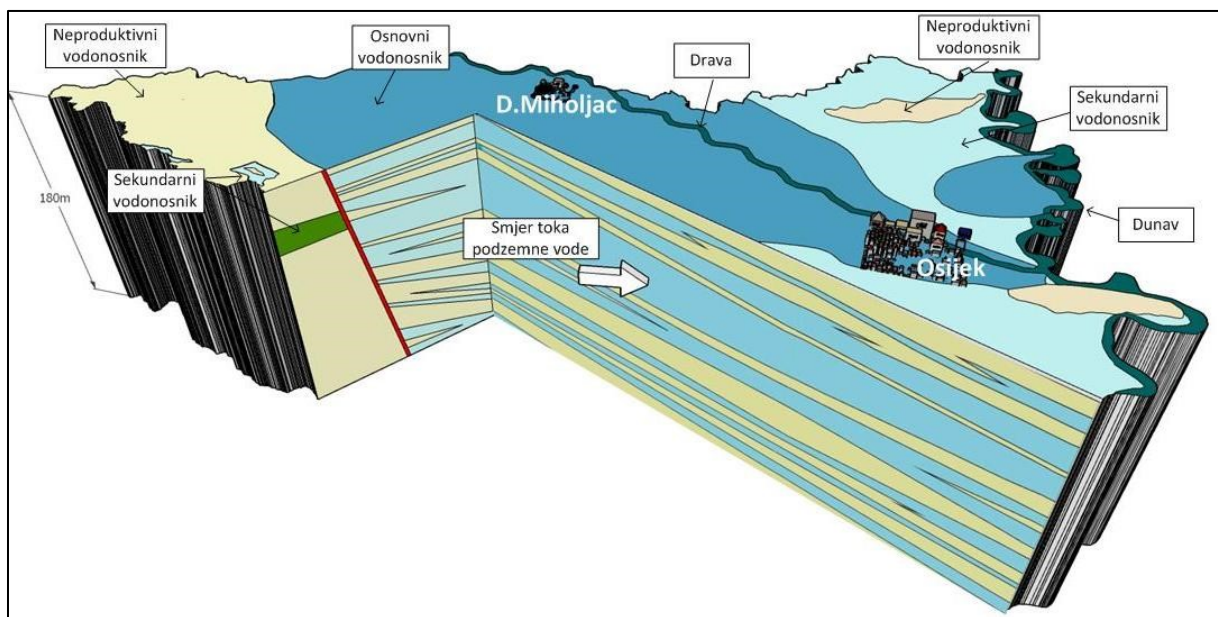
Grupirano vodno tijelo Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava obuhvaća površinu od 5011,2 km<sup>2</sup> (Slika 2.28). Za GTPV Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava karakteristične su prostrane ravnice u kojima su se tijekom kvartara istaložile debele klastične naslage. Današnji morfološki izgled terena u najvećoj mjeri je rezultat postpliocenskih gibanja koja su u ovom području snažno izražena. Izrazito ravničarski tereni imaju bogati mikroreljef u kojemu su najmarkantniji tragovi meandriranja oko korita rijeka i Đakovačko-vukovarski pleistocenski ravnjak. U mikroreljefu najjasnije se ocrta oko 10 km široko inundacijsko područje Drave koje pretežno zauzima rubne dijelove Baranje. Ova riječna nizina ulazi u još šire inundacijsko područje Dunava i to u predjelu Kopačkog rita, zaostale velike prirodne akumulacije kao najniže depresije ovih predjela. Na području Baranje u reljefu dominira Bansko brdo te se pojavljuju dva izražena praporna ravnjaka. Na južne padine Banskog brda naslanja se južni baranjski praporni ravnjak, a druga izražena praporna terasa pruža se od Kneževa prema sjeveru.



Slika 2.28. Produktivni vodonosnici GTPV-a Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava i zaštitne zone crpilišta

Prema hidrogeološkim svojstvima, unutar ovog tijela podzemnih voda razlikuju se četiri vrste stijena. Dolina rijeke Drave ispunjena je aluvijalnim naslagama kvartarne starosti unutar

kojega je formiran vodonosnik međuzrnske poroznosti. U karbonatnim stijenama trijaskе i badenske starosti u gorskim i prigorskim predjelima Papuka i Baranjske grede formirani su vodonosnici pukotinske do pukotinsko-kavernozne poroznosti, dok su ostale stijene, uglavnom prekambrijske i paleozojske starosti (Papuk) u pravilu nepropusne ili slabo propusne, no njihova propusnost vezana je samo za plitki površinski dio. Četvrtu grupu stijena čine neogenske naslage na padinama gorja, koje su uglavnom nepropusne do slabo propusne. Unutar njih se mjestimice nalaze i propusnije stijene, razmjerno malog prostiranja (Slika 2.29).



Slika 2.29. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava

Debljina kvartarnog vodonosnog kompleksa u dolini rijeke Drave doseže više od 200 m, a u Baranji oko 50 m. Vodonosnik je sastavljen pretežito od slojeva srednje do sitnozrnatog pijeska u zapadnom dijelu ovog dijela dravskog sliva, dok na krajnjem istoku prevladava sitnozrnata frakcija. Pjeskoviti slojevi su međusobno odvojeni prašinasto-glinovitim proslojcima. Vodonosnik je poluzatvorenog do zatvorenog tipa. Prosječna hidraulička vodljivost vodonosnika na desnoj obali rijeke Drave iznosi između 10 i 20 m/dan, a u Baranji mjestimice doseže i 50 m/dan. Naslage s nešto većim sadržajem šljunka istaložene su samo uz rub Papuka i Krndije, te u inundacijskom području Dunava. Za hidrografsku mrežu karakteristično je da drenira podzemne vode. Generalni smjer kretanja podzemnih voda je od jugozapada/zapada prema sjeveroistoku, odnosno istoku.

Iznad vodonosnika se nalazi glinovito-prahoviti sloj debljine uglavnom veće od 10 m, osim u Baranji gdje je ona nerijetko manja od 10 m.

Osim aluvijalnog vodonosnika, značajnu hidrogeološku cjelinu predstavljaju stijene srednjetrojaskog karbonatnog kompleksa – dolomiti, dolomitne breče i dolomitični vapnenci, koji izgrađuju vršne dijelove Papuka i Krndije. Osnovna hidrogeološka značajka im je pukotinska do pukotinsko-kavernozna poroznost, koja u zonama jače razlomljenosti omogućava infiltraciju dijela oborina u podzemlje i formiranje vodonosnika. Značajniji izvori u ovom dijelu Papuka su Jankovac, Kovačica, Uviraljka i Tisovac. Najveće izdašnosti ovih izvora mogu dosezati nekoliko desetaka l/s, a minimalne su oko 10 l/s.

Na padinama ovih masiva karbonatni vodonosnici nalaze se i unutar miocenskih litotamnijskih vapnenaca. Najznačajniji izvori su Sobunar (Voćin) i Slatinski Drenovac na sjevernim rubovima Papuka, te Seona i G. Motičina na istočnim rubovima Krndije. Minimalne izdašnosti ovih izvora su oko 3 l/s. I na području Baranjske grede značajnija akumulacija podzemne vode vezana je samo za badenske litotamnijske vapnence koji se nalaze na 30-40 m dubine, a ponegdje izlaze i na površinu. Napajanje ovog vodonosnika odvija se infiltracijom oborina u kopneni prapor i procjeđivanjem u vapnence.

Specifični hidrogeološki uvjeti nalaze se na prapornim ravnjacima (Đakovačko-vinkovački i Vukovarski ravnjak). Ispod nekoliko desetaka metara debelih prapornih naslaga na Vukovarskom ravnjaku nalaze se propusni slojevi pijeska i šljunka u kojima je podzemna voda pod arteškim i subarteškim tlakom. U kopnenom praporu se također formiraju slabo propusni vodonosnici iz kojih, na morfološki pogodnom terenu, podzemna voda istječe u obliku procjednih izvora. Podzemne vode u pravilu otječu prema rijeci Dravi i Dunavu.

Prema Marković et al. (2015) motrene podzemne vode prema svom osnovnom ionskom sastavu pripadaju  $\text{CaMg-HCO}_3$ ,  $\text{MgCa-HCO}_3$ ,  $\text{CaMgNa-HCO}_3$  i  $\text{NaCa-HCO}_3$  hidrokemijskim facijesima, što upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosnicima, kao i na ionsku zamjenu  $\text{Ca}^{2+}$  (iz vode) i  $\text{Na}^+$  (iz minerala glina sedimenta) u vodonosniku.

U promatranom grupiranom vodnom tijelu 46% od ukupne površine GTPV-a odnosi se na osnovne vodonosnike, a 38% površine čine sekundarni vodonosnici (Slika 2.28). Najveće količine podzemne vode zahvaćaju se iz osnovnog vodonosnika, a ukupna crpna količina (osnovni i sekundarni vodonosnici) kreće se između 400 i 650 l/s s trendom povećanja u razdoblju od 2003. do 2013. godine. Glavna crpilišta su Vinogradi, Livade, Cerića, Konkološ,

Jarčevac, Donji Miholjac, Topolje te niz manjih, a zahvaćene količine iznose oko 5% obnovljivih zaliha podzemne vode koje se procjenjuju na  $4,1 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ .

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je 29 opažачkih točaka i osim dvije, sve su smještene u produktivni dio GTPV-a. Podaci o dubinama i pozicijama filtera dostupni su samo za dvije bušotine, što je prikazano u Tablici 2.18. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom umjerenu do povišenu prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava detektiraju u dijelu koji se odnosi na osnovne produktivne vodonosnike, a na području sekundarnih vodonosnika nisku do umjerenu prirodnu ranjivost. Također, površine produktivnih vodonosnika (osnovnih i sekundarnih) koreliraju s dominantno poljoprivrednim površinama. Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone, te površina osnovnih produktivnih vodonosnika koja se nalazi pod zonama zaštite s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite iznosi 8,5% od njihove ukupne površine, dok je 14% površine sekundarnih vodonosnika pod zaštitom (Slika 2.28).

Tablica 2.18. Tehnički podaci o opažачkim točkama NMK-a unutar GTPV Istočna Slavonija  
– sliv Drave i Dunava

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtera (m)
26420	-	-
26430	-	-
26440	-	-
26451	-	-
26461	-	-
26470	-	-
26480	-	-
26490	-	-
26501	-	-
26503	-	-
26551	120,5	34-40; 47-71; 74-82; 93-99; 108-110
26601	-	-
26602	-	-
26603	-	-
26701	-	-
26711	-	-
26720	-	-

Nastavak Tablice 2.18

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
26732	-	-
26741	-	-
26742	-	-
26753	-	-
26754	-	-
26761	60	39,5-48; 80-93
26781	-	-
26791	-	-
26792	-	-
26793	-	-
26802	-	-
26811	-	-

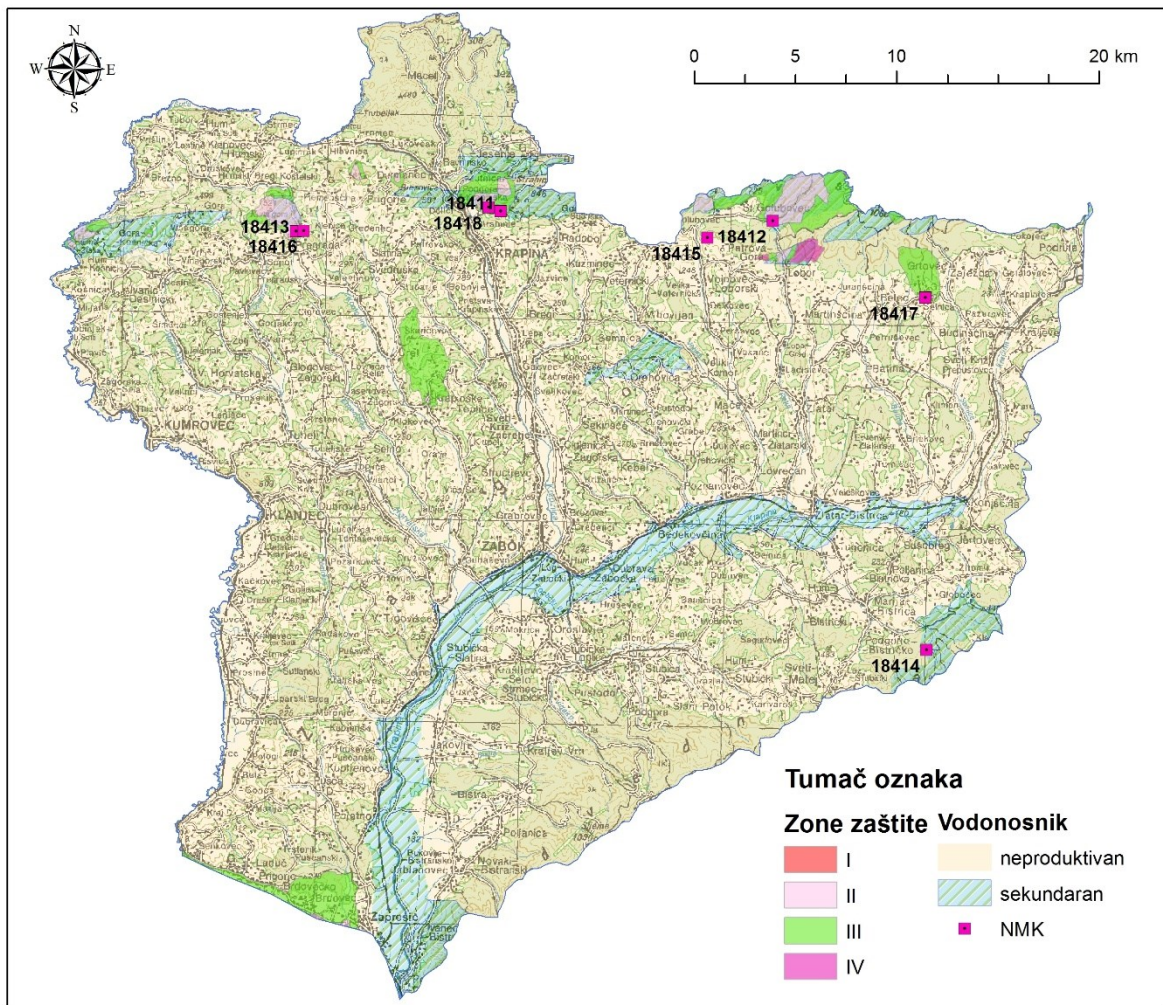
### 2.5.7. Sliv Sutle i Krapine

Obuhvaća područje od 1406 km<sup>2</sup>, od čega nepunih 10% površine pripada sekundarnim vodonosnicima (Slika 2.30).

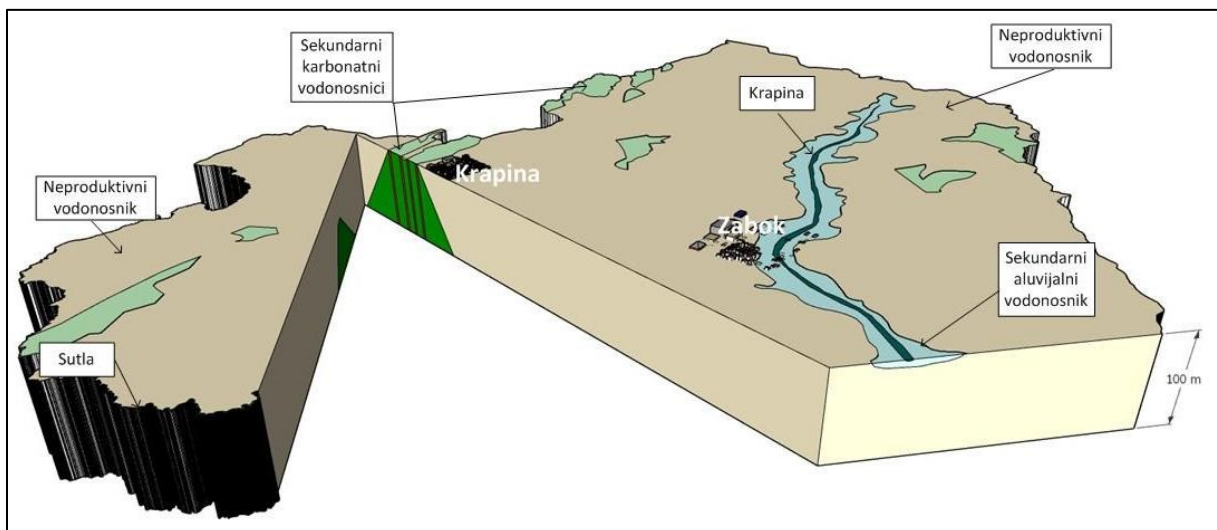
Na vodnom tijelu prevladavaju slabopropusne i nepropusne taložine (neproduktivni vodonosnici), što uz morfološke značajke terena ima za posljedicu površinsko otjecanje uz formiranje brojnih vodotoka pretežito bujičnog karaktera te slabu infiltraciju oborinskih voda. Najznačajniju vodonosnu sredinu čine tektonski poremećeni i raspucali vapnenci i dolomiti srednjeg i gornjeg trijasa, kao i trošni i tektonski poremećeni litotamijski vapnenci badenske starosti koji ih okružuju. Trijaski karbonatni vodonosnici imaju primarnu ulogu u vodoopskrbi, poroznost im je pukotinska do pukotinsko-kavernozna, a propusnost im je osrednja. Obnavljanje podzemne vode u vodonosniku ostvaruje se isključivo infiltracijom oborina (Slika 2.31).

Izdašnosti izvora, koji su vezani za ove vodonosnike kreću se u širokom rasponu od 1,0 l/s do oko 70,0 l/s. Najviše ih se nalazi na obroncima Ivanščice. Ostale taložine su od manjeg značaja i općenito nemaju izvore izdašnosti veće od 0,5 l/s. Kvartarne šljunkovito - pjeskovite taložine nalaze se u dolini Sutle i Krapine, ali nisu značajnog prostiranja niti debljine. Poroznost im je međuzrnska, a propusnost ovisi o granulometrijskom sastavu naslaga, no većinom slabe

izdašnosti. Obnavljanje podzemne vode se ostvaruje infiltracijom oborina i procjeđivanjem vode iz korita vodotoka.



Slika 2.30. Produktivni vodonosnici GTPV-a Sliv Sutle i Krapine i zaštitne zone crpilišta



Slika 2.31. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Sliv Sutle i Krapine

Iskorištavanje podzemne vode u ovom tijelu vezano je za 12 izvorišta u karbonatnim vodonosnicima na južnim padinama Ivanščice, Strahinjčici, zatim u masivima i grebenima Koštruna, Desiničke i Kuna gore, Brezovice, Brda Jesenjskog, Cesargradske gore, Strugače te sjeverozapadnim i sjeveroistočnim obroncima Medvednice. U razdoblju od 2003.-2013. godine ukupne eksploatacijske količine većinom su varirale u rasponu od 250 do 300 l/s, što je oko 9% procijenjenih obnovljivih zaliha podzemne vode ( $8,2 \cdot 10^7 \text{ m}^3/\text{god}$ ).

Motrene podzemne vode u GTPV-u Sliv Sutle i Krapine, prema svom osnovnom ionskom sastavu, pripadaju od  $\text{Ca-HCO}_3$  do  $\text{CaMg-HCO}_3$  tipu voda, što je posljedica otapanja karbonatnih minerala koji izgrađuju motrene vodonosnike (Marković et al., 2015).

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je osam opažačkih točaka i osim dvije, sve su smještene u produktivni dio GTPV-a. Niti za jednu opažačku točku nisu dostupni tehnički podaci, što je vidljivo iz Tablice 2.19. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom umjerenu do povišenu prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela Sliv Sutle i Krapine detektiraju u dijelu koji se odnosi na sekundarne produktivne vodonosnike u dolinama Sutle i Krapine, a u području sekundarnih karbonatnih vodonosnika vrlo nisku do nisku prirodnu ranjivost. Također, površine produktivnih aluvijalnih vodonosnika (sekundarnih) koreliraju s poljoprivrednim i umjetnim površinama, dok su sekundarni karbonatni vodonosnici pokriveni dominantno šumskim i poluprirodnim područjima (AZO, 2013). Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone. Kako su sva crpilišta vezana uz karbonatne vodonosnike, 40% njihove površine pod zaštitnim je zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite (Slika 2.30).

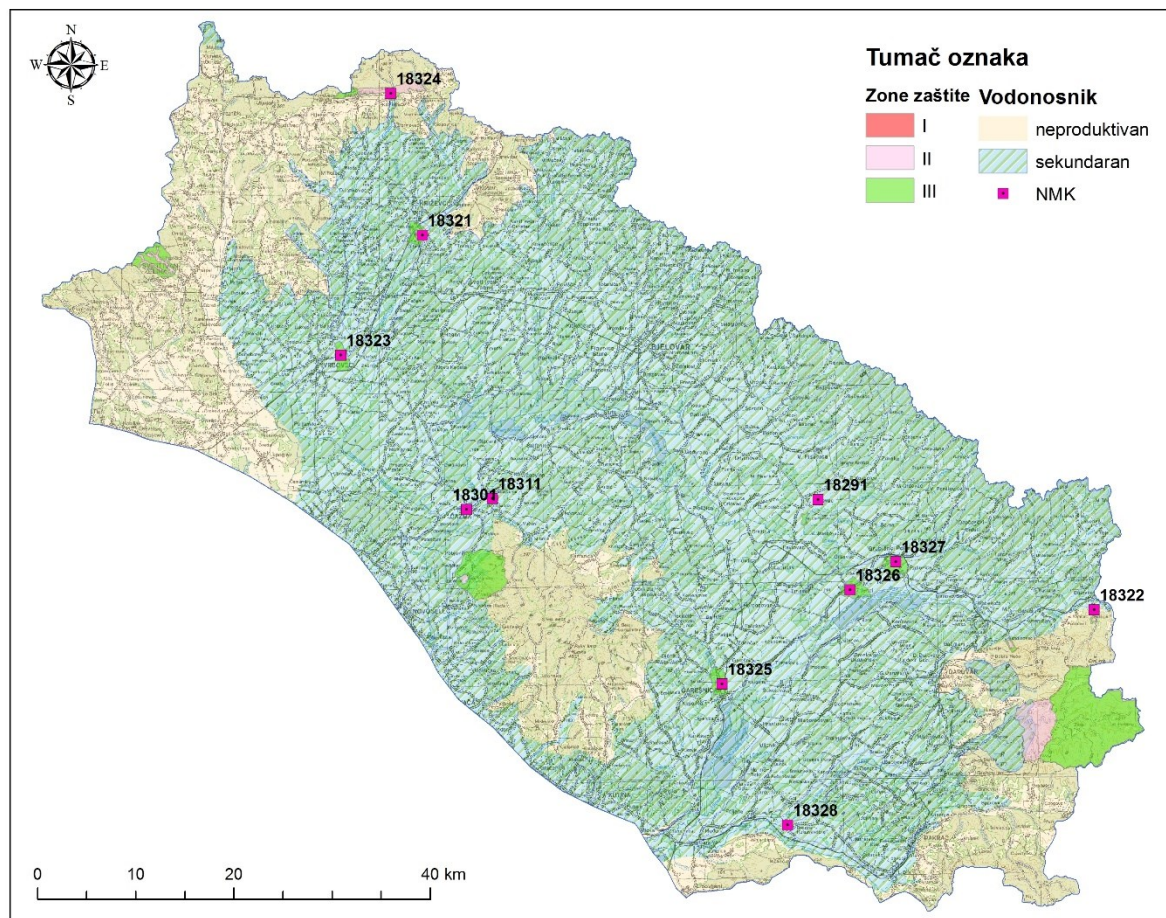
Tablica 2.19. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela sliv Sutle i Krapine

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
18411	-	-
18412	-	-
18413	-	-
18414	-	-
18415	-	-
18416	-	-
18417	-	-
18418	-	-

## 2.5.8. Sliv Lonja – Ilova – Pakra

Grupirano vodno tijelo Sliv Lonja – Ilove – Pakre prostire se na površini od 5188 km<sup>2</sup> i odlikuje se izrazito složenom strukturno-tektonskom građom.

U skupinu važnijih, sekundarnih vodonosnika, uvršteni su karbonatni vodonosnici trijaskе starosti, badenski karbonatni vodonosnici i kvartarni aluvijalni vodonosnici, koji zauzimaju gotovo 70% ukupne površine GTPV-a (Slika 2.32).



Slika 2.32. Produktivni vodonosnici GTPV-a Sliv Lonja – Ilova – Pakra i zaštitne zone crpilišta

Na jugoistočnim padinama Ivanščice, istočnom dijelu Medvednice i zapadnim obroncima Papuka na površini terena se nalazi trijaski karbonatni vodonosnik, pukotinsko do pukotinsko-kavernozne poroznosti i osrednje propusnosti. U litološkom sastavu prevladavaju dolomiti, dolomitne breče, vapnenci, dolomitični vapnenci i vapnenački dolomiti.

Gornjobadenski naslage su najzastupljenije na području Kalnika, zatim istočnim dijelovima Medvednice, a nalaze se još i na obroncima Moslavačke gore, Papuka i Psunja.



Heterogenog su sastava, a karbonatni vodonosnici se lateralno i vertikalno izmjenjuju s naslagama slabije propusnosti i praktički nepropusnim naslagama – konglomeratima, laporovitim vapnencima, laporima i pješčenjacima. S vodnogospodarskog aspekta najvažniji litološki član je litotamnijski vapnenac. Karakterizira ga međuzrnska te pukotinsko do pukotinsko-kavernozna poroznost i slaba propusnost.

Na području Kalnika su u hidrogeološkom smislu najznačajnije vapnenačko-dolomitne, krupnoklastične, karbonatne breče paleogenske starosti. Izgrađuju središnji dio masiva, tzv. Kalničku gredu. Breče su izgrađene iz nezaobljenog kršja vapnenaca i dolomita, među kojima dominiraju fragmenti trijaskih stijena. Poroznost naslaga je pukotinska do pukotinsko-kavernozna, a propusnost osrednja.

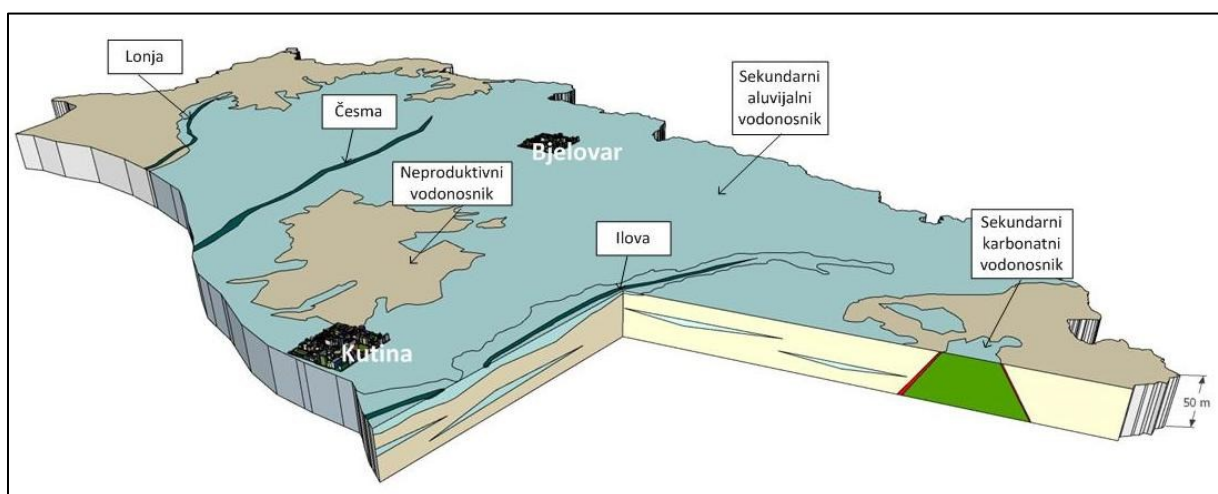
Središnjim dijelom ove cjeline dominiraju najmlađe, kvartarne naslage. Nalazi se više genetskih tipova sedimentata – močvarni prapor, kopneni prapor, deluvijalno-proluvijalni sedimenti, fluvijalno-jezerski sedimenti, sedimenti facijesa mrtvaja, aluvijalni sedimenti recentnih vodenih tokova i dr. Općenito se radi o naslagama vrlo slabe do slabe propusnosti. Poroznost im je međuzrnska. Na području ilovskog bazena debljina kvartarnih naslaga je procijenjena na 40-130 m. Unutar tog kompleksa naslaga formirani su vodonosnici u čijem litološkom sastavu dominiraju sitno do krupnozrnati pijesci, mjestimično s malo šljunka. Heterogenog su sastava i lateralno ih nije jednostavno pratiti zbog čestih promjena litološkog sastava uz mogućnost hidrauličkog kontinuiteta vodonosnika i na područjima terasa koje okružuju riječne doline. Razine podzemne vode su na crpilištima Mali i Veliki Zdenci, te Grubišno polje više od rijeke Ilove, pa je opravdana pretpostavka da se podzemne vode dreniranju prema vodotocima. Zbog razmjerno male debljine vodonosnika transmisivnost je općenito malena, tako da izdašnost zdenaca iznosi oko 10 l/s. Vodonosnici su uglavnom poluzatvorenog do zatvorenog tipa, mjestimice arteški.

Lokalno se vodonosnici sličnih hidrogeoloških značajki nalaze se i na ostalom području središnjeg dijela ove cjeline - na slivnom području Lonje i Česme. Ponegdje su zahvaćeni za vodoopskrbu. Primjerice kod Križevaca, na crpilištu Trstenik, zahvaćen je aluvijalni vodonosnik rijeke Glogovnice i Koruške. Izgrađuju ga šljunkovito-pjeskovite naslage debljine do 10 m. U krovini se nalazi slabopropusni, glinovito-prašnasti materijal te je vodonosnik poluzatvorenog do zatvorenog tipa, hidrauličke vodljivosti od 30-70 m/dan.

Osim opisanih vodonosnika, manji vodonosnici lokalnog vodnogospodarskog značaja nalaze se unutar gornjopontskih i pliokvartarnih naslaga. U sastavu vodonosnika

gornjopontske starosti prevladavaju čestice pijeska, dok se u sastavu pliokvartarnih naslaga nevezani i slabovezani šljunci i pijesci lateralno i vertikalno izmjenjuju s lesom, ugljenom, glinovitim siltovima, prašinsto-pjeskovitim glinama, glinama i ostalim varijetetima. Poroznost ovih sedimenata je međuzrnska, a propusnost većinom vrlo slaba do slaba.

U hidrogeološkom smislu od navedenih vodonosnika, najvažniji su gornjobadenski karbonati i karbonati srednjeg i gornjeg trijasa (Slika 2.33). Za ove vodonosnike vezane su pojave izvora čiji kapaciteti se najčešće kreću do 10 l/s. U aluvijalnim vodonosnicima relativno malih debljina i hidrauličke vodljivosti izdašnosti zdenaca su uglavnom ispod 5 l/s, a samo iznimno veće.



Slika 2.33. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Sliv Lonja – Ilova – Pakra

Prema Marković et al. (2015) u ovom GTPV-u motrene podzemne vode pripadaju od CaMgNa-HCO<sub>3</sub> do NaCa-HCO<sub>3</sub> tipu voda, a hidrokemijski facijes je posljedica otapanja karbonatnih minerala i trošenje minerala gline i ionska zamjena Na<sup>+</sup> s Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>.

Na crpilištima Blanje Vrbovec, Cugovec, Gradec, Mali i Veliki Zdenci, Grubišno Polje, Vrani kamen, Trstenik, Vrtlinska, Milaševac i dr. zahvaća se ukupno oko 120 l/s što je relativno malo u odnosu na procijenjene obnovljive zalihe od 2,19·10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>/god.

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je 11 opažачkih točaka i sve su smještene u produktivni dio GTPV-a. Dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera prikazani su u Tablici 2.20. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom povišenu prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela Sliv Lonje – Ilove - Pakre detektiraju u dijelu koji se odnosi na sekundarne aluvijalne vodonosnike recentnih vodenih tokova, a na području ostalih produktivnih vodonosnika dominantno umjerenu prirodnu ranjivost. Na području

produktivnih vodonosnika ujednačena je izmjena poljodjelskih i šumskih i poluprirodnih površina (AZO, 2013). Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone koje trenutno zauzimaju tek 1% površine sekundarnih vodonosnika (Slika 2.32).

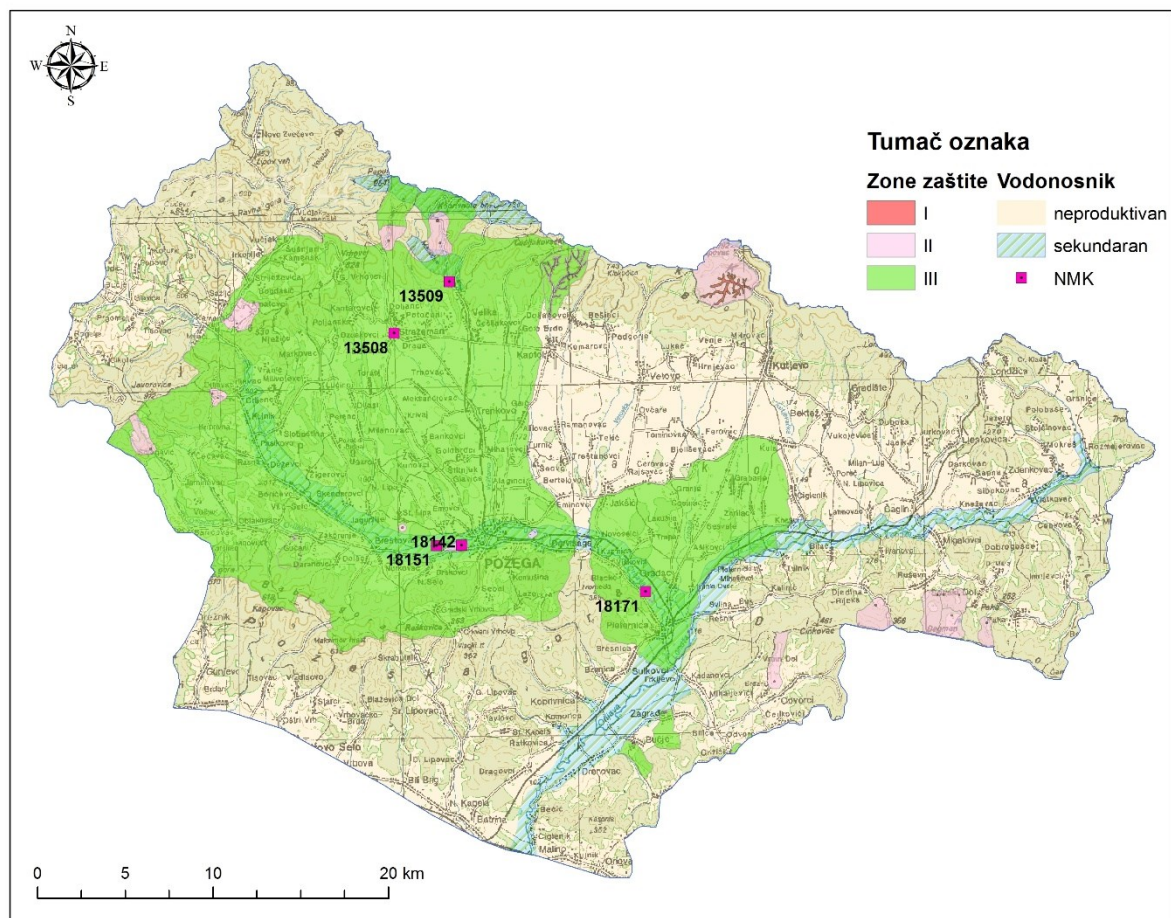
Tablica 2.20. Tehnički podaci o opažanim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela sliv Lonje – Ilove - Pakre

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
18291	-	-
18301	120	81-83; 85-87; 89-91; 93-95; 97-109
18311	-	-
18321	-	9-11; 12,5-14,5
18322	-	-
18323	-	-
18324	-	-
18325	-	-
18326	-	-
18327	-	-
18328	-	-

### 2.5.9. Sliv Orljave

Grupirano vodno tijelo Sliv Orljave površine 1575 km<sup>2</sup> ima izrazito složenu strukturno-tektonsku građu, te samo 8% površine pripada sekundarnim vodonosnicima (Slika 2.34). Područje izgrađuju magmatske, metamorfne i sedimentne stijene starosti od prekambrija do holocena. U hidrogeološkom smislu važno je istaknuti dvije skupine naslaga – karbonatne stijene trijasko starosti i kvartarne aluvijalne naslage Orljave. Karbonatni vodonosnik gornjotrijasko starosti prostire se središnjim dijelom Papuka te njegovim južnim obroncima. U litološkom sastavu nalaze se dolomiti, dolomitični vapnenci i dolomitno-vapnenačke breče. Dolomiti su neuslojeni a na površini rastrošeni u dolomitni pijesak i drobinu. Vapnenci su dobro uslojeni, sa slojevitošću centimetarskih do metarskih dimenzija. Dolomitno-vapnenačke breče su tektonskog porijekla. Izgrađuju ih fragmenti dolomita i vapnenca koji su povezani kalcitnim vezivom. Poroznost ovih naslaga je pukotinsko do pukotinsko-kavernozna a propusnost im je osrednja. Uz karbonate srednjeg trijasa vezani su svi značajniji izvori u slivu.

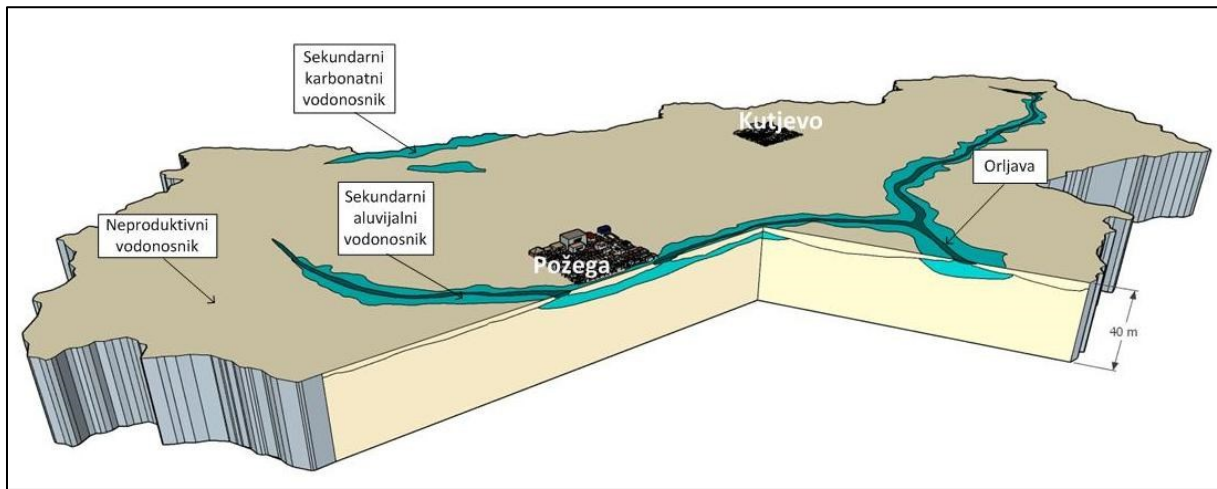
Najveći su Veličanka (Q=20 –110 l/s), Stražemanka (Q=25-40 l/s), Dubočanka (Q=10-15 l/s) i Tisovac (Q=20-30 l/s).



Slika 2.34. Produktivni vodonosnici GTPV-a Sliv Orłave i zaštitne zone crpilišta

Aluvijalni vodonosnik rijeke Orłave čini temelj vodoopskrbe ovog kraja. Izdužen je paralelno toku Orłave, a širina mu od Orłavca na zapadu do Pleternice na istoku većinom iznosi oko 1,5 km, a nizvodno od Pleternice i utoka Londže u Orłavu i nešto više. Vodonosnik je izgrađen od sitno do krupnozrnatog šljunka s primjesama pijeska. Na širem području Požege debljina mu iznosi 5-6 m, međutim u izravnoj je hidrauličkoj vezi s Orłavom što omogućava inducirano napajanje. Debljina krovine vodonosnika, koju izgrađuju prašinasto-glinovite naslage, varira od 2 do 7 m (Slika 2.35). Hidraulička vodljivost vodonosnika varira u ovisnosti o litološkom sastavu. Na crpilištima Zapadno polje i Luke iznose do 300 m/dan (lokalno i više), a od središnjeg dijela vodonosnika prema rubovima hidraulička vodljivost se postupno smanjuje. Vodonosnik je međuzrnske poroznosti i vrlo dobre propusnosti. Otvorenog je tipa

pa transmisivnost vodonosnika ovisi o hidrološkim prilikama i u cjelini je ograničena razmjerno malom debljinom vodonosnika. Generalni smjer toka podzemne vode je paralelan Orljavi.



Slika 2.35. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Sliv Orljave

Manji vodonosnici su istaloženi i u ostalim riječnim i potočnim dolinama. Međuzrske su poroznosti te najčešće izrazito heterogenog sastava, malog rasprostiranja i u cjelini slabe do vrlo slabe propusnosti te zbog toga bez većeg vodnogospodarskog značaja. Osim navedenih hidrogeoloških jedinica ističu se još neogenske i pliokvartarne naslage. Tu se posebno izdvajaju sedimenti gornjobadske starosti. Heterogenog su sastava pa su lateralno i vertikalno česte izmjene različitih litoloških članova: konglomerata, brečokonglomerata, pjeskovitih lapora, lapora, laporovitog vapnenca te litotamnijskog vapnenca koji je u hidrogeološkom smislu najvažniji. Karakterizira ga međuzrska i pukotinska do pukotinsko-kavernozna poroznost i slaba propusnost. Zbog čestih prostornih izmjena sa stijenama lošijih hidrauličkih svojstava ove naslage imaju sa stajališta vodoopskrbe manji značaj od trijaskih karbonatnih vodonosnika i kvartaranog aluvijalnog vodonosnika rijeke Orljave.

Manji vodonosnici su formirani i u nevezanim do slabovezanim sedimentima gornjopontske i pliokvartarne starosti. U gornjopontskim sedimentima pijesak je dominantna litološka komponenta, dok se pliokvartarne naslage, koje su često paralelne rasprostiranju gornjopontskih naslaga, odlikuju raznolikim litološkim sastavom: pjeskoviti šljunci, pijesci, silti pijesci, brečokonglomerati, prašinasto-pjeskovite gline s lećama šljunka. Poroznost ovih naslaga je međuzrska a propusnost većinom vrlo slaba, mjestimično slaba.

Ukupne zahvaćene količine podzemne vode na svim crpilištima iznose oko 2,8 % obnovljivih zaliha podzemne vode koje se procjenjuju na  $1,34 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ .

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrene podzemne vode razmatrane TPV pripadaju Ca-HCO<sub>3</sub> tipu voda (podzemne vode u aluvijalnom vodonosniku), a podzemne vode Papuka (izvori Stražemanka i Veličanka) od Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda (Marković et al., 2015).

U „Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode“ uključeno je pet opažačkih točaka i osim jedne, sve su smještene u produktivni dio GTPV-a, a dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera prikazani su u Tablici 2.21. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom povišenu prirodnu ranjivost grupiranog vodnog tijela Sliv Orljave detektiraju u dijelu koji se odnosi na sekundarni aluvijalni vodonosnik u dolini rijeke Orljave, a području sekundarnih karbonatnih vodonosnika umjerenu prirodnu ranjivost. Također, površine produktivnih aluvijalnih vodonosnika (sekundarnih) koreliraju s poljoprivrednim i umjetnim površinama, dok su sekundarni karbonatni vodonosnici pokriveni dominantno šumskim i poluprirodnim područjima (AZO, 2013). Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone. 50% površine aluvijalnog vodonosnika rijeke Orljave pod zaštitnim je zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite kao i 50% površine sekundarnih karbonatnih vodonosnika (Slika 2.34).

Tablica 2.21. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela sliv Orljave

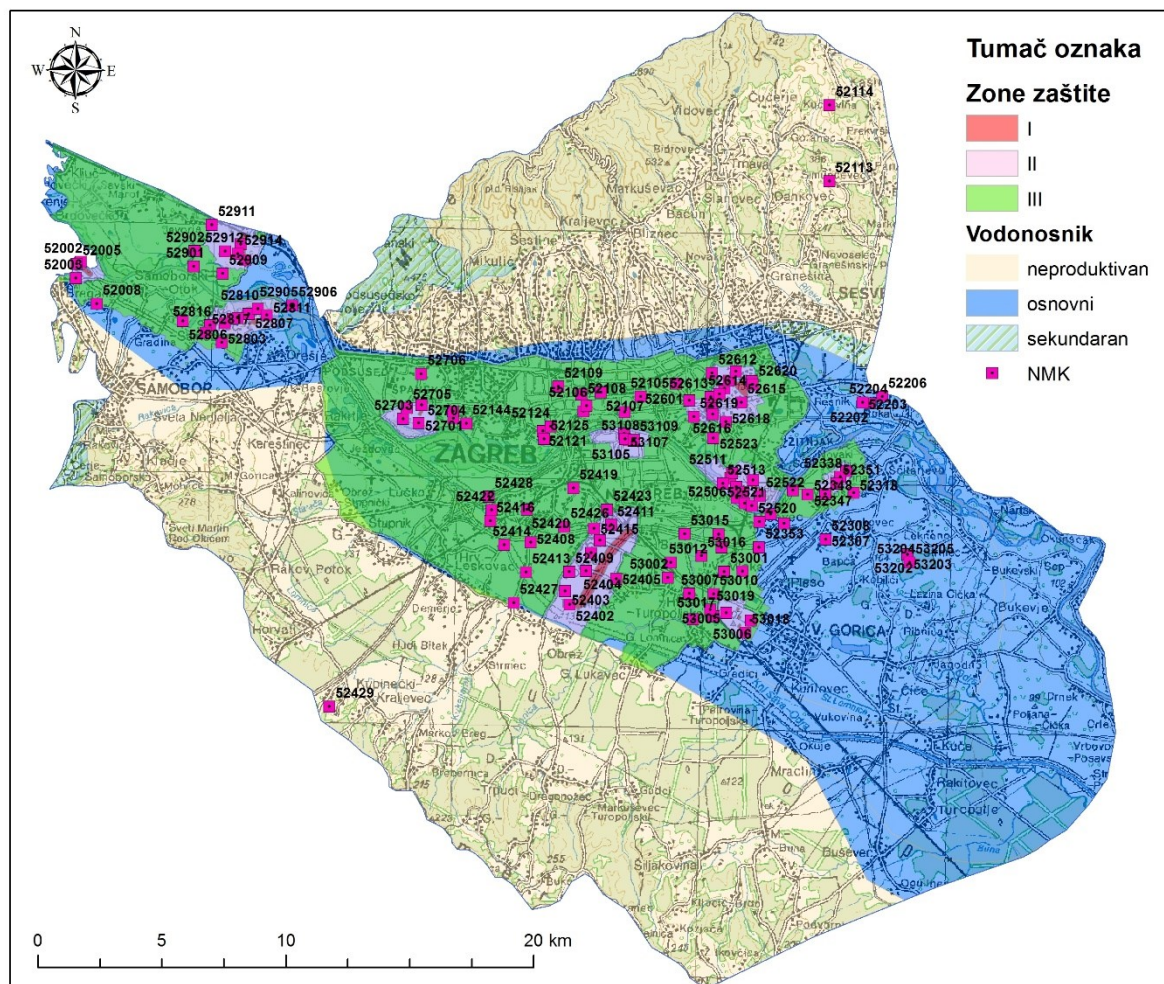
Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
13508	-	-
13509	-	-
18142	-	-
18151	13	4,5-9,5
18171	12	4,7-9,4

#### 2.5.10. Zagreb

Grupirano vodno tijelo Zagreb prostire se na otprilike 988 km<sup>2</sup>. U promatranom tijelu 52% površine čine osnovni aluvijalni zagrebački i samoborsko-zaprešićki vodonosnik, a 2% sekundarni karbonatni vodonosnici (Slika 2.36). Zagrebački i samoborsko-zaprešićki vodonosnik sastoje se od po dva vodonosna sloja povezana u jednu hidrauličku cjelinu. Oba vodonosnika predstavljaju vrlo dobro propusne otvorene vodonosnike (Slika 2.37).

Dublji vodonosni slojevi taloženi su u srednjem i gornjem pleistocenu, kada je okolno gorje, odnosno Medvednica, Marijagorička brda i Žumberačko gorje, bilo podložno intenzivnoj eroziji i denudaciji. Uslijed tih procesa trošeni materijal nošen je potocima i taložen u jezerima i močvarama te shodno tome, po sastavu naslage odgovaraju jezersko-barskim naslagama, s raznim udjelima šljunka, pijeska, praha i gline.

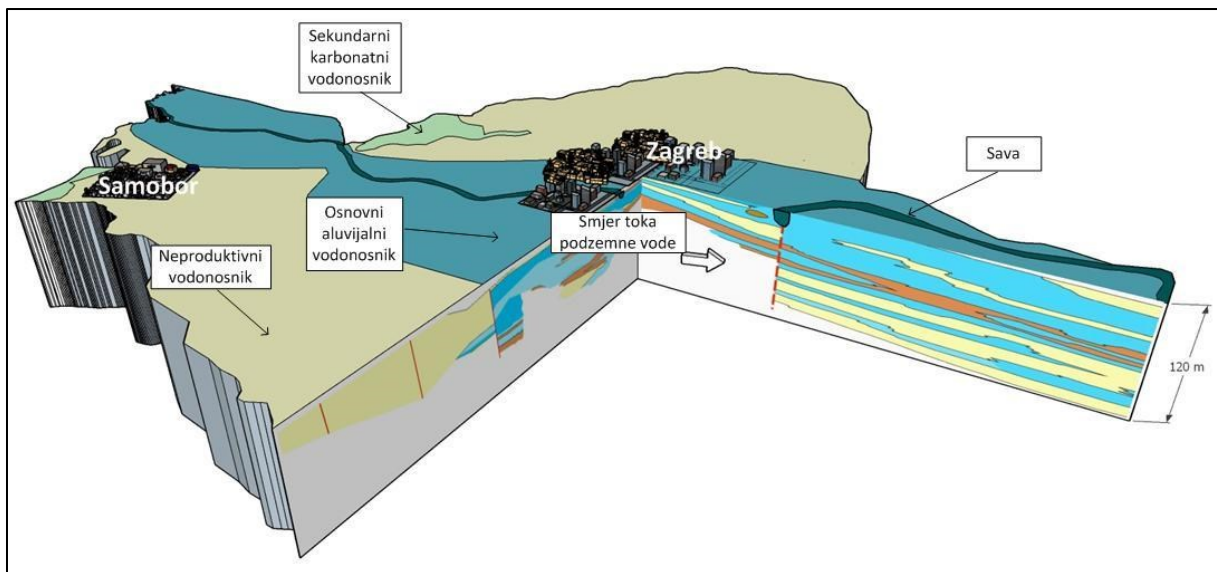
Plići vodonosni slojevi taloženi su tijekom holocena kada su tektonski i klimatski procesi omogućili prodor rijeke Save čime je započeo transport i donos materijala s područja Alpa, uglavnom šljunka i pijesaka. Zbog čestih klimatskih promjena transport materijala bio je promjenljivog intenziteta. Za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja transport materijala je bio puno intenzivniji nego za vrijeme suhih i hladnih razdoblja. Sve to je uvjetovalo izrazitu heterogenost i anizotropiju vodonosnika.



Slika 2.36. Produktivni vodonosnici GTPV-a Zagreb i zaštitne zone crpilišta

Debljina vodonosnika zapadno od geološke strukture podsusedskog praga uglavnom iznosi oko 10-15 m, osim u lokalnoj uleknini kod Strmca gdje doseže oko 50 m s prosječnom hidrauličkom vodljivosti preko 800 m/dan. U krovini vodonosnika nalazi se glinovito-prašinski sloj promjenljive debljine. Uz rubove je debljina pokrovnih naslaga 4-6 m, a prema rijeci Savi se smanjuje, pa na pojedinim mjestima potpuno izostaje, što povećava ranjivost vodonosnika od onečišćenja s površine terena.

Na podsusedskom pragu podzemna hidraulička veza između samoborsko-zaprešićkog i Zagrebačkog vodonosnika ograničena je na usku zonu širine jedva 1,5 km, a maksimalna debljina vodonosnika je oko 8 m. Istočno od podsusedskog praga aluvijalni vodonosnik se produbljuje, a najveću debljinu doseže između Petruševca i Črnkovca koja iznosi oko 100 m. Vrijednosti prosječne hidrauličke vodljivosti vodonosnika u ovom području mijenjaju se s promjenom litološkog sastava vodonosnika, u zapadnim predjelima maksimalno dosežu 800 m/dan, a oko Prerovca i Dubrovčaka 40 m/dan.



Slika 2.37. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Zagreb

Generalni smjer toka podzemne vode je od sjeverozapada prema istoku-jugoistoku. Za potrebe vodoopskrbe uglavnom se koristi plići aluvijalni dio vodonosnika koji je u izravnoj vezi sa rijekom Savom. Iako se napajanje dodatno ostvaruje infiltracijom oborina, dotjecanjem po određenim granicama te infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže, rijeka Sava predstavlja dominantni granični uvjet. Za vrijeme visokih voda rijeka Sava uglavnom napaja vodonosnik, dok za vrijeme niskih i srednjih voda na pojedinim dijelovima dolazi i do dreniranja vodonosnika.



Posljednjih 20-ak godina zapažena je tendencija sniženja savskih vodostaja na zagrebačkom području, koja je uzrokovala i sniženje razina podzemne vode u zaobalju za oko 2 m. Posljedica je to antropoloških čimbenika (izgradnja hidroelektrana u Sloveniji, uređenje pritoka Save i bujičnih tokova, eksploatacija podzemne vode za potrebe vodoopskrbe, te regulacija korita Save i eksploatacija šljunka).

Nizvodno od Zagreba podzemna voda istječe na površinu terena što je posljedica dotoka podzemne vode sa zapadnog i južnog dijela ravnice, te iz rijeke Save u neotektonsku depresiju gdje je piezometarska razina iznad razine terena. Posebno je to izraženo u vrijeme visokih vodostaja. Na taj se način formira rijeka Odra koja teče prisavskom ravnicom između Vukomeračkih gorica i rijeke Save, a predstavlja sabirnicu voda koje dijelom dotječu s Vukomeračkih gorica, a dijelom s područja Črnkovca.

GTPV Zagreb obuhvaća i južne padine Medvednice. Procjeđivanje i akumuliranje vode u ovom području vezano je za trijasko dolomite i badenske litotamnijske vapnence. Nešto dublja cirkulacija podzemne vode postoji i na prostorno vrlo ograničenim površinama izgrađenim od paleozojskih stijena u središnjem dijelu Medvednice, gdje u kompleksu izmjene škriljaca i karbonatnih stijena prevladavaju mramorizirani vapnenci. Oni su okršeni i lokalno predstavljaju vodom bogatije vodonosnike (izvor Tisova peć, min. izdašnosti oko 22 l/s). Površinsko prostiranje trijaskih i gornjobadenskih stijena je ograničeno samo na jugozapadni dio Medvednice, međutim istražnim je bušenjima na dubini 240-1230 m utvrđeno njihovo znatno rasprostiranje na prostoru zagrebačkog bazena gdje formiraju vodonosnike termalne vode.

Južnom dijelu GTPV-a Zagreb pripadaju sjeverne padine Vukomeričkih gorica izgrađene od paludinskih naslaga u kojima su razvijeni pjeskoviti vodonosnici debljine do 20 m. Prosječne vrijednosti hidrauličke vodljivosti dosežu do 10 m/dan.

Iako su vodonosni slojevi samoborsko-zaprešićkog i zagrebačkog vodonosnika povezani u jednu zajedničku hidrauličku cjelinu, oni su hidrogeokemijski različiti. Podzemna voda iz dubljeg sloja uglavnom pripada CaMgNa-HCO<sub>3</sub>, a voda iz plićeg CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrogeokemijskom facijesu. Ovakav sastav voda je posljedica otapanja stijena odnosno minerala koji izgrađuju vodonosnik. Uočeni povremeni povišeni sadržaja natrija u dubokim dijelovima vodonosnika na Strmcu posljedica je ionske zamjene Ca<sup>2+</sup> s Na<sup>+</sup> i hidrolize alumosilikata u glinovito prašinstim naslagama (Marković et al., 2015).

Unutar aluvijalnog vodonosnika akumulirane su velike zalihe podzemne vode koja se trenutno iskorištava za potrebe javne vodoopskrbe na crpilištima: Mala Mlaka, Petruševac, Sašnjak, Strmec, Velika Gorica, Šibice, Zapruđe i Žitnjak. U razdoblju od 2003.-2013. godine primjećuje se trend smanjenja eksploatacijskih količina. Najveća količina crpljenja je zabilježena 2004. godine – više od 4,4 m<sup>3</sup>/s. Od tada se prati postupan pad, tako da je danas manje od 4,0 m<sup>3</sup>/s što je gotovo 50% obnovljivih zaliha podzemne vode (2,73·10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>/god).

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je 147 opažačkih točaka i osim tri, sve su smještene u produktivni dio GTPV-a, a dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera prikazani su u Tablici 2.22. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom visoku do vrlo visoku prirodnu ranjivost GTPV-a Zagreb detektiraju u dijelu koji se odnosi na osnovni aluvijalni samoborsko-zaprešički i zagrebački vodonosnik, a području sekundarnih karbonatnih vodonosnika povišenu prirodnu ranjivost. Površine osnovnih produktivnih aluvijalnih vodonosnika koreliraju s poljodjelskim i umjetnim površinama, dok su sekundarni karbonatni vodonosnici pokriveni dominantno šumskim i poluprirodnim područjima (AZO, 2013). Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone, te je 40% površine osnovnog aluvijalnog vodonosnika pod zaštitnim zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite (Slika 2.36).

Tablica 2.22. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela Zagreb

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
52002	14	3-9,8
52003	-	-
52005	-	3-11,8
52008	-	-
52101	11,1	-
52103	-	-
52105	-	-
52106	-	-
52107	-	-
52108	-	6-6,5; 7,5-8
52109	-	-
52113	-	-
52114	-	-

Nastavak Tablice 2.22.

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
52121	-	3,2-10,2
52124	-	-
52125	-	-
52141	-	-
52144	-	-
52145	-	3-9
52201	-	-
52202	-	-
52203	-	-
52204	-	-
52206	25	2-10
52305	-	29,2-57,9
52306	-	10,6-21,8
52307	87	59-75
52308	-	24-53,7
52309	84	61,8-71,8
52310	-	11,2-16,3; 22,9-28,9; 34,9-40,9; 52,9-56,9
52314	12	3-11
52318	3	13-29
52320	-	4-39
52331	-	5,5-27,2
52332	-	32-56
52333	93	58,5-87,5
52336	-	35-58,5
52337	92	64,5-81
52338	-	3-27,5
52341	-	5,5-24,5
52342	-	31-54,5
52346	-	5,5-24
52347	-	28-51,8
52348	-	53,5-56,5
52351	85	57-62,5; 66,5-79
52352	-	-
52353	-	-

Nastavak Tablice 2.22.

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
52354	-	-
52355	-	-
52356	-	-
52402	39	6-33
52403	30	6-26
52404	26,2	6-25
52405	38	5-35,5
52406	28	6-26
52407	27	5-20; 22-25
52408	15	3-15
52409	26,5	5-16,5; 17,5-18,5; 23-24,5
52411	38	5-36
52413	14	2-11
52414	15	3-12,8
52415	22	6-19,5
52416	11,6	3-9,7
52419	13	5-12
52420	15,5	4,5-14,5
52422	19,7	4,7-18,7
52423	31	5-30
52426	16,7	4-10,7
52427	15	9-14
52428	-	-
52429	-	-
52504	40	3,5-37
52506	60	6-51
52509	65	20-30
52510	45	3-41,6
52511	40	5-36
52513	30	2-10,3; 10,7-14
52516	66	40-46; 52-62,7
52517	40	28-30,2; 30,8-38
52519	64,5	29,5-37
52520	62,5	42,3-53,8; 58,3-60,5
52521	62,5	28-38

Nastavak Tablice 2.22.

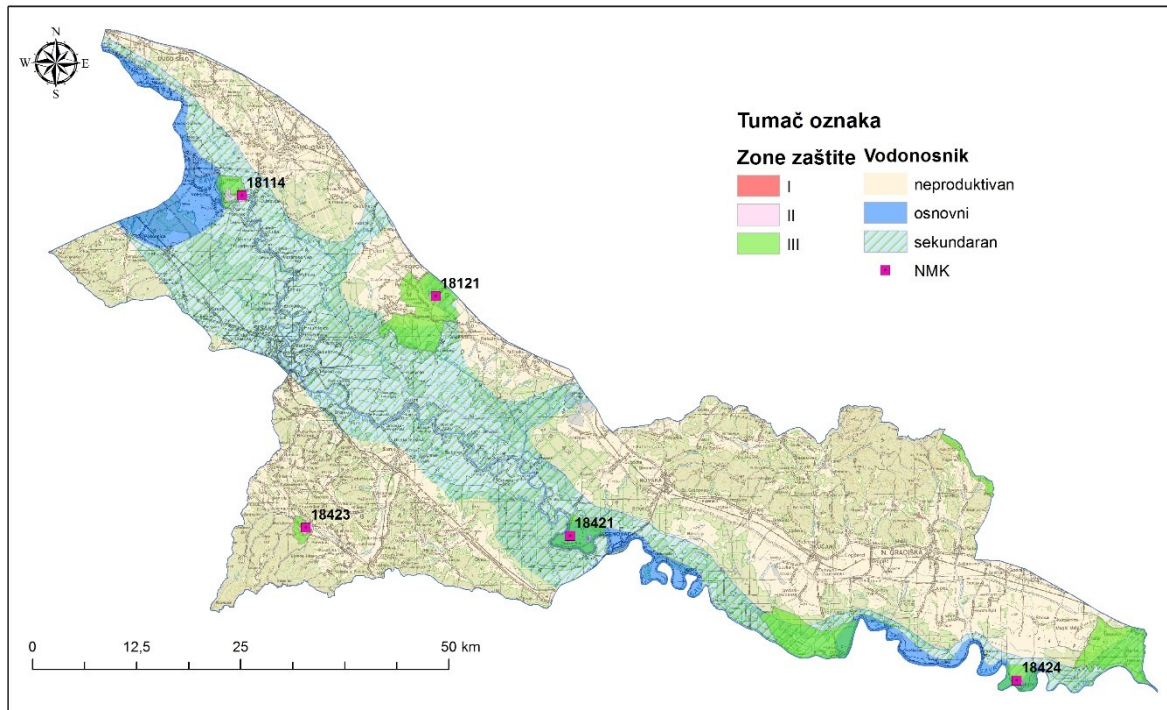
Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
52522	35	5-34
52523	-	-
52601	18	3-17
52602	15	5-14
52603	32	5-29,4
52604	27	5-18; 19-25
52606	33	5-11; 12-31
52607	24	11-22
52610	27	13-26
52612	27	12-24
52613	28,5	5-25,5
52614	29	5-25,7
52615	-	-
52616	34,5	5-32
52618	-	-
52619	-	-
52620	-	-
52701	-	-
52703	-	4,5-7,5
52704	-	3-10
52705	13	4,6-7,6
52706	-	-
52801	36	2,5-12; 21-34,4
52803	26,5	3-11,5
52804	23	3-14; 17,5-19,5
52806	14	3-11,7
52807	41	2-12,5; 14,5-19,5; 24-36
52810	30,5	2-10,5; 16,5-18,5; 19,5-22,5
52811	35	28-31
52815	16	8-14
52816	12	4-11,6
52817	12	4-11,5
52901	16,5	2,5-14,5
52902	17	3-15

Nastavak Tablice 2.22.

<b>Šifra bušotine</b>	<b>Dubina bušotine (m)</b>	<b>Položaj filtra (m)</b>
52903	-	-
52905	-	-
52906	25	5,7-7,7
52907	28,2	6-10; 12-16; 18-22
52909	25,5	1,5-23,5
52911	16,5	2,5-14,5
52912	17	3-15
52914	-	-
53001	87	21,8-43,9
53002	37,5	4-30; 32-35
53003	44,5	17,3-40,6
53005	67	16,8-39,6
53006	-	-
53007	45,5	4-43,5
53010	41	4-38,8
53012	35,5	4-33
53015	20	2-5,5; 6-19
53016	41	4-39
53017	-	-
53018	-	-
53019	-	-
53104	-	4-12
53105	-	5-12
53107	-	3-12,8
53108	-	-
53109	-	-
53201	-	-
53202	-	-
53203	-	-
53204	-	-
53205	-	-

## 2.5.11. Lekenik – Lužani

Površina GTPV-a Lekenik – Lužani iznosi oko 3446 km<sup>2</sup> i obuhvaća sliv rijeke Save od Lekenika do ušća Orljave u Savu. U promatranom tijelu 5% površine GTPV-a su osnovni aluvijalni vodonosnici, a 32% površine sekundarni (Slika 2.38).

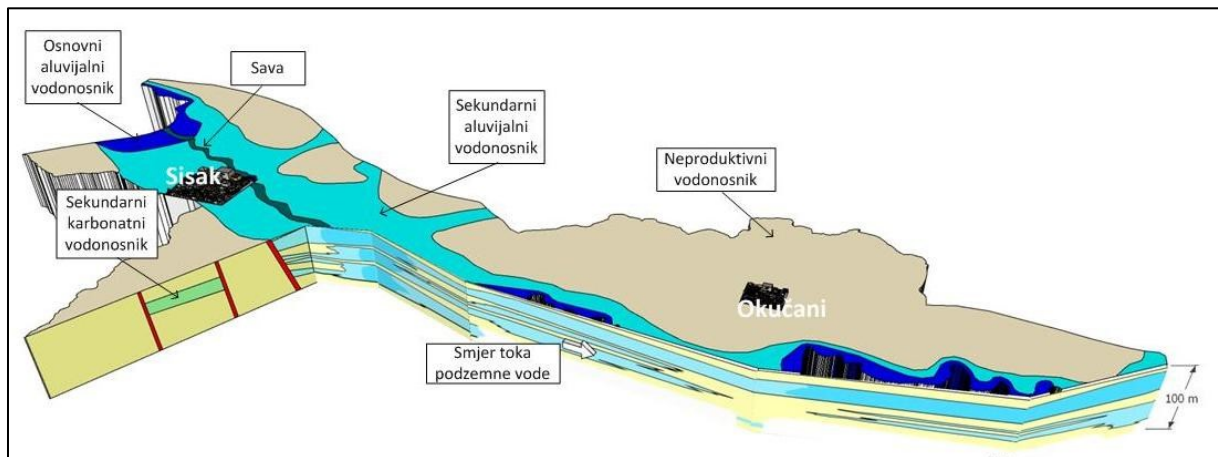


Slika 2.38. Produktivni vodonosnici GTPV-a Lekenik – Lužani i zaštitne zone crpilišta

U ovom dijelu savskog sliva heterogenost kvartarnih naslaga posebno je izražena (Slika 2.39). Vodonosni sustav u dolini Save čine klastične naslage pliopleistocenske i kvartarne starosti, a karakterizira ih ritmička izmjena propusnih šljunkovito-pjeskovitih, pjeskovito-šljunkovitih i pjeskovitih sedimenata i relativno nepropusnih glinovito-prašinastih naslaga. Idući u dubinu raste udio pjeskovite, prašinaste pa i glinovite frakcije. Debljina vodonosnog sustava je vrlo promjenljiva i kreće se od dvadesetak do 250 m. Vodonosni sustav je izrazito heterogen kako po dubini tako i po prostiranju. Generalni smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku. Krovinu vodonosnika čine sitnozrnati, pretežito prašinasti sedimenti s različitim udjelom gline i sitnozrnog pijeska, debljine od nekoliko metara do preko šezdeset metara.

Između Lekenika i rijeke Odre debljina vodonosnika iznosi oko 50 m da bi na geološkoj strukturi sisačkog praga, iznosila jedva 5 m. U litološkom sastavu prevladava pjeskovita

komponenta, a mjestimice se nailazi i na valutice šljunka. Prosječna hidraulička vodljivost iznosi manje od 30 m/dan. U litološkom sastavu vodonosnika u Lonjskom polju uglavnom prevladava srednje do sitnozrnat pijesak s nešto šljunka. Najveća debljina vodonosnika je oko 100 m, a prosječna hidraulička vodljivost doseže oko 40 m/dan. Uz sjeverni rub Savskog bazena uz padine Moslavačke gore propusnost vodonosnika je znatno manja, a prosječna hidraulička vodljivost iznosi do 15 m/dan.



Slika 2.39. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Lekenik – Lužani

Istočno od Kutine i Lonjskog polja vodonosnik je uglavnom sastavljen od različitih frakcija pijeska. Veće količine šljunka istaložene su u obliku konusa koji su nastali donosom krupnozrnatih taložina desnim pritokama Save (Una, Vrbas i Ukrina), a znatno manje njenim lijevim pritokama (Ilova, Pakra, Soboština, Šumetlica i Orjava). Na području Hrvatske, šljunkovito-pjeskoviti nanos desnih pritoka Save pripada rubnim dijelovima lepezastih nanosa koje su ove rijeke istaložile. Veći dio šljunkovitog nanosa Vrbasa, Ukrine i Bosne nalazi se na prostoru Bosne i Hercegovine. To se poglavito odnosi na konus Vrbasa, koji na području Hrvatske ima širinu svega 0,5-4 km. Konus Ukrine je širine 3-7 km, dok najveću površinu na području Hrvatske zauzima nanos rijeke Bosne u Slavonsko-srijemskom bazenu. U skladu s tim, hidraulička vodljivost vodonosnika smanjuje se udaljavajući se od rijeke Save prema sjevernom rubu Savskog bazena. Prosječne vrijednosti hidrauličke vodljivosti u konusu Une dosežu oko 80 m/dan, a u konusu Vrbasa oko 170 m/dan. Debljina vodonosnika je izrazito promjenljiva, što je posljedica intenzivnih tektonskih pokreta u ovom rubnom dijelu Panonskog bazena. Između Jasenovca i Davora vodonosnik oplićava na oko 60 m, a kod Slavonskog Kobaša na svega 30 m.



Aluvijalni vodonosnik je pokriven slabo propusnim prašinasto-glinovitim naslagama. Debljina ovih naslaga uz rijeku Savu uglavnom iznosi 5-10 m, a udaljavajući se prema sjeveru doseže i 60 m.

Između konusa desnih pritoka Save i rasjeda koji Savski bazen odvaja od slavonskog gorja vodonosnik je slabo razvijen. Nalazi se na dubinama uglavnom većim od 60 m. Prosječna hidraulička vodljivost maksimalno doseže 10 m/dan.

Konusni nanosi lijevih pritoka Save (Sloboštine, Šumetlice i ostalih potoka sa slavonskog gorja) sastavljeni su od zaglinjenog šljunka i pijeska u izmjeni s prahom i glinom. Osnovno obilježje je slaba sortiranost frakcija i česte vertikalne i lateralne promjene litoloških članova. Prosječna hidraulička vodljivost u pravilu je manja od 10 m/dan, iako mjestimice u konusima Sloboštine i Šumetlice može biti i nešto veća od toga.

Područje između Kupe i Une, koje pripada neposrednom slivu Sunje, najvećim je dijelom izgrađeno od slabo propusnih neogenskih naslaga, pa je glavno obilježje ovog prostora površinsko otjecanje vode. Podzemna voda koja nastaje infiltracijom oborina, u pravilu, istječe na izvorima malih izdašnosti koji u ljetnim, sušnim mjesecima često presuše. Nešto veća količina podzemne vode se akumulira na ograničenom prostoru izgrađenom od propusnih litotamnijskih vapnenaca badenske starosti. Tako akumulirana podzemna voda istječe na izvorima Pašino i Bojanića vrelo u dolini Sunje. Ukupna minimalna izdašnost ovih izvora je oko 80 l/s.

Južne padine Psunja su izgrađene od slabo propusnih neogenskih naslaga. U njima se akumulira razmjerno mala količina podzemne vode koja istječe na izvorima malih izdašnosti, a u sušnom razdoblju nerijetko presuše.

Hidrokemijska obilježja podzemnih voda GTPV-a Lekenik – Lužani, posljedica su mineraloško–petrografskog sastava istaloženih sedimenta unutar kojih je akumulirana podzemna voda. Marković et al. (2015) zaključuju da podzemne vode na području GTPV-a pripadaju od  $\text{CaMg-HCO}_3$  do  $\text{CaMgNa-HCO}_3$  hidrokemijskom facijesu. Na ovakav kemijski sastav podzemnih voda, osim otapanja karbonatnih minerala, utjecaj ima i kationska zamjena ( $\text{Ca}^{2+}$  iz vode s  $\text{Na}^+$  iz sedimenta).

Podzemna voda zahvaća se crpilištima Prerovec, Ravnik, Osekovo, Davor i Drenov Bok na području savskog aluvija i na crpilištu koje zahvaća podzemnu vodu iz badenskog karbonatnog vodonosnika unutar sliva rijeke Sunje (Pašino vrelo). U razdoblju 2003.-2013.

ukupne eksploatacijske količine nisu prelazile 150 l/s, što je tek oko 1% procijenjenih obnovljivih zaliha podzemne vode ( $3,66 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ ).

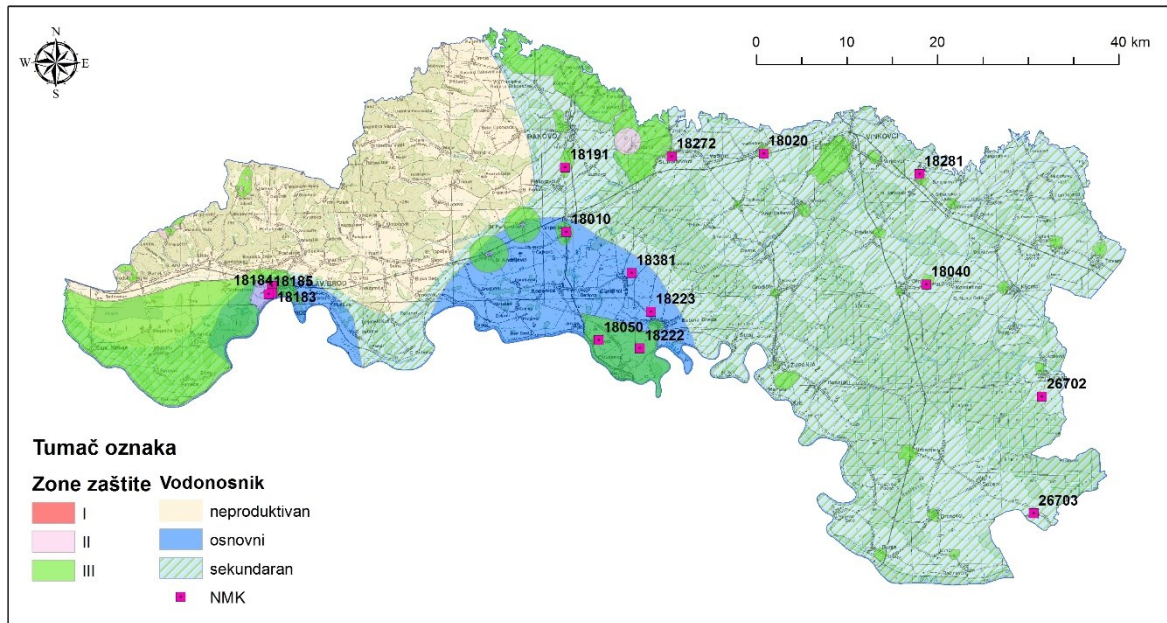
U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je 5 opažačkih točaka i osim jedne, sve su smještene u produktivni dio GTPV-a, a dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera prikazani su u Tablici 2.23. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom povišenu do visoku prirodnu ranjivost GTPV-a detektiraju u dijelu koji se odnosi na osnovni (visoka) i sekundarni aluvijalni vodonosnik. Površine i osnovnih i sekundarnih produktivnih aluvijalnih vodonosnika koreliraju s poljodjelskim i šumskim površinama (AZO, 2013). Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone, te je 13% površine sekundarnog aluvijalnog vodonosnika pod zaštitnim zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite, dok na području osnovnog vodonosnika nema zaštitnih zona crpilišta (Slika 2.38).

Tablica 2.23. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela Lekenik - Lužani

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
18114	70	31-34
18121	-	52-58
18421	40	11-21; 28-38
18423	-	-
18424	-	-

#### 2.5.12. Istočna Slavonija – sliv Save

Grupirano vodno tijelo Istočna Slavonija – sliv Save obuhvaća područje čija površina iznosi 3329 km<sup>2</sup>. Unutar GTPV-a Istočna Slavonija – sliv Save ističu se dvije hidrogeološke sredine. Prva sredina se nalazi na jugu, uz Savu, a čini ju hidrogeološki izuzetno povoljan šljunkovito-pjeskoviti vodonosni sloj zauzimajući 11% površine GTPV-a (osnovni vodonosnik). Sjeverno i istočno od ovog sloja nalazi druga hidrogeološki manje povoljna sredina koja se sastoji od više pjeskovitih slojeva i zauzima 66% površine GTPV-a te čini sekundarni vodonosnik (Slika 2.40).

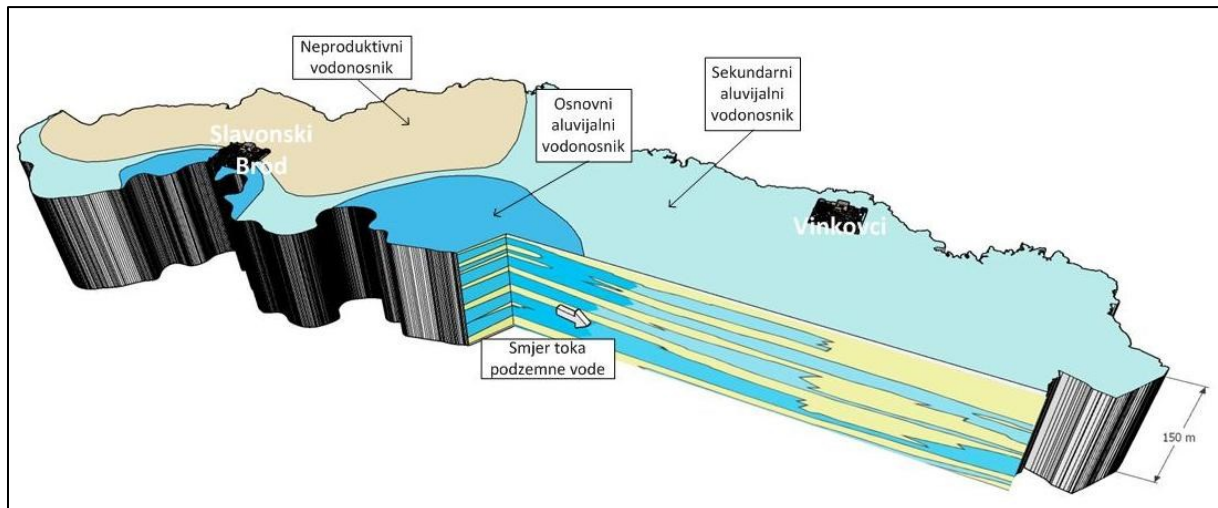


Slika 2.40. Produktivni vodnosnici GTPV-a Istočna Slavonija – Sliv Save i zaštitne zone crpilišta

Šljunkovito-pjeskoviti vodnosni sloj pripada lepezastim nanosima desnih pritoka Save, Ukrini i Bosni. Nalazi se u prostoru između Save, Migalovaca i Slavanskog Broda (konus Ukriane), te Save, V. Kopanice, Gradišta i Županje (konus Bosne). Istaložen je na dubinskom intervalu od 25 do preko 80 m. U litološkom sastavu prevladava sitno do srednjozrnasti šljunak. U konusu Bosne vodnosnik ima hidrogeološki najpovoljnije značajke između rijeke Save, Babine Grede i V. Kopanice. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti se kreću od 30 do 200 m/dan. Krovinu vodnosnog sustava čine glinovito-prašinaste naslage čija je debljina najmanja uz Savu (mjestimično iznosi svega 3 m), a prema sjeveru raste (Slika 2.41).

Sjeverno i istočno od poteza V. Kopanica – Babina Greda nalazi se područje prostiranja pjeskovitih slojeva. Prema podacima bušenja broj pjeskovitih vodnosnih slojeva kreće se od 2 do 11 m, a debljina pojedinih slojeva rijetko premašuje 30 m. Prema njihovoj ukupnoj debljini može se reći da je hidrogeološki najpovoljnije područje između Đakova, Mikanovaca i Strizivojne, gdje je ukupna debljina 40 do preko 50 m, zatim između Vinkovaca, Mirkovaca i Đeletovaca s debljinom preko 40 m, te u području oko Lipovca s debljinom preko 50 m. Hidrogeološki najnepovoljnije zone nalaze se između Ivankova i Vinkovaca, te između Privlake i Otoka s ukupnom debljinom ispod 30 m. Slabopropusne naslage koje se nalaze između vodnosnih slojeva izgrađene su od gline i praha čiji se omjeri mijenjaju od lokacije do lokacije.

Pojedinačne debljine vodonosnih slojeva variraju 5-30 m, a zdencima su zahvaćeni do oko 120 m dubine. Prosječna hidraulička vodljivost vodonosnika varira u rasponu od 4 do 12 m/dan u dubljim vodonosnicima, pa do oko 30 m/dan u plićim. Debljina krovinskih glinovito-prašinih naslaga s lećama pijeska iznad pješkovitog vodonosnika varira između 30 i 40 m na većem dijelu područja.



Slika 2.41. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Istočna Slavonija – Sliv Save

Obnavljanje podzemnih voda osigurano je infiltracijom oborina, a napajanje iz rijeke Save vezano je samo za visoke vode kada se utjecaj Save bilježi i do preko 5 km na sjever, no trajanje je razmjerno kratko. U uvjetima niskih i srednjih voda Sava drenira podzemlje. Na području GTPV-a Istočna Slavonija – Sliv Save nalazi se 34 crpilišta. Većinom su to manja crpilišta s prosječnim količinama crpljenja ispod 5 l/s. U razdoblju 2005.-2013. godine prosječna ukupna količina crpljenja na manjim i većim crpilištima (Jelas, Sikirevci, Trslana) iznosila je oko 500 l/s što je oko 4% procijenjene količine obnavljanja podzemnih voda ( $3,79 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ ).

Prema svom osnovnom kemijskom sastavu podzemne vode GTPV-a Istočna Slavonija – sliv Save pripadaju od  $\text{CaMg-HCO}_3$ ,  $\text{CaMgNa-HCO}_3$  do  $\text{NaCaMg-HCO}_3$  hidrokemijskom facijesu. Zapaža se da je hidrokemijski facijes voda ovog područja posljedica dominantnog otapanja karbonatnih minerala (kalcit i dolomit) u vodonosniku i trošenja minerala glina odnosno ionska zamjena kalcija i natrija (Marković et al., 2015).

U „Nacionalni monitoring kakvoće podzemne“ vode uključeno je 15 opažачkih točaka i sve su smještene u produktivni dio GTPV-a, a dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera prikazani su u Tablici 2.24. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom povišenu prirodnu ranjivost

GTPV-a detektiraju u dijelu koji se odnosi na dijelove osnovnih i sekundarnih aluvijalnih vodonosnika u neposrednoj blizini rijeke Save. Površine osnovnih produktivnih vodonosnika koreliraju s poljodjelskim područjima dok se na području sekundarnih vodonosnika bilježi ujednačena izmjena poljodjelskih i šumskih područja (AZO, 2013). Za crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone, te je 30% površine osnovnih aluvijalnih vodonosnika pod zaštitnim zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite, kao i 13% površine sekundarnih (Slika 2.40).

Tablica 2.24. Tehnički podaci o opažakim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela Istočna Slavonija – sliv Save

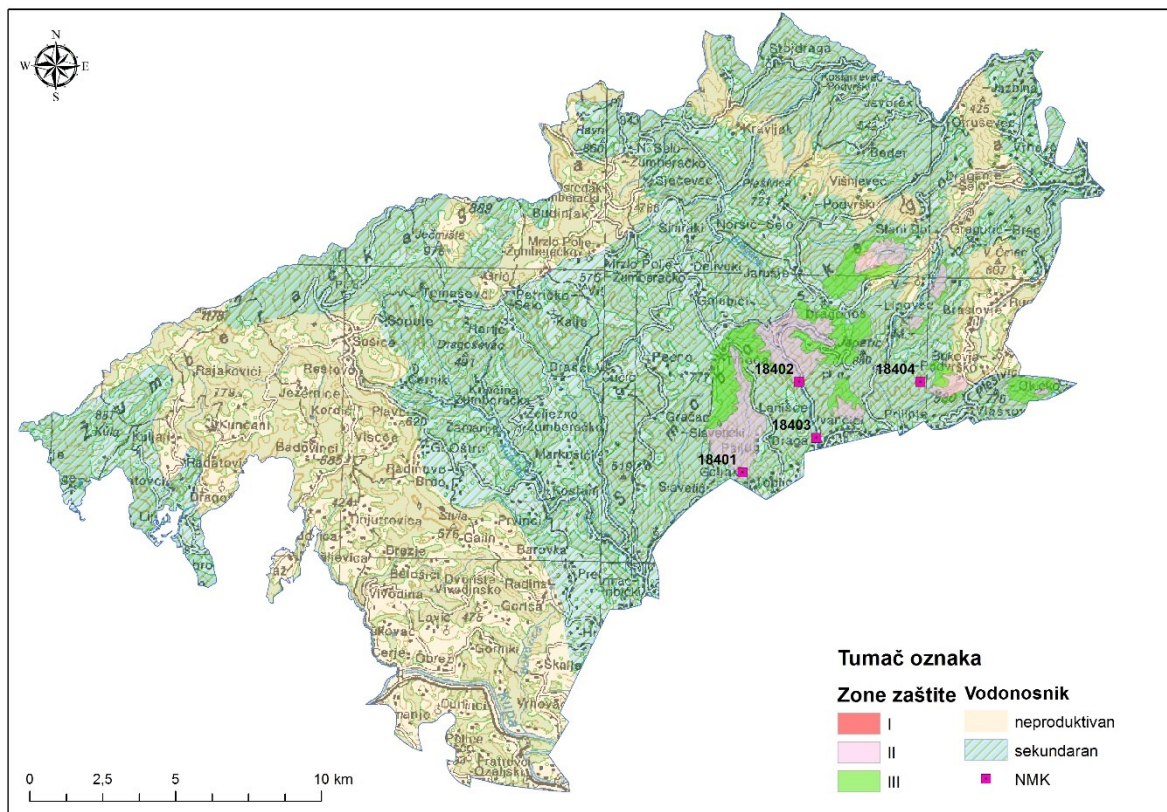
Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
18010	-	-
18020	-	-
18040	-	-
18050	-	-
18183	-	-
18184	-	-
18185	55	30-35
18191	59,5	41-53
18222	67,5	29,5-34,5; 41,5-53,5; 59,5-65,5
18223	66,7	38,7-44,7; 52,7-64,7
18272	-	-
18281	88	28,8-36,9; 77,4-83,4
18381	-	41,5-51,5
26702	-	-
26703	-	-

### 2.5.13. Žumberak – Samoborsko gorje

Grupirano vodno tijelo Žumberak – Samoborsko gorje prostire se na 443 km<sup>2</sup>. Cijelo područje čini jedinstvenu gorsku reljefnu cjelinu u kojoj se ističe splet brojnih planinskih grebena i potočnih jaruga. Teren je izgrađen pretežito od trijaskih i jurskih karbonatnih naslaga (dolomita i vapnenca) koje uvjetuju prevlast krškog i fluviokrškog reljefa. Najvažnije (sekundarne) vodonosnike na ovom području čine tektonski razlomljeni i dijelom okršeni

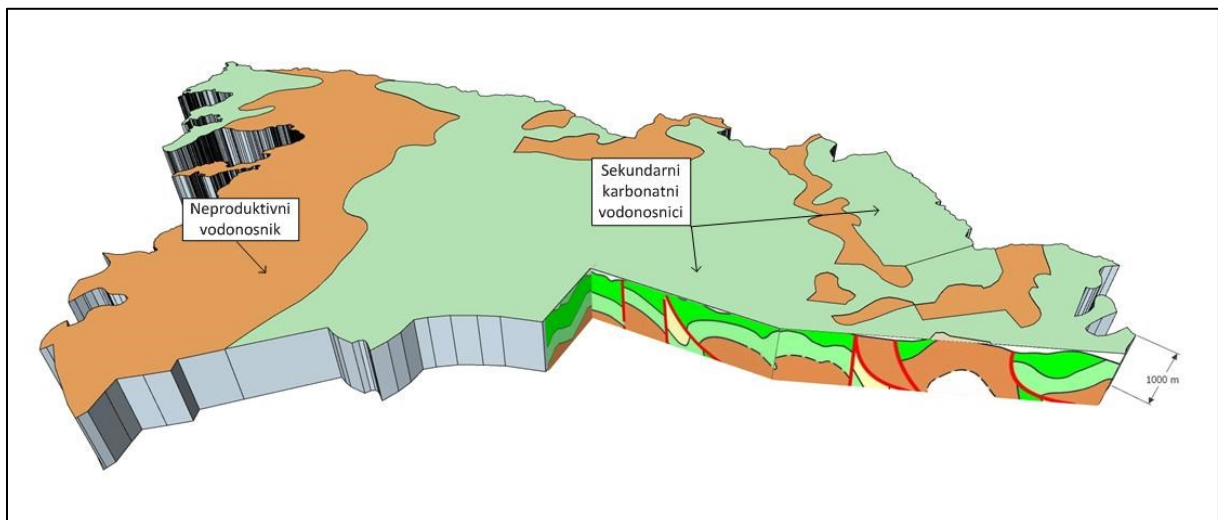
gornjotrijaski dolomiti uz koje su vezane pojave najizdašnijih izvora, te prostorno zauzimaju 62% ukupne površine GTPV-a (Slika 2.42).

Najstarije naslage na području grupiranog vodnog tijela Žumberak – Samoborsko gorje pripadaju paleozojskim naslagama, dok su na površini najrasprostranjenije mezozojske naslage, osobito trijaskе starosti. Litološki prevladavaju karbonatne stijene (vapnenci i dolomiti). Najvažnije vodonosnike na ovom području čine tektonski razlomljeni i dijelom okršeni gornjotrijaski dolomiti uz koje su vezane pojave najizdašnijih izvora. Gornjotrijaski dolomiti su vodonosnici vrlo dobre propusnosti, no u čestoj su izmjeni s nešto slabije propusnim, ali dobro propusnim jurskim i krednim karbonatima. Karbonatni vodonosnici vrlo dobre i dobre propusnosti hidraulički su međusobno povezani i čine jednu dobro propusnu cjelinu. Podzemna voda akumulirana u području Žumberka, drenira se nizvodno i istječe na navlačnom kontaktu trijaskih dolomita na slabopropusne gornjokredne naslage ili na kontaktu s neogenskim naslagama (Slika 2.43).



Slika 2.42. Produktivni vodonosnici GTPV-a Žumberak – Samoborsko gorje i zaštitne zone crpilišta

GTPV Žumberak – Samoborsko gorje obuhvaća nekoliko slivova. U slivu rijeke Kupčine najznačajniji su izvori Kupčine, Studena i Obrv. Izvorište Kupčine formirano je u graničnom području dolomita gornjotrijaske starosti i vapnenačkih breča kredne starosti. Izdašnost izvorišta varira od oko 40 do preko 400 l/s. Takav odnos minimalne i maksimalne izdašnosti izvora upućuje na značajnu okršenost karbonatnog masiva i vodonosnika u zaleđu izvora. Izvor Obrv izvire na kontaktu dobro propusnih dolomita gornjotrijaske starosti i slabije propusnih vapnenačkih breča kredne starosti. Izdašnost izvora prelazi 200 l/s. Podzemna voda na izvoru Studena (15-70 l/s) izvire iz dobro propusnih trijaskih dolomita. Ostali veći izvori u slivu Kupčine su izdašnosti 1-10 l/s. Većina ih se nalazi u južnom dijelu sliva. Podzemna voda uglavnom istječe na kontaktu dobro propusnih gornjotrijaskih dolomita i slabije propusnih srednjotrijaskih dolomita ili krednih naslaga.



Slika 2.43. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Žumberak – Samoborsko gorje

Sliv rijeke Kupe drenira zapadni i jugozapadni dio Žumberka. Osnovna značajka sliva je velika rasprostranjenost gornjokrednih fliških sedimenata. Unutar njih se izmjenjuju klastične i karbonatne sekvence, pa je propusnost ovih naslaga izrazito promjenljiva. Kao posljedica geološke građe dominiraju povremeni i stalni izvori čije izdašnosti rijetko prelaze 0,1 l/s.

Karakteristična je i pojava kratkih ponornica. Podzemna voda obično izvire na kontaktu karbonatnih proslojaka i nepropusnog lapora. Formirani vodotoci nerijetko su dugi svega nekoliko stotina, pa i desetaka metara, a gube se u podzemlje na kontaktu sa narednom karbonatnom sekvencom. Ove vode nakon kraćeg podzemnog toka ponovo se pojavljuju na izvorima po obodu hipsometrijski niže položene nepropusne sekvence.

Bregana se formira visoko u istočnom dijelu Žumberka iz niza silaznih izvora u dolomitima. Oko 5 km nizvodno od izvorišta, u dijelu gdje je jarak Bregane duboko usječen u trijasko dolomite, počinje značajnije napajanje ovog vodotoka podzemnom vodom. U slivu Bregane najznačajniji izvori su Rakovac (5-70 l/s) i Koretić vrelo (15-80 l/s). Priljevno područje izvora Rakovac formirano je u području Pokleka, a prema načinu istjecanja to je razbijeno izvorište s većim brojem manjih izvora. Podzemna voda na Koretića vrelo izvire iz okršene tektonske pukotine u gornjotrijaskim dolomitima, neposredno iznad korita potoka Bregane.

Na području Samoborskog gorja glavni kolektor oborinskih voda koje poniru u podzemlje su dolomiti trijasko starosti unutar kojih je formiran vodonosnik pukotinske do pukotinsko-kavernozne poroznosti. Istjecanje vode na površinu terena vezano je za rasjede ili tektonski oštećene zone unutar karbonatnih stijena ili za kontakte sa slabije propusnim naslagama kredne ili neogenske starosti. Izdašnosti izvora ovise o hidrološkim uvjetima. U slivu Gradne najznačajniji izvori su Slapnica (50-80 l/s u minimumu) i Lipovac (20-25 l/s u minimumu) koji se koriste za potrebe vodoopskrbe Samobora. Formirani su kao razbijena, preljevna izvorišta u duboko usječenim jarugama u blizini kontakta dobro propusnih trijaskih dolomita i slabo propusnih naslaga krede i permotrijasa. Priljevno područja ovih izvora izgrađuju dolomiti Japetića, Oštrca i dijela zaravni oko Jarušja.

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrena podzemna voda pripada CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu, odnosno tipu voda, što upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosniku (Marković et al., 2015).

Za potrebe javne vodoopskrbe podzemna voda karbonatnog vodonosnika zahvaća se na crpilištima: Drašći vrh, Kostanjevac, Sošice, Hrašća, Sveta Jana, Prodin dol 1, Prodin dol 2, Draga Svetojanska, Sopot I, Sopot II i Slapnica. U razdoblju od 2003.-2013. godine prosječne ukupne eksploatacijske količine bile su približno 110 l/s što je svega 2,7% od procijenjenih obnovljivih zaliha podzemnih voda ( $1,39 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup>/god).

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključene su 4 opažačke točke i sve su smještene u produktivni dio GTPV-a. Niti za jednu opažačku točku nisu dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera, kao što je to vidljivo u Tablici 2.25. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom nisku do umjerenu prirodnu ranjivost GTPV-a detektiraju u području sekundarnih vodonosnika. Površine sekundarnih produktivnih vodonosnika dominantno koreliraju sa šumskim i poluprirodnim područjima i sporadično s poljodjelskim područjima (AZO, 2013). Za dio crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone, te je 7% površine



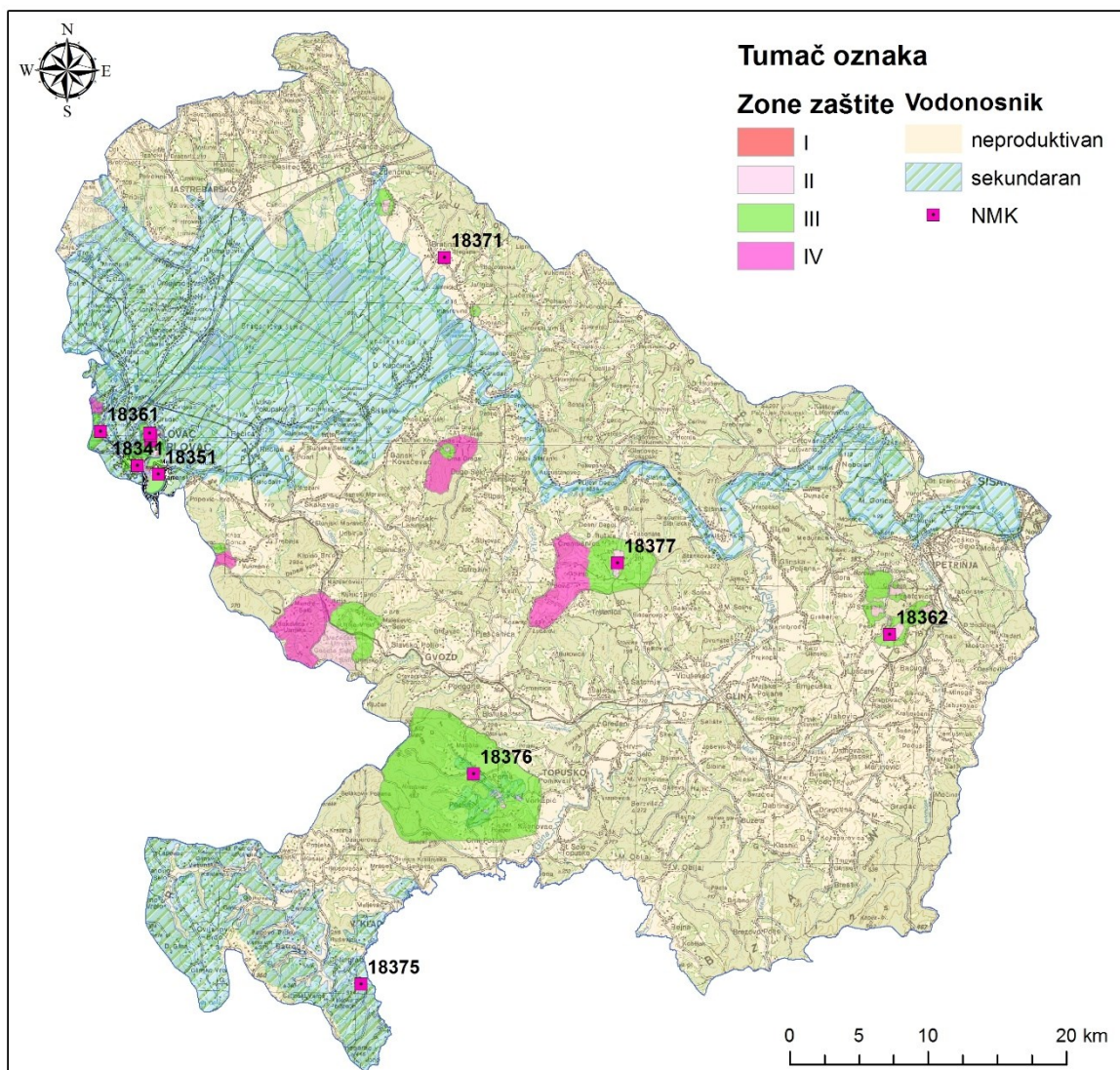
sekundarnih vodonosnika pod zaštitnim zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite (Slika 2.42).

Tablica 2.25. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela Žumberak – Samoborsko gorje

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
18401	-	-
18402	-	-
18403	-	-
18404	-	-

#### 2.5.14. Donji tok Kupe

Grupirano vodno tijelo Donji tok Kupe zauzima površinu od 2870 km<sup>2</sup>. Manje od 0,5% površine zauzimaju osnovni aluvijalni vodonosnici (utok Kupe i Korane), a 24% površine čine sekundarni aluvijalni i karbonatni vodonosnici (Slika 2.44). GTPV Donji tok Kupe obuhvaća sliv donjeg toka rijeke Kupe, odnosno južne padine Vukomeričkih gorica, Karlovački bazen (Crna Mlaka), te područje Petrove i Zrinske gore. S hidrogeološkog stanovišta u ovom dijelu sliva Kupe najvažniji je vodonosnik međuzrnske poroznosti formiran unutar aluvijalnih kvartarnih naslaga Kupe i u Karlovačkom bazenu iz kojeg se eksploatiraju najveće količine podzemne vode (Slika 2.45). Prosječna hidraulička vodljivost aluvijalnog vodonosnika zahvaćenog na karlovačkim crpilištima (Gaza, Švarča, Mekušje) doseže 400 m/dan. Na utoku Kupe i Korane kod Karlovca do dubine 81 m nabušeni su uglavnom pijesci, uz nešto nepropusnih naslaga. Vodonosnik je prekriven prašinasto-glinovitim naslagama debljine do 20 m. Zbog hidrauličke veze s površinskim tokovima napajanje vodonosnika ostvaruje se induciranim dotokom iz vodotoka.

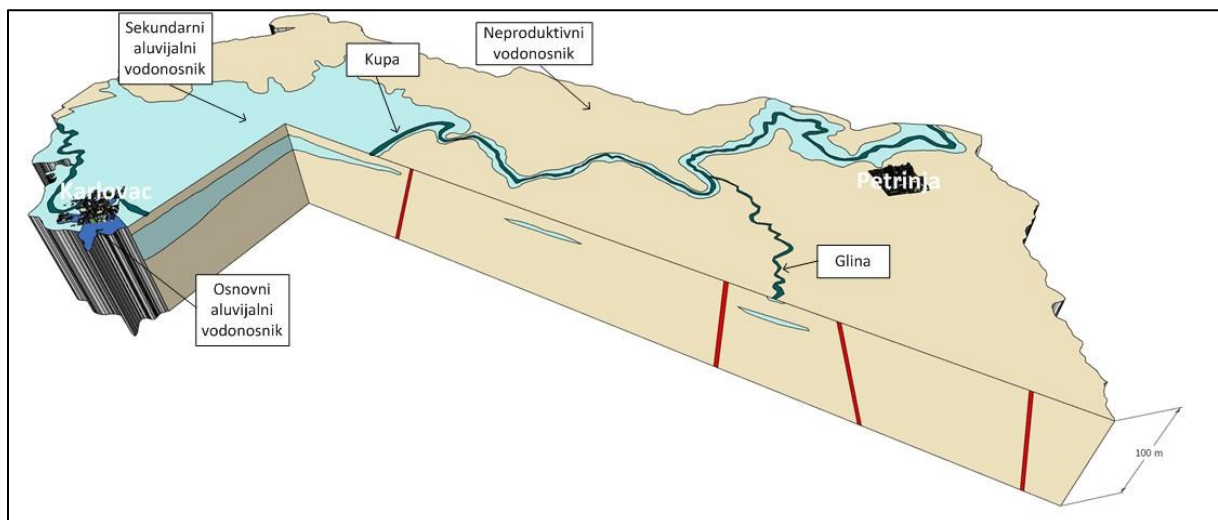


Slika 2.44. Produktivni vodonosnici GTPV-a Donji tok Kupe i zaštitne zone crpilišta

Veći dio područja (Karlovačka depresija) prekrivaju debele naslage kvartara, kada završava sedimentacija uz taloženje grubo i finoklastičnih materijala u izmjeni, a u skladu s neotektonskim pokretima i donosom materijala. Ukupna debljina dokazana bušenjem u području Crne Mlake je oko 150 m. Odlaganje krupnozrnatih kvartarnih sedimenata u Karlovačkoj depresiji omogućile su rijeke Kupa i Dobra, te potoci s istočnih padina Žumberačkog i Samoborskog gorja. Najveće debljine šljunčanog vodonosnika od preko 10 m prisutne su u središnjem dijelu depresije, dok idući prema rubovima padaju na ispod 10 m. Prosječna hidraulička vodljivost aluvijalnog vodonosnika se kreće oko 50 m/dan. U središnjem dijelu bazena Crne Mlake podzemna voda je pod tlakom. Vodonosnik je pokriven prašinasto-glinovitim naslagama debljine i do 20-ak m, a obnavljanje podzemne vode se ostvaruje

podzemnim dotokom iz površinskih tokova u njihovoj neposrednoj blizini. Aluvijalne naslage manjih debljina pojavljuju se i u dolini rijeke Gline i njenih pritoka

Područje desne obale rijeke Kupe uključuje slivove vodotoka Gline, Utinje i Petrinjčice. Najvećim dijelom je izgrađeno od naslaga miocenske starosti. Unutar njih se izmjenjuju klastične i karbonatne naslage, a zbog razmjerno malog prostiranja propusnijih članova dobro je razvijeno površinsko otjecanje vode. Infiltracija oborina u podzemlje razmjerno je niska i događa se najčešće plitko pod površinom, a istjecanje podzemne vode bilježi se na većem broju izvora vrlo male izdašnosti, najčešće ispod 1 l/s. Akumuliranje većih količina podzemne vode omogućeno je u organogenim vapnencima badenske starosti koje se odlikuju pukotinskom, mjestimice i kavernožnom poroznosti i uglavnom dobrom propusnošću. Nalaze se u području između Križa Hrastovačkog, naselja Pecki, Hrastovice i Cepeliša. Izdašnosti izvora poprilično variraju, od izvora na kojima istječe manje od 0,1 l/s vode, pa do onih izdašnosti i do 5 l/s. Podzemna voda na Prezdan vrelo kod Gornjeg Taborišta istječe iz organogenih vapnenaca badenske starosti kroz kvartarni nanos potoka Golinja.



Slika 2.45. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Donji tok Kupe

Prema svom osnovnom ionskom sastavu, podzemne vode GTV-a Donji tok Kupe pripadaju od Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda, što je posljedica otapanja karbonatnih minerala (Marković et al., 2015).

Za potrebe javne vodoopskrbe podzemna voda zahvaća se iz osnovnog vodonosnika na crpilištima Gaza, Mekušje, Švarča i Borlin, a iz sekundarnog vodonosnika na crpilištima Pecki, Prezdan, Križ, Hrastovica, Kljajića vrelo, Krmarevac i Živo vrelo u ukupnoj prosječnoj

količini na razini GTPV-a oko 370 l/s, što je tek oko 4% procijenjenih obnovljivih zaliha podzemne ( $2,87 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{god}$ ).

U nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode uključeno je 11 opažačkih točaka i sve su, osim tri, smještene u produktivni dio GTPV-a. Niti za jednu opažačku točku nisu dostupni podaci o dubinama i pozicijama filtera, kao što je to vidljivo u Tablici 2.26. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom umjerenu do povišenu prirodnu ranjivost GTPV-a detektiraju u Karlovačkoj depresiji u području Crne Mlake i utoka Kupe i Korane. Površine osnovnih produktivnih vodonosnika koreliraju s umjetnim i poljodjelskim područjima dok se na području sekundarnih vodonosnika bilježi ujednačena izmjena poljodjelskih i šumskih područja (AZO, 2013). Za dio crpilišta na području GTPV-a izrađene su i usvojene zaštitne zone, te je 80% površine osnovnih aluvijalnih vodonosnika pod zaštitnim zonama s usvojenim pripadajućim mjerama zaštite i 3% površine sekundarnih (Slika 2.44).

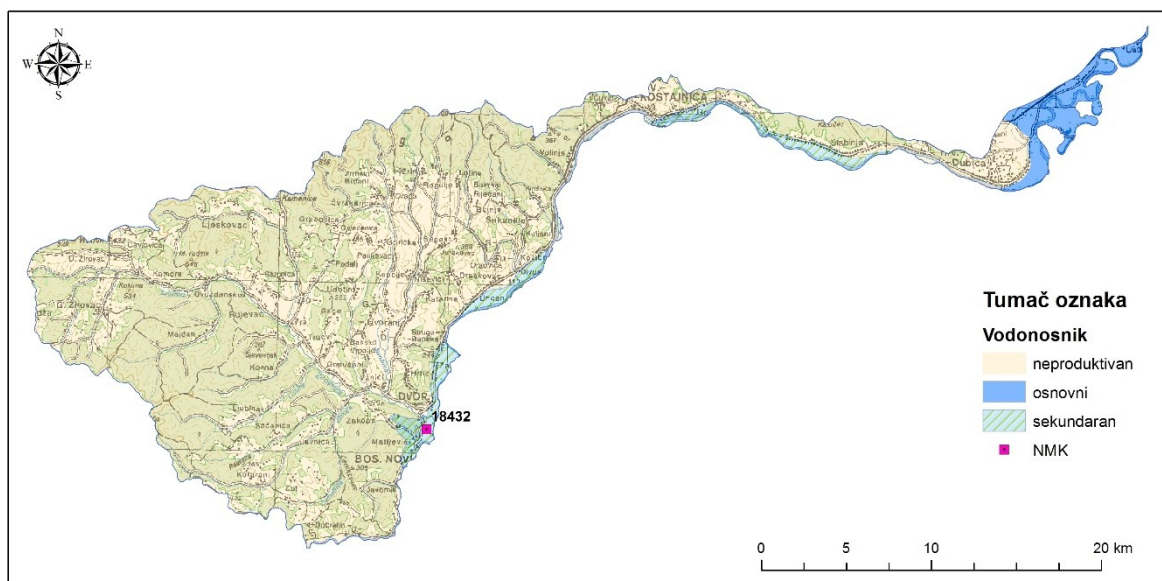
Tablica 2.26. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela Donji tok Kupe

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtera (m)
18331	-	-
18332	-	-
18333	-	-
18341	-	-
18351	-	-
18361	-	-
18362	-	-
18371	-	-
18375	-	-
18376	-	-
18377	-	-

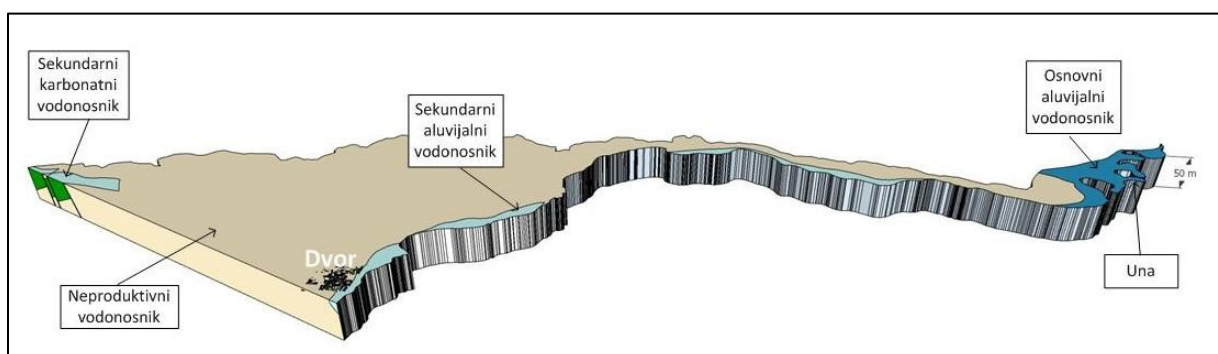
#### 2.4.15. Donji tok Une

Područje grupiranog vodnog tijela Donji tok Une je većim dijelom brežuljkasti prostor površine 540 km<sup>2</sup>. Sjeverni dio grupiranog vodnog tijela Donji tok Une (sliv potoka Žirovac) pretežno izgrađuju nepropusne stijene paleozoika, mezozoika i tercijara, te se svega 3,5% površine GTPV-a odnosi na osnovni vodonosnik i 3,5% na sekundarni (Slika 2.46). Oborine koje

padnu na ovo područje uglavnom površinski otječu i dreniraju se u potok Žirovac te je karakteristična razgranata hidrografska mreža. Prisutni izvori male su izdašnosti, obično povremeni. Stijene slabe do bolje propusnosti, dolomiti, silificirani vapnenci i litotamnijski vapnenci prisutni su samo lokalno i ograničenog su prostiranja. Propusne naslage, šljunci i pijesci prisutni su u dolini Une, nizvodno od utoka Sane u rijeku Unu gdje se nalaze deblje šljunčano-pjeskovite kvartarne naslage u kojima su akumulirane nešto veće količine podzemne vode (Slika 2.47). Na prostoru Matijevići – Dvor, utvrđeno je da mjestimično debljina ovih naslaga prelazi i 10 m.



Slika 2.46. Produktivni vodonosnici GTPV-a Donji tok Une i zaštitne zone crpilišta



Slika 2.47. Shematski prikaz konceptualnog modela GTPV-a Donji tok Une

Jedini zahvat podzemne vode u blizini Une je crpilište Unsko polje koje se koristi za potrebe vodoopskrbe Dvora na Uni. Količina crpljenja ne prelazi 15 l/s. U nizvodnom dijelu

nalazi se crpilište Kombinat kojim iz uskog aluvija crpi prosječno 1,5 l/s. Procijenjene obnovljive zalihe podzemne vode iznose  $5,4 \cdot 10^7$  m<sup>3</sup>/god te se trenutno crpilištima zahvaća manje od 1%.

U „Nacionalni monitoring kakvoće podzemne vode“ uključena je od 2015. godine jedna opažačka točka i to u sekundarni produktivni dio GTPV-a, za koju ne postoji podatak o dubini i poziciji filtra, što je vidljivo u Tablici 2.27. Brkić et al. (2009) SINTACS metodom umjerenu do povišenu prirodnu ranjivost GTPV-a detektiraju na cijeloj površini osnovnih i sekundarnih vodonosnika. Površine osnovnih i sekundarnih produktivnih vodonosnika dominantno koreliraju s poljodjelskim područjima i umjetnim površinama (AZO, 2013). Za postojeća crpilišta na području GTPV-a nema usvojenih zaštitnih zona, te površine produktivnih vodonosnika nisu pod zaštitom (Slika 2.46).

Tablica 2.27. Tehnički podaci o opažačkim točkama NMK-a unutar grupiranog vodnog tijela Donji tok Une

Šifra bušotine	Dubina bušotine (m)	Položaj filtra (m)
18432	-	-

## 2.6. Daljnja karakterizacija grupiranih i osnovnih tijela podzemne vode u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja

U skladu s Planom i Okvirnom direktivom o vodama (ODV - 2000/60/EC, dodatak II.) za sva osnovna ili grupirana vodna tijela koja su u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja podzemnih voda, potrebno je provesti daljnju karakterizaciju u cilju točnije procjene značaja tog rizika i definiranja potrebnog programa mjera.

Daljnja karakterizacija predviđa opis sljedećih značajki:

- geološke značajke tijela podzemne vode (prostiranje i vrstu geoloških jedinica);
- hidrogeološke značajke tijela podzemne vode (hidrauličku vodljivost, poroznost, hidrauličke granice);
- značajke krovinskih naslaga i tla (debljina, poroznost, hidraulička vodljivost, apsorpcijska svojstva);

- površinske vode i ekosustavi povezani s tijelom podzemne vode;
- procjena smjera i količine tečenja između površinske i podzemne vode;
- prosječno godišnje obnavljanje podzemnih voda za dugogodišnje razdoblje;
- kakvoća podzemne vode uključivo i specifikaciju antropogenog utjecaja.

U panonskom dijelu Hrvatske, jedno grupirano tijelo podzemne vode je u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja podzemnih voda, GTPV Varaždinsko područje, i jedno osnovno tijelo podzemne vode, HR204 (GTPV Zagreb).

### 2.6.1. Daljnja karakterizacija grupiranog tijela podzemne vode Varaždinsko područje

#### *Geografske značajke*

Vodno tijelo Varaždinsko područje zauzima prostor između Drave na sjeveru i Maceljskog, Varaždinsko-topličkog i Kalničkog gorja na jugu. Zapadnu granicu čini državna granica sa Slovenijom, a istočnu linija Ludbreg - Legrad. Površina vodnog tijela iznosi 402 km<sup>2</sup>. Vodno tijelo Varaždinsko područje zauzima južni dio Varaždinskog vodonosnika. Naime, Drava dijeli varaždinski vodonosnik na lijevo zaobalje, odnosno sjeverni dio koji pripada Međimurju i na desno zaobalje, odnosno južni dio koji pripada Varaždinskom području. Prosječna godišnja količina oborina za razdoblje od 2008. do 2014. godine iznosi 910,5 mm.

#### *Geološke značajke*

U geotektonskom smislu varaždinski vodonosnik pripada Murskoj potolini, zapadnom rubnom dijelu Panonskog bazena. Legradski prag kao nastavak Kalnika čini granicu prema Dravskoj potolini. Murska potolina sadrži dvije tektonske jedinice: Međimurske gorice (antiklinorij) i Varaždinsku depresiju. Tektonska jedinica **Varaždinska depresija** ima alpski pravac pružanja istok-zapad. Istočna granica je Kalnik-Legradski prag, na zapadu antiklinala Ravne Gore i Ormoško-Selnička antiklinala ili Ormoški prag. Na jugu južni rubni rasjed Murske potoline, a na sjeveru Čakovečki rasjed koji zapravo predstavlja rasjednu zonu širine 1-6 km, a obilježava je terasni odsjek. Varaždinska depresija je spuštana tijekom kvartara i ispunjena riječnim sedimentima. Brzina spuštanja ne prelazi brzinu taloženja. Vertikalni tektonski pokreti su manji uz sjeverni rub, a veći uz južni rub. Amplituda pokreta nakon taloženja šljunka je uz sjeverni rub 20 m, a uz južni 60 m (Urumović et al., 1990).

Granica između pliocena i pleistocena nije sa sigurnošću određena, jer se sedimentacijski uvjeti ne mijenjaju. Taloženje se tijekom kvartara odvija u močvarnoj sredini uz stalni donos fluvijalnog materijala (Urumović et al., 1990). U donjem pleistocenu talože se šljunci ili pijesci u izmjeni s glinama. U srednjem pleistocenu talože se šljunci, pijesci i gline, a ima i treseta. U gornjem pleistocenu prevladavaju šljunci. Tijekom holocena formiraju se aluvijalne taložine dravskih terasa.

U granulometrijskom sastavu vodonosnika dominiraju valutice šljunka s različitim postotkom pijeska. Općenito se može reći da se idući od zapada prema istoku u prosjeku postupno smanjuje veličina zrna, a raste njihova sortiranost. Koeficijent sortiranosti zrna  $S=d_{60}/d_{10}$  u najzapadnijim predjelima iznosi preko 100. U području Varaždina dominiraju vrijednosti između 10 i 100. U zapadnim predjelima promjer zrna je najveći i iznosi oko 80 mm. U području Varaždina prevladavaju vrijednosti oko 30 mm, dok dalje na istok prevladavaju vrijednosti oko 20 mm.

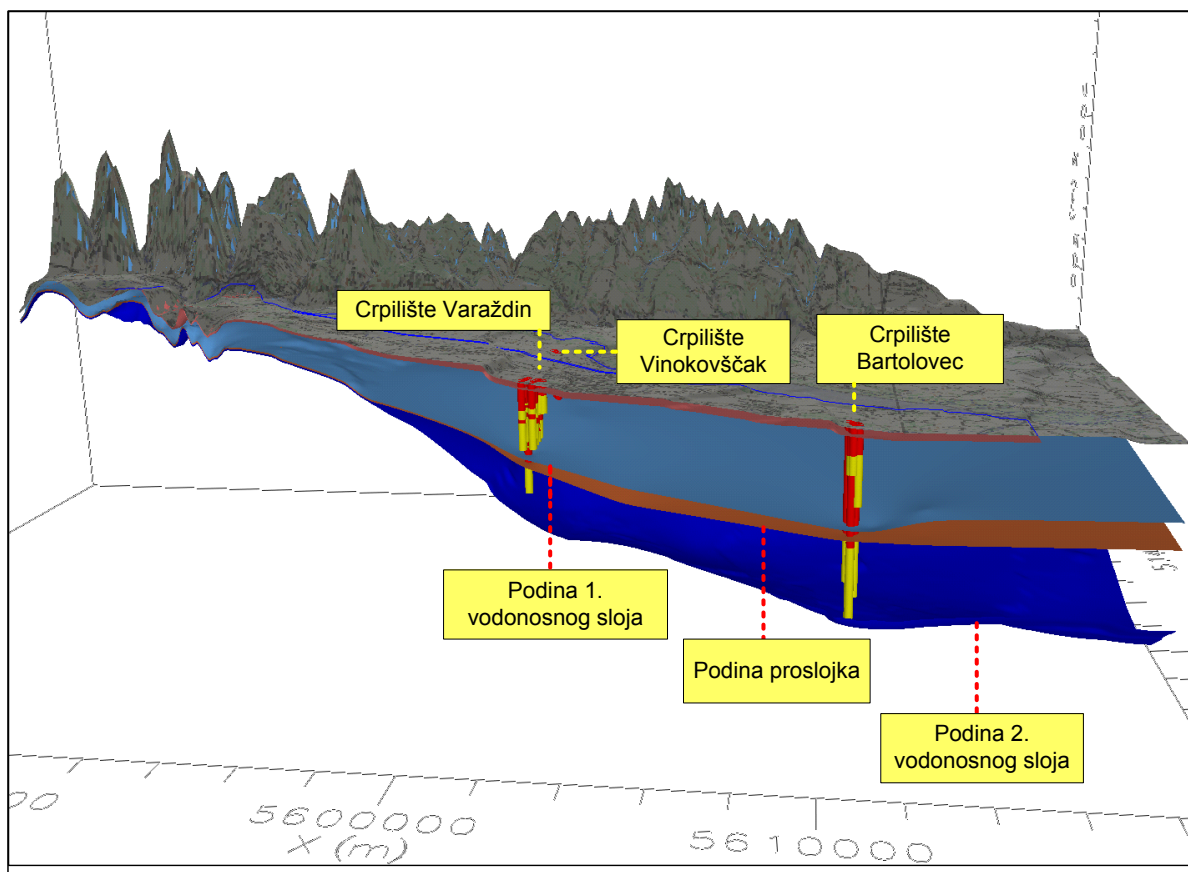
U profilu vodonosnika se na većem dijelu područja pojavljuje proslojak sitnijeg granulometrijskog sastava tj. praha, gline, prašinstog pijeska i mjestimice treseta koji dijeli vodonosnik u dva sloja. Očito se radi o značajnom diskontinuitetu uvjeta taloženja.

Sedimentacijski ciklus završava taloženjem praha, gline i prašinstog pijeska koji predstavljaju krovinu vodonosnika čija je debljina uglavnom manja od 0,5 m, a često i izostaje, pa se u tankom humusu pojavljuju obilje valutica šljunka. Povećane debljine krovine su u pravilu lokalnog karaktera, a ne premašuju 5 m. Izuzetak su jugoistočni rubni predjeli u kojima debljina nerijetko prelazi 10 m.

### *Hidrogeološke značajke*

Vodonosni sustav Varaždinskog područja čine šljunkovito-pjeskovite naslage srednjeg i gornjeg pleistocena te holocena. Podzemna voda vodonosnika temelj je vodoopskrbe Varaždinske županije, a zahvaća se na tri crpilišta Varaždin, Bartolovec i Vinokovšćak. U konceptualnom smislu hidrogeološki sustav čine dva vodonosna sloja koja su odijeljena slabopropusnim međuslojem (Slika 2.48).





Slika 2.48. Trodimenzionalni model varaždinskog vodonosnog sustava (presjek zapad-istok)  
(Bačani i Posavec, 2013)

Prvi vodonosni sloj sastoji se od šljunkovito-pjeskovitih naslaga koje na području crpilišta Vinokovščak zaliježu do dubine od 27 m. Prema zapadu sloj istanjuje i 2 km zapadno od crpilišta zaliježe do dubine 20 m, dok prema jugoistoku tone na preko 32 m dubine. Na području Varaždinskog crpilišta prvi vodonosni sloj zaliježe do dubine 42 m. Prema zapadu sloj istanjuje i na području Nove Vesi Petrijanečke zaliježe do dubine 18,3 m, a kod Šijanca do 19,7 m. Na području Bartolovca donja granica prvog vodonosnog sloja je na 52 m dubine. Vrijednost hidrauličke vodljivosti prvog sloja određena na temelju podataka pokusnog crpljenja plitkih zdenaca na području Bartolovca iznosi 300 m/dan. Prema Bačani i Posavec (2013) vrijednost efektivne sredine mjerenih podataka hidrauličke vodljivosti za prvi vodonosni sloj je 100 m/dan.

Slabopropusni međusloj sastoji se od gline i praha u različitim omjerima, a debljine je do 5 m. Zapadno i jugozapadno od Varaždinskog crpilišta isklinjava. U bušotini PDS-5 u Vidovcima i PDS-6 u Petrijancima nije nabušen. Hidraulička vodljivost određivana u edometru

na uzorcima uzetim iz bušotina za potrebe HE Čakovec i HE Dubrava iznosi  $10^{-4}$  do  $10^{-6}$  m/dan. Prema Bačani i Posavec (2013) hidraulička vodljivost proslojka je  $10^{-2}$  m/dan.

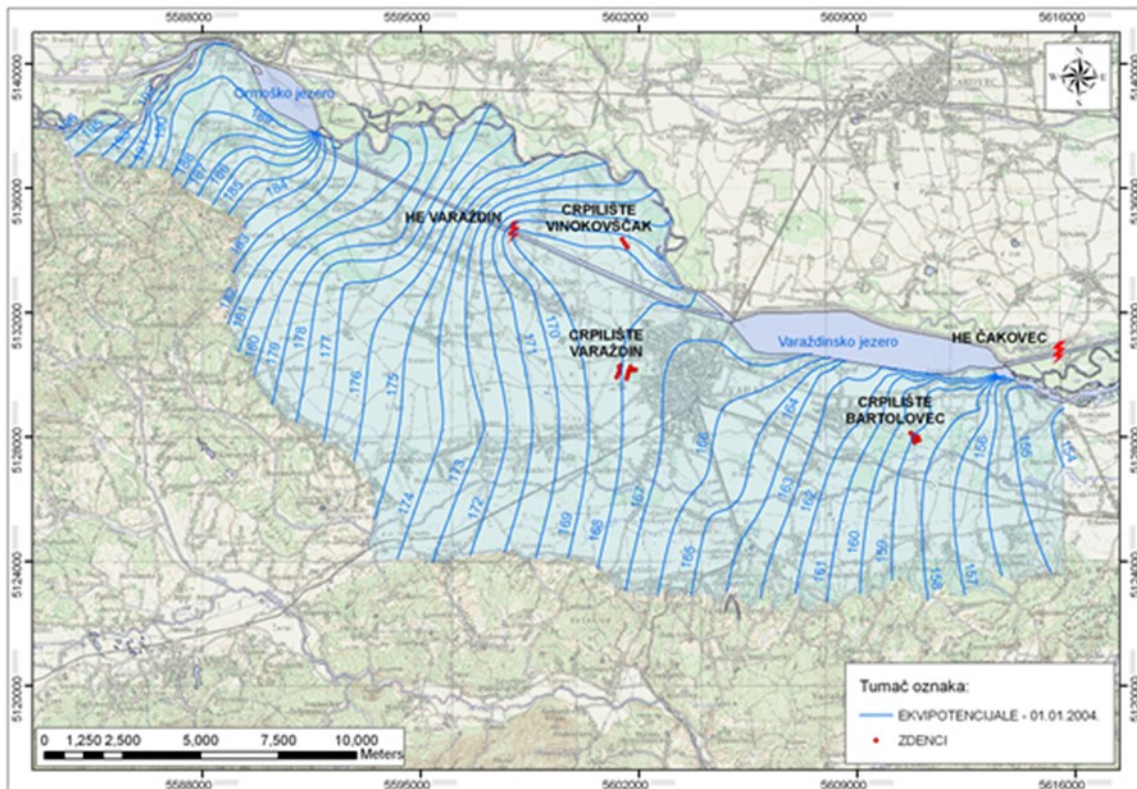
Drugi vodonosni sloj sastoji se od šljunaka i pijesaka s više sitnozrnatiijeg materijala. Dubinski interval zalijeganja drugog vodonosnog sloja je na području Bartolovca 55 m do preko 100 m. Na području crpilišta Varaždin se nalazi na dubini 46 do 64 m, ali zapadno od crpilišta isklinjava. U bušotini PDS-7 koja se nalazi oko 2 km zapadno od crpilišta debljina drugog sloja je 1,5 m, a u bušotinama PDS-5 u Vidovcima i PDS-6 u Petrijancima drugi sloj nije nabušen. Na području crpilišta Vinokovšćak drugi vodonosni sloj se nalazi na dubini 22 do 28 m u sjeverozapadnom dijelu crpilišta (bušotina SPV-6), odnosno na dubini 35 do 50 m u jugoistočnom dijelu crpilišta (bušotina SPV-7). Prosječna vrijednost hidrauličke vodljivosti određena na temelju pokusnog crpljenja je na području Bartolovca 140 m/dan, transmisivnost  $6200 \text{ m}^2/\text{dan}$ , a koeficijent uskladištenja  $2,2 \times 10^{-4}$ . Hidraulička vodljivost drugog vodonosnog sloja na području crpilišta Varaždin je 90 m/dan, transmisivnost  $1440 \text{ m}^2/\text{dan}$ , a uskladištenje  $1,9 \times 10^{-5}$ . Na području crpilišta Vinokovšćak sva tri zdenca zahvaćaju oba vodonosnika. Prosječna hidraulička vodljivost oba vodonosnika je 55 m/dan. Prema Bačani i Posavec (2013) vrijednost efektivne sredine mjerenih podataka hidrauličke vodljivosti za drugi vodonosni sloj je 70 m/dan.

Krovinu vodonosnog sustava čini humus i prašinasto-glinovito-pjeskovite naslage čija debljina se na području crpilišta Bartolovec kreće od 0,3 do 2 m, na području crpilišta Varaždin od 0,0 do 1,6 m, a na području crpilišta Vinokovšćak od 0,0 do 2,0 m.

Podina vodonosnog sustava se sastoji od gline, praha i lapora. Hidraulička vodljivost na lokaciji HE Dubrava određivana na uzorcima u edometru iznosi  $10^{-6}$  do  $10^{-7}$  m/dan.

Rubne granice vodonosnog sustava mogu se u hidrauličkom smislu opisati nepropusnom granicom na jugu i zapadu prema Maceljskom gorju, Ravnoj gori i Varaždinsko-topličkom gorju, granicama poznatog potencijala na sjeveru koje čine rijeka Drava s akumulacijskim jezerima Ormož, Varaždin i Dubrava i granicom otjecanja na istoku. Granicom poznatog potencijala opisan je i odvodni kanal HE Varaždin koji predstavlja jedan od dominantnih graničnih uvjeta varaždinskog vodonosnika i koji u velikoj mjeri utječe na smjerove gibanja podzemne vode u vodonosniku.

Drava i akumulacijska jezera u svim hidrološkim uvjetima napajaju vodonosnik dok odvodni kanala HE Varaždin predstavlja dren podzemnih voda. Generalni smjer toka podzemne vode je od sjeverozapada, zapada prema jugoistoku, istoku (Slika 2.49).



Slika 2.49. Karta ekvipotencijala na dan 01.01.2004. (Bačani i Posavec, 2013)

### *Obnovljive zalihe podzemnih voda*

Obnovljive zalihe procijenjene na temelju kolebanja razine podzemne vode iznose  $88 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/god, a ukupna količina crpljenja na crpilištima Varaždin, Bartolovec i Vinokovščak iznosi  $1,11 \cdot 10^7$  m<sup>3</sup>/god što čini 12,6% obnovljivih zaliha.

### *Površinske vode i ekosustavi povezani s podzemnim vodama*

Drava s akumulacijskim jezerima Ormož, Varaždin i Dubrava predstavljaju bočne granice vodnog tijela i u hidrauličkoj vezi su s podzemnom vodom. Drava je zaštićeno područje u kategoriji regionalni park.

### *Ocjena kemijskog stanja i procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja*

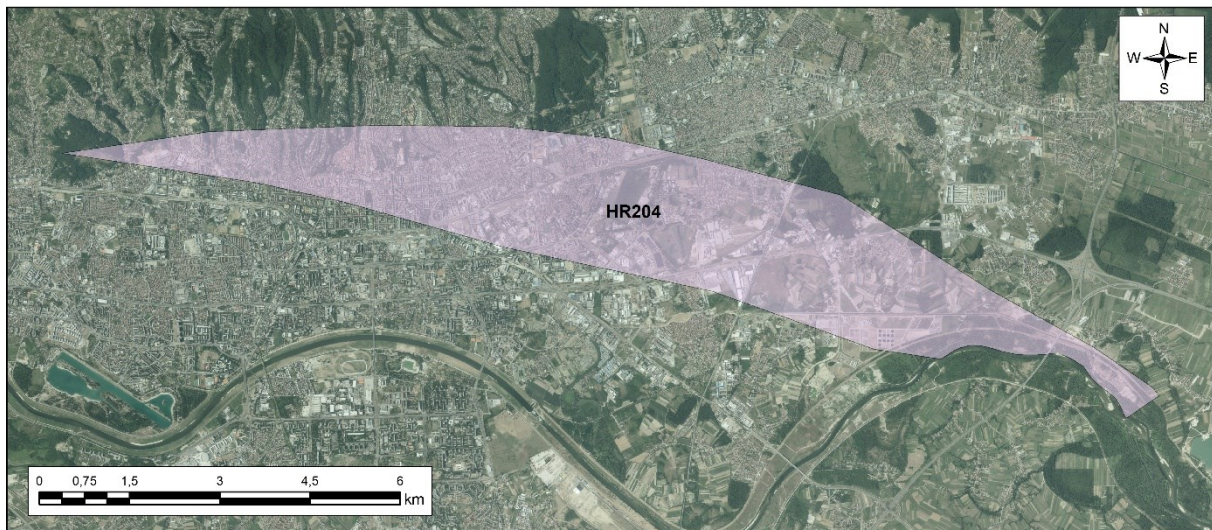
Ocjena kemijskog stanja svih grupiranih tijela podzemne vode detaljno je opisana u Nakić et al. (2016). Ovdje se navode samo zaključci koji se odnose na Varaždinsko područje. Tijelo podzemnih voda Varaždin je u lošem kemijskom stanju, s niskom razinom pouzdanosti. Srednje vrijednosti nitrata na razini tijela podzemnih voda su prema testu „Ocjena opće

kakvoće“ u tri kvartala (od 19) prekoračile granične vrijednosti (manje od 50% ukupnih kvartalnih perioda), no prema DWPA („Zaštićena područja za pitke vode“) testu podataka sa crpilišta Varaždin zabilježeno je 18 od 18 „kritičnih“ kvartala, odnosno prekoračenja graničnih vrijednosti. Nadalje, procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, napravljena u okviru ove Studije, a detaljno prikazana u poglavlju 9., potvrđuje da je GTPV Varaždinsko područje i dalje u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja u odnosu na koncentracije nitrata, i to s visokom razinom pouzdanosti.

## 2.6.2. Daljnja karakterizacija osnovnog tijela podzemne vode HR204

### *Geografske značajke*

Osnovno vodno tijelo HR204 (GTPV Zagreb) prostire se na području sjeverno od rijeke Save od centra grada Zagreba pa prema istoku-jugoistoku do Drenja (Slika 2.50). Površina vodnog tijela iznosi 25,7 km<sup>2</sup>. Vodno tijelo HR204 zauzima sjeveroistočni dio Zagrebačkog vodonosnika. Prosječna godišnja količina oborina na stanici Zagreb Grič za razdoblje od 1861. do 2017. godine iznosi 886,4 mm.



Slika 2.50. Prostiranje osnovnog tijela podzemne vode HR204

### *Geološke i hidrogeološke značajke*

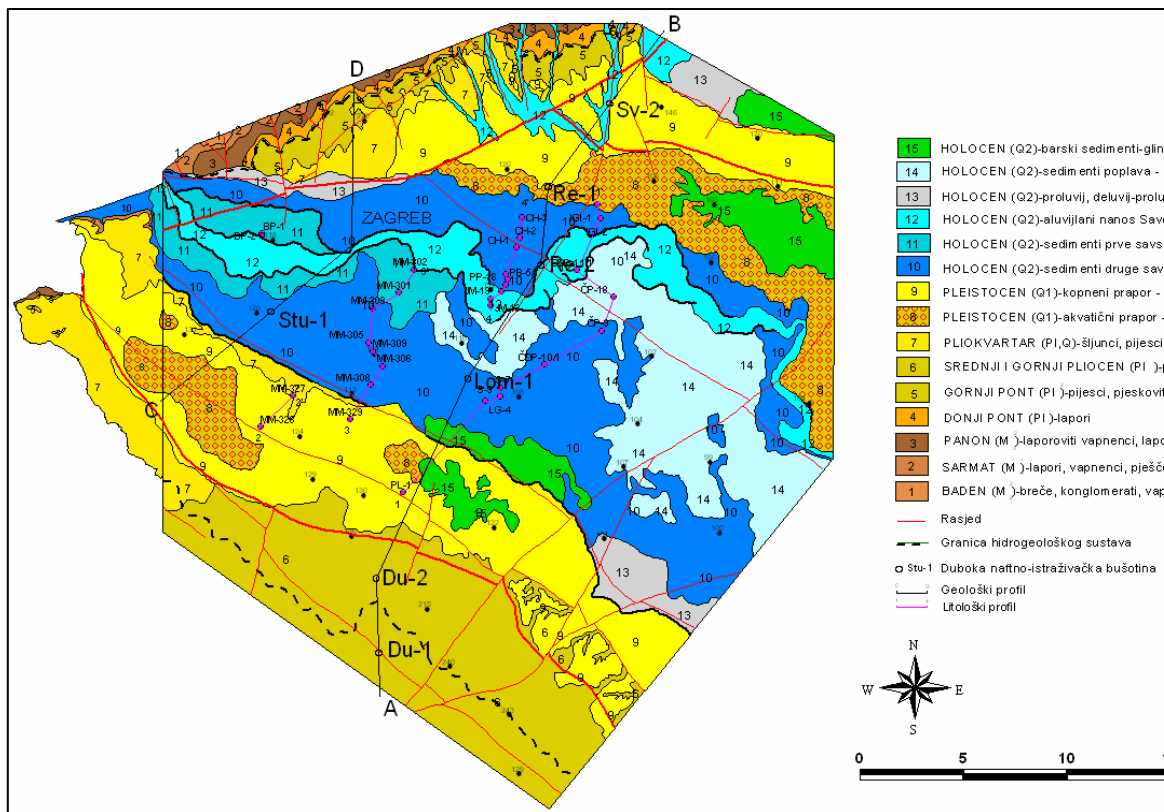
Vodno tijelo HR204 s trenutnim položajem i granicama nedjeljivi je dio zagrebačkog vodonosnika, te će se ovdje dati opis zagrebačkog vodonosnika u cjelini s posebnim osvrtima na HR204.

Zagrebački vodonosnik je otvoreni tip vodonosnika, što znači da mu gornju granicu saturacije čini vodna ploha koja je pod atmosferskim tlakom. S hidrogeološkog aspekta, zagrebački vodonosnik može se podijeliti na tri osnovne cjeline:

- krovina vodonosnika;
- plići holocenski vodonosni sloj;
- dublji pleistocenski sloj.

Slabo propusna krovina je vrlo male debljine, dok na pojedinim područjima izostaje. Tanka krovina je dezintegrirana uslijed antropogenog utjecaja, te ima vrlo malu ulogu u zaštiti vodonosnika od onečišćenja. Debljina nesaturirane zone varira od otprilike 8 m na sjeverozapadu pa sve do 2 m na jugoistoku, što se mijenja i ovisi o hidrološkim uvjetima. Uglavnom se sastoji od šljunka i pijeska uz mjestimično pojavljivanje proslojaka gline. Obzirom na oblik i prostiranje vodnog tijela HR204 vrijednosti debljine krovinskih naslaga nalaze se u istom rasponu (u sjevernom dijelu debljine su veće, a u južnim i neposredno uz rijeku Savu najmanje).

Gornji ili plići vodonosni sloj taložen je tijekom holocena. Tada su tektonski i klimatski procesi omogućili prodor rijeke Save čime je započeo transport i donos materijala s područja Alpa (Velić & Durn, 1993). Vodonosnik je izgrađen od aluvijalnih naslaga, uglavnom šljunaka i pijesaka. Zbog čestih klimatskih promjena transport materijala bio je promjenljivog intenziteta. Za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja transport materijala je bio puno intenzivniji nego za vrijeme suhih i hladnih razdoblja. Na procese i uvjete taloženja utjecala je i tektonika (Velić et al., 1999). Sve to je uvjetovalo izrazitu heterogenost i anizotropiju vodonosnika. Debljina naslaga smanjuje se od rijeke Save prema rubovima, te povećava od zapada prema istoku. Holocenske naslage se prema genetskim tipovima dijele na sedimente druge i prve savske terase, aluvijalni nanos Save, proluvijalne i deluvijalno-proluvijalne naslage, sedimente poplava i barske sedimente (Slika 2.51).

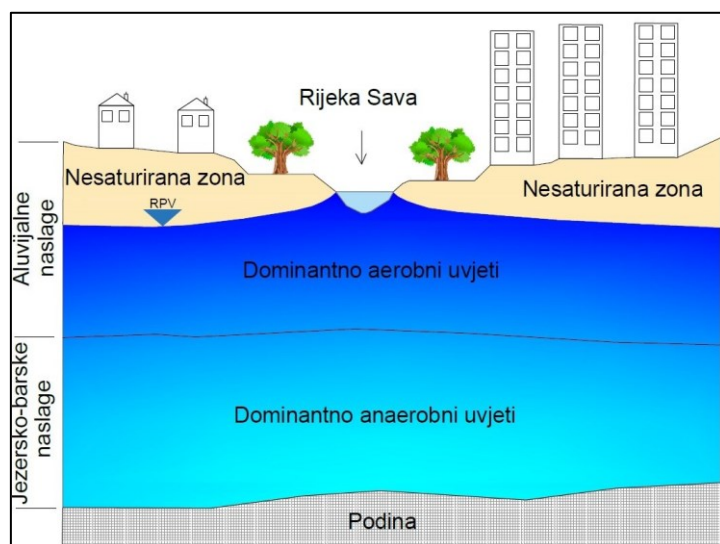


Slika 2.51. Geološka karta područja zagrebačkoga vodonosnika (Miletić et al., 2000)

Granica zagrebačkog vodonosnika na površini se uglavnom poklapa s granicom sedimenata druge savske terase. Sedimenti prve i druge savske terase uglavnom su predstavljeni šljuncima i pijescima te izmjenama pjeskovitih i siltoznih glina. Visine terasnih odsjeka variraju između 0,5 i 2 m. Aluvijalni nanosi rijeke Save se nalaze neposredno uz rijeku Savu te su većinom izgrađeni od pijesaka i šljunaka. Proluvijalne i deluvijalno-proluvijalne naslage se protežu duž južnih i jugoistočnih obronaka Medvednice te sadrže šljunke pomiješane s pijeskom i glinom. Sedimenti poplava predstavljaju jedan tanki pokrivač preko terasnih sedimenata, pogotovo na području od Jakuševca prema jugoistoku. Uglavnom se sastoje od glinovitih pijesaka i glinovitih prahova. Barski sedimenti su predstavljeni sedimentima koji su se taložili u području recentnih močvarišta, ponajprije na širokim, zaravnjenim površinama u široj okolini Lukavca i Otoka. Debljina plićeg vodonosnog sloja se kreće od 5 do 10 m na zapadu pa sve do 40 m na istoku. Hidraulička vodljivost plićeg vodonosnog sloja varira od  $1 \cdot 10^{-5}$  m/s do 0,025 m/s (Bačani et al., 2007; Bačani i Posavec, 2009). Na području osnovnog vodnog tijela HR204 nalaze se naslage savskog aluvija i naslage druge savske terase.

Donji ili dublji vodonosni sloj taložen je u srednjem i gornjem pleistocenu. Tijekom pleistocena okolno gorje, odnosno Medvednica, Marijagorička brda i Žumberačko gorje, bilo je podložno intenzivnoj eroziji i denudaciji. Uslijed tih procesa trošeni materijal nošen je potocima i taložen u jezerima i močvarama (Velić i Saftić, 1991). Shodno tome, pleistocenske naslage po sastavu odgovaraju jezersko-barskim naslagama, s raznim udjelima šljunka, pijeska, praha i gline. Zajednička odlika pleistocenskih naslaga su prekidi sedimentacije, kao i horizontalne i vertikalne promjene litološkog sastava i facijesa. Pleistocenske sedimente moguće je razlikovati od holocenskih po petrografskom sastavu valutica, mineraloškom sastavu pijeska i po pojavi bezkarbonatnih glina. Podinu vodonosnika čine slabo propusne naslage donjeg pleistocena (Velić, 1996). Debljina dubljeg vodonosnog sloja kreće se od 20 m na zapadu do 60 m na području Črnkovca, a na području osnovnog vodnog tijela HR204 doseže i do 40 m. U dubljem vodonosnom sloju hidraulička vodljivost varira od  $1 \cdot 10^{-5}$  m/s do 0,01 m/s. Širina se kreće od otprilike 100 m na Podsusedu do preko 10000 m na području od Sašnjaka preko Male Mlake i Velike Gorice (Bačani et al., 2007; Bačani i Posavec, 2009).

Holocenski dio vodonosnika je u izravnoj vezi s rijekom Savom. Sava je svojim koritom usječena u aluvijalne naslage. Diferencijacija između plićeg i dubljeg vodonosnika je stratigrafska s obzirom da su oni hidraulički povezani i čine jedinstveni vodonosnik s hidrogeološkog stajališta. Shematski profil vodonosnika prikazan je na Slici 2.52.



Slika 2.52. Shematski profil Zagrebačkoga vodonosnika (Kovač, 2017)

Rubne granice zagrebačkoga vodonosnika u hidrauličkom smislu čine granica dotjecanja na zapadu (kontakt sa samoborsko-zaprešićkim vodonosnikom), granica dotjecanja na jugu, granica otjecanja na istoku i uglavnom nepropusna granica na sjeveru (Posavec, 2006). Regionalni smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku tj. paralelno s rijekom Savom. Lokalni smjerovi toka podzemne vode u značajnoj mjeri ovise o vodostajima rijeke Save koja ima dominantan utjecaj na promjene razina podzemne vode. Analiza karata ekvipotencijala (Posavec, 2006) pokazala je da za vrijeme visokih vodostaja Save rijeka napaja vodonosnik na cijelom području toka kroz zagrebački vodonosnik dok za vrijeme srednjih i niskih vodostaja rijeka drenira vodonosnik na nekim dijelovima toka. Iako se prihranjivanje vodonosnika odvija i kroz infiltraciju iz oborina, promjene vodostaja Save dominantno utječu na promjene razina podzemne vode. Promjene vodostaja rijeke Save su, naravno, povezane s oborinama, ali primarno u gornjim dijelovima toka gdje se rijeka napaja površinskim dotjecanjem kao i dreniranjem podzemnih voda. Obzirom da tok rijeke Save na području zagrebačkog vodonosnika pokazuje značajke dolinske rijeke, rijeka Sava ne drenira vodonosnik u dominantnoj mjeri kao što je to slučaj u gornjim dijelovima toka već kontrolira procese dreniranja i napajanja. Promjene razine podzemne vode događaju se znatno brže u blizini rijeke Save, dok u ostalim dijelovima vodonosnika, dalje od jakog rubnog uvjeta kao što je rijeka Sava, promjene razina podzemne vode odvijaju se sporije. Različite brzine reakcije, odnosno različite promjene razine podzemne vode na različitim udaljenostima od rijeke Save, mogu se uočiti i unutar osnovnog vodnog tijela HR204.

Unutar osnovnog tijela podzemne vode HR204 nalaze se dva crpilišta, Sašnjak i Žitnjak. Vodocrpilište Sašnjak je treće po veličini vodocrpilište grada Zagreba. Crpilište je locirano između Slavonske avenije na jugu, naselja Vukomerec na istoku i korita vodotoka Preteka na zapadu te Štefanovec na istoku. Nalazi se unutar najveće zagrebačke industrijske zone Žitnjak-Petruševac. Izvedeno je šest zdenaca koji su inicijalno bili teglicama povezani sa središnjom sabirnom komorom. Zbog potreba grada za vodom crpilište je provizorno pušteno u pogon 1972. godine, a punim kapacitetom 1977. godine, izgradnjom sabirne komore na koju je spojeno 6 zdenaca-teglica. Visokotlačnom crpkom voda se iz sabirne komore tlači u mrežu i rezervoare I. zone. Zbog onečišćenja vode, 1987. godine izgrađeno je postrojenje za pročišćavanje vode od organskih onečišćivala kapaciteta 200 l/s na bazi aktivnog ugljena, koje je kasnije prošireno na 400 l/s. U sabirni zdenac s dvije komore sabirala se voda iz šest zdenaca-



tegljica i to: B-3, B-4 i B-6 izravno, a B-1, B-2 i B-5 preko uređaja za kondicioniranje vode. Voda se već nekoliko godina ne pročišćava preko uređaja, ali se miješanjem u sabirnoj komori izlazna voda dovodi u status sanitarno ispravne vode. Iz sabirne komore pomoću pet visokotlačnih crpki voda se tlači u rezervoare prve visinske zone i do potrošača. Zdenci kaptiraju šljunkovite naslage do dubine 34,5 m. U krovini su polupropusne glinovito-prašinate naslage neujednačene debljine, a u podini sloj prašinate gline. Vodonosni sloj je nehomogen s proslojcima gline. Litološki sastav naslaga na lokaciji zdenca B-1 prikazana je na Slici 2.53a. Vodocrpilište Žitnjak II izgrađeno je 1963. godine, nakon što je zbog zagađenja zatvoren zdenac vodocrpilišta Žitnjak I. Zdenci su međusobno udaljeni 200 m i smješteni su između Slavonske avenije na jugu, Veletržnice „Žitnjak“ na zapadu i tvornice Dukat na istoku. Nalazi se u industrijskom području. Sastoji se od jednog zdenca promjera 600 mm na kojem se zahvaća oko 50 l/s. Litološki sastav naslaga na lokaciji zdenca prikazan je na Slici 2.53b (Bačani i Posavec, 2014).

Marković et al. (2013) su zapazili geokemijsku stratifikaciju vodonosnika po dubini, ali i njenu varijaciju u prostoru i vremenu. Uzorci podzemne vode većinom su  $\text{CaMg-HCO}_3$  i  $\text{CaMgNa-HCO}_3$  hidrogeokemijskog facijesa. Na temelju koncentracija otopljenog kisika može se pretpostaviti kako u aluvijalnom dijelu vodonosnika prevladavaju dominantno aerobni uvjeti, dok se prema istoku u dubljim dijelovima vodonosnika pojavljuju dominantno anaerobni uvjeti (Kovač et al., 2017).

#### *Obnovljive zalihe podzemnih voda*

Temeljem vodne bilance za 1998. godinu Miletić i Bačani (1999) su zaključili kako doprinos Save u obnavljanju količina podzemne vode iznosi oko 73%. Obnovljive zalihe za GTPV Zagreb procijenjene na temelju kolebanja razine podzemne vode iznose  $2,73 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup>/god.

#### *Površinske vode i ekosustavi povezani s podzemnim vodama*

Na području osnovnog tijela podzemne vode HR204 nema značajnijih površinskih voda i ekosustava povezanih s podzemnim vodama.

### *Ocjena kemijskog stanja i procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja*

U grupiranom tijelu podzemne vode Zagreb samo je osnovno tijelo podzemnih voda HR204 u lošem kemijskom stanju s visokom razinom pouzdanosti (Nakić et al., 2016). Ovo osnovno tijelo je u lošem kemijskom stanju zbog koncentracija sume trikloretilena i tetrakloretilena na razini tijela podzemne vode, koje u najvećem broju kvartalnih perioda u 2012. i 2013. godini prelaze granične vrijednosti za test „Ocjena opće kakvoće“. Kako ovo osnovno tijelo pokriva samo 2,6% površine grupiranog tijela, a onečišćenje se ne širi i ne ugrožava dobro kemijsko stanje ostatka tijela niti površinske vode povezane s podzemnim vodama, odnosno ekosustave ovisne o podzemnim vodama, ocijenjeno je da se grupirano tijelo Zagreb nalazi u dobrom stanju s niskom razinom pouzdanosti.

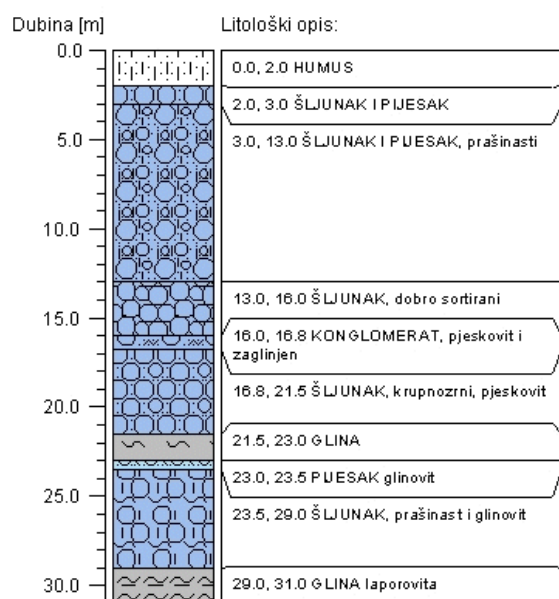
Nadalje, procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, napravljena u okviru ove Studije, a detaljno prikazana u poglavlju 9., potvrđuje da je osnovna vodna cijelina HR204 i dalje u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja u odnosu na koncentracije sume tetrakloretena i trikloretena, i to s visokom razinom pouzdanosti. Osim toga, uočene su i povišene koncentracije klorida i sulfata, koje mogu biti posljedica procjeđivanja otpadnih voda iz propusne kanalizacijske mreže, dok koncentracije klorida dodatno mogu biti i posljedica razgradnje kloriranih ugljikovodika.

### Zdenac ZG-1-B-150 (B-1)

Dubina bušenja = 31 m

X (geodetski) = 5072231,09 m

Y (geodetski) = 5568520,01 m



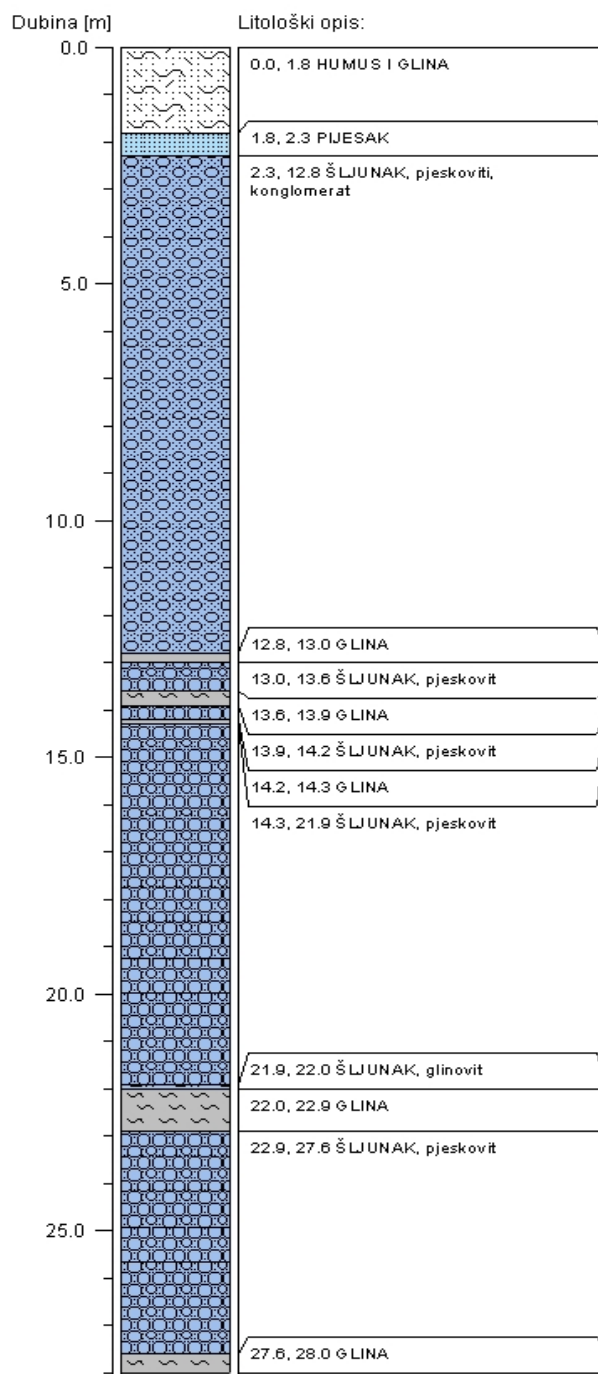
(a)

### Zdenac ZG-1-B-183 (ŽITNJAK - II)

Dubina bušenja = 28.2 m

X (geodetski) = 5073156 m

Y (geodetski) = 5580320 m



(b)

Slika 2.53. Litološki stupovi na području crpilišta Sašnjak (a) i Žitnjak (b) (Bačani i Posavec, 2014)

3. Mogućnost određivanja homogenih područja u grupiranim  
tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike  
Hrvatske

### 3. Mogućnost određivanja homogenih područja u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

Prilikom određivanja ambijentalnih pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti važno je poznavati i uzeti u obzir hidrogeološke i hidrogeokemijske značajke istraživanoga područja. Geokemijska pozadinska koncentracija predstavlja prirodnu varijabilnost neke kemijske tvari u određenim prostornim uvjetima koji su određeni u homogenim, poglavito klimatološkim, litološkim i pedološkim značajkama (Matschullat et al., 2000). Prirodni i antropogeno uvjetovani procesi mogu uzrokovati ne samo široki raspon mjerenih vrijednosti koncentracija tvari (veliku standardnu devijaciju), nego i više modalnu razdiobu tvari u realnom skupu uzoraka. Sukladno navedenom, jasno je da je za određivanje istih potrebno identificirati homogena područja u okviru promatranoga vodonosnog sustava ili tijela podzemne vode, za koja se očekuje da reagiraju na sličan ili isti način u uvjetima različitih poremećaja izvana, bilo prirodno ili antropogeno uvjetovanih. Na problem određivanja homogenih područja u postupku definiranja pozadinskih koncentracija i ocjene stanja podzemnih voda uputili su i Waendland et al. (2003). Oni su nakon usvajanja Okvirne direktive o vodama (ODV), proveli određivanje kemijskoga stanja podzemnih voda za četiri tipa vodonosnika, reprezentativnih za vodna tijela u Njemačkoj. Pritom su definirali metodološki pristup za raščlanjivanje utjecaja prirodnih i antropogenih faktora na kemijski sastav podzemnih voda. Navedeni pristup temelji se na činjenici da u promatranom vodonosniku nije moguće raščlaniti utjecaj prirodnih i antropogenih faktora na kemijski sastav podzemnih voda isključivo na osnovi jednoga uzorka podzemne vode, već je potrebno statistički analizirati veliki broj uzoraka, pod uvjetom da su isti uzeti iz vodonosnika koji je hidrogeokemijski homogen. U tom smislu, polazi se od pretpostavke da se razdioba mjerenih koncentracija neke tvari može raščlaniti na dvije komponente, koje predstavljaju prirodne i antropogeno uvjetovane faktore.

Iako je u članku 3.2 Direktive za podzemne vode (DPV) Europske Unije jasno definirano da je tijelo podzemne vode najmanja jedinica za koju je moguće odrediti granične vrijednosti, preporuka BRIDGE projekta (Müller et al., 2006; Hinsby et al., 2008) jest da se, ovisno o vrsti

zagađivala i hidrogeokemijskim obilježjima vodonosnika, tijelo podzemne vode podijeli u različite homogene cjeline (sa sličnim hidrogeokemijskim obilježjima), budući da se pojedine vrste zagađivala različito ponašaju u različitim geokemijskim uvjetima (primjerice tvari koje su osjetljive na promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta). S obzirom na navedeno, preporuka jest da se, temeljem poznavanja hidrogeokemijskih obilježja, kako lateralno tako i u vertikalnom razrezu, velika tijela podzemnih voda podijele u manja tijela ili pojedine geokemijske zone kako bi se za svako od njih odredile granične vrijednosti tvari za provedbu pojedinih klasifikacijskih testova. Time bi se stvorila dobra osnova za provedbu učinkovitih mjera zaštite, posebno određenih za svako homogeno tijelo u okviru velikih tijela podzemne vode. Nadalje, Molinari et al. (2012) su utvrdili da pozadinske koncentracije tvari, koje su osjetljive na promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u podzemlju, rastu s dubinom. To drugim riječima upućuje na to da geokemijska i hidrogeološka stratifikacija vodonosnika može biti važan čimbenik prilikom određivanja pozadinskih koncentracija te da je poželjno, ako ne i nužno, u postupku primjene statističkih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija također provesti i detaljnu hidrogeokemijsku karakterizaciju vodonosnoga sustava, u cilju određivanja hidrogeokemijski homogenih područja. U tu svrhu predlažu korištenje reaktivnih modela transporta tvari, koji uključuju i geokemijsko modeliranje vodonosnih sustava.

Rezultati pojedinih istraživanja, primjerice Preziosi et al. (2014), pokazali su da se pozadinska koncentracija tvari, određena na razini tijela podzemnih voda, može značajno razlikovati od pozadinske koncentracije te iste tvari, određene u manjem homogenom području istoga tijela podzemne vode. S obzirom na ove rezultate, autori upozoravaju na nužnost provedbe detaljne karakterizacije tijela podzemnih voda, kao i odgovarajućega monitoringa podzemne vode. Ukoliko se detaljnim istraživanjima potvrdi postojanje bitno različitih (hidrogeološki i hidrogeokemijski) područja unutar promatranoga tijela podzemnih voda, tada je potrebno ili utvrditi nova tijela podzemnih voda ili definirati homogena područja u okviru postojećega tijela podzemne vode, za koja će se odrediti pozadinske koncentracije i granične vrijednosti te provesti ocjena stanja i procjena rizika.

Iz svega prethodno navedenoga, razvidno je kako bi se pozadinske koncentracije trebale određivati u hidrogeokemijski homogenim područjima. U tom smislu, cilj je raščlaniti vodno tijelo u manja tijela u okviru kojih su hidrogeokemijske razlike minimalne. Homogena područja grupiranih tijela podzemne vode mogu se promatrati i s hidrodinamičkog aspekta. Budući da se u okviru ove Studije nisu razmatrali hidrodinamički aspekti grupiranih vodnih

tijela podzemne vode, testirana je mogućnost određivanja hidrogeokemijski homogenih područja na temelju dostupnih informacija o opažачkim postajama i kemijskim analizama iz „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“.

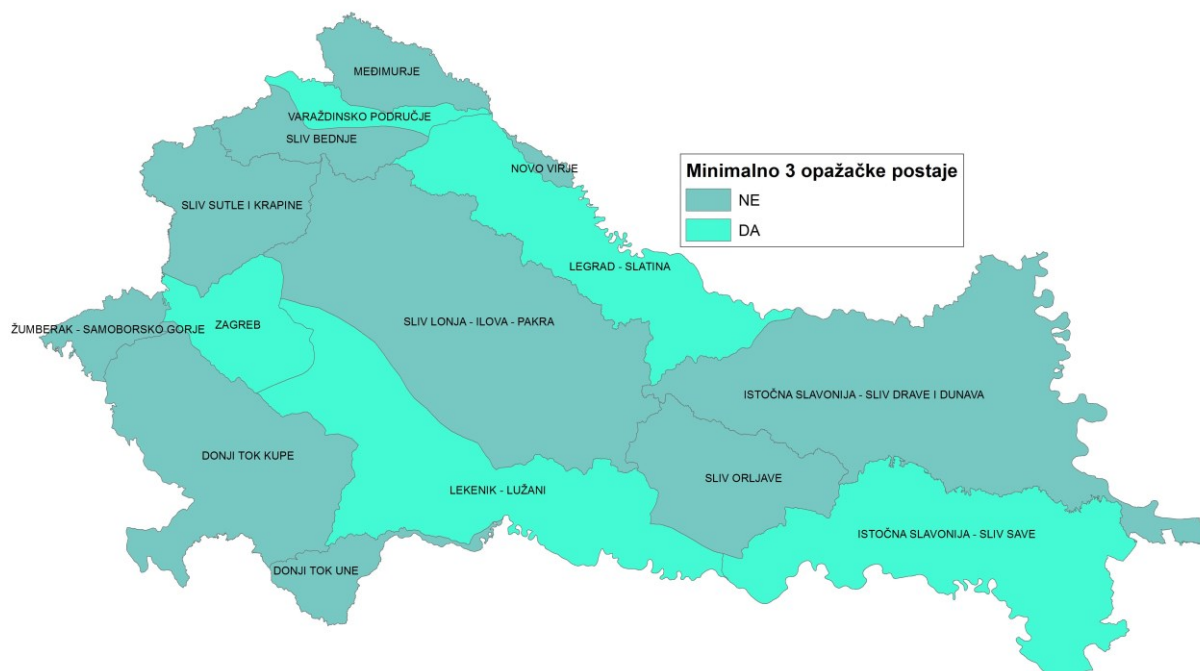
Utvrđeno je kako je za određivanje hidrogeokemijski homogenih područja potrebno imati određeni broj bušotina na temelju kojih bi se na zadovoljavajući način mogla napraviti horizontalna i vertikalna diskretizacija vodnog tijela, odnosno izrada konceptualnog modela s prihvatljivom razinom detaljnosti. Kako je prikazano u poglavlju 2., u panonskom dijelu Republike Hrvatske, kakvoća podzemne vode se prati na 269 opažачkih postaja. Većina tih opažачkih postaja nalazi se u grupiranom tijelu podzemne vode Zagreb (njih 147), dok manje od polovice pripada sveukupnom području ostalih GTPV-a. Nadalje, pri izradi konceptualnih modela i provjere postojećih bušotina, utvrđeno je kako u velikom broju slučajeva izostaju osnovni podaci o bušotinama - dubina ugradnje i rasponi filtra. Upravo nedostatak ovih podataka onemogućuje određivanje hidrogeokemijski homogenih područja u većini grupiranih tijela podzemne vode. Broj opažачkih postaja u grupiranim tijelima podzemne vode za koje postoje podaci o dubinama bušenja i intervalima filtra, sukladno podjeli na osnovne, sekundarne i neproduktivne vodonosnike prema Brkić et al. (2009), prikazan je u Tablici 3.1. Vidljivo je da samo u tri grupirana vodna tijela (Varaždinsko područje, Zagreb i Istočna Slavonija - sliv Save) postoje informacije o dubini bušenja za minimalno tri opažачke postaje (nužne za provedbu ocjene kemijskog stanja i procjene rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja), dok je položaj filtra za minimalno tri opažачke postaje dodatno poznat i u grupiranim vodnim tijelima Legrad - Slatina i Lekenik - Lužani. Drugim riječima, kada bi se iz analize isključile opažачke postaje za koje nisu dostupni osnovni podaci, ocjena kemijskog stanja te procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, a sukladno tome i izdvajanje homogenih područja, bila bi moguća za samo pet grupiranih vodnih tijela u panonskom dijelu Republike Hrvatske (Slika 3.1). Pritom bi izdvajanje homogenih područja za većinu od tih pet grupiranih tijela podzemne vode bilo vrlo upitno, s obzirom na drastično smanjenje broja opažачkih postaja, osim u GTPV Zagreb, gdje se gotovo sve opažачke postaje nalaze u osnovnim vodonosnicima. Treba imati na umu i da bi prostorni raspored opažачkih postaja trebao zahvaćati što veću površinu GTPV-a, kako bi izdvajanje homogenih područja, ali i zaključivanje općenito, bilo što reprezentativnije. Iz Tablice 3.1 vidljivo je kako se u području neproduktivnih vodonosnika nalazi 15 opažачkih postaja. Obzirom da su neproduktivni vodonosnici klasificirani kao oni koji ne mogu dati količine veće od 10 m<sup>3</sup>/dan, pitanje je jesu

li lokacije tih opažačkih postaja reprezentativne za ostatak grupiranog tijela podzemne vode i trebaju li se koristiti u daljnjoj analizi. S druge strane, potrebno je detaljno provjeriti lokacije svih opažačkih postaja, a pogotovo onih koje se nalaze na granicama različitih tipova vodonosnika. Osim toga, predlaže se i provjera granica tipova vodonosnika, budući da je uočeno kako se određene opažačke postaje, koje su u funkciji već nekoliko godina, nalaze izvan granica prostiranja osnovnih i sekundarnih vodonosnika.

Tablica 3.1. Broj opažačkih postaja iz „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ u osnovnim, sekundarnim i neproduktivnim vodonosnicima i dostupne informacije o dubini bušenja te intervalima filtra

GTPV	Osnovni vodonosnik	Sekundarni vodonosnik	Neproduktivni vodonosnik	Dubina bušenja	Položaj filtra	Ukupno bušotina
Međimurje	5	0	2	1	1	7
Varaždinsko područje	9	0	0	7	7	9
Sliv Bednje	0	3	0	0	0	3
Legrad - Slatina	10	0	1	2	3	11
Novo Virje	3	0	0	0	0	3
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	9	18	2	2	2	29
Sliv Sutle i Krapine	0	6	2	0	0	8
Sliv Lonja - Ilova - Pakra	0	11	0	1	2	11
Sliv Orljave	0	4	1	2	2	5
Zagreb	144	0	3	79	101	147
Lekenik - Lužani	2	2	1	2	3	5
Istočna Slavonija - sliv Save	8	7	0	5	6	15
Žumberak - Samoborsko gorje	0	4	0	0	0	4
Donji tok Kupe	4	4	3	0	0	11
Donji tok Une	0	1	0	0	0	1





Slika 3.1. Prostorni prikaz grupiranih tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske ovisno o mogućnosti provedbe ocjene stanja i procjene rizika kada bi se isključile opažačke postaje za koje nisu dostupne informacije o dubini bušenja i intervalima filtra

Nadalje, kako bi bilo moguće izdvajanje hidrogeokemijski homogenih zona, prvo se moraju razmotriti osnovni kemijski parametri, ponajprije koncentracije osnovnih iona. Iako postoje i druge metode, u velikom broju hidrogeokemijskih istraživanja se koriste Piperovi dijagrami (primjerice Jeong, 2001; Slimani et al., 2017; Song & Herong, 2017), različite statističke analize, posebice multivarijatne (Kim & Park, 2016; Selvakumar et al., 2017), ali i odnosi između koncentracija osnovnih iona koji mogu ukazati na postojanje geokemijskih procesa koji se odvijaju u vodonosniku (Narany et al., 2014). Piperovi dijagrami se koriste za određivanje različitih hidrogeokemijskih facijesa, dok se u okviru multivarijatnih statističkih analiza na različite načine pokušavaju grupirati opažačke postaje ili promatrani parametri, ovisno o cilju istraživanja. Mogućnost provedbe ovih analiza ovisi o dostupnosti podataka, ponajprije koncentracija osnovnih iona. U Tablici 3.2 prikazan je broj kemijskih analiza po grupiranom tijelu podzemne vode, te broj podataka o sadržaju pojedinih osnovnih aniona i kationa. To su ukupni brojevi analiza sa svih dostupnih opažačkih postaja u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ bez obzira jesu li izmjerene koncentracije iznad ili ispod granice detekcije. Važno je reći kako u navedenoj bazi ne postoji naziv stupca u kojem su upisane vrijednosti koncentracija hidrogenkarbonatnog iona.

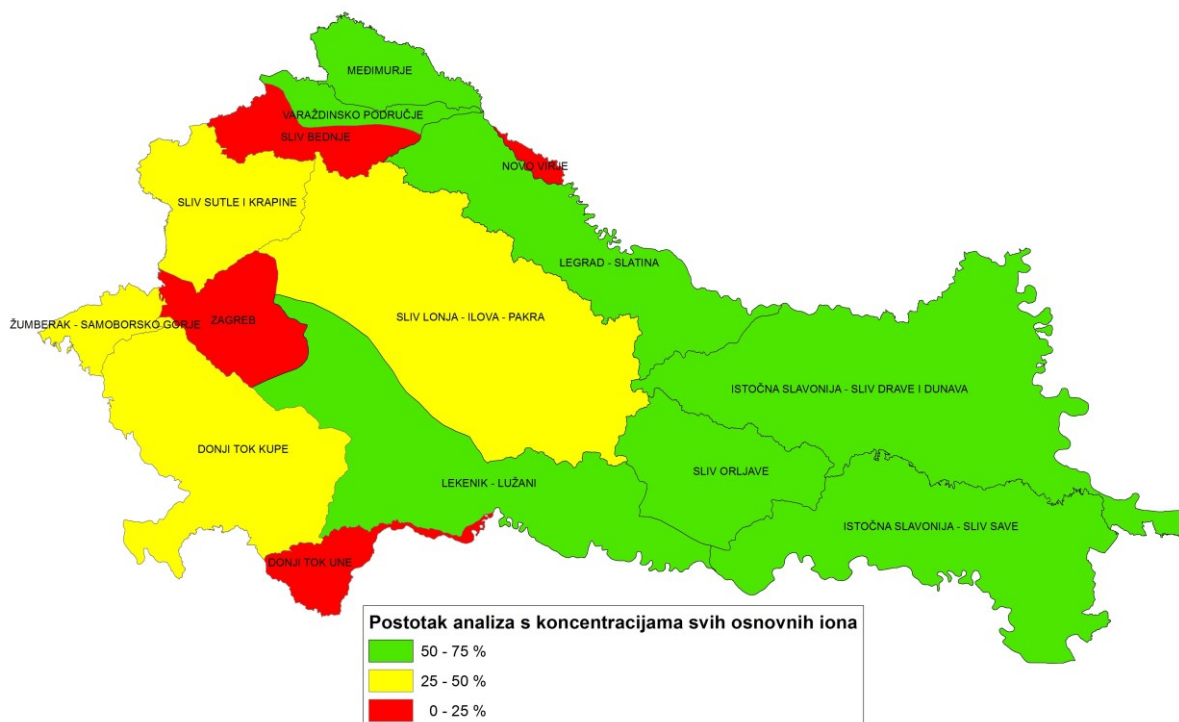
Međutim, za ovu analizu korištene su koncentracije  $m$  alkaliteta, čije se vrijednosti mogu poistovjetiti s koncentracijama hidrogenkarbonatnog iona ako je pH uzorka manji od 8,3. Ukoliko se detaljno razmotre podaci iz Tablice 3.2, vidljivo je kako broj podataka o koncentracijama pojedinih iona, ali i ukupni broj analiza jako variraju. Također, vidljivo je i da u nekim grupiranim tijelima podzemne vode podaci o koncentracijama osnovnih kationa izostaju, dok se primjerice u GTPV Zagreb podaci o koncentracijama kationa pojavljuju u manje od 10% analiza. Ovi podaci upućuju na to da bi se oni u određenim grupiranim tijelima mogli iskoristiti za definiranje hidrogeokemijski homogenih područja, kada bi bilo dovoljno podataka o dubinama bušenja opažaćkih postaja i intervalima filtra. S druge strane, čak i kada bi bile poznate apsolutno sve informacije o dubini bušotina i intervalima filtra, zaključci o prostiranju homogenih područja bi se, primjerice u GTPV Zagreb, donosili na temelju manje od 10% ukupnih analiza (Tablica 3.3; Slika 3.2), što bi se u tom slučaju trebalo razmotriti s velikim oprezom. S druge strane, za grupirano vodno tijelo Međimurje, za koje postoji dosta veliki postotak analiza sa svim koncentracijama osnovnih iona, postoji samo jedna informacija vezana uz dubinu bušenja i intervale filtra. Razvidno je kako za kvalitetne geokemijske i statističke analize, mora postojati kompletan set različitih vrsta podataka, što u većini grupiranih tijela podzemne vode panonskoga dijela Republike Hrvatske nije slučaj. Osim poznavanja dubine bušenja, intervala filtra i koncentracija kemijskih parametara, nužno je poznavanje dubine uzorkovanja. Naime, oksidacijsko-redukcijski uvjeti se mijenjaju s dubinom te utječu na geokemijsku stabilnost određenih spojeva. Pritom se kod uzorkovanja podzemne vode predlaže *in-situ* praćenje parametara kao što su oksidacijsko-redukcijski potencijal i koncentracije otopljenoga kisika. Nadalje, izuzetno je bitno znati s kojim instrumentima te pomoću kojih analitičkih metoda su koncentracije promatranih parametara izmjerene, te koje su vrijednosti granice detekcije, odnosno granice kvantifikacije. Sve te informacije, uz uzorkovanje podzemne vode prema strogo definiranim normama, svakako mogu doprinijeti kvalitetnijoj interpretaciji podataka kakvoće podzemne vode te omogućiti definiranje hidrogeokemijski homogenih područja.

Tablica 3.2. Broj dostupnih podataka o koncentracijama osnovnih iona u odnosu i ukupni broj kemijskih analiza u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“

GTPV/parametar	Alkalitet m-vrijednost (mg/l)	Kloridi (mg/l)	Sulfati (mg/l)	Nitrati (mg/l)	Kalcij (mg/l)	Magnezij (mg/l)	Natrij (mg/l)	Kalij (mg/l)	Ukupan broj analiza
Međimurje	155	219	219	219	163	163	163	163	219
Varaždinsko područje	217	342	342	329	268	268	268	268	342
Sliv Bednje	24	24	24	24	-	-	-	-	24
Legrad - Slatina	153	209	209	209	125	125	125	123	209
Novo Virje	24	24	24	24	-	-	-	-	24
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	375	477	478	478	264	264	263	264	478
Sliv Sutle i Krapine	94	106	106	106	42	42	42	42	106
Sliv Lonja - Ilova - Pakra	127	159	159	159	72	72	72	72	159
Sliv Orljave	70	94	94	94	54	54	54	53	94
Zagreb	1632	5015	4780	8311	720	720	1031	1029	9236
Lekenik - Lužani	70	94	94	94	54	54	54	53	94
Istočna Slavonija - sliv Save	198	255	255	255	143	143	143	138	256
Žumberak - Samoborsko gorje	42	50	50	44	18	18	16	17	50
Donji tok Kupe	154	194	194	194	90	90	90	83	194
Donji tok Une	6	6	6	6	-	-	-	-	6

Tablica 3.3. Postotak analiza s podacima o koncentracijama svih osnovnih iona po grupiranim tijelima podzemne vode

GTPV	Postotak analiza s koncentracijama svih osnovnih iona
Međimurje	70,78%
Varaždinsko područje	63,45%
Sliv Bednje	0,00%
Legrad - Slatina	58,85%
Novo Virje	0,00%
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	55,02%
Sliv Sutle i Krapine	39,62%
Sliv Lonja - Ilova - Pakra	45,28%
Sliv Orljave	56,38%
Zagreb	7,80%
Lekenik - Lužani	56,38%
Istočna Slavonija - sliv Save	53,91%
Žumberak - Samoborsko gorje	32,00%
Donji tok Kupe	42,78%
Donji tok Une	0,00%



Slika 3.2. Prostorni prikaz grupiranih tijela podzemne vode ovisno o postotku analiza za koje postoje podaci o koncentracijama svih osnovnih iona

S obzirom na sve navedeno, može se zaključiti kako određivanje homogenih područja grupiranih tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske u ovom trenutku nije moguće, ponajprije zbog nedostupnosti informacija o dubini bušenja i intervalima filtra većine promatranih opažačkih postaja. S obzirom da je utvrđeno da se 15 opažačkih postaja nalazi u neproduktivnim vodonosnicima, one su, pod pretpostavkom da u njima ne prevladavaju slični hidrodinamički i hidrogeokemijski uvjeti kao u osnovnim i sekundarnim vodonosnicima, isključene iz analize određivanja pozadinskih koncentracija, graničnih vrijednosti i procjene rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja. Kako bi određivanje hidrogeokemijski homogenih područja u budućnosti bilo moguće, potrebno je saznati sve osnovne informacije o postojećim opažačkim postajama, i na temelju istih odlučiti koje će se postaje koristiti u daljnjem monitoringu, kao i postoji li potreba na određenim područjima za izvedbu novih. Osim toga, nužno je početi kontinuirano pratiti osnovni ionski sadržaj u svim grupiranim tijelima podzemne vode. Kada budu zadovoljeni ti osnovni uvjeti, geokemijska i statistička interpretacija rezultata omogućit će vertikalnu i horizontalnu delineaciju homogenih područja, u okviru kojih će se moći definirati pozadinske koncentracije i granične vrijednosti, te provesti ocjena kemijskog stanja, kao i procjena rizika.

#### 4. Metodologija određivanja pozadinskih koncentracija parametara u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske

## 4. Metodologija određivanja pozadinskih koncentracija parametara u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske

*Planom upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine* (u nastavku teksta Plan) određene su metodologije ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika za tijela (grupe tijela) podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Navedene metodologije, koje su Planom definirane kao nacionalne metodologije, prikazane su u Studiji pod naslovom: „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ (Nakić et al., 2016). Ova Studija izrađena je kao stručna podloga za izradu Plana, u dijelu koji se odnosi na podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Metodologija određivanja graničnih vrijednosti tvari koje doprinose riziku od nepostizanja ciljeva zaštite okoliša, definiranih *Okvirnom direktivom o vodama*, ODV (2000/60/EZ), sastavni je dio metodologije ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika.

Postupak ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika za tijela (grupirana tijela) podzemnih voda u panonskom dijelu Hrvatske temelji se na primjeni klasifikacijskih testova, definiranih Planom, i određivanju mogućega prekoračenja mjerenih vrijednosti kemijskih parametara u odnosu na standarde kakvoće podzemne vode, definirane *Direktivom o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja kakvoće*, DPV (2006/118/EZ; 2014/80/EZ) i *Uredbom o standardu kakvoće vode* (NN 73/13, 151/14, 78/15, 61/16, 80/18), kao i u odnosu na granične vrijednosti onečišćujućih tvari. U skladu s metodologijom određivanja graničnih vrijednosti tvari, koja je opisana u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), prilikom određivanja granične vrijednosti tvari koja se može javljati prirodno i pod utjecajem čovjeka potrebno je odrediti njenu pozadinsku koncentraciju. Ista se koristi kako bi se uspoređivanjem s kriterijskom vrijednošću (standardom kakvoće okoliša ili standardom za pitku vodu) utvrdila granična vrijednost za promatranu tvar.

U okviru postupka ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika za potrebe izrade Plana pokazalo se da su granične vrijednosti onečišćujućih tvari određene s niskom razinom pouzdanosti, dijelom zbog nedostatnosti podataka iz nacionalnoga monitoringa kakvoće, a dijelom i zbog nepostojanja jasnih, objektivnih i pouzdanih kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija. Upravo zbog navedenoga, jedan od glavnih ciljeva ove studije bio

je definiranje prijedloga nacionalne metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske. Ovaj cilj je ispunjen, a prijedlog metodologije detaljno je opisan u ovom poglavlju.

#### 4.1. Zahtjevi Direktive za podzemne vode i CIS vodiča

Potreba određivanja pozadinskih koncentracija parametara u podzemnoj vodi proizlazi iz odredbi DPV i *Uredbe o standardu kakvoće voda*.

DPV u članku 2. (Definicije) specifično određuje *pozadinsku koncentraciju* kao: „koncentraciju tvari ili vrijednost pokazatelja u tijelu podzemne vode koja je jednaka stanju, nenarušenom ljudskim djelovanjem, ili tek neznatno promijenjenom stanju zbog ljudskoga djelovanja“. Iz navedene definicije pozadinskih koncentracija, vidljivo je da DPV definira pozadinsku koncentraciju kao stanje koje se može neznatno promijeniti zbog dugotrajnih ljudskih utjecaja. U dodatku II. DPV-a (Granične vrijednosti za onečišćivala podzemne vode i indikatore onečišćenja) definirane su smjernice za određivanje pozadinskih koncentracija, kojih se moraju pridržavati sve države članice EU.

U dodatku II.A DPV-a (koji se odnosi na smjernice za države članice EU za utvrđivanje graničnih vrijednosti u skladu s člankom 3. DPV-a navedeno je sljedeće: „pri određivanju graničnih vrijednosti, države članice će uzeti u obzir sljedeće smjernice...(4) hidrogeološke karakteristike, uključujući informacije o pozadinskim razinama (koncentracijama) i vodnoj bilanci“.

U točki 3. dodatka II.A navedeno je sljedeće: „Gdje se javljaju povišene pozadinske koncentracije tvari ili iona ili njihovih pokazatelja zbog prirodnih hidrogeoloških značajki, te pozadinske koncentracije u relevantnim tijelima podzemnih voda moraju se uzeti u obzir prilikom određivanja graničnih vrijednosti. Kada se određuju pozadinske koncentracije, sljedeći principi moraju se uzeti u obzir: a) Određivanje pozadinskih koncentracija mora biti temeljeno na karakterizaciji tijela podzemnih voda u skladu s dodatkom II. Direktive 2000/60/EZ (ODV) i na rezultatima monitoringa stanja podzemnih voda u skladu s dodatkom V. te Direktive...“; b) Gdje su dostupni ograničeni podaci monitoringa, potrebno je prikupiti dodatne podatke, a u međuvremenu pozadinske razine moraju biti određene temeljem tih ograničenih podataka monitoringa, gdje je prikladno s pojednostavljenim pristupom korištenjem uzoraka za koje indikatori ne ukazuju na ljudski utjecaj. Gdje je moguće,

potrebno je uzeti u obzir podatke o geokemijskim reakcijama i procesima; c) Gdje su nedostatni podaci monitoringa i gdje postoje vrlo ograničene informacije o geokemijskim reakcijama i procesima, potrebno je prikupiti dodatne podatke i informacije, a u međuvremenu pozadinske razine potrebno je procijeniti, tamo gdje je moguće, na osnovi statističkih referentnih rezultata za isti tip vodonosnika u drugim područjima u kojima postoje dovoljno kvalitetni podaci monitoringa“.

Uz navedene odredbe, u dodatku II.C DPV-a (koji se odnosi na informacije koje moraju osigurati države članice Europske unije (EU) s obzirom na onečišćivala i njihove pokazatelje za koje je potrebno odrediti granične vrijednosti) navedeno je i sljedeće: „Naročito, države članice će osigurati:

a) informacije o svakom tijelu ili grupi tijela podzemne vode koje je u riziku, uključujući.....:

iv) u slučaju tvari koje se javljaju prirodno, prirodne pozadinske razine u tijelima podzemne vode.....

c) informacije o odnosu između graničnih vrijednosti i sljedećih kategorija:

i) u slučaju tvari koje se prirodno javljaju, pozadinskih razina.....

d) metodologiju za određivanje pozadinskih razina temeljem principa koji su navedeni u točki 3. dodatka II.A“.

*Uredbom o standardu kakvoće voda* (u daljnjem tekstu Uredba) u pravni poredak Republike Hrvatske prenesena je, između ostaloga, i DPV. U članku 43. Uredbe prenesene su sve relevantne odredbe o pozadinskim koncentracijama iz dodatka II. DPV. Iako niti Uredba niti DPV ne propisuju eksplicitno za koje tvari je potrebno određivati pozadinske koncentracije, to neizravno proizlazi iz odredbi dodatka II. DPV-a i članka 43. Uredbe. Primjerice, iz članka 43. stavak 3. točka 3. Uredbe jasno proizlazi da se pozadinske koncentracije određuju za onečišćujuće tvari ili njihove pokazatelje (koje se u određenom tijelu podzemne vode javljaju zbog prirodnih hidrogeoloških razloga), koje se uzimaju u obzir pri određivanju graničnih vrijednosti. Konkretno, pozadinske koncentracije potrebno je odrediti za tvari navedene u dodatku I. i II. Direktive za podzemne vode (nitrati, nitriti, arsen, kadmij, olovo, živa, amonij, kloridi, sulfati, ukupni fosfor, fosfati i električna vodljivost), kao i za sve ostale tvari (koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka) koje doprinose da je određeno tijelo (grupa tijela) podzemne vode u riziku.

Osim DPV-a i Uredbe, nužnost određivanja pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama spominje se i u okviru *CIS vodiča br. 18 (Vodič o stanju podzemnih voda*



*i procjeni trendova*). U podpoglavlju 2.1 o konceptualnim modelima, navodi se da se pozadinske koncentracije tvari mogu značajno mijenjati lateralno i vertikalno u tijelima podzemne vode. Također se navodi da je prilikom određivanja graničnih vrijednosti tvari potrebno uzeti u obzir i pozadinske koncentracije koje proizlaze iz prirodnih hidrogeoloških i hidrogeokemijskih procesa. U podpoglavlju 2.3, koje se odnosi na određivanje pozadinskih koncentracija, navodi se da je prvi korak u ocjeni stanja i procjeni trendova određivanje pozadinskih koncentracija. Uz navedeno, naglašava se da je svako tijelo podzemne vode različito i ima jedinstveni kemijski sastav te da se vrlo često unutar tijela podzemnih voda mogu uočiti prostorne promjene pozadinskih koncentracija. CIS vodič eksplicitno naglašava da države članice EU mogu same definirati pristup određivanju pozadinskih koncentracija, ovisno o rezultatima postojećih istraživanja i konceptualnim modelima tijela podzemne vode, no predlaže da se u obzir uzme i pristup određivanju pozadinskih koncentracija definiran BRIDGE projektom.

Iako *CIS vodič br. 18* jasno definira potrebu određivanja pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama, pozadinske koncentracije spominju se i u okviru drugih CIS i tehničkih vodiča.

Primjerice, u *CIS vodiču br. 26 (Vodič o procjeni rizika i korištenju konceptualnih modela za podzemnu vodu)* potreba određivanja pozadinskih koncentracija spominje se u kontekstu vrednovanja konceptualnih modela, kroz usporedbu mjerenih koncentracija onečišćujućih tvari i njihove pozadinske koncentracije te kroz utvrđivanje promjenjivosti pozadinskih koncentracija (u tijelu podzemne vode) u vremenu i prostoru.

U *Tehničkom vodiču o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* (Europska komisija, 2015) jasno se naglašava da se određivanje pozadinskih koncentracija tvari mora provoditi u slučajevima kada, u okviru provedbe klasifikacijskog testa „površinske vode“, postoji sumnja na utjecaj plošnih izvora onečišćenja na površinske vode iz tijela podzemne vode koje je povezano s površinskim vodama. Naime, u ovakvim slučajevima polazi se od pretpostavke da se klasifikacijski test „površinske vode“ mora provoditi na način da se stanje podzemnih voda ocjenjuje, ne u odnosu na standard kakvoće okoliša (engl. Environmental Quality Standard, EQS), već u odnosu na neku drugu graničnu vrijednost promatranog onečišćivala koja može ukazati na utjecaj onečišćivala iz plošnih izvora onečišćenja.

U okviru aktivnosti radne skupine C za podzemne vode (koja djeluje pod pokroviteljstvom Europske komisije) 2012. i 2015. godine napravljene su analize primjene i usporedivosti metodologije određivanja pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti u državama članicama Europske unije.

Nakon završetka prvog ciklusa Plana upravljanja vodnim područjima, Europska komisija je u 2012. godine objavila izvještaj (Scheidleder, 2012), temeljen na informacijama koje su Europskoj komisiji dostavile države članice Europske unije, u kojem je opisana metodologija određivanja i raspon graničnih vrijednosti onečišćivala u Planovima pojedinih država članica. Rezultati u okviru ovoga izvještaja pokazali su da postoje značajne razlike u graničnim vrijednostima onečišćivala, između ostaloga i zbog različite metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari.

Zbog potrebe dopune informacija o tvarima i korištenim metodologijama za određivanje graničnih vrijednosti, koje su države članice predložile za drugi ciklus Plana, Europska komisija je tijekom 2015. godine, u okviru aktivnosti radne skupine za podzemne vode (WG Groundwater), prikupila informacije od 24 država članica EU. Rezultati prikupljanja informacija, u formi upitnika, prikazani su u izvještaju iz rujna 2015. godine (Marsland & Roy, 2015). U tom izvještaju pažnja je posvećena i primjeni pozadinskih koncentracija u određivanju graničnih vrijednosti. Pokazalo se da još uvijek postoji velika razlika između država članica EU u primjeni različitih metoda određivanja pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti (za iste testove) (Marsland & Roy, 2015). Uzroci ovih različitosti su vezani uz odabir metode za određivanje pozadinskih koncentracija. U preporukama izvještaja naglašava se da je potrebno smanjiti broj korištenih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija, naročito u slučajevima kada su pozadinske koncentracije niže od kriterijskih vrijednosti (standarda kakvoće okoliša ili MDK za pitke vode).

## 4.2. pristupi određivanju pozadinskih koncentracija

4.2.1. pristup određivanju pozadinskih koncentracija u Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021.

*Planom upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine* (u nastavku teksta Plan) utvrđena je metodologija ocjene kemijskog stanja

podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Navedena metodologija detaljno je prikazana u Studiji pod naslovom: „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ (Nakić et al., 2016). Pristup određivanju pozadinskih koncentracija, koji je sastavni dio metodologije za određivanje graničnih vrijednosti i metodologije ocjene kemijskog stanja, prikazanih u navedenoj Studiji iz 2016. godine, temeljen je na postupcima i metodama koje se uobičajeno koriste u znanstvenoj literaturi za tu namjenu. Ovaj pristup ukratko je prikazan u nastavku teksta.

Navedeni pristup polazi od odredbi DPV-a i smjernica CIS vodiča, koje određuju da je za glavne parametre, navedene u dodatku I. i II. *Direktive za podzemne vode* (nitrati, nitriti, arsen, kadmij, olovo, živa, amonij, kloridi, sulfati, ukupni fosfor, fosfati i vodljivost) potrebno odrediti pozadinsku koncentraciju.

U pristupu iz 2016. godine naglašava se da se pozadinska koncentracija za potrebe određivanja graničnih vrijednosti i ocjene kemijskoga stanja određuje kao *ambijentalna pozadinska koncentracija*. Naime, polazi se od pretpostavke da su danas svugdje u okolišu prisutni izmijenjeni uvjeti, u kojima povišene razine koncentracija neke tvari u vodi proizlaze iz dugoročnog utjecaja čovjeka, kao što su poljoprivreda, industrija ili urbanizacija, što znači da izmjerene vrijednosti koncentracija neke tvari nisu i ne mogu biti (u cijelosti) odraz prirodnih uvjeta. Ovakva pretpostavka je u znanstvenoj literaturi (primjerice Reiman & Garrett, 2005; Panno, 2006; Nakić et al., 2007; Nakić et al., 2010) široko prihvaćena, i kao takva usvojena i u prijedlogu metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija, prikazane u ovoj Studiji.

Nadalje, u pristupu iz 2016. godine navodi se da se pozadinske koncentracije određuju za svako tijelo (grupu tijela) podzemnih voda posebno, ovisno o dostupnim podacima iz programa motrenja kakvoće podzemnih voda i sirove vode na izvorištima. Ovaj pristup prepoznaje i mogućnost da se pozadinske koncentracije za parametre koji su osjetljivi na promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u vodonosnoj sredini (primjerice nitrata) mogu određivati posebno za područja u kojima prevladavaju oksidativni uvjeti, odnosno reduktivni uvjeti. Ovakav pristup, koji definira određivanje pozadinskih koncentracija za svako tijelo (grupu tijela) podzemne vode, djelomično je preuzet i u metodologiji prikazanoj u ovoj Studiji. Razlika jest u tome što metodologija definira i dodatni kriterij određivanja pozadinskih koncentracija, prema kojem se pozadinske koncentracije određuju u svakom

(hidrogeološki i hidrogeokemijski) homogenom području u okviru promatranog tijela (grupe tijela) podzemne vode.

Pristup iz 2016. godine definirao je dvije metode za određivanje pozadinskih koncentracija: IT – iterativnu  $2\sigma$  tehniku i IFR – izračunatu funkciju raspodjele. Naime, obje ove metode pripadaju u kategoriju *objektivnih metoda temeljenih na modelu*, koje su široko prihvaćene u znanstvenoj literaturi i koriste ih brojni znanstvenici. Osim toga, autori studije iz 2016. godine (Nakić i suradnici) publicirali su nekoliko znanstvenih radova u međunarodnim časopisima (Nakić et al. 2007.; Nakić et al., 2010; Nakić et al., 2013) upravo na temu primjene ovih metoda u određivanju pozadinskih koncentracija. Navedene metode korištene su i u ovoj Studiji, prilikom provedbe simulacijske studije usporedbe metoda za određivanje pozadinskih koncentracija, međutim, s obzirom na rezultate simulacijske studije, nisu prihvaćene kao metode koje se predlažu u okviru metodologije prikazane ovom Studijom.

Pristup iz 2016. godine poziva se na odredbe *Direktive o izmjenama i dopunama Direktive za podzemne vode*, iz 2014. godine (točka 1b Dodatka Direktive), prema kojoj je moguće primijeniti pojednostavljeni pristup određivanju pozadinskih koncentracija, ukoliko je utvrđen (kvalitetom i dostupnošću podataka) ograničeni niz podataka za tvari za koje se određuju pozadinske koncentracije. U takvim slučajevima pristup iz 2016. godine definira da se određivanje pozadinskih koncentracija tvari provodi u intervalima  $\mu \pm 2\sigma$  ili medijan  $\pm 2$  MAD. Navedeni pristup iz 2016. godine nije prihvaćen u okviru metodologije prikazane u ovoj Studiji, iz razloga što je, za slučajeve ograničenih i malo dostupnih podataka, prihvaćen prijedlog BRIDGE projekta, prema kojem se u takvim slučajevima koristi *Metoda prethodnog odabira* (engl. Preselection Method). Navedena metoda detaljnije će biti objašnjena u podpoglavlju 4.2.4 ove Studije.

Pristup iz 2016. godine poziva se i na odredbe *Direktive o izmjenama i dopunama Direktive za podzemne vode*, iz 2014. godine (točka 1c Dodatka Direktive), koje određuju postupak za slučaj da podataka o koncentraciji neke tvari (za koju se određuje pozadinska koncentracija) uopće nema za neko tijelo (grupu tijela). Pristup iz 2016. godine definira da je tada, sukladno odredbama navedene Direktive moguće koristiti pozadinske koncentracije definirane u nekoj drugoj grupi tijela podzemne vode koja ima isti tip vodonosnika. Ovakav pristup prihvaća se i u prijedlogu metodologije predložene ovom Studijom, iako isti nije korišten u praksi prilikom određivanja pozadinskih koncentracija tvari na temelju trenutno dostupnih podataka. Naime, ova Studija rađena je, prije svega, u cilju određivanja robusne i

pouzdanu metodologiju, koja će se moći primjenjivati za potrebe budućih Planova. S obzirom na navedeno, autori ove Studije preporučuju da se, u slučaju nužne potrebe, primjeni ovaj jednostavni pristup na podacima koji će se koristiti za izradu budućega Plana.

#### 4.2.2. Teorijska razmatranja pristupa određivanju pozadinskih koncentracija s posebnim osvrtom na objektivne metode temeljene na modelu

Izrazito je mnogo znanstvenih i stručnih radova u svijetu objavljeno na temu određivanja pozadinskih koncentracija. U cilju definiranja metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske, proučeni su brojni radovi koji su publicirani u vrhunskim znanstvenim časopisima. U ovom podpoglavlju prikazana su teorijska razmatranja pristupa određivanju pozadinskih koncentracija, s posebnim osvrtom na tzv. *objektivne metode temeljene na modelu*.

Po definiciji, *Geokemijska pozadinska koncentracija* (engl. Geochemical background concentration) nekog elementa ili spoja u podzemnoj vodi upućuje na odsutnost anomalnih (obično visokih) mjerenih vrijednosti koncentracija tvari koje bi ukazivale na utjecaj čovjeka. Matschullat et al. (2000) definiraju geokemijsku pozadinsku koncentraciju kao relativnu mjeru za razlikovanje između koncentracije prirodnih i antropogeno uvjetovanih koncentracija nekoga elementa ili spoja u realnom skupu uzoraka. Prirodne pozadinske koncentracije tvari posljedica su, prije svega, međudjelovanja između stijenskog matriksa i vode (otapanja minerala i stijena), kemijskih i bioloških procesa u nezasićenoj i zasićenoj zoni, međudjelovanja između različitih tijela podzemne vode, vremena zadržavanja vode u podzemlju te kemijskog sastava oborina (Preziosi et al., 2014). Zbog navedenoga, prostorna varijabilnost pozadinskih koncentracija tvari u nekom tijelu podzemne vode može biti vrlo velika i teško je, ako ne i nemoguće, odrediti jednu reprezentativnu vrijednost koja će označavati pozadinsku koncentraciju za promatranu tvar (Edmunds et al., 2003). Puno je realnije promatrati pozadinske koncentracije kao niz podataka, nego kao jednu fiksnu vrijednost (Reimann & Garrett, 2005).

Prva istraživanja u svijetu pozadinskih koncentracija za tvari u okolišu proveli su Turekian i Wedephol još davne 1961. godine, kada su odredili pozadinske koncentracije odabranih elemenata za karakteristične geološke sredine. Kasnija istraživanja pokazala su da je zbog značajne varijabilnosti geoloških značajki istraživanih sredina bolja opcija određivati

pozadinske koncentracije za svaki lokalitet posebno (Carral et al., 1995) te da je iluzorno očekivati da se za velika područja može odrediti samo jedna pozadinska koncentracija za određenu tvar u okolišu (Reimann et al., 2005).

Zbog sveprisutnoga ljudskog utjecaja, koji se očituje i na kemijski sastav podzemne vode, prirodni sastav podzemne vode, naročito u plitkim vodonosnicima, danas gotovo da i ne postoji. U skladu s navedenim, Schenk (2001) daje pragmatično tumačenje „prirodnih uvjeta podzemne vode“, koji u realnosti više gotovo da i ne postoje: „Prirodne koncentracije tvari u podzemnoj vodi prisutne su ako kemijski sastav najvažnijih kationa i aniona u podzemnoj vodi u poljoprivrednim područjima ili u područjima gdje se zemljišni pokrov značajnije mijenjao u zadnjih nekoliko stoljeća nije značajno promijenjen zbog ljudskoga utjecaja“. Prihvaćajući ova razmišljanja, Reiman & Garrett 2005. godine definiraju tzv. *ambijentalnu pozadinsku koncentraciju*. Radi se o pozadinskoj koncentraciji pod malo izmijenjenim uvjetima, kada povišene razine koncentracija neke tvari u vodi proizlaze iz dugoročnog utjecaja čovjeka, kao što su poljoprivreda, industrija ili urbanizacija, što znači da izmjerene vrijednosti koncentracija neke tvari nisu i ne mogu biti (u cijelosti) odraz prirodnih uvjeta. Ovaj koncept preuzimaju i drugi autori (Panno, 2006; Nakić et al., 2007; Nakić et al., 2010), uvažavajući činjenicu da za neke tvari u podzemnim vodama (primjerice nitrata) postoje mnogobrojni prirodni i antropogeni izvori, koji su mogli utjecati na njihove koncentracije (Nakić et al., 2016).

Mnogi istraživači određivali su pozadinske koncentracije nitrata, prije svega zbog njihove sveopće prisutnosti u podzemnim vodama od prirodnih i antropogenih izvora nitrata (primjerice Panno et al., 2006; Reimann & Garrett, 2005; Böhlke, 2002). U većini slučajeva pozadinske koncentracije nitrata manje su od 5 mg/l, dijelom zbog toga što prirodni ili geološki izvori nitrata nisu česti niti obilni, a dijelom i zbog činjenice da koncentracije nitrata u podzemnoj vodi ovise o oksidacijsko-redukcijskim uvjetima u podzemlju, tako da se njihova koncentracija značajno smanjuje u prisutnosti reduktivnih uvjeta i djelovanja procesa denitrifikacije.

Prilikom određivanja pozadinskih koncentracija tvari vrlo je važno uzeti u obzir prirodnu varijabilnost tvari u podzemnoj vodi zbog heterogenosti vodonosnog sustava, ali i gibanja te izmjene tvari između pojedinih dijelova vodonosnoga sustava, uključujući nezasićenu i zasićenu zonu (Rodriguez et al., 2006). Zbog promjenjivih vrijednosti elemenata ili spojeva u stijenskoj masi, hidrodinamičkih uvjeta koji određuju dinamiku tečenja

podzemnih voda tijekom hidrološke godine, gibanja tvari zbog geokemijskoga i hidrauličkoga gradijenta, geokemijskih barijera koje uzrokuju zadržavanje otopljenih tvari na stijenskom matriksu i sl., prirodna varijabilnost koncentracija tvari je uobičajena pojava, čak i u litološki homogenim vodonosnicima. To drugim riječima znači da se ne smije rabiti pojam „globalna“ ili „regionalna“ pozadinska koncentracija, jer se stvarna pozadinska koncentracija neke tvari razlikuje čak i između litološki sličnih vodonosnika, u različitim geokemijskim i hidrodinamičkim uvjetima. Zbog značajne varijabilnosti neke tvari u prirodnom sustavu geokemijska pozadinska koncentracija se mora određivati za homogene cjeline ili područja u okviru nekoga prirodnoga sustava, prije svega u odnosu na klimatološke, hidrogeološke, litološke i pedološke značajke (Matschullat et al., 2000). Neki istraživači (primjerice Molinari et al., 2012) utvrdili su da pozadinske koncentracije tvari, koje su osjetljive na promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u podzemlju, rastu s dubinom. To drugim riječima upućuje da geokemijska i hidrogeološka stratifikacija vodnih tijela (ili vodonosnika) može biti važan čimbenik prilikom određivanja pozadinskih koncentracija te da bi bilo poželjno (ako ne i nužno) u postupku primjene statističkih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija također provesti i detaljnu hidrogeokemijsku karakterizaciju vodonosnoga sustava, u cilju određivanja hidrogeokemijski homogenih područja.

Ovakav pristup u svojim istraživanjima primijenili su Preziosi et al. (2010), koji su, temeljem hidrogeološke i hidrogeokemijske karakterizacije tijela podzemne vode smještenoga u centralnom djelu Italije, izdvojili reprezentativne vodonosnike kao homogene cjeline te su za svaki vodonosnik, ali i za tijelo podzemne vode u cjelini, odredili pozadinske koncentracije i granične vrijednosti tvari u podzemnoj vodi te proveli ocjenu stanja podzemne vode. Pokazalo se da su pozadinske i granične vrijednosti pojedinih tvari, a time i ocjena stanja tijela podzemnih voda, bitno različiti ukoliko se uspoređuju dobiveni rezultati za svako homogeno područje te rezultati za (nehomogeno) vodno tijelo u cjelini. Obzirom na ove rezultate, autori upozoravaju na nužnost provedbe detaljne karakterizacije tijela podzemnih voda, kao i odgovarajućega monitoringa podzemne vode. Također zaključuju da, ukoliko se detaljnim istraživanjima potvrdi postojanje bitno različitih (hidrogeološki i hidrogeokemijski) područja unutar promatranoga tijela podzemnih voda, tada je potrebno ili utvrditi nova tijela podzemnih voda ili definirati homogena područja u okviru postojećega tijela podzemne vode, za koja će se odrediti pozadinske koncentracije i granične vrijednosti te provesti ocjena stanja i procjena rizika.

Na problem razgraničenja homogenih područja u postupku definiranja pozadinskih koncentracija i ocjene stanja podzemnih voda upućuju i Waendland i suradnici (2003), koji su, nakon usvajanja Okvirne direktive o vodama, proveli određivanje kemijskoga stanja podzemnih voda za četiri tipa vodonosnika, reprezentativnih za vodna tijela u Njemačkoj. U okviru istraživačkoga projekta koji je odobren od strane *Radne skupine federalnih država Njemačke o problemima voda* (engl. *Working Group of the Federal States of Germany on Water Problems, LAWA*) autori su, između ostaloga, definirali metodološki pristup za raščlanjivanje utjecaja prirodnih i antropogenih faktora na kemijski sastav podzemnih voda. Navedeni pristup, koji je detaljno obrazložen i prikazan u radu Voigt et al. (2005), polazi od pretpostavke da se razdioba mjerenih koncentracija neke tvari može raščlaniti na dvije komponente, koje predstavljaju prirodne i antropogeno uvjetovane faktore. Drugim riječima, razdioba mjerenih koncentracija može se matematički opisati kao suma dvije funkcije statističke razdiobe, od kojih jedna opisuje razdiobu koncentracija koje su posljedica prirodnih procesa, a druga razdiobu koncentracija koje su posljedica antropogenih utjecaja na podzemne vode. Ovakav pristup temelji se na činjenici da u promatranom vodonosniku nije moguće raščlanjivati utjecaj prirodnih i antropogenih faktora na kemijski sastav podzemnih voda isključivo na osnovi jednoga uzorka podzemne vode, već je potrebno statistički analizirati veliki broj uzoraka, pod uvjetom da su isti uzeti iz vodonosnika koji je hidrogeokemijski homogen.

Prirodni i antropogeno uvjetovani procesi uzrokuju ne samo široki raspon mjerenih vrijednosti koncentracija tvari (veliku standardnu devijaciju), nego i više modalnu razdiobu tvari u realnom skupu uzoraka. U osnovi, svaki mod odgovara nekom od prirodnih i/ili antropogenih procesa, koji su predstavljeni s normalnom ili log normalnom razdiobom. Stvarna prirodna pozadinska koncentracija nalazi se u skupu prirodnih vrijednosti, predstavljenih normalnom razdiobom, koja je u cijelosti određena parametrima razdiobe, srednjom vrijednosti ili medijanom te standardnom devijacijom (varijancom). Iz navedenoga proizlazi da se pozadinska koncentracija ne bi smjela prikazivati kao pojedinačna fiksna vrijednost, jer tako definirana pozadinska koncentracija ne daje informaciju o prirodnoj varijabilnosti tvari (Matschullat et al., 2000). Moguće je, međutim, u cilju praktične uporabe pozadinskih koncentracija, naročito u kontekstu primjene istih za određivanje graničnih vrijednosti tvari (engl. *threshold values*) prema zahtjevima Direktive za podzemne vode,



pozadinsku koncentraciju definirati s jednom vrijednosti, kao gornju granicu raspona prirodnih koncentracija, s određenom statističkom pouzdanosti.

Općenito se mogu razlikovati tri različita pristupa za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u okolišu (Rodriguez et al., 2006).

Prvi pristup temelji se na uzimanju uzoraka iz potpuno netaknutih područja (bez prisutnih antropogenih utjecaja). Nedostatak ovoga pristupa jest da je danas u svijetu preostalo vrlo malo takvih područja, a osim toga, vrlo je teško rezultate istraživanja u takvim područjima primijeniti na neka druga područja, prije svega zbog različitih geoloških, klimatoloških i drugih uvjeta.

Drugi pristup temelji se na uzimanju uzoraka iz dubokih bušotina, u kojima nisu prisutni antropogeni utjecaji s površine. Nedostatak ovoga pristupa jest u cijeni koštanja provedbe ovakvih istraživanja.

Treći pristup temelji se na uzimanju velikoga broja uzoraka iz područja istraživanja, iz kojih se dobiveni podaci analiziraju nekom od statističkih metoda kojima je moguće odijeliti prirodne i antropogeno uvjetovane koncentracije iz razdiobe mjerenih podataka. Vrlo često su takve razdiobe bimodalne ili više modalne, kao posljedica djelovanja jednoga ili više prirodnih ili antropogenih procesa. Statističke metode i tehnike za razdvajanje pozadinskih koncentracija i ne-pozadinskih koncentracija (neovisno o tome radi li se o prirodnom obogaćenju – orudnjenju ili antropogenom utjecaju) izvorno su razvijene u okviru geokemijskih istraživanja rudnih ležišta. Ove metode i tehnike, osmišljene ranih 60-tih godina prošloga stoljeća, bile su, prije svega, usmjerene prema identifikaciji ekstremnih vrijednosti (engl. *outliers*), koje ukazuju na pojave orudnjenja u stijenskoj masi (Hawkes & Webb, 1962).

Postoje različite statističke metode koje se koriste za određivanje pozadinskih koncentracija (Rodriguez et al., 2006).

U samim počecima primjene statističkih metoda i tehnika posebno je korištena metoda koja se temelji na izračunavanju srednje vrijednosti i dvije standardne devijacije ( $\mu + 2\sigma$ ), jer se implicitno podrazumijevalo da prirodni elementi i spojevi slijede normalnu razdiobu. Međutim, pokazalo se da geokemijski podaci rijetko slijede normalnu razdiobu, stoga se danas smatra da ova metoda nije prikladna za određivanje pozadinskih koncentracija. Iako su neki istraživači smatrali da je prikladnije koristiti log normalnu razdiobu, drugi smatraju da geokemijski podaci ne slijede niti normalnu niti log normalnu

razdiobu (Edmunds & Shand, 2004; Reimann & Filzmoser, 2000), nego su razdiobe geokemijskih podataka većinom iskrivljene/ukošene, zbog utjecaja ekstremnih vrijednosti. Zbog navedenoga, srednja vrijednost i standardna devijacija nisu dobri pokazatelji centralne vrijednosti, odnosno varijacije podataka (Helsel, 1990). Za iskrivljene/ukošene razdiobe bolja je opcija Metoda *Medijan plus dvostruki medijan apsolutnog odstupanja svih podataka, Medijan + 2MAD* (engl. *Median absolute deviation, MAD*) (Tukey, 1977), budući da ekstremne vrijednosti imaju vrlo malo utjecaja na MAD (Reimann et al., 2005). Oba navedena pristupa, *medijan ± 2 MAD* i *srednja vrijednost ± 2σ*, pripadaju u tzv. *subjektivne metode temeljene na modelu* (engl. *model-based subjective methods*), koje u osnovi predviđaju primjenu određenoga statističkoga ili matematičkoga modela na odabrani niz geokemijskih podataka, ali koje se ne temelje na nekom prethodno definiranom obliku razdiobe podataka.

Reimann et al. (2005) predložili su korištenje metode *Dijagram pravokutnika* (engl. *Box and whisker plot*), kako za utvrđivanje ekstremnih vrijednosti, tako i za određivanje pozadinskih koncentracija, temeljem rezultata komparativne analize u kojima su uspoređivali rezultate više statističkih metoda. Zaključili su da je ova metoda prikladna ukoliko je broj ekstremnih vrijednosti manji od 10%, dok *Medijan + 2MAD* metoda daje bolje rezultate, ukoliko je broj ekstremnih vrijednosti veći od 15%.

U novije vrijeme sve više istraživača koristi pristupe za određivanje pozadinskih koncentracija koji su temeljeni na korištenju *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu* (engl. *probability plot*), potaknuti istraživanjima koje je proveo Sinclair ranih 70-tih godina prošloga stoljeća (Sinclair, 1974). Ova metoda pokazala se vrlo korisnom i široko primjenjivom, a njome se utvrđuje jedna ili više točaka infleksije na vjerojatnosnom grafu, koje razdvajaju različite populacije u okviru razdiobe svih mjerenih podataka za neku tvar. Pojedini istraživači (primjerice Kyoung et al., 2015) izrazito preporučuju primjenu ove metode za određivanje pozadinskih koncentracija u slučajevima kada razdioba mjerenih podataka pokazuje bimodalnost ili više modalnost. Ograničenje u primjeni ove metode je da razdioba prirodnih i antropogeno uvjetovanih populacija mora biti unaprijed poznata, najčešće *log normalna*, iako istraživači često koriste i *normalnu, gama* i druge razdiobe (Waendland et al., 2005; Panno et al., 2006; Molinari et al., 2012). U mnogim znanstvenim radovima istraživači češće koriste log normalnu razdiobu, barem za prikazivanje razdiobe prirodnih pozadinskih koncentracija, dok normalnu razdiobu većinom koriste za prikazivanje

razdiobe podataka koji su pod utjecajem čovjeka (Sinclair, 1974; Waendland et al., 2005; Molinari et al., 2012). Odabir razdiobe može biti ključan u izračunavanju pozadinskih koncentracija. Pojedina istraživanja (primjerice Preziosi et al., 2014) pokazala su da razlike u pozadinskim koncentracijama za različito definirane razdiobe podataka može biti i nekoliko redova veličine.

*Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* pripada u tzv. *objektivne metode temeljene na modelu* (engl. model-based objective methods), koje se temelje na pristupu određivanja funkcije raspodjele vjerojatnosti i koje se razlikuju od *subjektivnih metoda temeljenih na modelu* u tome da su granice između pozadinskih i antropogeno uvjetovanih koncentracija određene temeljem podataka, a ne temeljem proizvoljne odluke istraživača (Sinclair, 1991). U osnovi, pristup određivanja funkcije raspodjele vjerojatnosti temelji se na podjeli cjelovitoga skupa podataka (iz nekoga statističkog uzorka) u određene podskupine, koje su odraz relevantnih geokemijskih procesa i/ili događaja onečišćenja. Podskupina koja predstavlja pozadinske koncentracije nekoga elementa ili kemijskoga spoja ima karakterističnu funkciju gustoće vjerojatnosti koja je rezultat kumulativnoga utjecaja različitih procesa na promatranom području. Takva podskupina podataka se može aproksimirati s normalnom ili log normalnom razdiobom (Sinclair, 1991).

Brojni eksperti i znanstvenici u svojim istraživanjima koriste parametarske metode (temelje se na kvantifikaciji parametara poznatih razdioba, primjerice normalne, log normalne i sl.) za opis varijabilnosti pozadinske koncentracije tvari u realnom skupu uzoraka. Činjenica jest, međutim, da se zbog preklapanja različitih (statističkih) populacija, koje odražavaju prirodne i antropogene procese u promatranom sustavu, realni podaci često ne mogu opisati niti jednom od parametarskih metoda. Kao alternativa, često se koriste neparametarske metode ili se svaki od procesa opisuje „svojom“ normalnom ili log normalnom razdiobom. Ovaj drugi pristup, temeljen na određivanju  $n$  normalnih razdioba (koje opisuju  $n$  različitih prirodnih ili antropogeno uvjetovanih procesa) u nekom realnom skupu uzoraka, pretpostavlja da je moguće kvantificirati i odvojiti pojedinačne normalne ili log normalne razdiobe (odnosno njihove parametre) karakteristične za svaki od prirodnih ili antropogenih procesa. Napredne statističke metode (primjerice metode koje se temelje na *Modelu miješanih razdioba*), koje se još uvijek vrlo rijetko primjenjuju u prirodnim znanostima ili znanosti o okolišu, idu i korak dalje te kvantificiraju, ne samo parametre razdioba, koje matematički opisuju raspone pojavljivanja koncentracija tvari za svaki od

prirodnih i/ili i antropogenih procesa koji djeluju u promatranom vodonosnom sustavu, već i vjerojatnosti pripadnosti svake izmjerene koncentracije tvari nekom od prirodnih ili antropogeno uvjetovanih podskupova (populaciji) unutar nekog vodonosnog sustava. Ovakav pristup ima velikih prednosti, pa je u ovoj Studiji prikazan primjer korištenja metode temeljene na *Modelu miješanih razdioba* na podacima nitrata u podzemnoj vodi grupiranog tijela podzemne vode Zagreb.

Sličan pristup koristili su i korejski istraživači (Kyoung et al., 2015), koji su za određivanje pozadinskih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi koristili metodu *Konačni normalni (Gauss-ov) model miješanja* (engl. *Finite normal (Gaussian) mixture model*), kojom su statističku razdiobu mjerenih vrijednosti nitrata u podzemnoj vodi Korejskog poluotoka podijelili na dvije skupine (prirodnu i antropogenu), kako bi utvrdili raspon pozadinskih koncentracija nitrata. Ova metoda se može primjenjivati bez ograničenja da mjereni podaci moraju slijediti normalnu ili log normalnu razdiobu; može se primjenjivati čak i ukoliko je razdioba mjerenih podataka bimodalna ili polimodalna. Uz navedeno, ova metoda može se primjenjivati i u slučajevima kada je udio prirodnih koncentracija manji od udjela antropogenih koncentracija u cijelom nizu mjerenih podataka. Slično, Carral et al. (1995) i Rodríguez et al. (2006) koristili su metodu *Procjena maksimalne vjerodostojnosti miješanja* (engl. *Maximum likelihood mixture estimation*), koja se može koristiti u slučajevima različite razdiobe podataka, a glavni nedostaci su joj da broj ulaznih podataka mora biti velik te da ne postoje standardni kriteriji za razdvajanje prirodnih i antropogeno uvjetovanih koncentracija iz skupa mjerenih podataka.

Zbog heterogenosti vodonosnih sustava i utjecaja hidrogeokemijskih i hidrodinamičkih procesa na kemijski sastav podzemne vode, što dovodi do preklapanja različitih (statističkih) populacija koje odražavaju te procese u promatranom sustavu, neki istraživači primjenjuju kombinaciju statističkih i numeričkih (matematičkih) metoda za određivanje pozadinskih koncentracija tvari. Tako su Molinari et al. (2014) predložili metodologiju koja objedinjuje primjenu statističkih metoda i konceptualnog/matematičkog modeliranja, kako bi se razlikovali utjecaji vanjskih (antropogenih) i prirodnih utjecaja koji djeluju u različitim dijelovima (najčešće po dubini) promatranih vodonosnih sustava. U procjeni pozadinskih koncentracija tvari u obalnom vodonosniku u Italiji, u kojem su zabilježeni utjecaji industrijskih aktivnosti na kakvoću podzemne vode, koristili su *Metodu razdvajanja komponenata*, eksperimentalno provedenu karakterizaciju vodonosnika

(terenskim i laboratorijskim istraživanjima) i konceptualno/matematičko modeliranje toka i transporta čestica. Kombinacijom navedenih istraživačkih metoda uspjeli su razlučiti pojave koncentracija (i do nekoliko puta više od standarda za pitku vodu) koje se mogu pripisati prirodnim procesima od onih koji su posljedica utjecaja čovjeka. Pokazali su da se, kao posljedica ekstremnih prirodnih utjecaja (prodiranja slane morske vode u zaobalje), mogu javiti visoke koncentracije pojedinih tvari u podzemnim vodama, koje se u postupku razdvajanja komponenata primjenom statističke metode prikazuju kao antropogena komponenta, a zapravo su posljedica prirodnih (ekstremnih) uvjeta. Navedeni primjer pokazao je da primjena statističkih metoda, bez detaljne karakterizacije hidrogeoloških i hidrogeokemijskih značajki vodonosnih sustava koji se istražuju, može dovesti do pogrešnog zaključivanja o prirodi pojave visokih koncentracija tvari u podzemnoj vodi.

U stručnoj i znanstvenoj literaturi često se navodi praksa koju pojedine države članice Europske unije primjenjuju prilikom određivanja pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama.

U izvještaju švedske Agencije za zaštitu okoliša navodi se da Švedska procjenjuje pozadinske koncentracije temeljem uspoređivanja kemijskoga stanja podzemnih voda sa standardima za pitku vodu (Swedish EPA, 2000). U radu Buss et al. (2004) navodi se da Irska Agencija za zaštitu okoliša utvrđuje koncentracije kemijskih tvari slobodne od antropogenih utjecaja i izračunava gornju i donju granicu raspona pozadinskih koncentracija iz ekstrapolacije krivulje normalne razdiobe koncentracija kemijskih tvari. U Njemačkoj se koristi *Metoda razdvajanja komponenata*, koja omogućava razdvajanje prirodnih i antropogeno uvjetovanih koncentracija (Waendland et al., 2005). U Nizozemskoj se primjenjuje nekoliko metoda: *Povijesna metoda* (engl. *Historical method*), *Metoda temeljena na određivanju tricija u podzemnoj vodi* (engl. *Tritium method*) i *Metoda oksidacijskog kapaciteta* (engl. *Oxidation capacity method*) (Griffioen et al., 2008).

#### 4.2.3. Preporuke BRIDGE projekta

Međunarodni znanstveni projekt: „Background Criteria for Identification of Groundwater Thresholds” (BRIDGE projekt) financiran je u okviru 6. Okvirnog programa Europske unije (FP6). Glavni cilj BRIDGE projekta bio je razviti i testirati metodu za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u svrhu ocjene stanja tijela podzemnih

voda, sukladno zahtjevima *Okvirne direktive o vodama (ODV)* i *Direktive za podzemne vode (DPV)*. Navedena metoda morala je biti jednostavna za korištenje, ali primjenjiva i u slučajevima ograničenoga monitoringa podzemne vode (primjerice u slučajevima malog broja mjernih postaja i/ili vrlo male učestalosti motrenja) (Müller et al., 2006). Glavni rezultat ovoga projekta bio je definiranje prijedloga metodologije za određivanje graničnih vrijednosti na razini Europske unije. Ovaj prijedlog bio je podloga za izradu smjernica prikazanih u *CIS vodiču br. 18*.

U nastavku teksta sažeto se prikazuju rezultati BRIDGE projekta koji su korišteni prilikom izrade metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske, prikazane u ovoj Studiji.

Tijekom izrade prijedloga metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, posebna pažnja usmjerena je prema definiranju značaja i primjene određivanja pozadinskih koncentracija. U rezultatima projekta ističe se da ukoliko se granične vrijednosti određuju za tvari koje se u tijelu podzemne vode javljaju kao posljedica prirodnih i antropogenih utjecaja, tada je od ključnoga značaja poznavanje pozadinskih koncentracija tih tvari. Prvi korak u određivanju pozadinskih koncentracija uvijek mora biti karakterizacija tijela podzemne vode, koja uključuje i definiranje hidrogeokemijskih značajki vodonosnika. Ukoliko tijelo podzemne vode obuhvaća vodonosnike ili dijelove vodonosnika s različitim hidrogeološkim i hidrogeokemijskim značajkama (facijesima), tada je vrlo teško utvrditi prosječne pozadinske koncentracije za takvo tijelo podzemne vode. Umjesto toga, potrebno je određivati pozadinske koncentracije tvari za svaki vodonosnik posebno, odnosno za svako homogeno područje unutar tijela podzemnih voda (vodonosnik ili dio vodonosnika sa sličnim hidrogeološkim i hidrogeokemijskim značajkama).

U okviru projekta razrađen je postupak za određivanje pozadinskih koncentracija, koji se temelji na podacima monitoringa podzemnih voda.

U slučajevima kada za neko tijelo podzemnih voda ne postoje (ili nisu zadovoljavajuće kvalitete) podaci monitoringa, projekt preporučuje da se pozadinske koncentracije mogu određivati i uspoređivanjem (analogijom) podataka iz tijela podzemnih voda sa sličnim hidrogeološkim i hidrogeokemijskim značajkama. U takvim slučajevima, moguće je koristiti pozadinske koncentracije tvari iz pojedinih, utvrđenih tipova vodonosnika, sukladno Europskoj tipologiji predloženoj BRIDGE projektom (Pauwels, 2006), ili pozadinske koncentracije tvari iz sličnih vodonosnika na nacionalnoj razini.

Ukoliko su za neko tijelo podzemnih voda dostupni podaci monitoringa kakvoće podzemnih voda, BRIDGE projekt predlaže korištenje dviju metoda. *Metoda prethodnog odabira* (engl. Preselection method) koristi se u slučajevima kada je za promatrano tijelo podzemnih voda dostupan ograničen fond podataka (nedovoljna kvaliteta i/ili količina podataka) o kakvoći podzemne vode. *Metoda razdvajanja komponenata* (engl. Component separation method) koristi se u slučajevima kada za tijelo podzemnih voda postoji značajan fond kvalitetnih podataka o kakvoći podzemne vode. Navedene metode detaljno su razmotrene u okviru ovoga projekta, a *Metoda prethodnog odabira* prihvaćena je u ovoj Studiji kao jedna od ključnih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija u slučajevima ograničenih ili slabo dostupnih podataka. Opis ovih metoda prikazan je detaljnije u podpoglavlju 4.2.4 ove Studije.

Pozadinske koncentracije određuju se za tvari koje mogu biti posljedica prirodnih i antropogenih uvjeta. U dodatku II. DPV navedena su onečišćivala koja se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka, kao i pokazatelji onečišćenja, koje je potrebno uzeti u obzir prilikom određivanja graničnih vrijednosti. To su: arsen, kadmij, olovo, živa, amonij, kloridi, sulfati, nitriti, ukupni fosfor, fosfati i električna vodljivost. U ovu skupinu pripadaju i nitrati, za koje je DPV-om određen standard kakvoće (50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l). Uz navedene parametre, BRIDGE projekt navodi i sljedeće skupine parametara za koje se predlaže utvrđivanje pozadinskih koncentracija tvari:

- važna onečišćivala koja se javljaju kao posljedica prirodnih uvjeta: srebro, aluminij, krom, bakar, cink;
- drugi karakteristični glavni parametri: natrij, kalij, pH, kalcij, magnezij, hidrogenkarbonat, koji su važni za karakterizaciju kakvoće podzemnih voda, naročito: oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u podzemlju, zaslanjenja, hidrodinamičkih značajki vodonosnika i dr.;
- druge karakteristične tvari: bor, željezo, mangan, stroncij, nikal, fluor, antimon, anorganske kiseline.

Preporuke BRIDGE projekta oko izbora parametara za određivanje pozadinskih koncentracija u cijelosti su prihvaćene u ovoj Studiji. Svi predloženi parametri, koji pripadaju u jednu od tri gore navedene kategorije, uzeti su u obzir prilikom određivanja pozadinskih koncentracija u podzemnim vodama homogenih područja u okviru pojedinih grupa tijela

podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Za sve one parametre za koje postoji dovoljan fond podataka, određene su njihove pozadinske koncentracije.

U nastavku ovoga podpoglavlja prikazuju se rezultati BRIDGE projekta koji nisu izravno vezani uz postupak izrade nacionalne metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Hrvatske, ali imaju poveznicu s *Direktivom o izmjenama i dopunama Direktive za podzemne vode* iz 2014. godine, s obzirom na odredbu iz točke 1c Dodatka ove Direktive, koja propisuje mogućnost da se, u slučaju da za neku tvar u određenom tijelu podzemne vode nema podataka za određivanje pozadinske koncentracije, može koristiti pozadinska koncentracija te tvari iz nekog drugog tijela podzemne vode s istom tipologijom vodonosnika kao i tijelo podzemne vode za koje je određena pozadinska koncentracija.

Naime, u okviru BRIDGE projekta određena je tipologija različitih vodonosnika koji se javljaju u državama članicama Europske unije, kako bi se lakše uspoređivali rezultati između država članica, odnosno pojedinih vodonosnika, naročito u slučajevima kada za pojedina tijela podzemne vode ne postoje dovoljno kvalitetni podaci za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti. Tipologija europskih vodonosnika detaljno je prikazana u radu Waendland et al. (2008), a određena je uzimajući u obzir, prije svega, litološke i hidrodinamičke značajke vodonosnika, oksidacijsko-redukcijske uvjete u podzemlju, utjecaj zaslanjenja i sl.

Navedena tipologija obuhvaća glavne tipove vodonosnika koji pokazuju usporediva petrološka svojstva u nezasićenoj i zasićenoj zoni, te slične hidrološke i hidrodinamičke značajke. Može se koristiti za regionalno razlikovanje prirodnih pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u podzemnim vodama Europe, budući da je poznato da pojedini vodonosnici sa sličnim petrološkim svojstvima imaju sličan kemijski sastav podzemne vode u usporedivim hidrološkim i hidrodinamičkim okolišima (Appelo & Postma, 2005).

Tipologija je napravljena na način da su europski vodonosnici podijeljeni u devet osnovnih tipova temeljem sljedećih kriterija: tip i raspon poroznosti i propusnosti te petrokemijska svojstva stijena. Na taj način određeni su sljedeći tipovi vodonosnika: pijesci i šljunci; lapori i gline; pješčenjaci; kreda; vapnenci; vulkanske stijene; škriljci i šejlovi; kristalinske stijene te stijene pod utjecajem visoke mineralizacije (primjerice utjecaja zaslanjenja). Ovi glavni tipovi stijena podijeljeni su dalje u podtipove, temeljem dodatnih



kriterija, primjerice: hidrodinamičkih svojstava stijena, oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u vodonosniku, pojave orudnjenja i geološke starosti.

Iako je, dakle, cilj izrade europske tipologije vodonosnika povezan s potrebom uspoređivanja pozadinskih koncentracija (i graničnih vrijednosti), naročito u prethodno opisanom slučaju, potrebno je naglasiti da je komparativna analiza kemijskog sastava podzemne vode u istim tipovima, pa čak i podtipovima vodonosnika, pokazala vrlo velike razlike kemijskog sastava vode u istim tipovima vodonosnika (Waendland et al., 2008). Zbog navedenoga, autori zaključuju da je potreban oprez ukoliko se za određivanje pozadinskih koncentracija tvari primjenjuje pristup „po analogiji u odnosu na isti tip/podtip vodonosnika“.

#### 4.2.4. Opis odabranih metoda

Prijedlog metodologije određivanja pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske, prikazan u ovoj Studiji, definira metode koje je potrebno koristiti sukladno kriterijima koji su prikazani u poglavlju 4, a naročito u podpoglavlju 4.2.6. Prilikom izrade metodologije u obzir su uzeti zahtjevi EU direktiva i CIS vodiča, kao i postojeći pristup određivanja pozadinskih koncentracija, definiran Planom. Uz navedeno, u obzir su uzeti relevantni znanstveni radovi i iskustva iz Europe i svijeta (prikazani u podpoglavlju 4.2.2), kao i preporuke BRIDGE projekta (prikazane u podpoglavlju 4.2.3). Na osnovi svih raspoloživih znanja, informacija i podataka u ovom podpoglavlju izdvojene su i detaljno opisane relevantne metode za određivanje pozadinskih koncentracija, koje imaju široku primjenu u svijetu. Većina odabranih metoda pripadaju u tzv. *objektivne metode temeljene na modelu* (engl. model-based objective methods), koje se temelje na pristupu određivanja funkcije raspodjele vjerojatnosti i kod kojih se granice između pozadinskih i antropogeno uvjetovanih koncentracija određuju temeljem podataka, a ne temeljem proizvoljne odluke istraživača (Sinclair, 1991). U *objektivne metode temeljene na modelu* pripadaju sljedeće metode, koje su uzete u obzir u ovoj Studiji: *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu*, *Lepeltierova metoda*, *Iterativna  $2\sigma$  metoda*, *Izračunata funkcija razdiobe* i *Metoda razdvajanja komponenata*. *Metoda prethodnog odabira* i *Medijan +2MAD metoda* pripadaju u tzv. *subjektivne metode temeljene na modelu* (engl. model-based subjective methods), koje u osnovi predviđaju primjenu određenoga statističkoga ili

matematičkoga modela na odabrani niz geokemijskih podataka, ali koje se ne temelje na nekom prethodno definiranom obliku razdiobe podataka.

Posebna pozornost u opisu metoda posvećena je matematičkim i statističkim pretpostavkama koje imaju opisane metode.

#### 4.2.4.1. Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu

Prije pojave osobnih računala i odgovarajućih statističkih programa, znanstvenici su analizirali razdiobu (distribuciju) podataka koristeći takozvani papir vjerojatnosti (Pauše, 1993). Radi se o unaprijed ispisanom grafu na papiru koji je imao predefinirane skale na svojim osima. Primjerice, ukoliko je istraživač pretpostavljao kako podaci koje analizira dolaze iz normalne razdiobe, onda bi odgovarajuće vrijednosti ucrtavao na graf koji na osi ordinata ima linearnu skalu, dok na osi apscisa mora biti skala posebno pripremljena za normalnu razdiobu. U slučaju pretpostavke kako podaci dolaze iz log-normalne razdiobe, onda se koristio graf koji na osi ordinate ima logaritamsku skalu, dok je os apscise ista kao i kod grafa za normalnu razdiobu. Ukoliko se pokaže kako točke ucrtane na papir vjerojatnosti ne leže približno na pravcu, to je bila indikacija kako podaci ne dolaze iz pretpostavljene razdiobe. No, osim indikacija dolaze li podaci iz pretpostavljene razdiobe, papir vjerojatnosti omogućava i djelomičan uvid u to dolaze li možda podaci iz neke miješane razdiobe te koliko je potencijalno komponenata u toj miješanoj razdiobi. Metoda određivanja pozadinskih koncentracija koristeći vjerojatnosni graf je upravo temeljena na metodi koja koristi papir vjerojatnosti.

Prilikom konstrukcije *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu* pretpostavlja se kako različiti procesi generiraju podatke koji u osnovi imaju različitu vjerojatnosnu razdiobu koje se mogu i preklapati, tj. određeni dio raspona mjerenja može biti pokriven s više razdioba. Kada se kaže da su vjerojatnosne razdiobe različite, to ne znači da nužno moraju biti iz različitih „familija“ razdioba, nego je moguće da se dvije ili više razdioba razlikuju samo u parametrima dok su sve razdiobe iz iste „familije“. Primjerice, moguće je da dva procesa u pozadini generiraju podatke koje imaju približno log-normalnu razdiobu, ali s različitim parametrima.

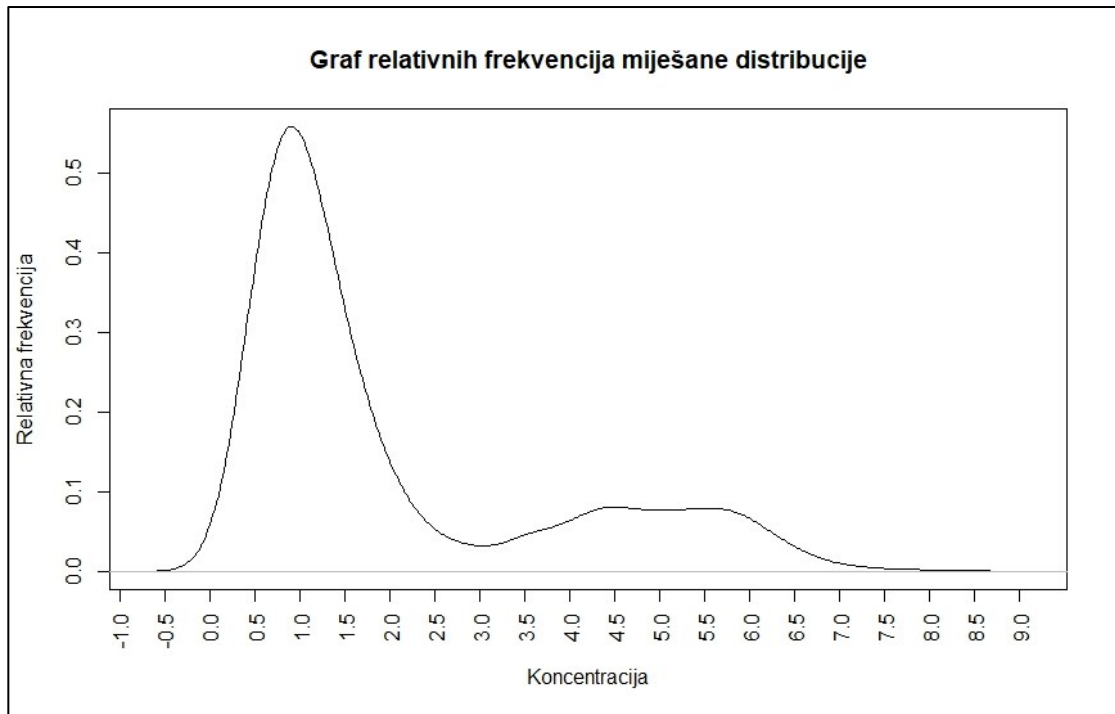
Unatoč potencijalnom preklapanju između razdioba, cilj ove metode je pokušati identificirati točke koje razdvajaju te razdiobe tj. vrijednost do koje je utjecaj jednog procesa

dominantan, a nakon te vrijednosti sve više jača utjecaj drugog procesa. Za postizanje tog cilja ova metoda koristi vjerojatnosni graf. S obzirom da je u literaturi opće prihvaćena pretpostavka kako ambijentalne pozadinske koncentracije imaju log-normalnu razdiobu (Preziosi et al., 2014) ova metoda se bazira na log-normalnom vjerojatnosnom grafu.

Ukoliko se razdioba neambijentalnih (antropogeno uvjetovanih) vrijednosti razlikuje od razdiobe ambijentalnih vrijednosti te ako postoji djelomično preklapanje tih dviju razdioba, onda se takva promjena u razdiobama može vidjeti na vjerojatnosnom grafu kao točka infleksije tj. točka u kojoj graf prelazi iz konkavnog u konveksni ili obrnuto. Također, treba obratiti pažnju na točke u kojima je došlo do iznenadnih promjena u grafu, jer ukoliko ambijentalna i/ili neambijentalna razdioba nisu u potpunom slaganju s pretpostavljenom razdiobom (primjerice log-normalnom) onda može biti teže uočiti točku promjene kao teoretski definiranu točku infleksije. Pod pretpostavkom da ambijentalne vrijednosti imaju približno log-normalnu razdiobu, onda log-normalni vjerojatnosni graf u svom početnom dijelu treba biti vrlo sličan pravcu. Na mjestu gdje dolazi do promjene u razdiobi, očekuje se vidljivo odstupanje grafa od početnog pravca te se u blizini te točke očekuje vrijednost nakon koje sve više utjecaja ima drugi proces (koji generira neambijentalne vrijednosti) te se ta vrijednost smatra procjenom gornje granice za pozadinsku koncentraciju. U osnovi, kod ove metode u pravilu se određuje prva točka infleksije, ispod koje se sve mjerene vrijednosti tvari promatraju kao prirodne koncentracije, a gornja granica raspona ovih koncentracija određuje se kao pozadinska koncentracija.

**Primjer:** U ovom primjeru prikazano je kako izgleda vjerojatnosni graf za miješanu razdiobu koja je nastala miješanjem log-normalne razdiobe s parametrima  $\mu = 0$  i  $\sigma = 0,5$  te normalne razdiobe s parametrima  $\mu = 5$  i  $\sigma = 1$ . U miješanoj razdiobi 77% podataka je iz log-normalne razdiobe dok je preostalih 23% iz normalne razdiobe. Vrijednosti dobivene iz log-normalne razdiobe predstavljaju ambijentalne vrijednosti, dok vrijednosti dobivene iz normalne razdiobe predstavljaju neambijentalne vrijednosti.

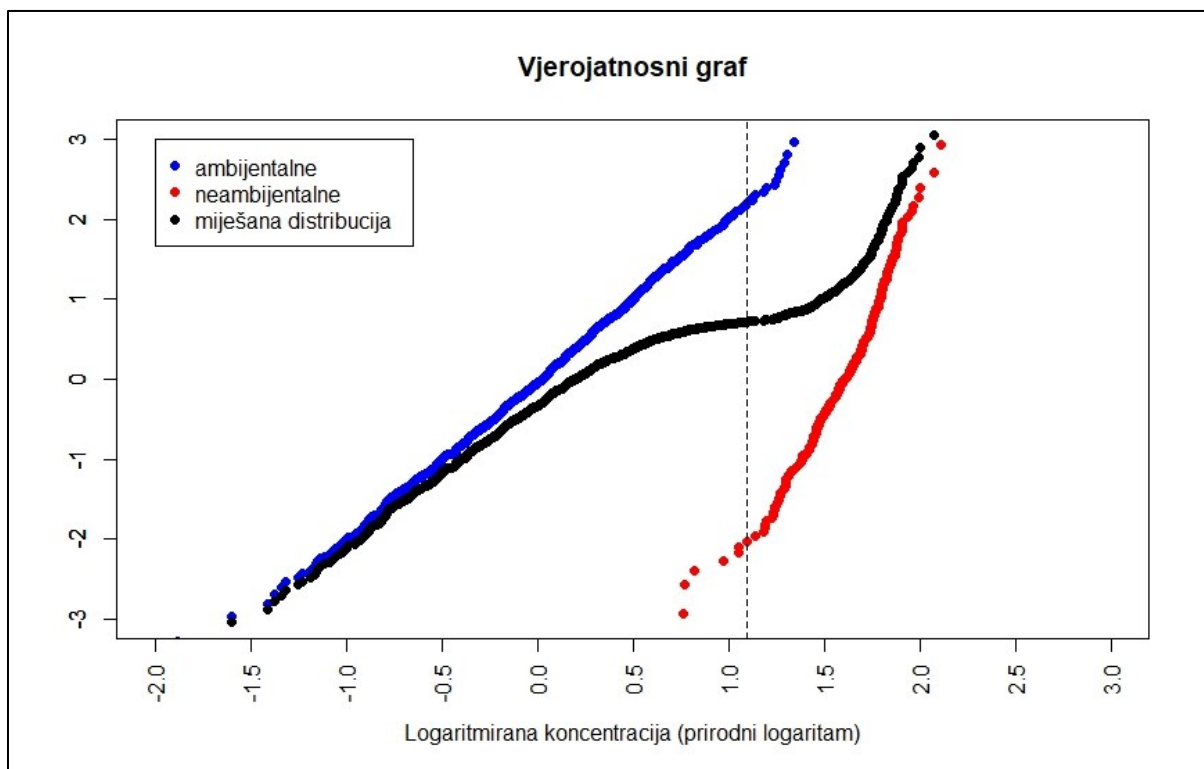
Graf relativnih frekvencija tj. funkcija gustoće simuliranih podataka iz razdioba s navedenim parametrima te uz zadani omjer miješanja prikazan je na Slika 4.1. Vidljivo je kako oko točke s vrijednosti koncentracije 3,0 dolazi do promjene u razdiobi tj. kako dolazi do promjene pozadinskog procesa koji generira prikazane podatke.



Slika 4.1. Prikaz grafa relativnih frekvencija simulirane miješane razdiobe nastale miješanjem log-normalne i normalne razdiobe

Vjerojatnosni graf temeljen na log-normalnoj razdiobi, koji istovremeno prikazuje simuliranu ambijentalnu komponentu, simuliranu neambijentalnu komponentu te simuliranu miješanu razdiobu prikazan je na Slika 4.2. Vidljivo je kako simulirane ambijentalne vrijednosti (simulirane iz log-normalne razdiobe i prikazane plavom bojom na grafu) leže na pravcu, dok neambijentalne vrijednosti (simulirane iz normalne razdiobe i prikazane crvenom bojom na grafu) pokazuju nešto veće odstupanje od pravca, što je i očekivano, s obzirom da je ovaj vjerojatnosni graf temeljen na log-normalnoj razdiobi. Točke označene crnom bojom na grafu predstavljaju vrijednosti iz miješane razdiobe koja je dobivena iz ambijentalne i neambijentalne razdiobe na gore opisani način. Na grafu je vidljivo kako veliki dio nižih vrijednosti iz miješane razdiobe jako dobro prati pravac i u skladu je s ambijentalnom komponentom, kako je i očekivano. No, počevši od vrijednosti 0,5 na logaritamskoj skali (tj.  $\exp(0,5)$  na lineranoj skali), odstupanje od pravca postaje značajnije, što upućuje da dolazi do promjene u razdiobi. Također je vidljivo kako graf za najviše vrijednosti ponovno otprilike prati pravac (točnije ponaša se kao neambijentalna komponenta, što je jasno vidljivo na grafu), što ukazuje da u tom dijelu vjerojatno više nema miješanja razdioba te da je u pozadini jedan proces koji generira podatke.

Između početnog dijela grafa, koji prati pravac za ambijentalnu komponentu, te zadnjeg dijela grafa, koji prati pravac za neambijentalnu komponentu, dolazi do miješanja razdioba te se kao točka gdje dolazi do promjene utjecaja (koji proces generira većinu podataka) uzima točka infleksije. Na grafu je vidljivo kako je vrijednost točke infleksije na osi apscisa oko 1,1 na logaritamskoj skali, što odgovara vrijednosti 3,0 na linearnoj skali, također vidljivoj i na grafu relativnih frekvencija (Slika 4.1). Prema ovoj metodi ta vrijednost se može uzeti kao aproksimacija gornje granice za ambijentalne vrijednosti.



Slika 4.2. Vjerojatnosni graf konstruiran za simuliranu miješanu razdiobu te za obje komponente u miješanoj razdiobi

Postupak za izradu vjerojatnosnog grafa za log-normalnu razdiobu:

1. Sortirati izmjerene podatke  $\{X_1, \dots, X_n\}$  od najmanjeg do najvećeg. Oznaka za sortirane podatke je  $\{X_{(1)}, \dots, X_{(n)}\}$ .
2. Izračunati  $p_i = (i - 0,5)/n$  gdje je  $n$  broj podataka, a  $i$  označava indeks podatka u sortiranom nizu iz koraka 1.
3. Izračunati  $t_i = \sqrt{-\ln(4p_i(1 - p_i))}$ .

4. Izračunati  $z_i = \text{sign}(p_i - 0,5) \cdot 1,238 \cdot t_i(1 + 0,0262 \cdot t_i)$  gdje je  $\text{sign}(p_i - 0,5) = 1$  ako je  $p_i - 0,5 > 0$ , te  $\text{sign}(p_i - 0,5) = -1$ , ako je  $p_i - 0,5 < 0$ .
5. Logaritmirati sortirane podatke tj. izračunati  $\{\ln(X_{(1)}), \dots, \ln(X_{(n)})\}$ .
6. Vjerojatnosni graf se dobije tako da se na x-osi prikažu logaritmirane sortirane vrijednosti (iz koraka 5.), a na y-osi pripadajuće vrijednosti  $z_i$ .

Statističkom analizom predložene metode može se zaključiti kako procjena gornje granice pozadinske koncentracije ovisi o veličini preklapanja između ambijentalne i neambijentalne razdiobe. Naime, ukoliko je preklapanje veliko onda je za očekivati kako će procijenjena gornja granica za pozadinsku koncentraciju biti manja nego u slučaju kad je preklapanje manje, unatoč tome što se razdioba ambijentalnih vrijednosti nije promijenila u prikazanim primjerima. No, spomenuta opaska vrijedi za sve metode koje ne procjenjuju razdiobu ambijentalnih vrijednosti u potpunosti već tek jednu njihovu vrijednost.

Iako je nemoguće dati točan minimalan broj podataka koji je potrebno imati kako bi se pouzdano mogla koristiti ova metoda, neki autori spominju kako je 25 podataka donja granica (D'Agostino, 1986) ispod koje vjerojatnosni graf za normalnu razdiobu pokazuje već značajnija odstupanja od očekivanog. Ukoliko je broj podataka manji od 25, onda graf može izgledati dosta „nazubljeno“ ili pokazivati nelinearno ponašanje, što može otežati očitavanje točaka od interesa pa samim time i povećati vjerojatnost pogrešnog očitavanja i donošenja krivog zaključka.

Nedostatak *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu* je što je, za razliku od, primjerice, *Lepeltierove metode* vizualno teže definirati točke infleksije zbog načina prikaza podataka (linearno mjerilo produljuje osi koordinatnog sustava). Prednosti ove metode su što omogućava identifikaciju višestrukih (statističkih) populacija u promatranom vodonosnom sustavu, koji su odraz prirodnih i/ili antropogeno uvjetovanih procesa, a koji se na grafu određuju točkama zakrivljenosti (infleksije). Na taj način, ova metoda pomaže u identifikaciji koncentracija (iznad prve točke infleksije), koji su posljedica prirodnih procesa (primjerice višeslojne sredine) ili anomalija (primjerice orudnjenja) od koncentracija koje su posljedica isključivo antropogenih utjecaja.

#### 4.2.4.2. Lepeltierova metoda

*Lepeltierova metoda* nazvana je prema autoru znanstvenog rada (Lepeltier, 1969), u kojem je prvi puta objavljena. Ova metoda je također grafička metoda koja analizira kumulativnu sumu na grafu s logaritamskim skalama. Važna osnovna pretpostavka *Lepeltierove metode* je pretpostavka o log-normalnoj razdiobi koncentracije elementa za koji se želi odrediti gornja granica za pozadinsku koncentraciju.

Opis *Lepeltierove metode* u literaturi se razlikuje, no svi opisi dijele osnovnu ideju o pronalasku potencijalne točke na grafu, tj. koncentracijske vrijednosti, nakon koje razdioba koncentracije elementa koji se proučava više ne odgovara log-normalnoj razdiobi.

U vrlo citiranom preglednom znanstvenom radu (Matschullat, 2000), Lepeltierova metoda se sastoji od konstrukcije relativnih kumulativnih frekvencija prikazanih u logaritamskoj skali na osi ordinata, dok su na osi apscisa prikazane koncentracijske vrijednosti također u logaritamskoj skali. Na tako konstruiranom grafu, značajno odstupanje od log-normalne razdiobe vidljivo je kao nagla promjena u grafu tj. kao točka u kojoj postoji tzv. „lakat“. U slučaju pronalaska takve vrijednosti, primjerice vrijednosti  $x$ , tada se sve vrijednosti manje ili jednake  $x$  smatraju ambijentalnima te se kao pozadinska koncentracija definira srednja vrijednost svih koncentracijskih vrijednosti manjih ili jednakih  $x$ . S obzirom da je u novijoj literaturi opće prihvaćena ideja kako za pozadinsku koncentraciju treba uzeti 90-ti ili 95-ti percentil ambijentalne razdiobe, onda ovaj pristup korištenja srednje vrijednosti svih podataka koji su manji od točke u kojoj je primijećena promjena na grafu nije u skladu s novijom literaturom. Dapače, korištenje vrijednosti koncentracije koja odgovara točki u kojoj je primijećena promjena na grafu će biti bliža 90-tom ili 95-tom percentilu ambijentalne razdiobe, pa se stoga i ova metoda u izvršenoj simulaciji (prikazanoj u podpoglavlju 4.2.5) koristila na taj način. Također, taj pristup je u skladu s prijedlogom iz rada u kojem je metoda prvi puta predložena (Lepeltier, 1969).

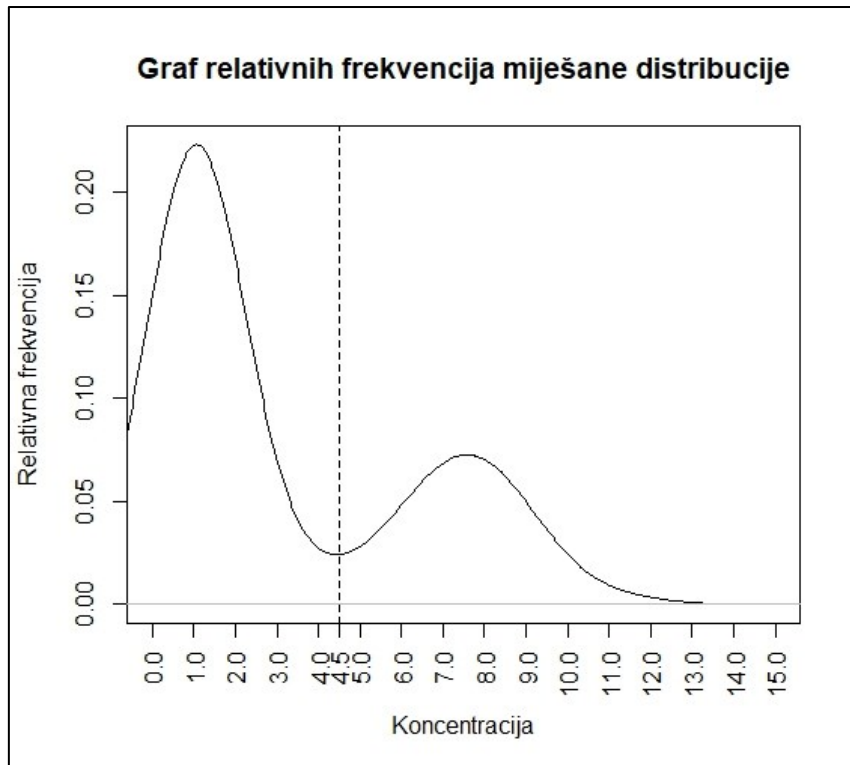
U originalnom radu (Lepeltier, 1969) konstrukcija grafa se razlikuje po tome što os ordinata sadrži logaritamsku vjerojatnosnu skalu, odnosno skalu koja odgovara log-normalnoj razdiobi. Također, kao procjena za pozadinsku koncentraciju predlaže se točka na sredini područja gdje je došlo do promjene u grafu. Iako je ovakav izbor procjene za pozadinsku koncentraciju općenito bliži opće prihvaćenoj definiciji za pozadinsku koncentraciju (90-ti ili 95-ti percentil ambijentalne razdiobe), nije jasno koliko je ta procjena

prevelika u slučaju značajnijeg preklapanja između ambijentalne i neambijentalne razdiobe. U slučaju konzervativnijeg pristupa problemu, savjetuje se korištenje vrijednosti koncentracije, koja odgovara točki u kojoj je primijećena značajna promjena na grafu, kao procjena za pozadinsku koncentraciju.

Kao i većina grafičkih metoda, i ova metoda ima problem s rezolucijom u slučaju jako malog broja podataka. Drugim riječima, ako je broj podataka jako mali, onda može biti teško uočiti točno mjesto na grafu gdje dolazi do promjene razdiobe, tj. gdje je graf neočekivano promijenio izgled, jer točke u tom slučaju mogu biti previše razmaknute ili pak jako lokalizirane oko jedne ili više točaka. Iako je nemoguće dati preciznu granicu za minimalni broj podataka potreban za pouzdanu analizu ovom metodom, u originalnom radu (Lepeltier, 1969) spominje se brojka od 50 podataka kao potencijalna rubna vrijednost za minimalni broj podataka s kojim se može očekivati smislene rezultate. Također je važno napomenuti kako zbog same procedure izrade grafa, a pogotovo u slučaju manjeg broja podataka, krajnji graf na početku može značajnije odstupati od pravca, no sve takve vidljive promjene na grafu treba uzeti u obzir s razumijevanjem i koristeći ekspertno znanje. Drugim riječima treba prvo cijeli graf sagledati u cjelini, a onda od točaka u kojima su vidljive veće promjene na grafu uzeti one čije vrijednosti imaju smisla s obzirom na ekspertno znanje.

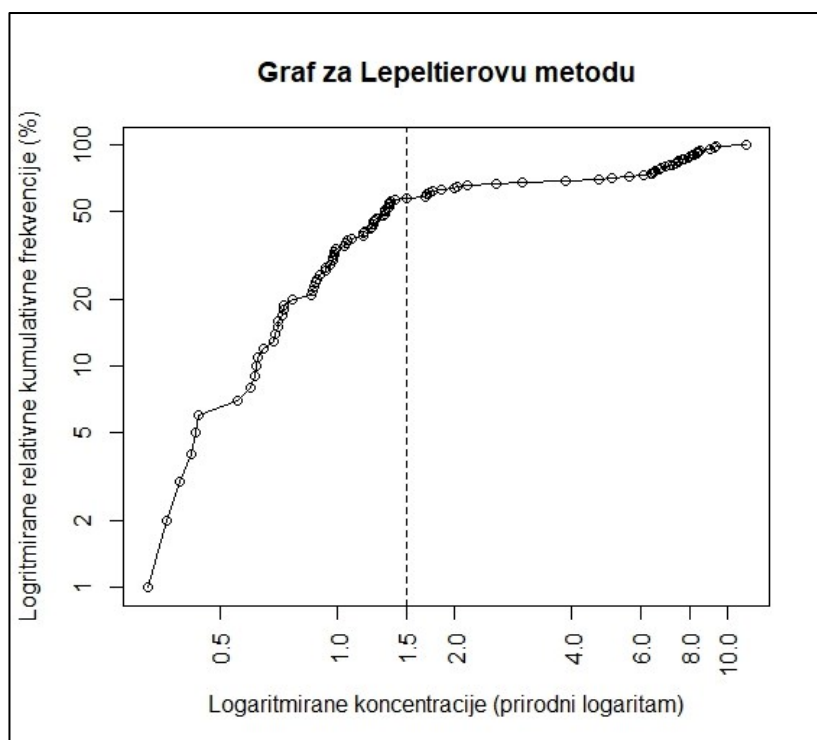
Na Slika 4.3 može se vidjeti graf relativnih frekvencija simulirane miješane razdiobe nastale miješanjem dvije log-normalne razdiobe, jedne s parametrima  $\mu = 0$  i  $\sigma = 0,5$  te druge s parametrima  $\mu = 2$  i  $\sigma = 0,2$ . Parametri miješanja su takvi da je 70% podataka iz prve log-normalne razdiobe, a 30% iz druge log-normalne razdiobe. Također je vidljivo kako točka s vrijednosti koncentracije oko 4,5 mjesto gdje se mijenja utjecaj jedne razdiobe, a jača utjecaj druge. Pripadni graf za *Lepeltierovu metodu* konstruiran za podatke dane na Slika 4.3, prikazan je na Slika 4. Na Slika 4 je također isprekidanom linijom prikazano mjesto na grafu gdje je vidljiva značajnija promjena te kao potencijalna vrijednost za procjenu pozadinske koncentracije. Usporedbom vrijednosti označene na grafu na Slika 4.3 (vrijednost 4,5) te eksponenciranjem vrijednosti označene na Slika 4 (zbog toga što je skala na os apscisi u pripadnom grafu za *Lepeltierovu metodu* logaritamska) dobije se  $\exp(1,5) = 4,48$  što pokazuje kako ova metoda može ukazati na odgovarajuće vrijednosti nakon koje dolazi do promjene između ambijentalne i neambijentalne razdiobe.





Slika 4.3. Prikaz grafa relativnih frekvencija simulirane miješane razdiobe nastale miješanjem dviju log-normalnih razdioba s različitim parametrima

Važno je primijetiti kako na grafu na Slika 4, posebice u početnom dijelu grafa, ima još nekoliko točaka koje se mogu uzeti u razmatranje za razgraničenje pozadinskih koncentracija. No, koristeći napomenu kako zbog načina konstrukcije grafa početni dio može malo odstupati od općeg ponašanja preostalog dijela grafa, koji odgovara log-normalnoj razdiobi, te detaljnijim pregledom ostatka grafa, može se primijetiti kako je upravo oko označene točke (isprekidana linija) došlo do prve značajnije promjene na grafu.



Slika 4.4. Pripadni graf za Lepeltierovu metodu i podatke prikazane na Slici 4.3. Isprekidana linija prikazuje vrijednost na kojoj je vidljiva značajnija promjena na grafu

#### 4.2.4.3. Iterativna $2\sigma$ metoda

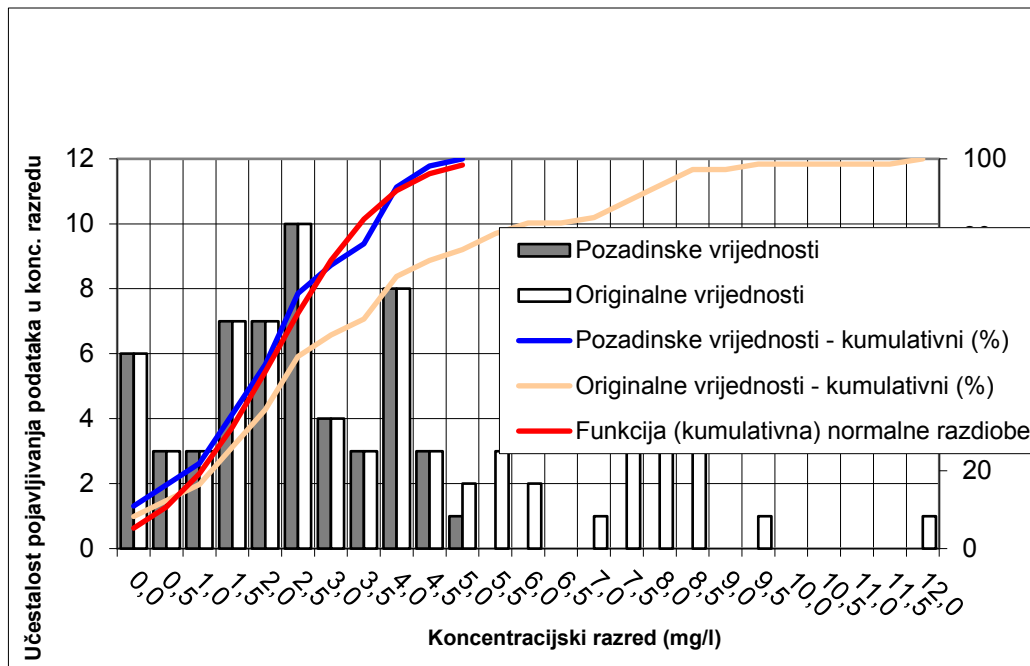
*Iterativna  $2\sigma$  metoda* je metoda kojom se normalna razdioba aproksimira oko moda podataka iz statističkoga uzorka (Matschullat et al., 2000). Ona se naročito primjenjuje u situacijama kada je potrebno odrediti donju i/ili gornju granicu koncentracijskoga raspona (opisanoga normalnom razdiobom) pozadinske koncentracije populacije. Temelji se na određivanju skupa podataka koji se može aproksimirati s normalnom razdiobom, za koju se pretpostavlja da predstavlja koncentracijski raspon vrijednosti u okviru kojega se nalazi pozadinska koncentracija populacije u promatranom području (vodonosnom sloju). Postupak određivanja normalne razdiobe kod ove metode svodi se na procesuiranje mjerenih podataka (uklanjanjem ekstremnih vrijednosti) sve dok se ne postigne normalna razdioba (Balderacchi et al., 2013).

Krenući od izvornog skupa podataka, ova metoda iterativno konstruira novi skup podataka koji će imati približno normalnu razdiobu i za koji se smatra kako predstavlja koncentracijske vrijednosti nastale isključivo pod utjecajem prirodnih procesa (Nakić et al., 2010). U prvom koraku metode izračuna se srednja vrijednost  $\mu$  i standardna devijacija  $\sigma$  od

izvornog skupa podataka te se svi podaci koji su ili manji od  $\mu - 2\sigma$  ili veći od  $\mu + 2\sigma$  izbace iz skupa podataka čime se dobije novi skup podataka. U svakom sljedećem koraku metode se radi ista analiza i konstrukcija novog skupa podataka, ali se kao izvorni skup podataka uzima novo konstruirani skup iz prethodnog koraka. Ova iterativna tehnika završava kada u nekom koraku nema podataka koje je potrebno izbaciti, tj. kada se svi podaci nalaze između  $\mu - 2\sigma$  i  $\mu + 2\sigma$  (Nakić et al., 2007). Koristeći skup podataka konstruiran u posljednjem koraku ove metode te izračunatu srednju vrijednost  $\mu$  i standardnu devijaciju  $\sigma$  za taj skup podataka, ova metoda procjenjuje pozadinsku koncentraciju s  $\mu \pm 2\sigma$ .

Prilikom izračuna pozadinskih koncentracija, primjenom ove metode, određuju se: normalni niz podataka (u rasponu  $\mu \pm 2\sigma$ ), gornja i/ili donja granica koncentracijskoga raspona parametra, kumulativna funkcija normalne razdiobe, kumulativni % originalnoga i normalnoga niza podataka te histogrami originalnoga i normalnoga niza podataka (Slika 4.5).

*Iterativna  $2\sigma$  metoda* može se primjenjivati na razmjerno malom skupu ( $n > 30$ ) nekoga statističkoga uzorka i primjenjiva je u slučajevima unimodalne i desnostrano asimetrične razdiobe podataka nekoga statističkoga uzorka mjerenih podataka, pa čak i u slučajevima raštrkane (engl. scattered) razdiobe. Dostupna je kao Visual Basic makro za Microsoft Excel (Nakić et al., 2007) što omogućava jednostavnu primjenu i testiranje metoda na različitim skupovima podataka. Kao i sve metode koje ne uzimaju u obzir mogućnost postojanja više procesa koji utječu na krajnju razdiobu koncentracijskih vrijednosti, ova metoda može imati značajniju pogrešku u slučaju multimodalnih razdioba (Nakić et al., 2010).



Slika 4.5. Način određivanja ambijentalnih pozadinskih koncentracija primjenom IT – iterativne  $2\sigma$  tehnike ili IFR – izračunate funkcije raspodjele (Nakić et al., 2016)

#### 4.2.4.4. Izračunata funkcija razdiobe

*Izračunata funkcija razdiobe* se primjenjuje u situacijama kada je potrebno odrediti gornju granicu koncentracijskoga raspona (opisanoga normalnom razdiobom) pozadinske koncentracije populacije, a naročito ukoliko su u statističkom uzorku prisutne ekstremne vrijednosti nekoga parametra (kao pokazatelji antropogenih utjecaja), koji se na grafu razdiobe podataka pokazuju kao pozitivne anomalije normalne razdiobe (Matschullat et al., 2000). I ova metoda, kao i *Iterativna  $2\sigma$  metoda*, temelji se na određivanju skupa podataka koji se može aproksimirati s normalnom razdiobom, a koja predstavlja koncentracijski raspon vrijednosti u okviru kojega se nalazi pozadinska koncentracija populacije u promatranom području (vodonosnom sloju). Postupak određivanja normalne razdiobe i kod ove metode svodi se na procesuiranje mjerenih podataka (uklanjanjem ekstremnih vrijednosti) sve dok se ne postigne normalna razdioba (Balderacchi et al., 2013).

Zbog utjecaja čovjeka na okoliš, tzv. antropogenog utjecaja, pretpostavlja se kako će razdioba koncentracije promatrane tvari biti pomaknuta tj. „nagnuta“ prema višim vrijednostima (Matschullat et al., 2000). U tom slučaju se očekuje kako niže koncentracijske vrijednosti nisu značajnije mijenjane zbog antropogenog utjecaja. Bazirajući se na toj

pretpostavci ova metoda pretpostavlja kako sve vrijednosti manje od medijana koncentracijskih vrijednosti promatrane tvari vjerojatno predstavljaju koncentracije nastale uglavnom pod utjecajem prirodnih procesa. Nadalje, koristeći pretpostavku da koncentracije, nastale isključivo pod utjecajem prirodnih procesa imaju simetričnu razdiobu, ova metoda konstruira skup podataka, koji predstavljaju koncentracije nastale isključivo prirodnim procesima, zrcaljenjem svih podataka manjih od medijana upravo preko medijana. Točnije, za svaku koncentracijsku vrijednost manju od medijana, u novi skup podataka ubaci se nova vrijednost veća od medijana, ali koja je jednako udaljena od medijana kao i originalna vrijednost. Primjerice, ako medijan iznosi  $M = 5$ , tada se za vrijednost  $x = 3$  u novi skup podataka ubaci još jedna vrijednost  $x' = 7$ . Na taj način, u novom skupu podataka, koji predstavlja koncentracije nastale isključivo prirodnim procesima, sve vrijednosti manje od medijana su iz izvornog skupa podataka, dok su sve vrijednosti veće od medijana imputirane. Za novi skup podataka se izračunaju prosječna vrijednost  $\mu$  i standardna devijacija  $\sigma$  te se kao gornja vrijednost, za procjenu pozadinske koncentracije, uzima prosječna vrijednost uvećana za dvije standardne devijacije tj.  $\mu + 2\sigma$ .

Primjenom ove metode, kao i kod *iterativne 2 $\sigma$  metode*, određuju se: normalni niz podataka (u rasponu  $\mu \pm 2\sigma$ ), gornja i/ili donja granica koncentracijskoga raspona parametra, kumulativna funkcija normalne razdiobe, kumulativni % originalnoga i normalnoga niza podataka te histogrami originalnoga i normalnoga niza podataka (Slika 4.5).

*Izračunata funkcija razdiobe* može se primjenjivati na razmjerno malom skupu ( $n > 30$ ) nekoga statističkoga uzorka i primjenjiva je u slučajevima unimodalne i desnostrano asimetrične razdiobe podataka nekoga statističkoga uzorka mjerenih podataka, pa čak i u slučajevima raštrkane (engl. scattered) razdiobe. Također je dostupna kao Visual Basic makro za Microsoft Excel (Nakić et al., 2007), što omogućava jednostavnu primjenu i testiranje metoda na različitim skupovima podataka. Ova metoda se može primijeniti u slučajevima kada neki statistički uzorak sadrži mjerene vrijednosti koncentracija koje su posljedica raznorodnih procesa i/ili onečišćenja, koje rezultiraju višemodalnom razdiobom podataka (Nakić et al., 2007).

S obzirom da je novija literatura suglasna kako je model miješane razdiobe model koji odgovara procesima koji se nalaze u pozadini generiranja koncentracijskih vrijednosti, ne može se očekivati kako ova metoda, koja „umjetno“ kreira razdiobu ambijentalnih vrijednosti centriranu oko medijana miješane razdiobe, može, u općem slučaju, dobro

procjenjivati pozadinsku koncentraciju. Procjena pozadinske koncentracije je više rezultat slučajnosti nego prilagođenosti metode određivanju pozadinskih koncentracija iz realnog skupa uzoraka.

#### 4.2.4.5. Metoda prethodnog odabira

*Metoda prethodnog odabira* (engl. *Preselection method*), osmišljena je u okviru realizacije BRIDGE projekta. Metoda je posebno preporučena za određivanje pozadinskih koncentracija tvari, naročito u slučajevima kada, zbog malog broja dostupnih podataka (ili ograničene kvalitete podataka), nije moguće primijeniti neku od sofisticiranijih metoda (primjerice *objektivne metode temeljene na modelu*). Od 2008. godine, ovu metodu u svojim istraživanjima koriste brojni istraživači (Coetsiers et al., 2009; Gemitzi, 2012; Griffioen et al., 2008; Hinsby et al., 2008).

*Metoda prethodnog odabira* temelji se na pretpostavci da postoji dobra korelacija između koncentracija određenih pokazatelja onečišćenja te prisutnosti/odsutnosti antropogenih utjecaja. Drugim riječima, pretpostavlja se da pokazatelji onečišćenja mogu dati dobar uvid je li neki uzorak onečišćen ili nije. U slučajevima kada koncentracije pokazatelja onečišćenja premašuju neku unaprijed definiranu vrijednost, uzorak (kemijska analiza) se smatra onečišćena i isključuje iz daljnje analize.

Pomoću ove metode, prirodna pozadinska koncentracija za neku tvar određuje se temeljem procedure kojom se nastoji „aproximirati“ prirodni kemijski sastav podzemne vode, nakon izuzimanja kemijskih analiza za koje se pretpostavlja da su posljedica antropogenoga utjecaja. Drugim riječima, primjenom ove metode pozadinske koncentracije tvari određuju se iz kemijskih analiza za koje je utvrđeno da ne pokazuju (ili pokazuju vrlo mali) utjecaj čovjeka. U osnovi, *Metoda prethodnog odabira* se temelji na pretpostavci da kemijske analize, koje ne pokazuju utjecaj čovjeka, ukazuju na prirodno stanje u vodonosniku, stoga se mogu koristiti za određivanje pozadinskih koncentracija.

U ovoj Studiji je *Metoda prethodnog odabira* predložena kao jedna od tri metode za određivanje pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske, koja se koristi u slučajevima ograničenih ili slabo dostupnih podataka. Kriteriji primjene ove metode detaljnije su obrazloženi u nastavku teksta.

Prilikom primjene *Metode prethodnog odabira* mogu se koristiti svi dostupni podaci sa svih mjernih postaja u tijelu (grupi tijela) podzemne vode ili se, alternativno, za svaku mjernu postaju mogu razmatrati nizovi podataka o koncentracijama promatranih tvari u vremenu te odrediti njihovi medijani zbog smanjenja utjecaja ekstremnih vrijednosti promatranih tvari u vremenu, naročito za one tvari koje su osjetljive na promjene oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u podzemnoj vodi. U ovoj Studiji, sukladno kriterijima primjene metoda za određivanje pozadinskih koncentracija, prikazanim u poglavlju 4.2.6, prilikom primjene ove metode korišteni su svi dostupni podaci sa svih mjernih postaja, prema proceduri koja je opisana u nastavku teksta.

Procedura pripreme podataka za određivanje pozadinskih koncentracija u okviru *Metode prethodnog odabira* sastoji se od sljedećih koraka:

1. Za svaku kemijsku analizu (uzorak) ispituje se točnost određivanja glavnih kationa i aniona kroz primjenu principa elektroneutralnosti (ispituje se izjednačenost sume pozitivnih i negativnih naboja kationa i aniona, gdje su kationi i anioni izraženi u meq/l: Elektroneutralnost (%) =  $(\sum \text{kationa} + \sum \text{aniona}) / (\sum \text{kationa} - \sum \text{aniona}) \times 100$ ); iz daljnje postupka izuzimaju se sve kemijske analize u kojima su odstupanja sume kationa i aniona veća od 10%;
2. Sve kemijske analize u kojima je suma klorida i natrija viša od 1000 mg/l (slane ili brakične vode) izuzimaju se iz daljnje postupka;
3. Ukoliko je utvrđena vrijednost nitrata viša od 10 mg N/l (50 mg NO<sub>3</sub>/l), smatra se da se radi o antropogenom utjecaju - sve kemijske analize s koncentracijama nitrata iznad 10 mg N/l izuzimaju se iz daljnje postupka;
4. Iz daljnje postupka izuzimaju se kemijske analize koje su dobivene s lokacija koje su prethodno definirane kao plošni ili točkasti izvor onečišćenja (primjerice industrijska postrojenja). U ovoj Studiji predložen je pristup prema kojem su iz daljnje procedure izuzete sve kemijske analize u kojima je: a) koncentracija pojedinačnih pesticida viša od 0,1 µg/l; b) koncentracija ukupnih pesticida viša od 0,5 µg/l; c) koncentracija sume trikloretilena i tetrakloretilena viša od 10 µg/l. Ovakav pristup u skladu je s odredbama iz Dodatka II. DPV-a i Uredbe o standardu kakvoće voda.
5. Ukoliko je sadržaj otopljenoga kisika u podzemnoj vodi manji od 1 mg/l, smatra se da su prisutni reduktivni uvjeti u vodonosnoj sredini. Sve kemijske analize u kojima je utvrđen O<sub>2</sub><1 mg/l moraju se posebno analizirati, ukoliko postoji dovoljan broj podataka, budući

da prethodno navedeni indikator (sadržaj nitrata >10 mg N/l) nije mjerodavan za reduktivne uvjete u kojima se može očekivati nizak sadržaj nitrata ili je prisutan proces denitrifikacije. To je u skladu sa zaključcima prikazanim u radu Hinsby et al. (2008), koji predlažu da se pozadinske koncentracije tvari, koje su osjetljive na promjenu oksidacijsko-redukcijskih uvjeta, posebno određuju za aerobne i anaerobne sredine, osim u slučajevima kada postoje dokazi da su anaerobni uvjeti u podzemlju (u nekom ograničenom području vodonosnika) posljedica utjecaja čovjeka. U slučajevima anaerobnih vodonosnika kao indikator onečišćenja može se razmatrati i tzv. *sulfatni ili oksidacijski kapacitet, OXC*, izražen u molarnim koncentracijama:  $OXC=5(NO_3^-)+7(SO_4^{2-})$  ili sadržaj kalija ili suma kationa i aniona.

Nakon provedene procedure eliminiranja iz daljnje analize svih kemijskih analiza koje pokazuju (ili vrlo vjerojatno upućuju na) antropogeni utjecaj, pozadinska koncentracija promatranih tvari (onečišćivala) može se odrediti kao gornja granica (primjerice 70-i, 90-i ili 95-i percentil) raspona preostalog niza podataka za tu tvar. Navedeni percentili ukazuju na različitu pouzdanost primjene navedene metode, prije svega u odnosu na raspoloživi fond podataka. U osnovi, što je veći broj podataka, to je veća pouzdanost, što znači da se može koristiti veći percentil (95-i percentil označava najveću pouzdanost). U ovoj Studiji, prilikom određivanja gornje granice raspona podataka korišteni su kriteriji:

- kada je N (broj podataka) >30, korišten je 95-i percentil
- kada je N između 20 i 30, korišten je 90-i percentil;
- kada je N između 10 i 20, korišten je 70-i percentil;
- kada je N<10, izračun ambijentalnih pozadinskih koncentracija nije proveden niti s

*Metodom prethodnog odabira* niti s bilo kojom drugom metodom.

Vrlo važno ograničenje u primjeni ove, kao i drugih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija, jest postotak <LOQ vrijednosti. U skladu s rezultatima simulacijske studije (prikazane u podpoglavlju 4.2.5) te preporukama za korištenje LOQ vrijednosti (prikazanih u podpoglavlju 8.2) određen je i sljedeći kriterij:

- ukoliko je (nakon provedene procedure i izuzimanja antropogeno uvjetovanih podataka) u preostalom setu podataka za promatranu tvar prisutno više od 50% <LOQ vrijednosti, ambijentalne pozadinske koncentracije nisu određivane.



#### 4.2.4.6. Metoda razdvajanja komponenata

*Metoda razdvajanja komponenata* (engl. Component separation method) također je razmatrana u okviru BRIDGE projekta kao jedna od metoda za određivanje pozadinskih koncentracija. Ova metoda se primjenjuje za određivanje pozadinskih koncentracija primjenom statističkih procedura na osnovi velikog broja mjerenih koncentracija tvari dobivenih iz uzoraka podzemnih voda u vodonosnicima ili dijelovima vodonosnika koji se mogu smatrati homogenima s obzirom na hidrogeokemijske značajke podzemnih voda (Waendland et al., 2003).

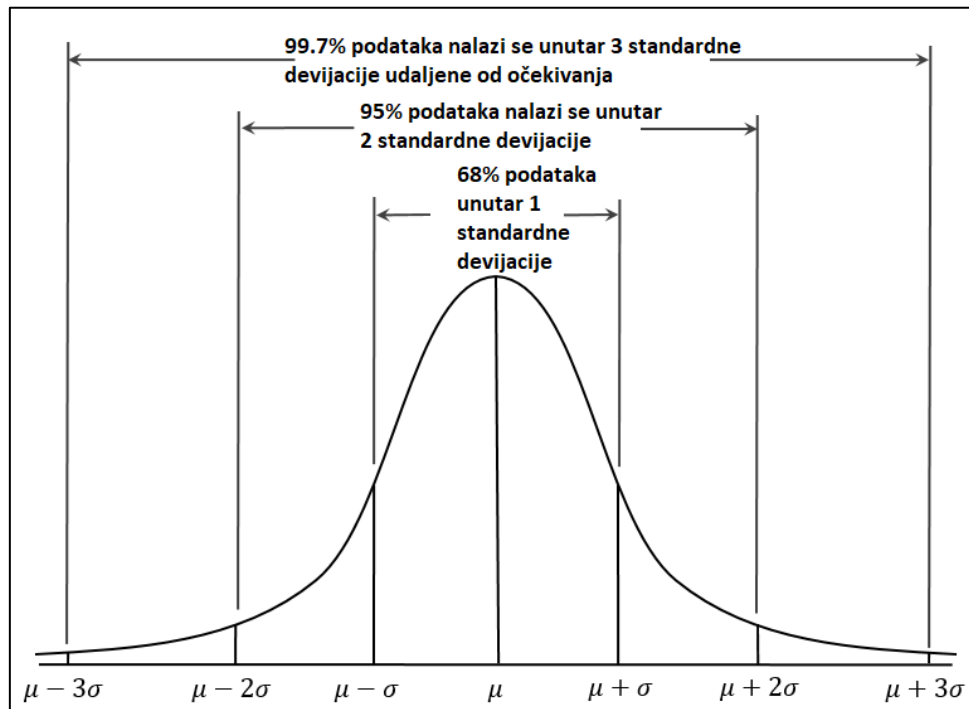
Osnovna pretpostavka *Metode razdvajanja komponenata* je mogućnost prikaza relativnih frekvencija mjerenih koncentracija tvari kao zbroja prirodno uvjetovane komponente tzv. ambijentalne komponente i antropogene, tj. neambijentalne komponente. Svaka od komponenata modelira se zasebnom razdiobom te autori metode (Wendlandt et al., 2003; Waendland et al., 2005) pretpostavljaju kako log-normalna razdioba predstavlja dobar model za ambijentalnu komponentu koja je, prema njihovim tvrdnjama, uglavnom rezultat djelovanja prirodnih procesa u podzemlju. Nadalje, smatraju kako bi normalna razdioba mogla biti dobar model za neambijentalnu komponentu (Waendland et al., 2003; Voigt et al., 2005). Preciznije rečeno, metoda razdvajanja komponenata prikazuje relativne frekvencije mjerenih koncentracija tvari kao sumu prirodne i antropogene komponente, što se matematičkom jednadžbom može prikazati kao:

$$f_{\text{opažene konc.}}(c) = f_{\text{prirodna}}(c) + f_{\text{antropogena}}(c), \quad \text{gdje}$$

$f_{\text{opažene konc.}}(c)$  označava relativne frekvencije mjerenih koncentracija tvari,  $f_{\text{prirodna}}(c)$  označava funkciju gustoće razdiobe kojom se modelira prirodna komponenta, dok  $f_{\text{antropogena}}(c)$  označava funkciju gustoće razdiobe kojom se modelira antropogena komponenta.

Obzirom da autori *Metode razdvajanja komponenata* predlažu korištenje log-normalne razdiobe, kao prikladnog modela za prirodnu komponentu te normalnu razdiobu, kao dobru aproksimaciju antropogene komponente, slijedi kako je za potpuni opis relativnih frekvencija mjerenih koncentracija elemenata potrebno procijeniti ukupno četiri parametra. Parametri koji u potpunosti opisuju normalnu razdiobu su upravo očekivanje  $\mu$  i varijanca  $\sigma^2$ , čija interpretacija se može vidjeti na Slika . Obzirom da je log-normalna razdioba usko povezana s normalnom razdiobom, tj. prirodni logaritam log-normalne razdiobe je upravo

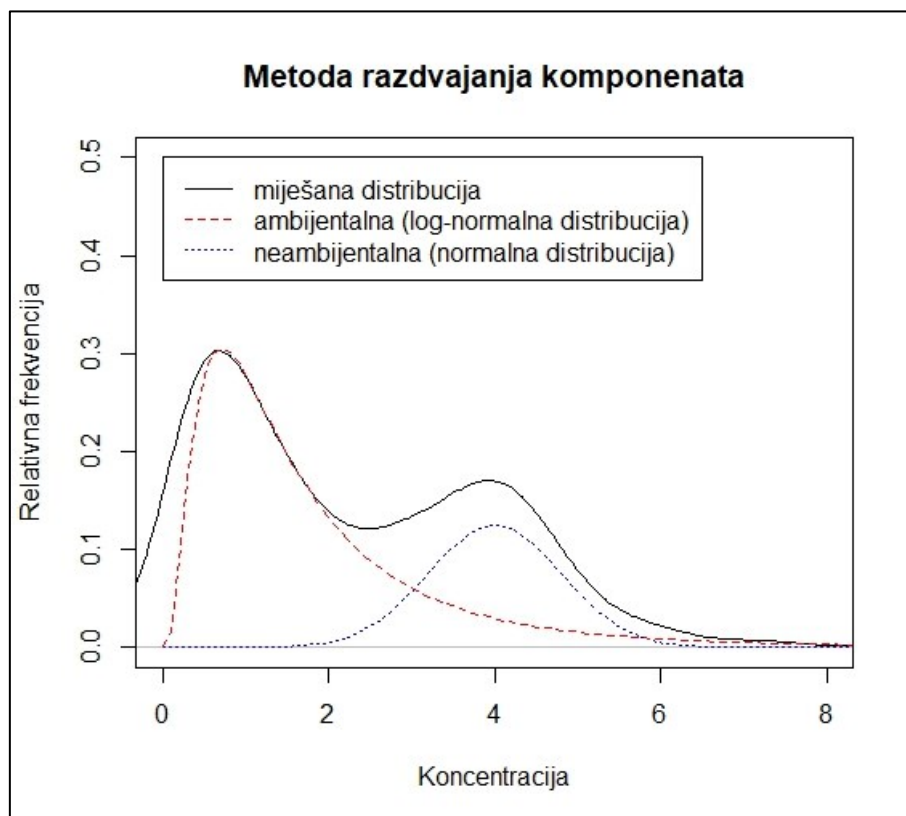
normalna razdioba, slijedi kako parametri normalne razdiobe koja se dobije logaritmiranjem u potpunosti određuju i log-normalnu razdiobu. Prema tome, za svaku od komponenata potrebno je odrediti po jedno očekivanje  $\mu$  i po jednu varijancu  $\sigma^2$ , što rezultira s ukupno četiri nepoznata parametra.



Slika 4.6. Interpretacija parametara normalne razdiobe tj. očekivanja i standardne devijacije

Na Slici 4.7 prikazan je primjer mogućeg razdvajanja relativnih frekvencija mjerenih koncentracija kao zbroj prirodne (ambijentalne) komponente, modelirane pomoću log-normalne razdiobe, te antropogene (neambijentalne) komponente, koja je modelirana pomoću normalne razdiobe. Obzirom da normalna razdioba poprima proizvoljnu negativnu ili proizvoljnu pozitivnu realnu vrijednost, na Slici 4.7 moguće je primijetiti kako korištenje normalne razdiobe, kao modela za neambijentalnu komponentu, može dovesti do teoretski nemoguće situacije. Naime, ukoliko su parametri normalne razdiobe takvi da je izgledno dobivanje bar jedne negativne vrijednosti (primjerice očekivanje  $\mu$  blizu nula, a varijanca  $\sigma^2$  dovoljno velika), onda se može dogoditi da teoretski model, a to je zbroj prirodne i antropogene komponente, poprimi i negativne vrijednosti za koncentraciju elementa koji se analizira. Naravno, to je nemoguće u slučaju mjerenih koncentracija tvari, pa je potrebno pažljivo pogledati procijenjene vrijednosti parametara za svaku od komponenata i kritički sagledati koliko oni imaju praktičnog smisla.

*Metoda razdvajanja komponenata* opisana je u radovima (Waendland et al., 2003) i (Voigt et al., 2005), no nedostaje detaljnije objašnjenje metode i autori nisu ostavili javno dostupan programski kod ili softver pomoću kojeg bi se mogla opisana metoda isprobati na testnim podacima. Također, vezano uz izbor algoritma koji se koristi za procjenu parametara komponenata koje miješanjem sačinjavaju početnu razdiobu, autori spominju da se koriste „standardni algoritmi“. Pretpostavka je kako su autori metode pri tome mislili na EM algoritam (engl. *expectation-maximization* algoritam) ili na metodu maksimalne vjerodostojnosti, iako niti u izvještaju BRIDGE projekta (Müller, 2006) to nije eksplicitno spomenuto. Molinari et al. (2012; 2014) malo detaljnije opisuju metodu, navodeći da se za procjenu parametara koristi metoda maksimalne vjerodostojnosti, no niti u tom radu ne navode da je dostupan programski kod koji se može iskoristiti za testiranje predložene metode.



Slika 4.7. Ilustracija primjene metode razdvajanja komponenata - primjer razdvajanja miješane razdiobe na dvije komponente - ambijentalnu koja je opisana pomoću log-normalne razdiobe te neambijentalnu komponentu koja je opisana pomoću normalne razdiobe

*Metoda razdvajanja komponenata* nije uključena u opsežnu simulaciju provedenu unutar ovog projekta iz dva razloga. Prvi razlog je što statistički paket R, koji je standard u

akademskoj zajednici te kao takav sadrži pakete za sve moderne i nove statističke metode, ne sadrži metodu koja bi mogla provesti prilagodbu modela miješanih razdioba koja je sastavljena od log-normalne i normalne razdiobe. Drugi razlog je taj što je *Metoda razdvajanja komponentata* jako slična metodi temeljenoj na modelu miješanih razdioba, koja također razdvaja opaženu razdiobu podataka na više komponentata (nije ograničena samo na dvije komponente) te je također moguće koristiti i razdiobe različite od log-normalne ili normalne (dokle god su one iz iste „familije“ razdioba) ukoliko za to postoji opravdanje ili potreba.

Kako autori nisu ostavili javno dostupan programski kod ili softver s kojim bi se mogla testirati *Metoda razdvajanja komponentata*, a postojeći paketi u programskom paketu R, kao primjerice paket *mixtools* nisu u mogućnosti provesti tu metodu, te s obzirom na sličnost s metodom temeljenoj na modelu miješanih razdioba, odlučeno je da se ova metoda izostavi iz simulacijske studije usporedbe metoda za određivanje pozadinskih koncentracija.

#### 4.2.4.7. Medijan +2MAD metoda

U drugoj polovici 20. stoljeća, metoda predložena u Hawkes & Webb (1962) određuje raspon pozadinskih koncentracija kao  $[\mu - 2\sigma, \mu + 2\sigma]$ , gdje je  $\mu$  oznaka za srednju vrijednost podataka, a  $\sigma$  oznaka za standardnu devijaciju podataka. Ta metoda je slovila kao standardna metoda za određivanje pozadinskih koncentracija. Gotovo 50 godina kasnije, autori u radu Reimann et al. (2005) analizirali su robusnost te metode ta kao alternativu predložili metodu *Medijan +2MAD*, temeljenu na medijanu te raspršenosti podataka od medijana, a sve s ciljem kako bi metoda bila robusnija na stršeće vrijednosti (engl. *outliers*).

U navedenom radu (Reimann et al., 2005) predlaže se računanje medijana apsolutnih devijacija svake vrijednosti iz izvornog skupa od medijana izvornog skupa te označava tu vrijednost s MAD. Drugim riječima, MAD se izračunava na sljedeći način:

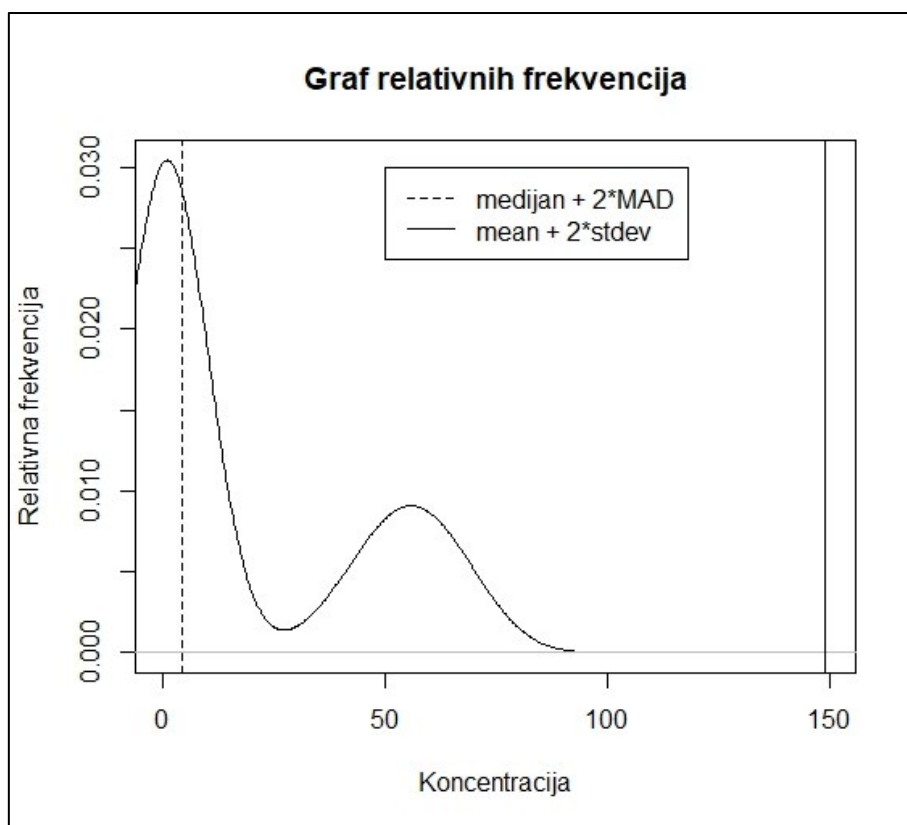
1. Izračunava se medijan  $M$  izvornog skupa podataka;
2. Za svaki  $x$  u izvornom skupu podataka izračunava se apsolutna vrijednost razlike između  $x$  i  $M$ , tj.  $|x-M|$ . Na taj način se dobije novi skup podataka kojeg se označi s AD, kao skraćenica od apsolutne devijacije.
3. Izračunava se medijan skupa apsolutnih devijacija tj.  $MAD = \text{medijan}(AD)$ .

Koristeći medijan  $M$  izvornog skupa te izračunatu vrijednost  $MAD$ , procjena za gornju granicu pozadinske koncentracije dobije se kao  $\text{Medijan} + 2MAD$ .

U radu (Reimann & de Caritat, 2017) predlaže se da se, prije primjene  $\text{Medijan} + 2MAD$  metode, podaci prethodno logaritmiraju kako bi se inicijalno smanjio utjecaj ekstremnih vrijednosti. Upravo su utjecaj stršćih i ekstremnih vrijednosti na aritmetičku sredinu i standardnu devijaciju bile glavna motivacija autorima za predlaganje medijana umjesto aritmetičke sredine te medijana apsolutnih devijacija od medijana umjesto standardne devijacije za konstrukciju procjenitelja za pozadinsku koncentraciju.

Na Slici 4.8 prikazan je graf relativnih frekvencija za simuliranu miješanu razdiobu koja je nastala miješanjem dvije log-normalne razdiobe s parametrima  $\mu = 0$  i  $\sigma = 0,5$  te  $\mu = 4$  i  $\sigma = 0,2$  uz parametre miješanja od 70% i 30%. Na Slici 4.8 punom vertikalnom linijom je označena vrijednost koja se dobije kao procjena pozadinske koncentracije izračunata kao aritmetička sredina uvećana za dvije standardne devijacije. Isprekidanom linijom označena je procjena za pozadinsku koncentraciju izračunata kao medijan uvećan za dva medijana apsolutnih devijacija podataka od medijana. Svi podaci prije izračuna oba procjenitelja za pozadinsku koncentraciju su logaritmirani u skladu s preporukama u literaturi (Reimann & de Caritat, 2017). Vidljivo je kako je procjenitelj temeljen na aritmetičkoj sredini i standardnoj devijaciji puno prevelik (iznosi gotovo 150) te je čak izletio daleko i izvan intervala u kojem se nalaze opažene vrijednosti koncentracija. S druge strane, procjenitelj temeljen na medijanu i  $MAD$ -u (iznosi 4,4) je puno bliže stvarnoj pozadinskoj koncentraciji (oko 25) jer je medijan znatno više robustan na ekstremne vrijednosti. No, s druge strane ovaj procjenitelj je znatno podcijenio pozadinsku koncentraciju te je u ovom primjeru pretjerano konzervativan.

Iako je ova metoda puno robusnija od metode temeljene na aritmetičkoj sredini i standardnoj devijaciji i dalje se ne preporuča za korištenje jer je previše generička i samo slučajno može pogoditi vrijednost koja predstavlja točku u kojoj se ambijentalna i neambijentalna razdioba miješaju te u kojoj dolazi do promjene jačine utjecaja jednog i drugog procesa.



Slika 4.8. Graf relativnih frekvencija i usporedba procjenitelja za pozadinsku koncentraciju koristeći srednju vrijednost + 2 standardne devijacije te medijan + 2 MAD

#### 4.2.5. Simulacijska studija usporedbe odabranih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija

##### 4.2.5.1. Opis provedbe simulacije

Ocjena primjerenosti i mogućnosti primjene *objektivnih metoda temeljenih na modelu*, opisanih u prethodnim poglavljima, dobivene su korištenjem statističke simulacijske studije. Kao ishodišna točka u izradi simulacijskih studija uzeto je domensko znanje o problemu kroz proučavanje literature te definiranje problema s ekspertima (hidrogeolozima). Od izrazite se važnosti pokazala dostupnost podataka za tijela (grupe tijela) podzemne vode u posljednjih nekoliko godina.

Osnovna pretpostavka o razdiobi podataka, kao kombinaciji log-normalnih razdioba preuzeta je iz literature (Preziosi et al., 2014). Parametri log-normalnih razdioba za ambijentalne i neambijentalne vrijednosti izabrani su na nasumičan način koristeći računalno generirane vrijednosti. Osnovne razdiobe iz kojih su ovi parametri birani usklađene su s

domenskim znanjem i dostupnim podacima. Kao napomenu valja istaknuti da je log-normalna razdioba u potpunosti opisana sa samo dva parametra: očekivanjem i varijancom.

Budući da su vrijednosti koje su uočavaju u primjeni nepoznatog podrijetla (ambijentalna naspram neambijentalne), te da se uočena razdioba može smatrati miješanim modelom, kao slobodan parametar dopušten je i faktor miješanja, odnosno udio vrijednosti koje pripadaju ambijentalnoj (neambijentalnoj) razdiobi. Faktor miješanja također je odabiran na slučajan način iz uniformne razdiobe između 30% i 70% vrijednosti. Time je dobivena mogućnost uočavanja pozadinskih koncentracija u razdiobama kod kojih je moguće da samo 30% vrijednosti pripada *ambijentalnim pozadinskim koncentracijama* do čak 70% vrijednosti koje mogu pripadati istima.

Domensko (hidrogeološko) znanje iskorišteno je i kod odabira broja podataka koji su korišteni u simulacijskoj studiji. Za slučaj relativno malog broja podataka odabrana je vrijednost od 30 (podataka o koncentracijama pojedinih promatranih tvari koji se mogu očekivati u određenim grupiranim tijelima podzemne vode), kao očekivani broj podataka (u odnosu na prosječan broj podataka o koncentracijama pojedinih tvari koji se može očekivati u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske) odabrana je vrijednost od 100 ili 300, dok je poželjan, ali često nedostižan, broj podataka od 1000 također uzet u obzir.

Uvidom u postojeću strukturu i raspoloživost dostupnih podataka, utvrđeno je da se značajan broj podataka o koncentracijama pojedinih tvari nalazi ispod vrijednosti LOQ. Stoga su kao dodatni slobodni parametri u simulacijama postavljeni:

- omjer broja vrijednosti koje se nalaze ispod LOQ i to na vrijednosti od 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% i 30%;
- način zamjene vrijednosti ispod LOQ i to kao:
  - o odbacivanje tih vrijednosti,
  - o zamjena tih vrijednosti s vrijednosti LOQ-a te
  - o zamjena tih vrijednosti nasumično odabranim vrijednostima iz uniformne raspodjele od 0 do vrijednosti LOQ-a.

Ukupan broj simulacija s gore danim parametrima pri ocjeni kvalitete i primjerenosti metoda za određivanje pozadinskih koncentracija postavljan je na tisuću (1000) simulacija.

Metode koje su promatrane u računalnim simulacijama su: „*twoSigma*“ (*Iterativna 2-sigma metoda*), „*pplot*“ (*Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu*), „*mptmad*“ (*Medijan +*

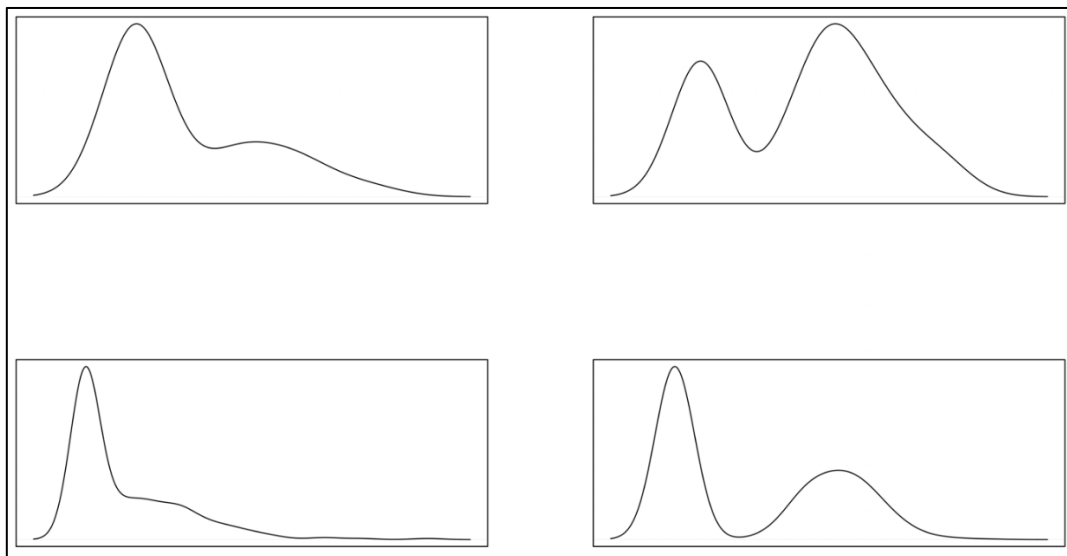
2MAD), „cdf“ (Izračunata funkcija razdiobe) i "lepeltier" (Lepeltierova metoda). Oznaka „Relative“ u nazivu metoda koristi se kada je prikaz dan pomoću relativne pogreške, dok se u slučaju apsolutne pogreške ne koristiti dodatna oznaka.

Prikaz svih odabranih slobodnih parametara prikazan je u Tablici 4.1.

Tablica 4.1. Parametri korišteni u simulacijskoj studiji

Ambijentalna razdioba		Neambijentalna razdioba		Faktor miješanja	Broj uzoraka	LOQ	
Očekivanje	Varijanca	Očekivanje	Varijanca			Udio	Zamjena
Normalna razdioba	Normalna razdioba	Normalna razdioba	Normalna razdioba	30%-70%	30, 100, 300, 1000	0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%	Odbaciti, 0,5*LOQ, 1*LOQ, Uniformno

Nekoliko primjera razdioba dobivenih iz simulacija s gore navedenim parametrima dani su na Slici 4.9.



Slika 4.9. Primjer razdioba dobivenih u simulacijskoj studiji



#### 4.2.5.2. Rezultati simulacijske studije

Rezultati simulacijske studije prikazani su dijagramima pravokutnika u odnosu na apsolutne i relativne greške.

Dijagram pravokutnika grafički je prikaz osnovnih deskriptivnih mjera razdioba, raspona te mjera centralnosti. Pravokutnik u prikazu prikazuje raspon između 25% percentila i 75% percentila te sadrži središnji dio dobivenih mjerenja. Podebljana linija unutar pravokutnika prikazuje vrijednost medijana ispod koje se nalazi 50% mjerenja i iznad koje se nalazi 50% mjerenja. Ravne linije van pravokutnika prikazuju raspone mjerenja bez stršećih vrijednosti. Stršeće se vrijednosti definiraju kao vrijednosti koje značajnije odskoču od ostalih mjerenja gdje se značajnost definira kao odmak od 1,5 puta ukupnog iznosa udaljenosti između 25% i 75% percentila. Stršeće su vrijednosti prikazane točkama.

Poželjna svojstva dobre metode prepoznavanja pozadinskih koncentracija mogu se iščitavati iz dijagrama pravokutnika i to kao uzak raspon (dijagram pravokutnika je „stisnut“) te očekivana mala pogreška (centralna podebljana linija unutar pravokutnika nalazi se blizu vrijednosti 0 označene crvenom horizontalnom linijom).

Slika 4.10 prikazuje dobivene rezultate za apsolutnu pogrešku kod svih primijenjenih metoda. Prikaz je razložen na četiri dijela po broju uzoraka koji su simulirani: 30, 100, 300 i 1000. Iz prikaza se može uočiti da *Iterativna 2-sigma metoda* prikazuje najlošije rezultate u procjeni centralnosti parametra, velika srednja pogreška u procjeni, dok *Medijan + 2MAD* metoda prikazuje najlošije rezultate s obzirom na najveći raspon (odnosno, najmanje stabilne procjene). *Lepeltierova metoda* te *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* prikazuju najbolje rezultate. Zbog samog prikaza koji uključuje sve metode te razlike u rasponu teško je procijeniti koja je metoda najbolja, pa stoga Slika 4.11 prikazuje dijagrame pravokutnika bez *Iterativne 2-sigma metode*. Uočava se da *Izračunata funkcija razdiobe* i *Medijan + 2MAD* metode imaju približno iste rezultate, ali *Medijan + 2MAD* metoda daje malo nestabilnije rezultate (više stršećih vrijednosti). Slika 4.12 prikazuje rezultate bez *Medijan + 2MAD* metode i *Iterativne 2-sigma metode*, dok Slika 4.13 prikazuje najbolje metode: *Lepeltierovu* te *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*. Bitno je primijetiti da se ovaj odnos među metodama ne mijenja povećanjem broja uzoraka.

Slike 4.14, 4.15, 4.16 i 4.17 prikazuju relativne pogreške prikazom pomoću dijagrama pravokutnika. Usporedno s apsolutnim pogreškama uočava se da *Metoda temeljena na*

*vjerojatnosnom grafu* te *Lepeltierova metoda* daju procjene najbliže stvarnim pozadinskim koncentracijama.

Simulacijske studije u scenarijima s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti provedene su za sve metode kao i kod potpunih mjerenja uz izuzetak *Iterativne 2-sigma metode*. Naime, ta metoda je problematična kod primjene s mjerenjima ispod LOQ vrijednosti zbog pretpostavki o normalnosti, odnosno parametrizacije funkcije gustoće te primjene testa normalnosti. Stoga, iterativna *Iterativna 2-sigma metoda* nije uzeta u obzir pri simulacijama.

Slika 4.18 prikazuje dijagrame pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30 uzoraka. Uočava se da *Lepeltierova metoda* te *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* daju najbolje rezultate. Porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do smanjenja stabilnosti u procjenama bez obzira na metodu modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti.

Slika 4.19 prikazuje dijagrame pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25% i 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30 uzoraka. Ponovno se uočava da *Lepeltierova metoda* te *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* daju najbolje rezultate. Porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do smanjenja stabilnosti u procjenama bez obzira na metodu modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti.

Promatrajući rezultate usporedno na Slikama 4.18 i 4.19 može se primijetiti da porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do promjene u stabilnosti procjene kod *Lepeltierove metode* te *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu* kod uzoraka s 30 mjerenja. U scenarijima do 20% vrijednosti ispod LOQ-a te sa zamjenom s vrijednosti  $1 \cdot \text{LOQ}$  *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* prikazuje bolje rezultate, dok se s 20% do 30% vrijednosti ispod LOQ-a *Lepeltierova metoda* pokazuje stabilnijom. Također, pristranost procjene, procijenjena kroz odmak medijana od vrijednosti 0 (bez pogreške), najbolja je kada se vrijednosti ispod LOQ-a mijenjaju s vrijednostima  $1 \cdot \text{LOQ}$ .

Slika 4.20 prikazuje dijagrame pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 100 uzoraka. Opet se uočava da *Lepeltierova metoda* te *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* daju najbolje rezultate. Porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do smanjenja stabilnosti u procjenama bez obzira na metodu modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti.

Slika 4.21 prikazuje dijagrame pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25% i 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 100 uzoraka. Ponovno se uočava da *Lepeltierova metoda* te *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* daju najbolje rezultate. Porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do smanjenja stabilnosti u procjenama bez obzira na metodu modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti.

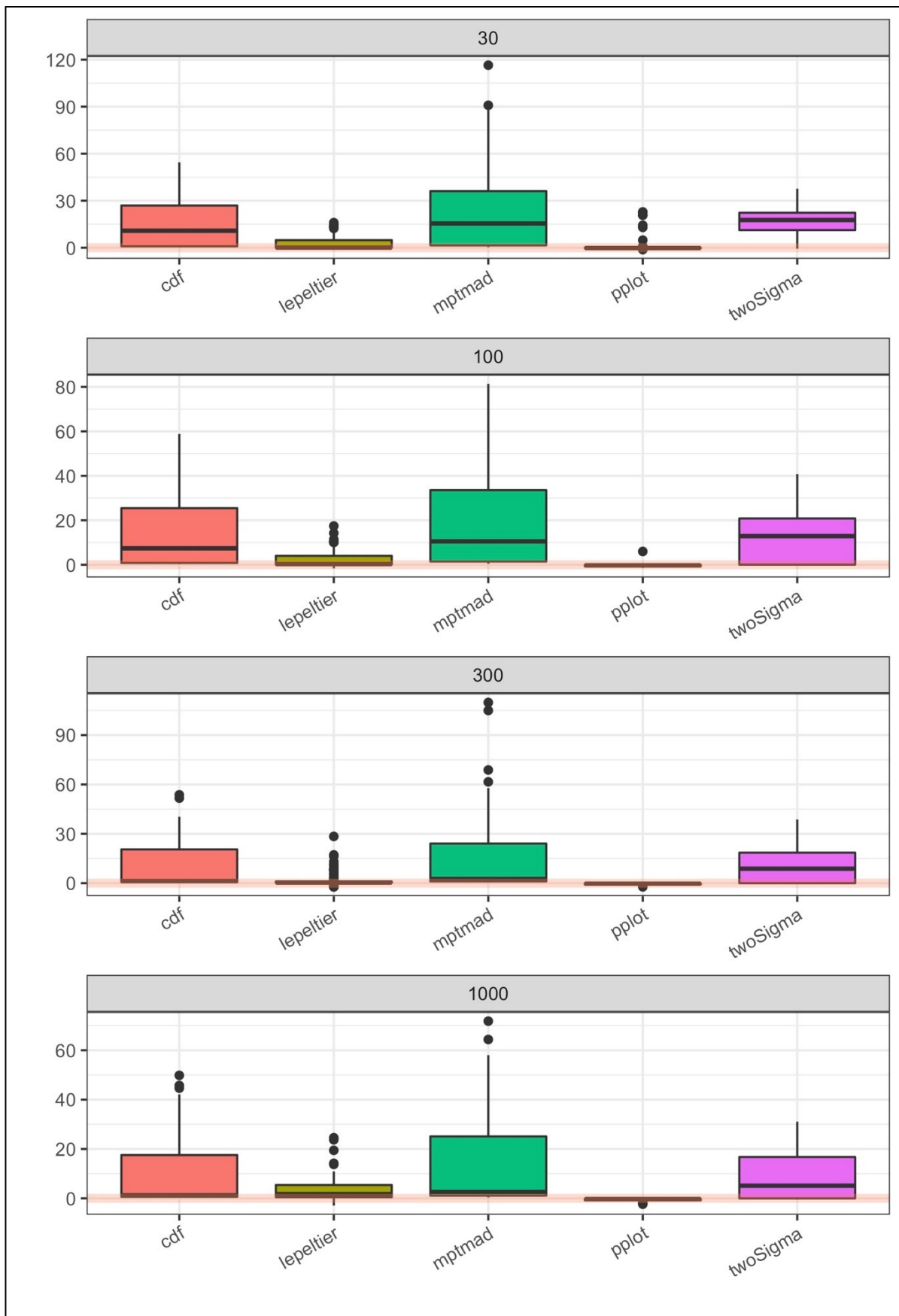
Promatrajući rezultate usporedno na Slikama 4.20 i 4.21 može se primijetiti da porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do promjene u stabilnosti procjene kod *Lepeltierove metode* te *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu*, što je sukladno već uočenom kod uzoraka s 30 mjerenja. Također, sukladno s već uočenim, najbolja svojstva prikazuje metoda zamjene s  $1 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti. Međutim, za razliku od uočenog kod uzoraka s 30 mjerenja, kod uzoraka s 100 mjerenja *Lepeltierova* i *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* prikazuju podjednaku stabilnost bez obzira na broj vrijednosti ispod LOQ-a.

Slike 4.22, 4.23, 4.24 i 4.25 prikazuju dijagrame pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenarijima s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% i 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 300 i 1000 uzoraka. Sukladno već uočenom, *Lepeltierova metoda* te *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* daju najbolje rezultate. Porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do smanjenja

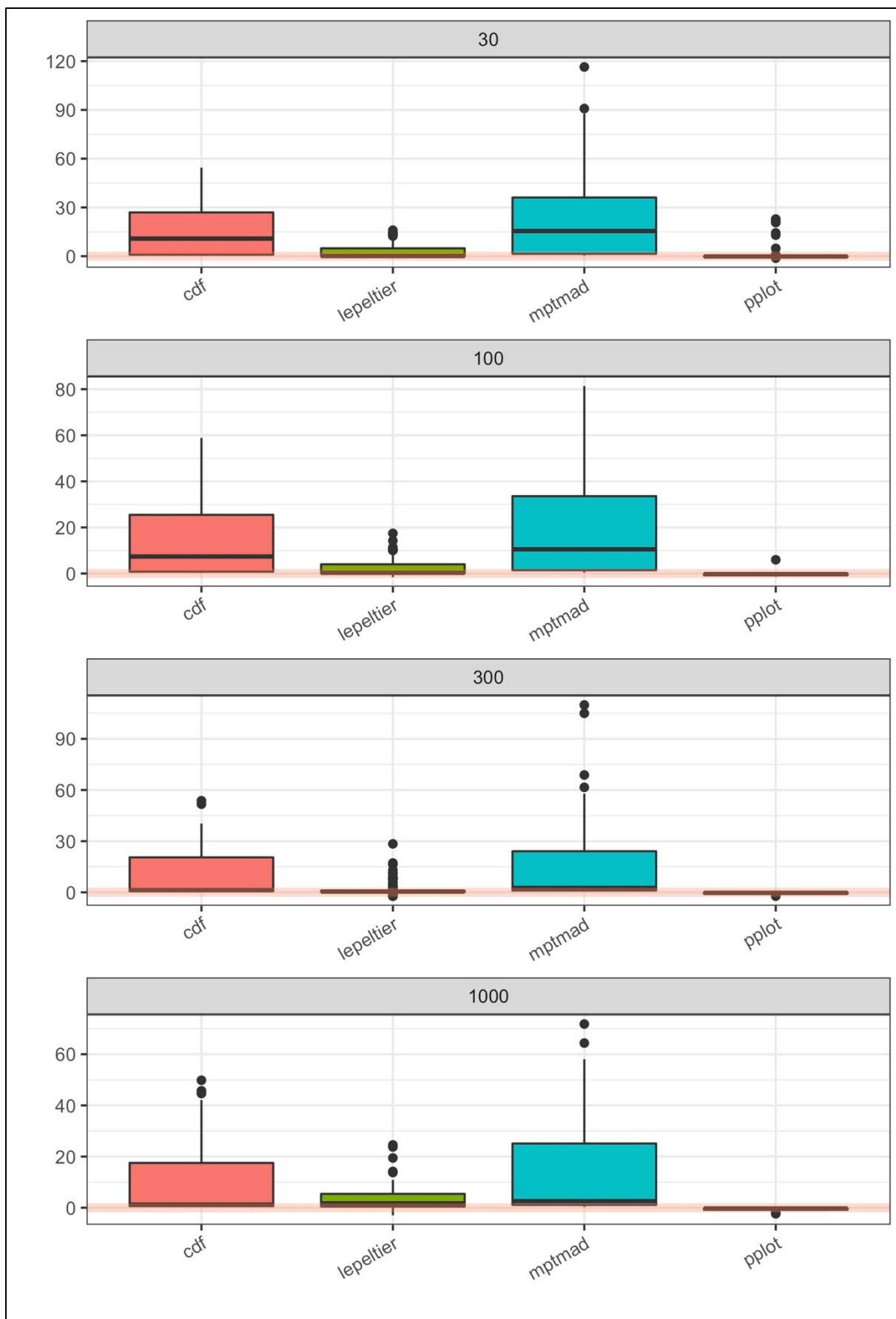
stabilnosti u procjenama bez obzira na metodu modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti.

Slike 4.26, 4.27, 4.28 i 4.29 prikazuju dijagrame pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ) za 30, 100, 300 i 1000 uzoraka. *Lepeltierova* i *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* i u ovom slučaju imaju najbolja svojstva (centralnosti te raspona, odnosno stabilnosti procjene).

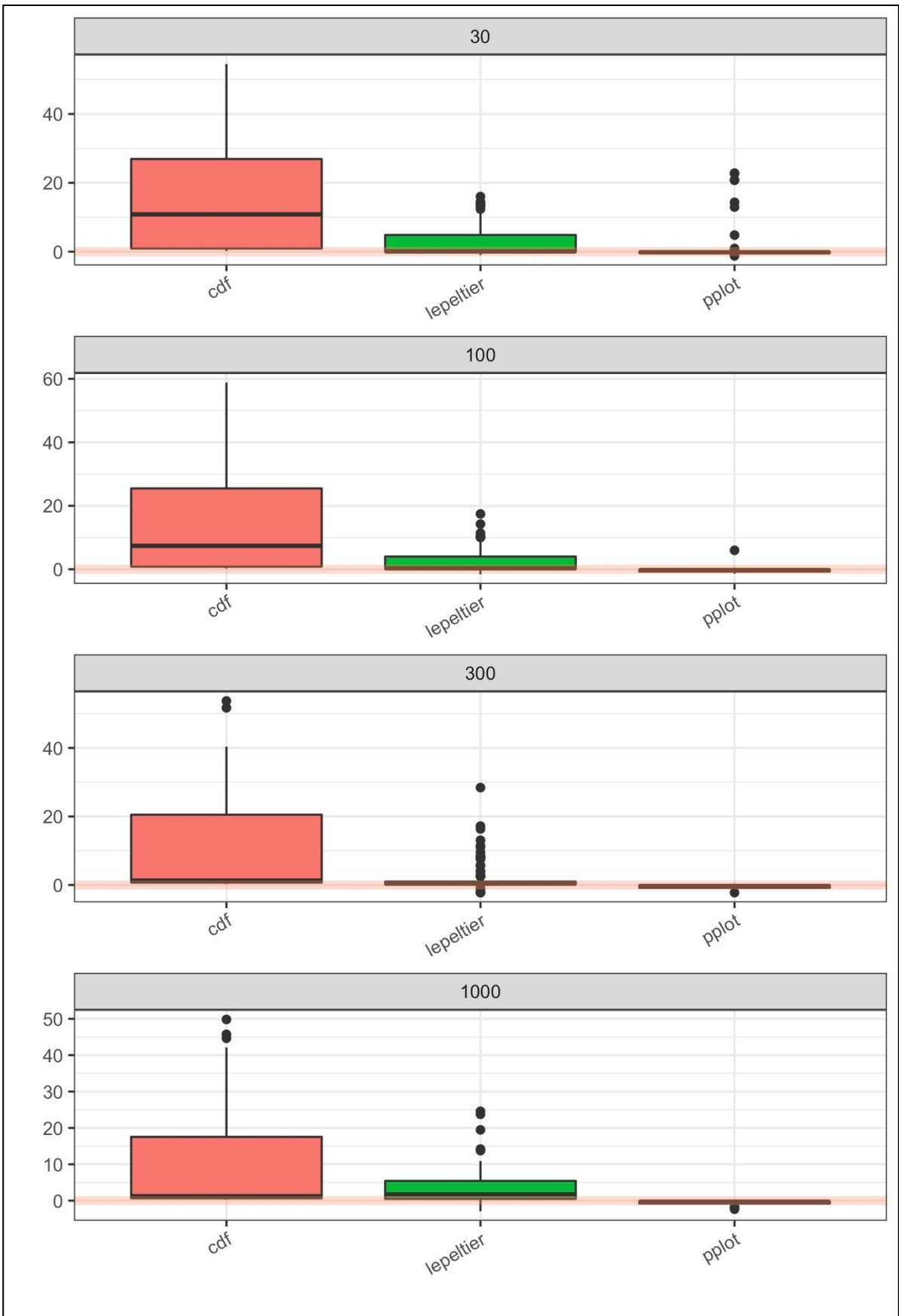
Za usporedbu najboljih metoda, dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ, kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30, 100, 300 i 1000 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu* prikazani su zajedno na Slikama 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 i 4.37. Promatrajući usporedno sve rezultate može se primijetiti već uočeno, da porastom udjela vrijednosti ispod LOQ-a dolazi do promjene u stabilnosti procjene kod *Lepeltierove metode* te *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu* kod uzoraka s 30 mjerenja. U scenarijima do 20% vrijednosti ispod LOQ-a te sa zamjenom s vrijednosti  $1 \cdot \text{LOQ}$  *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* prikazuje bolje rezultate, dok se s 20% do 30% vrijednosti ispod LOQ-a *Lepeltierova metoda* pokazuje stabilnijom. Također, pristranost procjene, procijenjena kroz odmak medijana od vrijednosti 0 (bez pogreške), najbolja je kada se vrijednosti ispod LOQ-a mijenjaju s vrijednostima  $1 \cdot \text{LOQ}$ . Kod većeg broja uzoraka *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* podjednako je dobra kao i *Lepeltierova metoda*. U prosjeku blago i bolja s obzirom na pristranost.



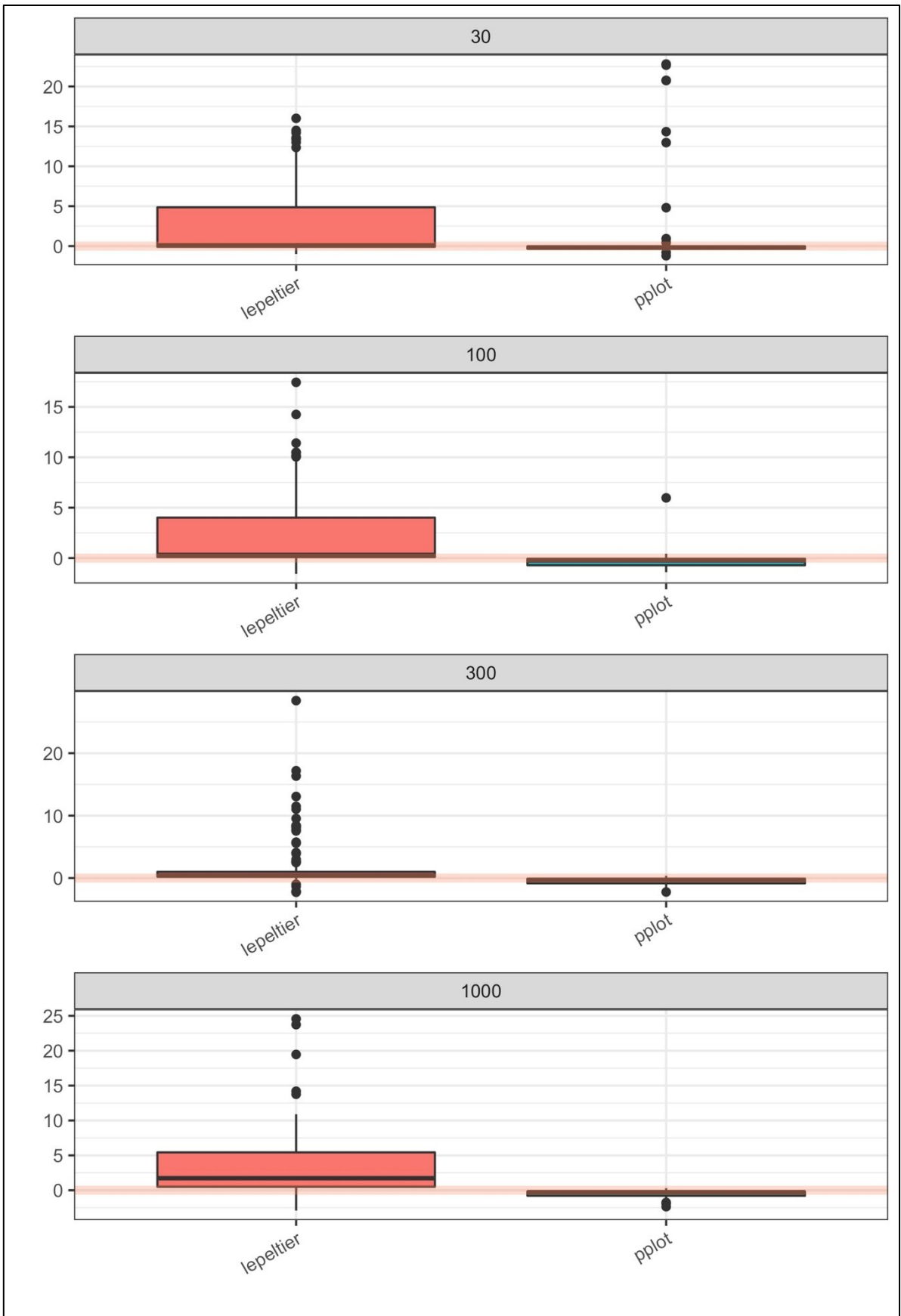
Slika 4.10. Dijagrami pravokutnika za sve odabrane metode s prikazom apsolutne greške



Slika 4.11. Dijagrami pravokutnika bez *Iterativne 2-sigma metode* s prikazom apsolutne greške

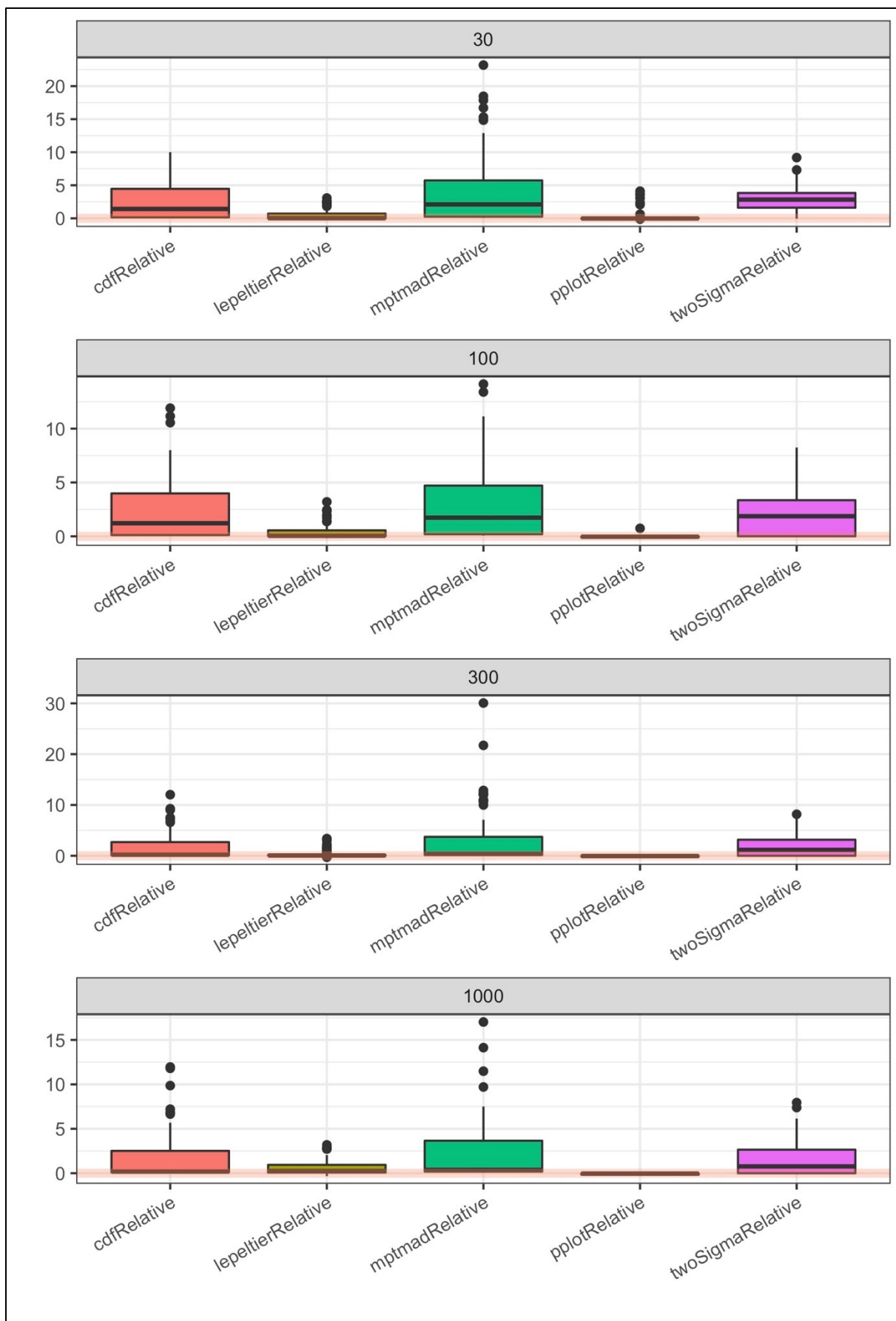


Slika 4.12. Dijagrami pravokutnika bez *Iterativne 2-sigma metode* i *Medijan +2MAD metode* s prikazom apsolutne greške

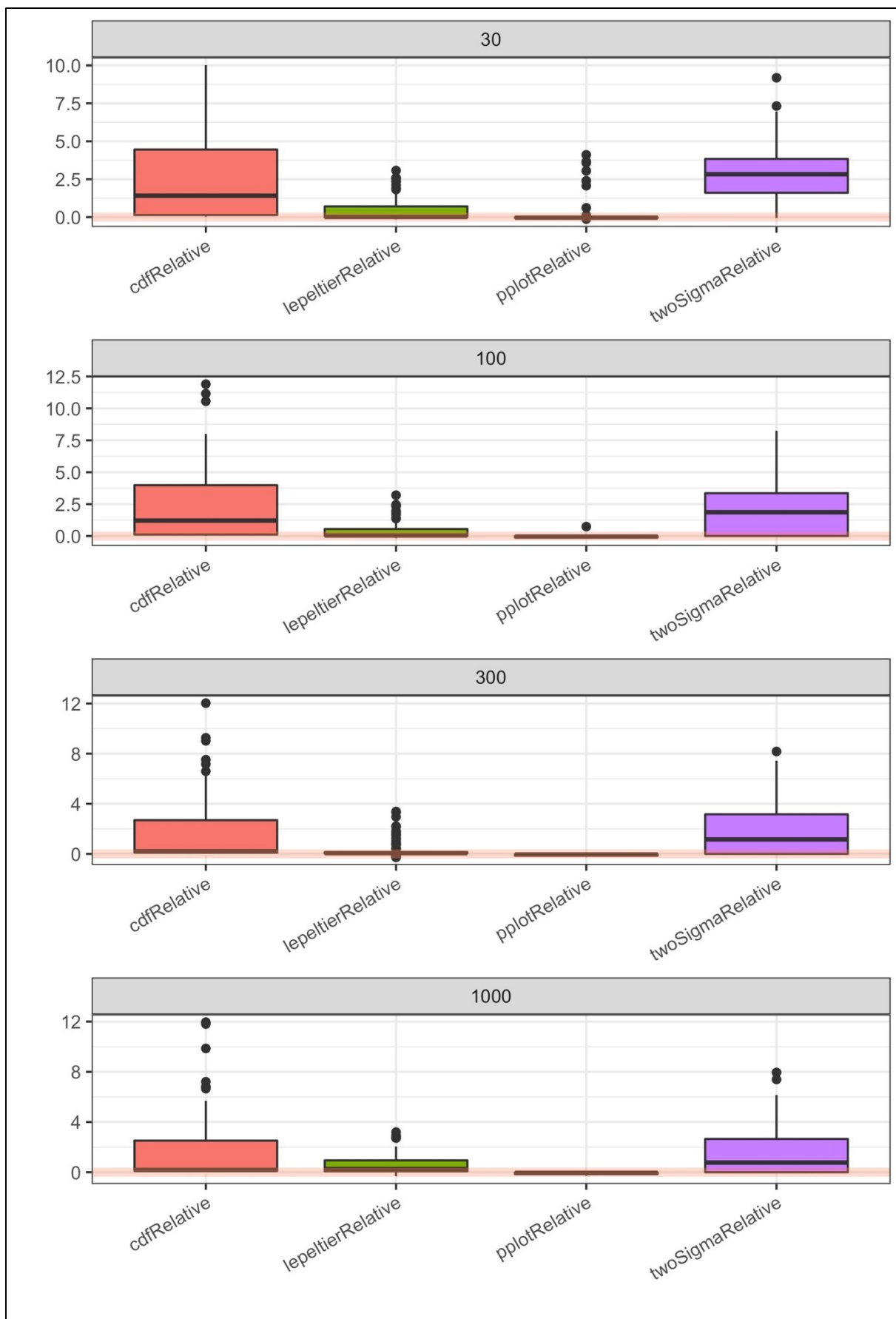


Slika 4.13. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*

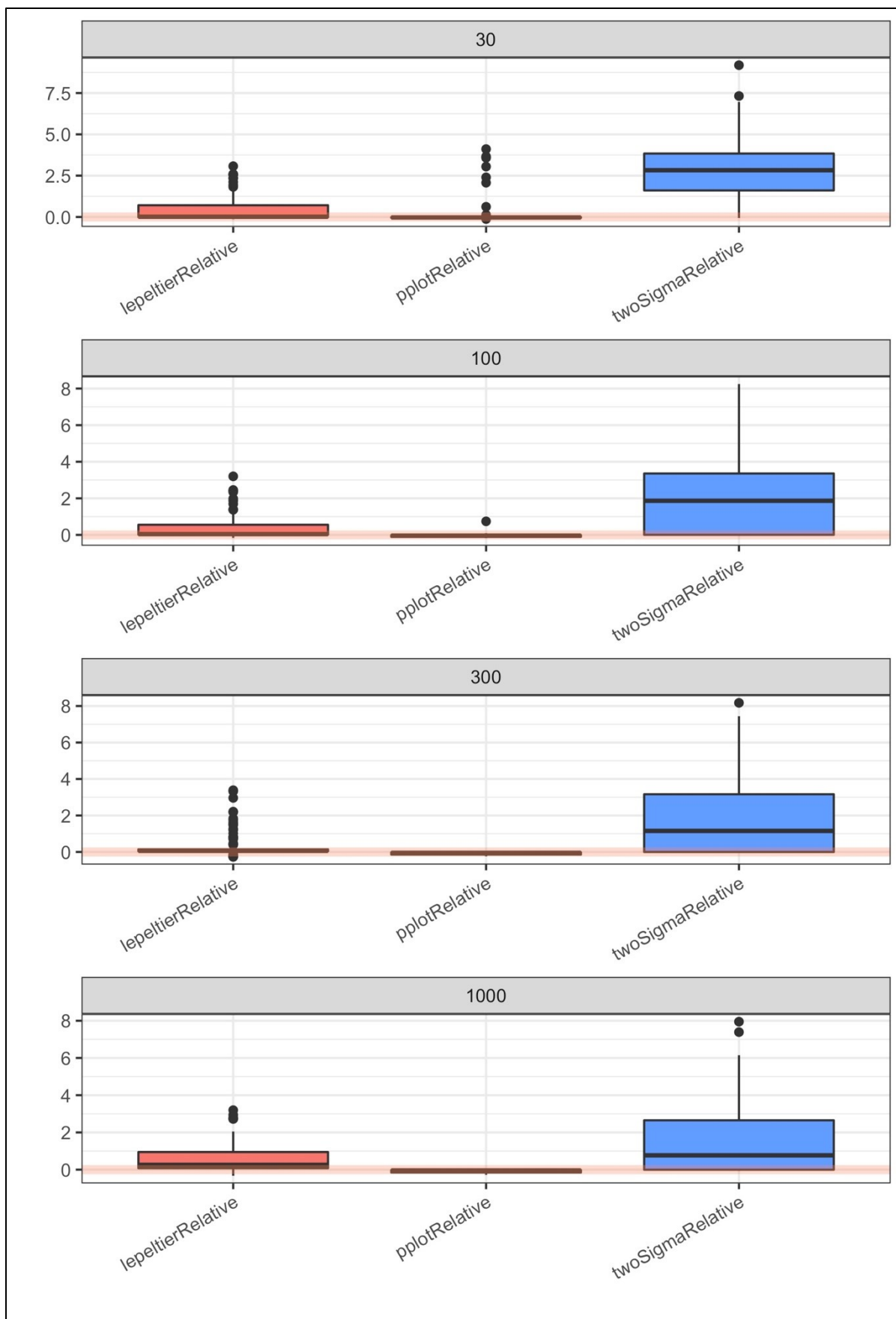




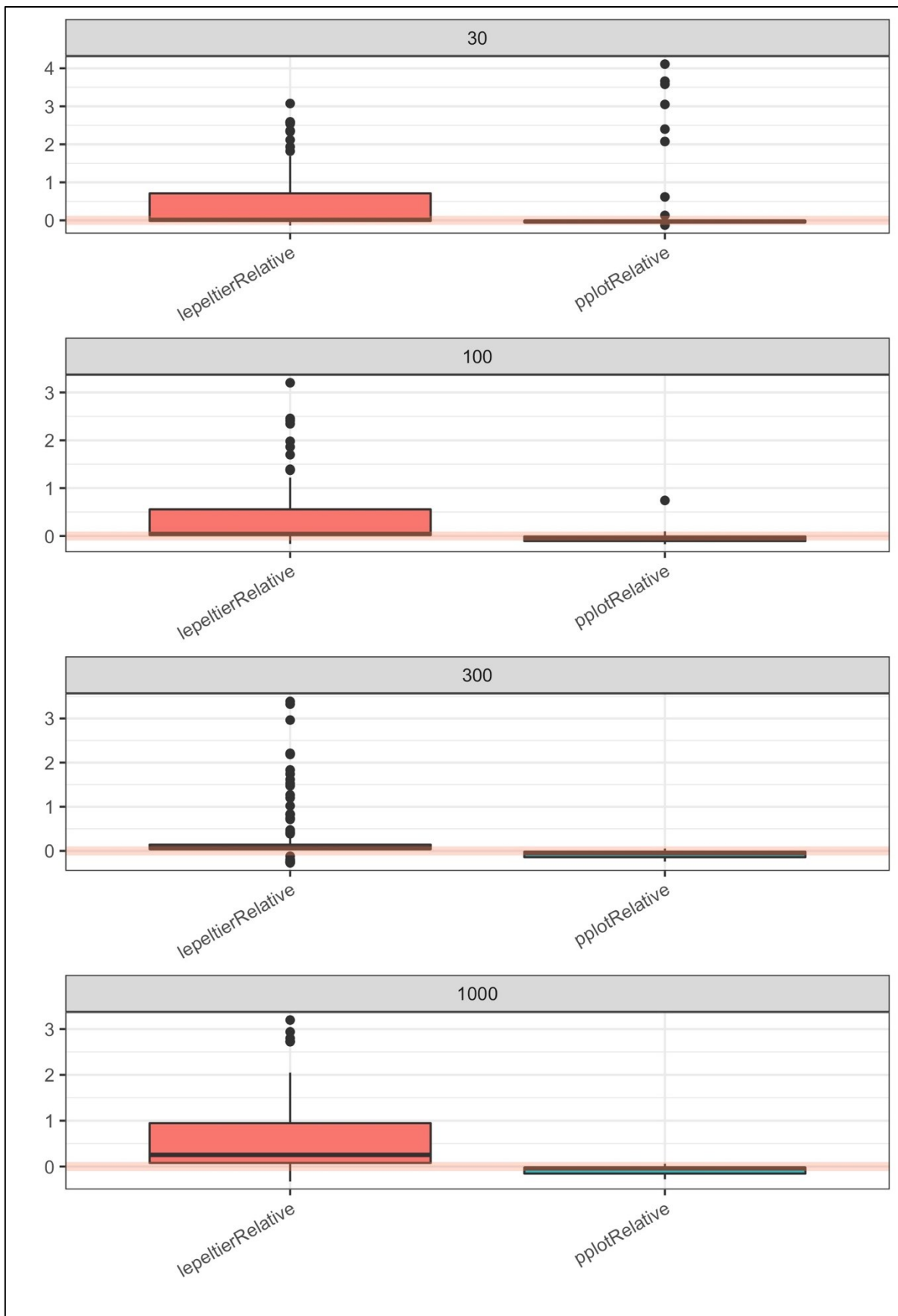
Slika 4.14. Dijagrami pravokutnika za sve odabrane metode s prikazom relativne greške



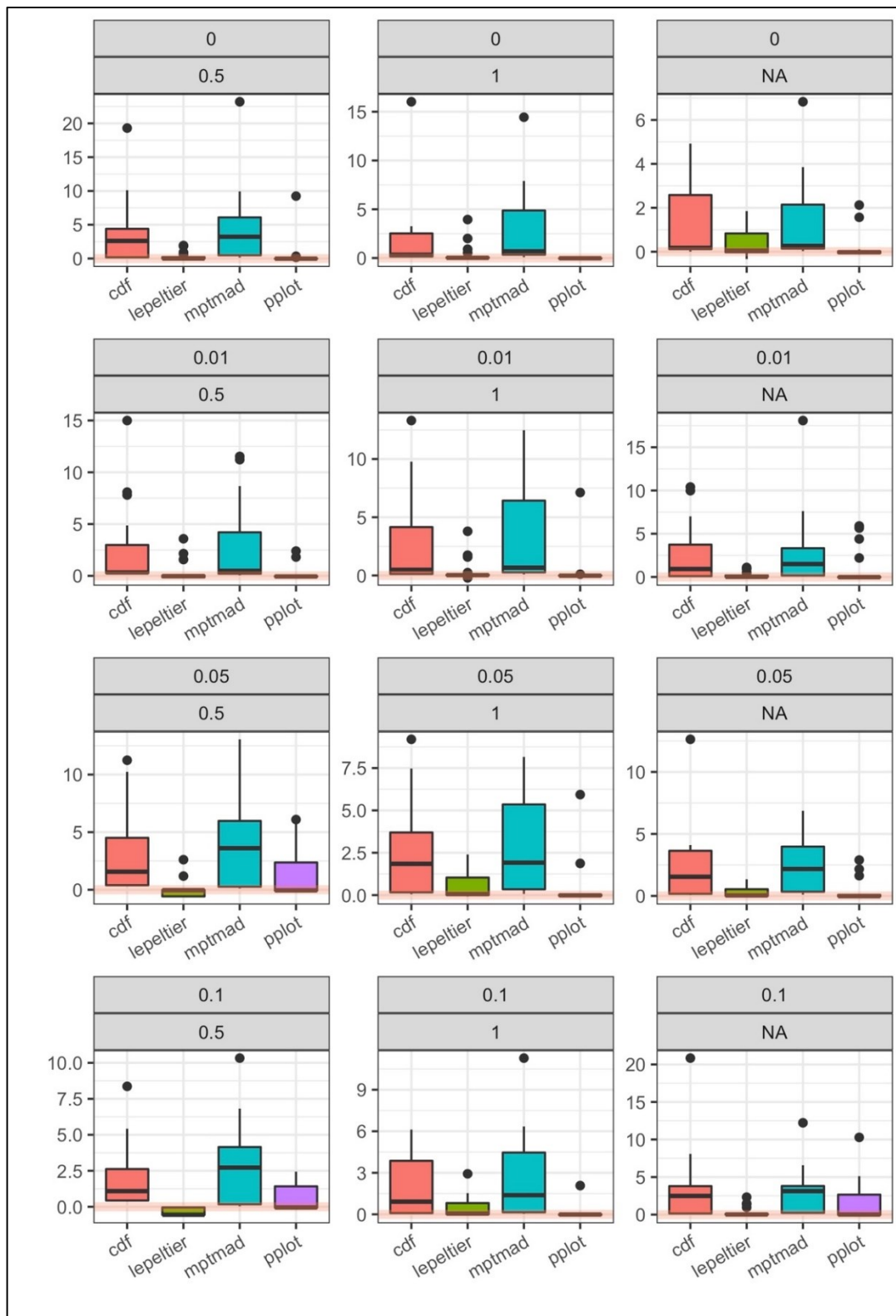
Slika 4.15. Dijagrami pravokutnika bez *Medijan +2MAD* metode s prikazom relative greške



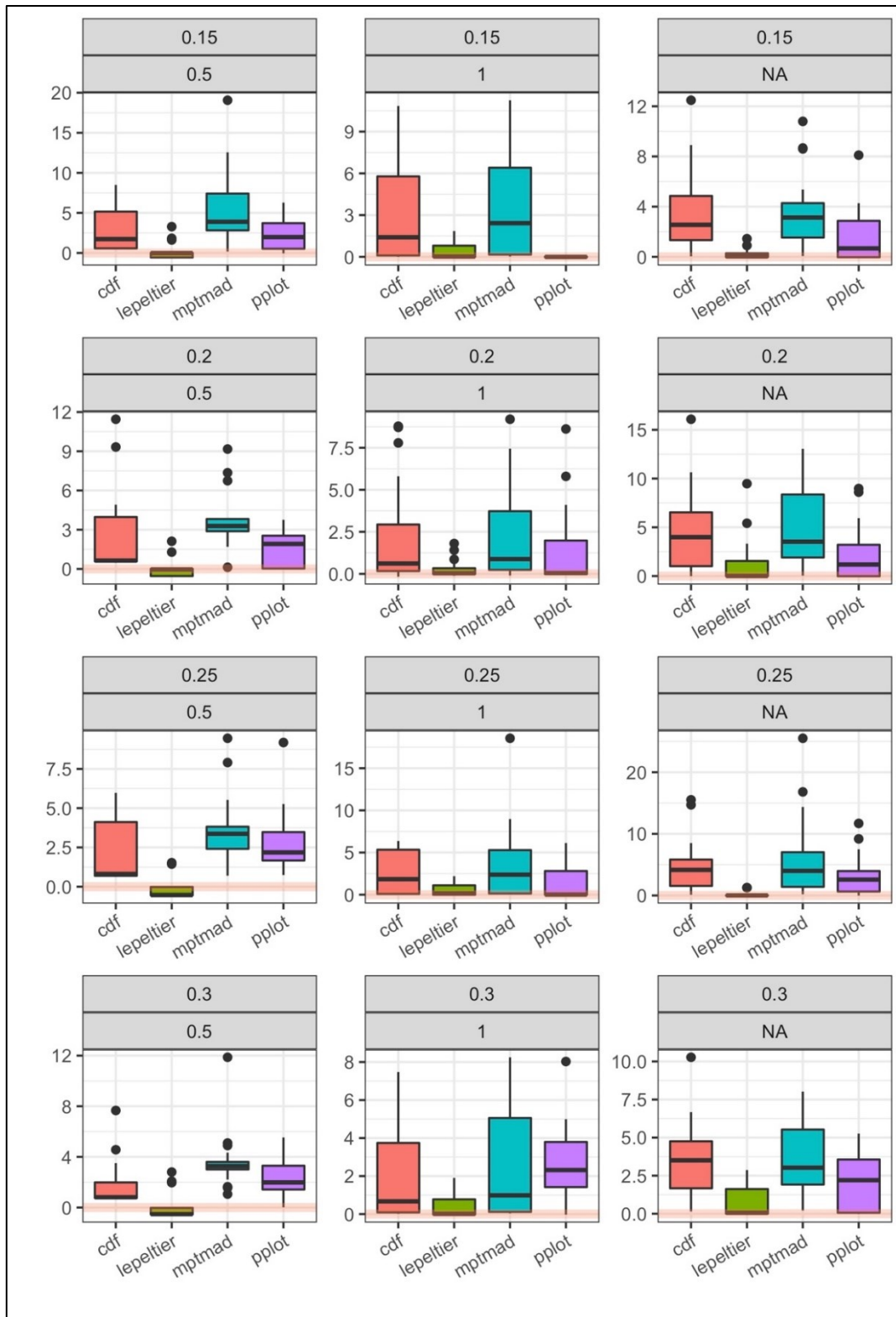
Slika 4.16. Dijagrami pravokutnika bez *Iterativne 2-sigma metode* i metode pomoću *Izračunate funkcije raspodjele* s prikazom relativne greške



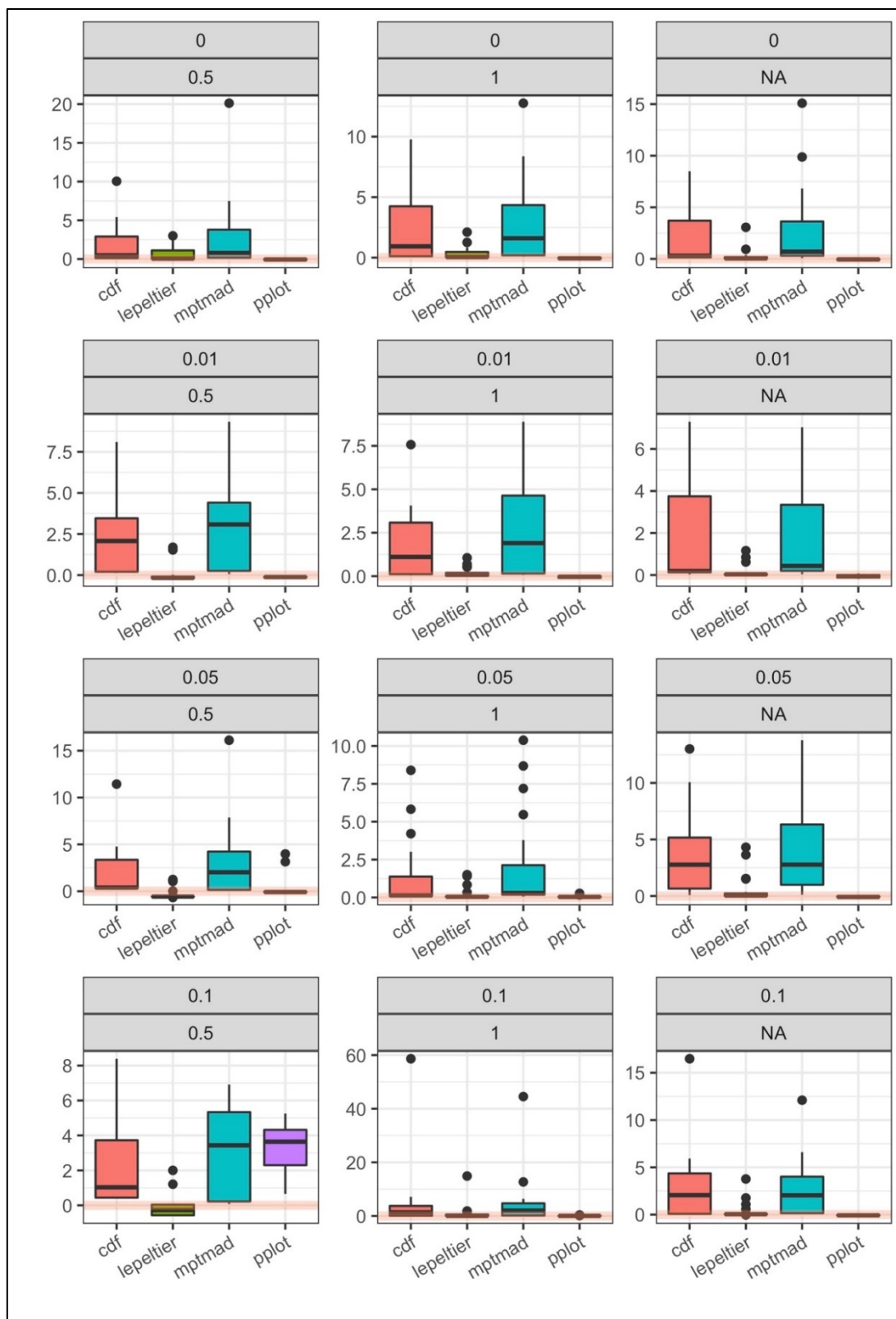
Slika 4.17. Dijagrami pravokutnika s prikazom relativne greške za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



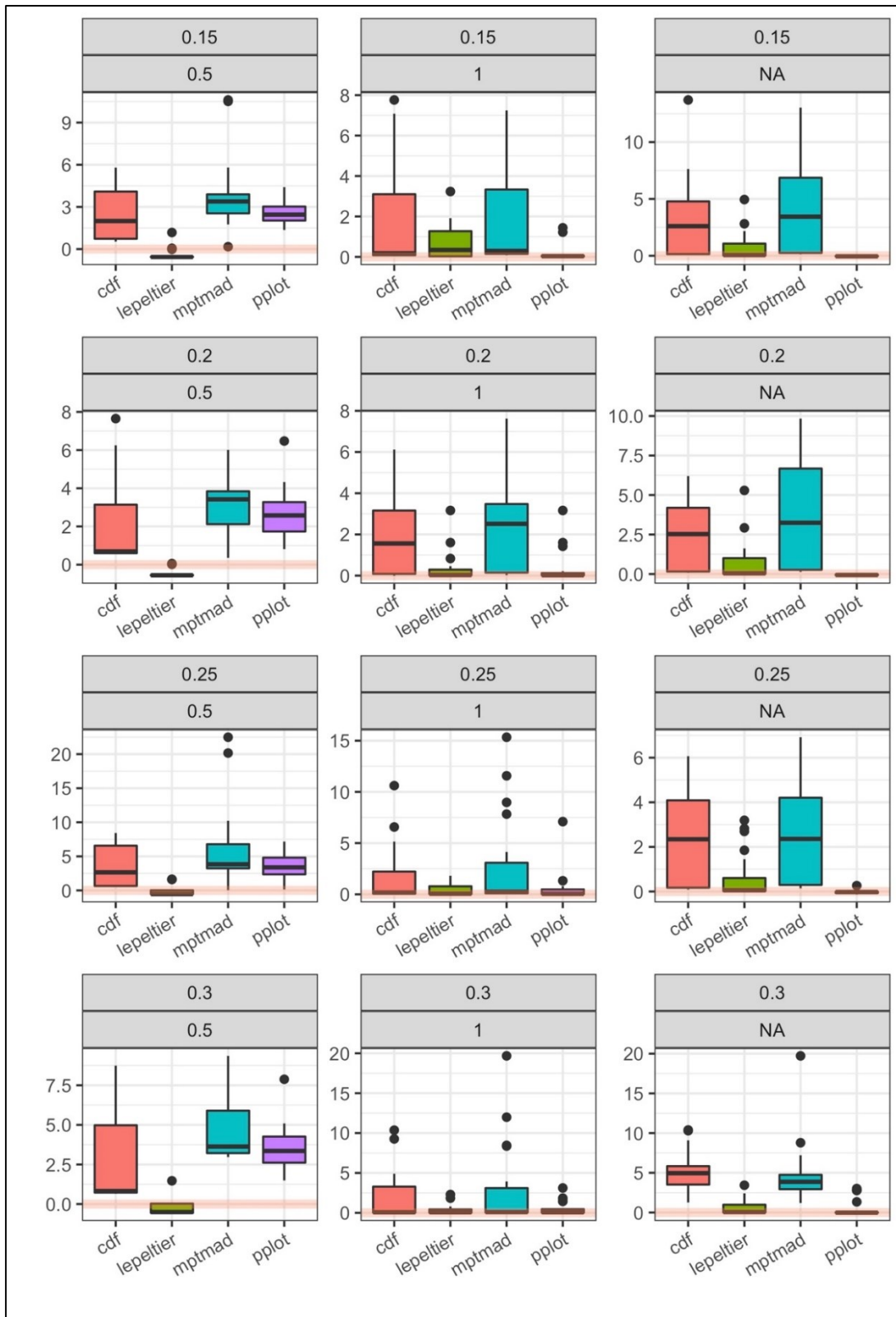
Slika 4.18. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30 uzoraka



Slika 4.19. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30 uzoraka

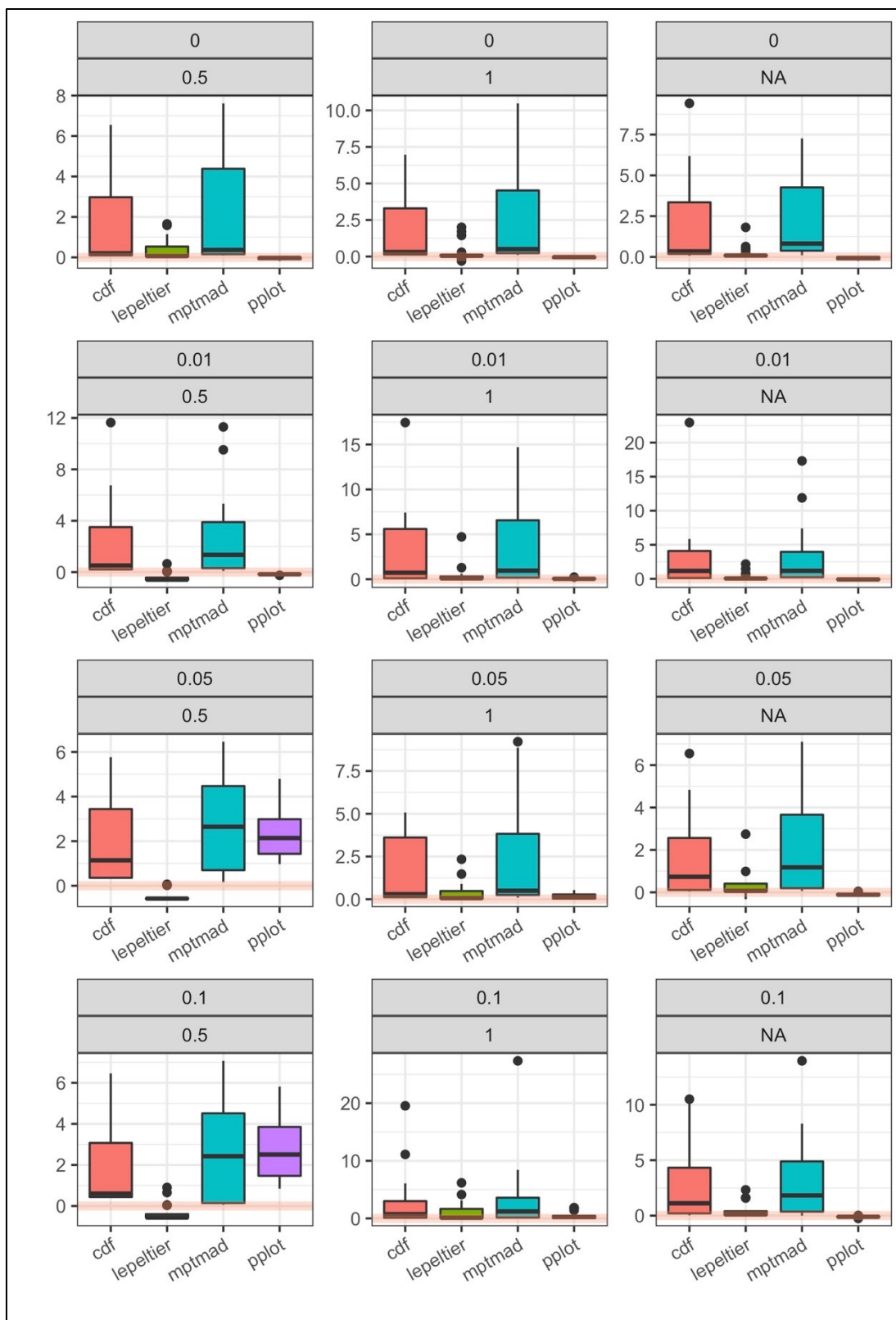


Slika 4.20. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 100 uzoraka

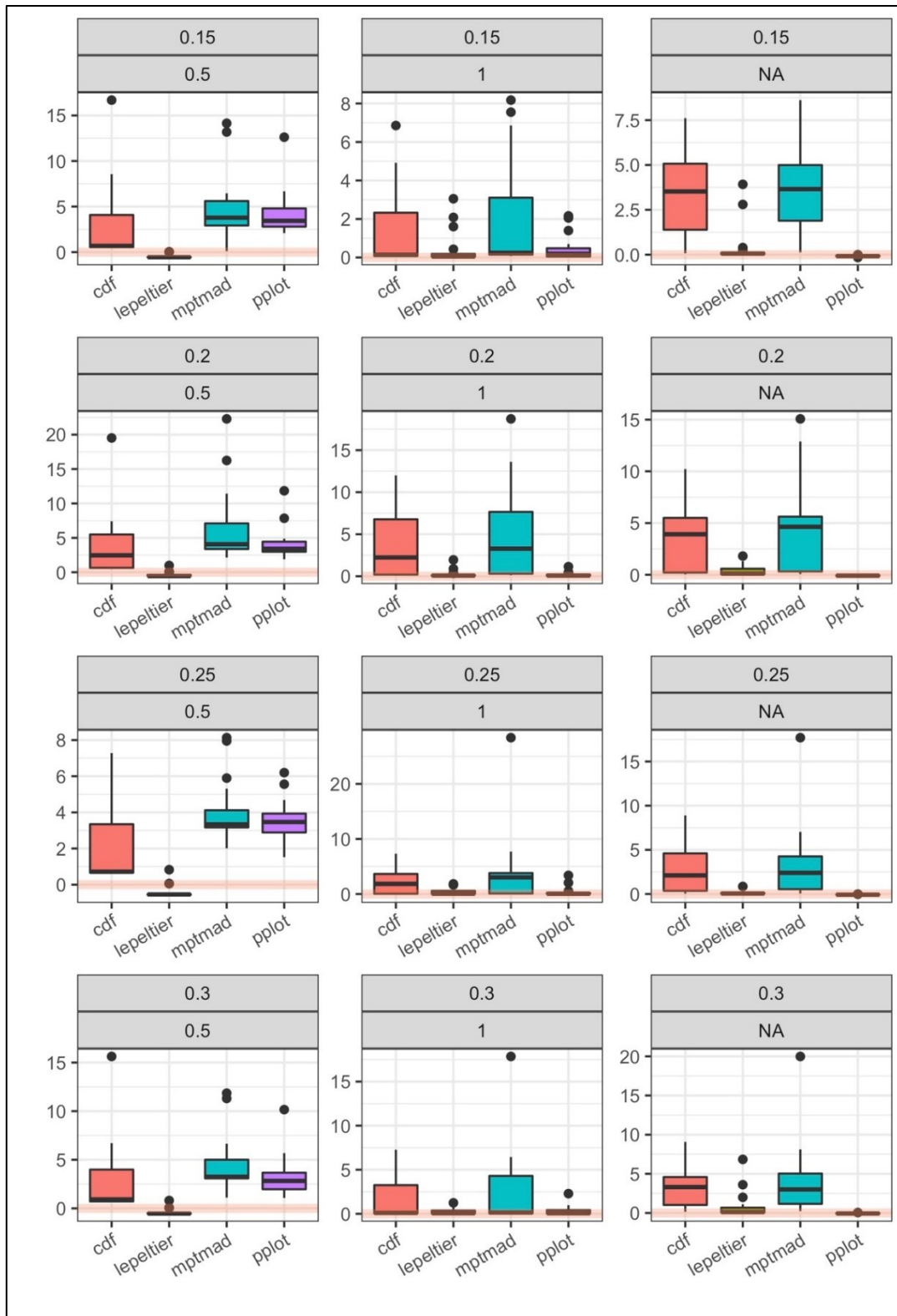


Slika 4.21. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metoda ma modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 100 uzoraka

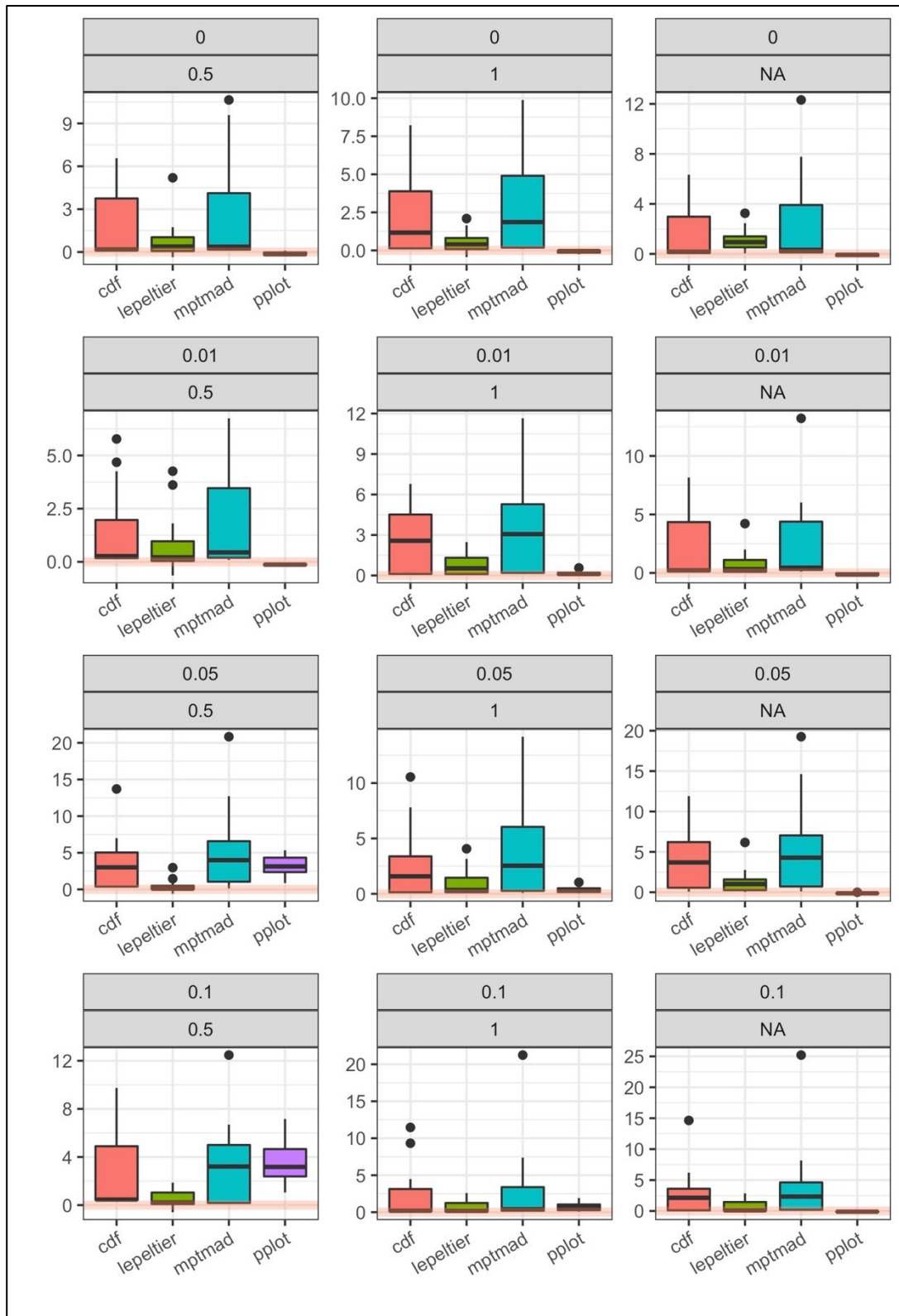




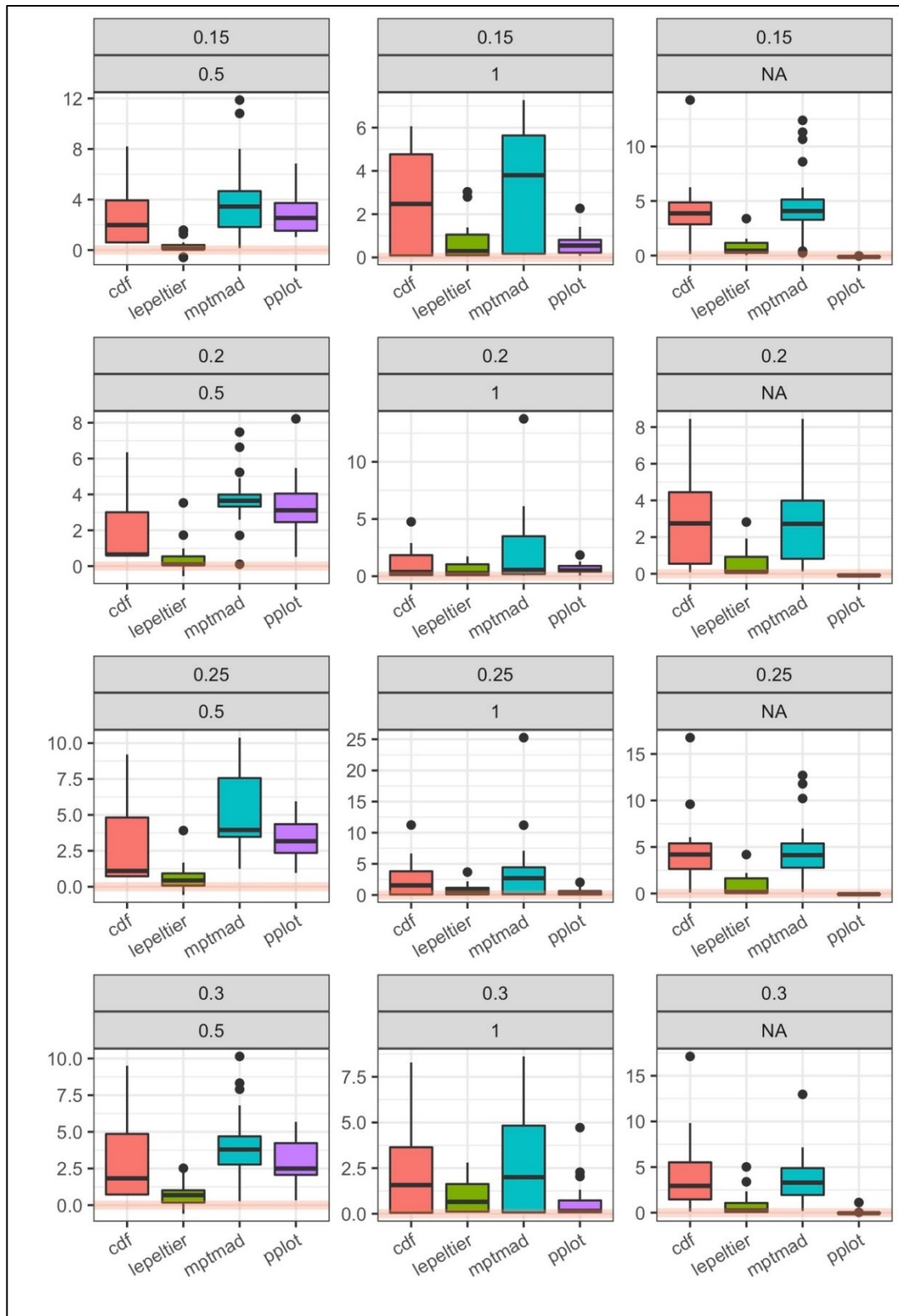
Slika 4.22. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 300 uzoraka



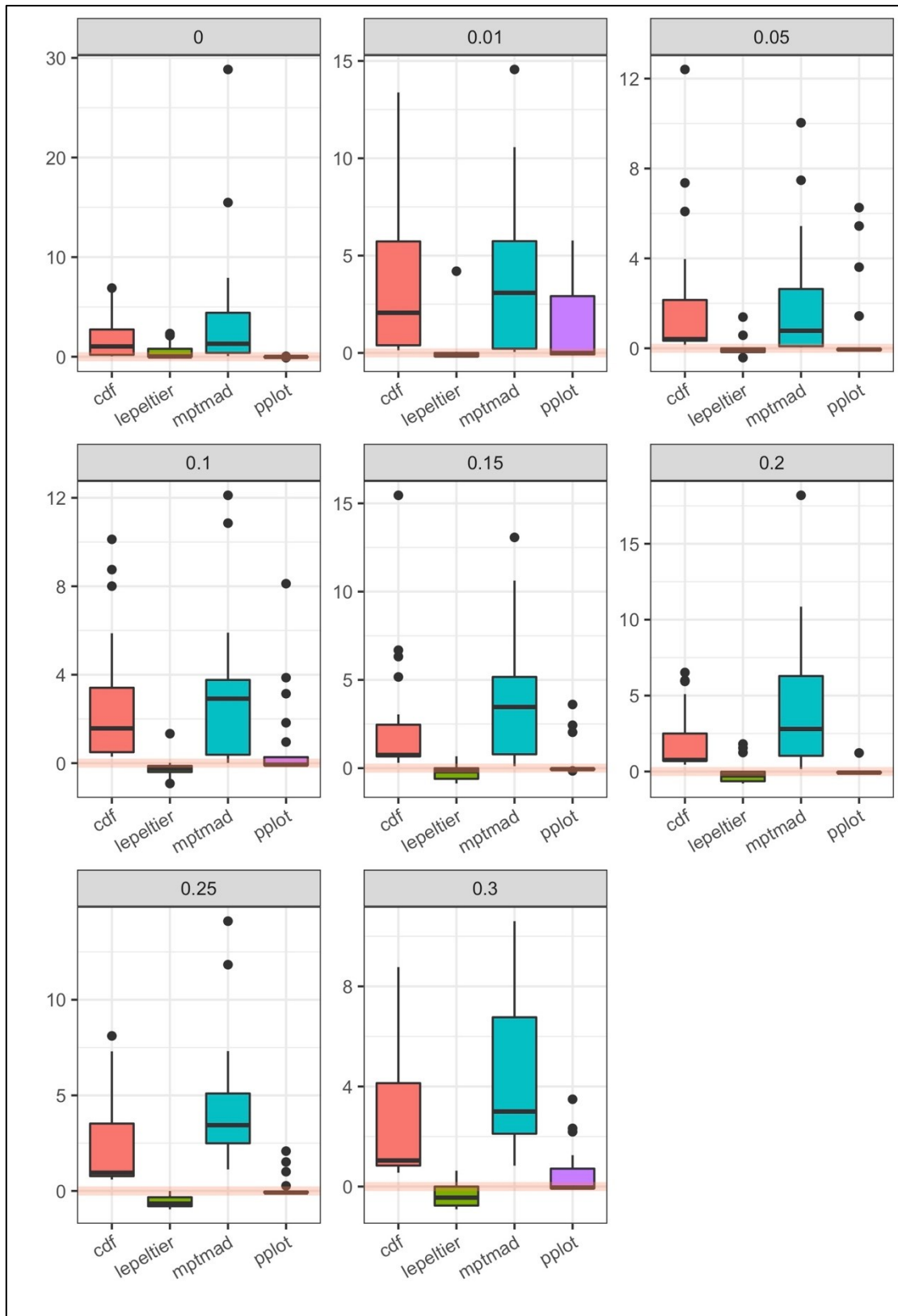
Slika 4.23. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 300 uzoraka



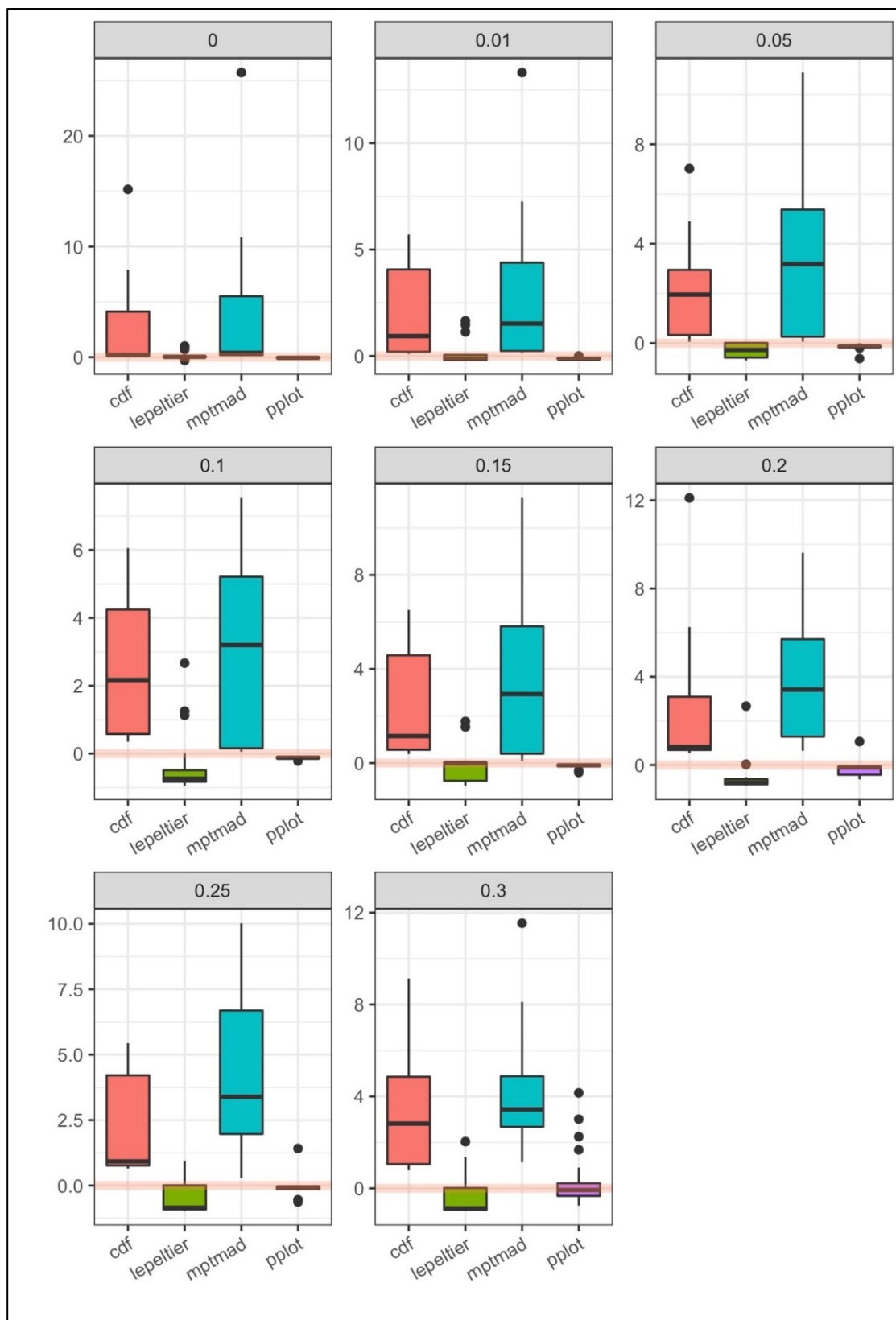
Slika 4.24. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 1000 uzoraka



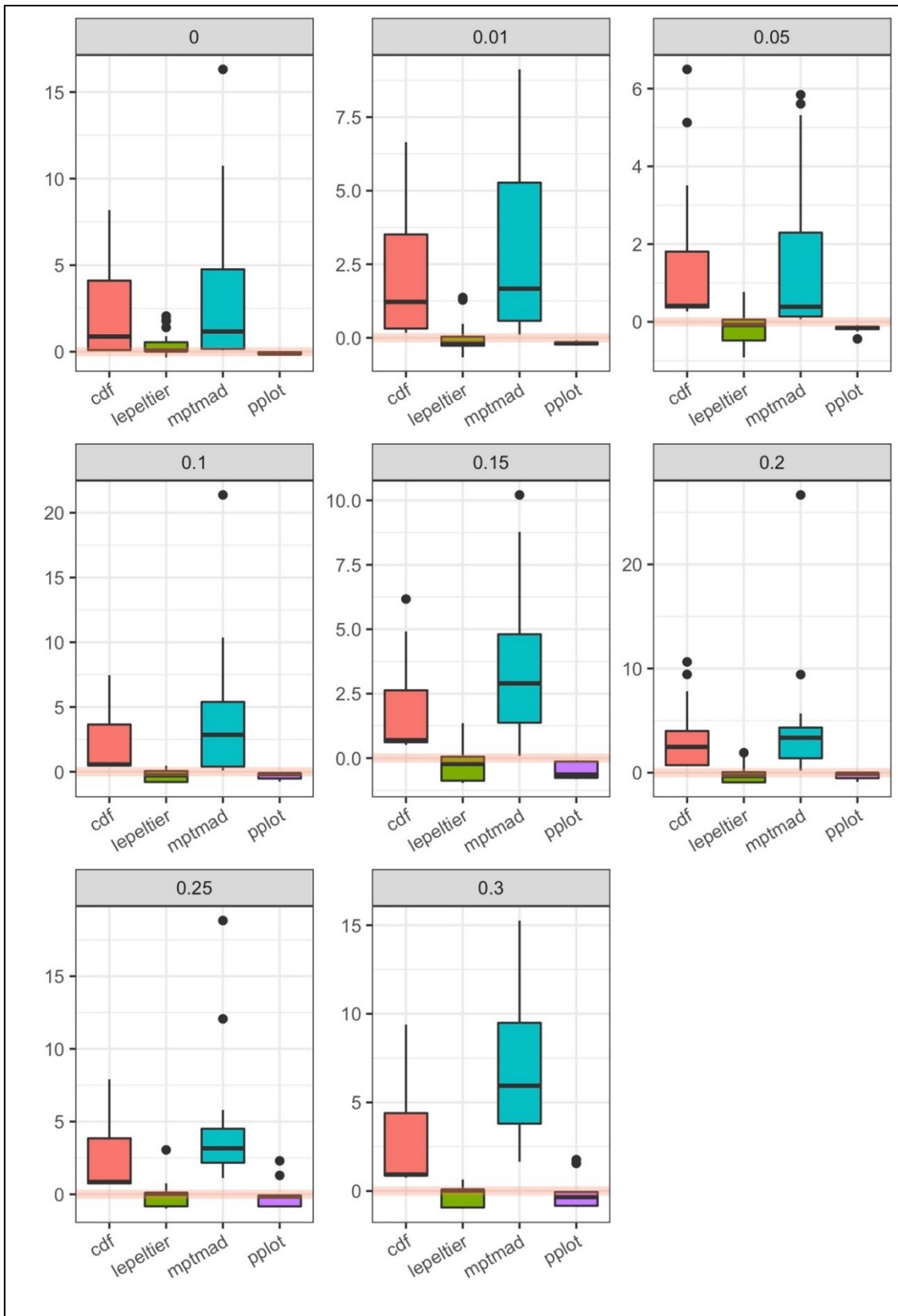
Slika 4.25. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 1000 uzoraka



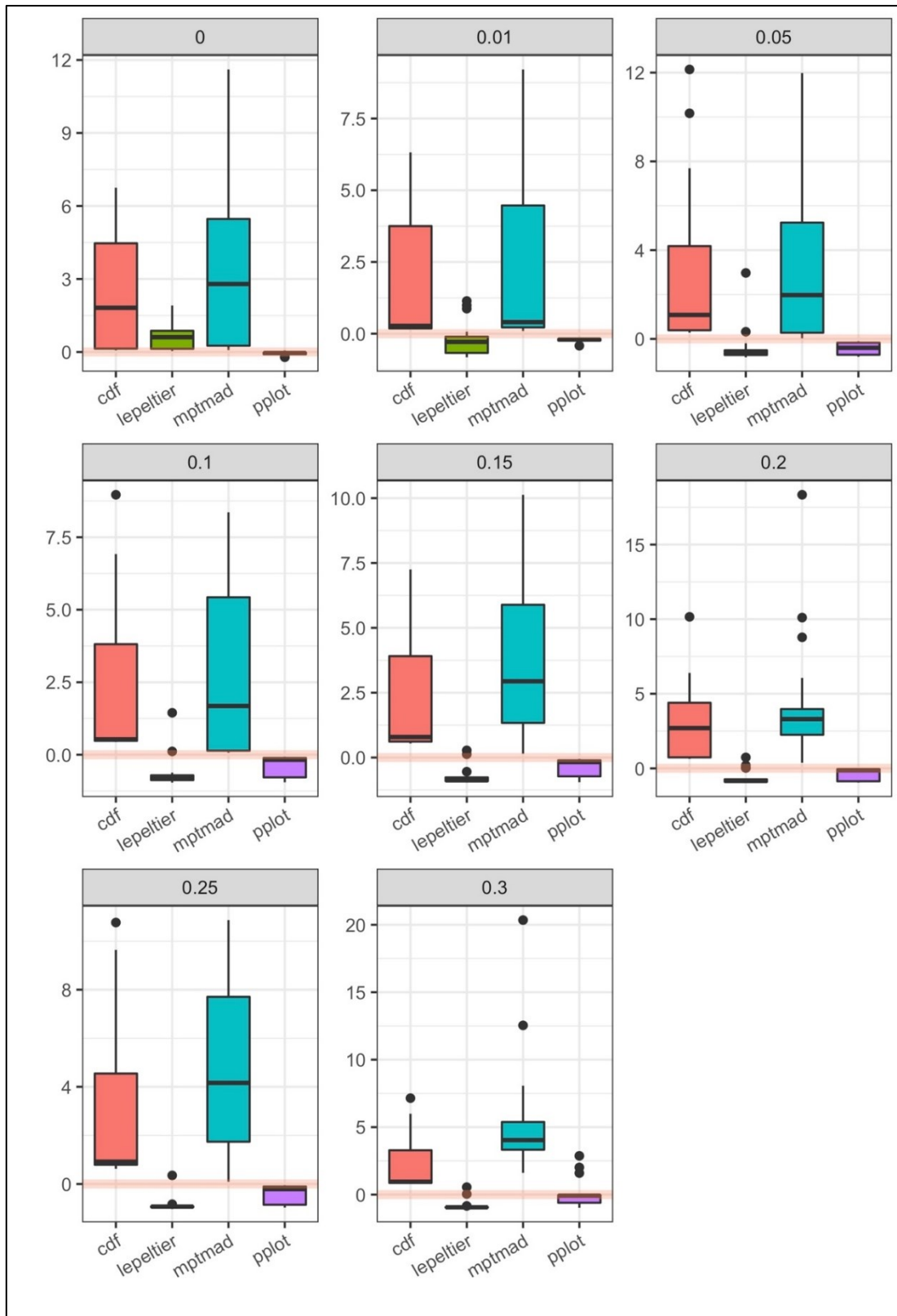
Slika 4.26. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ) za 30 uzoraka



Slika 4.27. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ) za 100 uzoraka

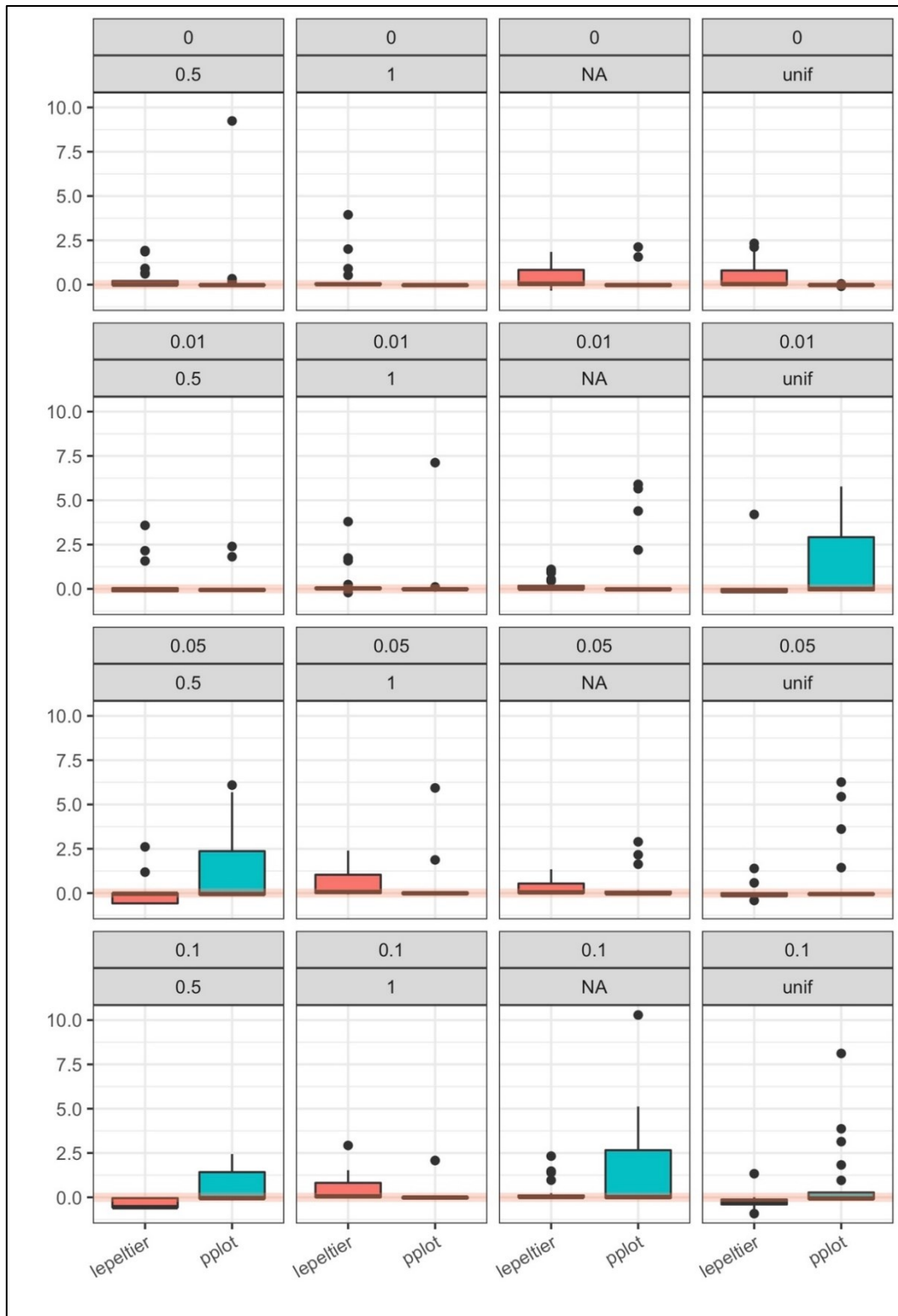


Slika 4.28. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ) za 300 uzoraka

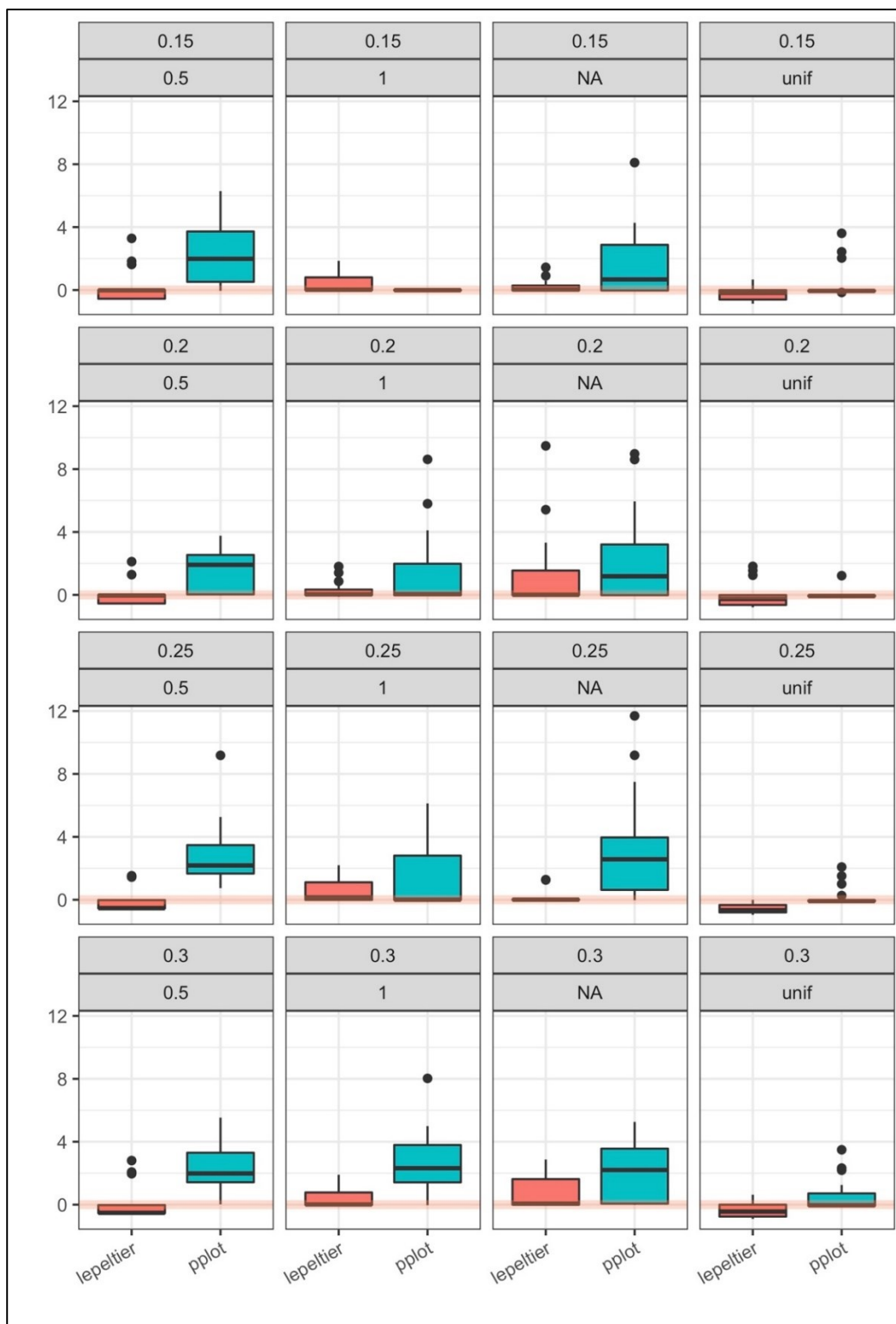


Slika 4.29. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ) za 1000 uzoraka

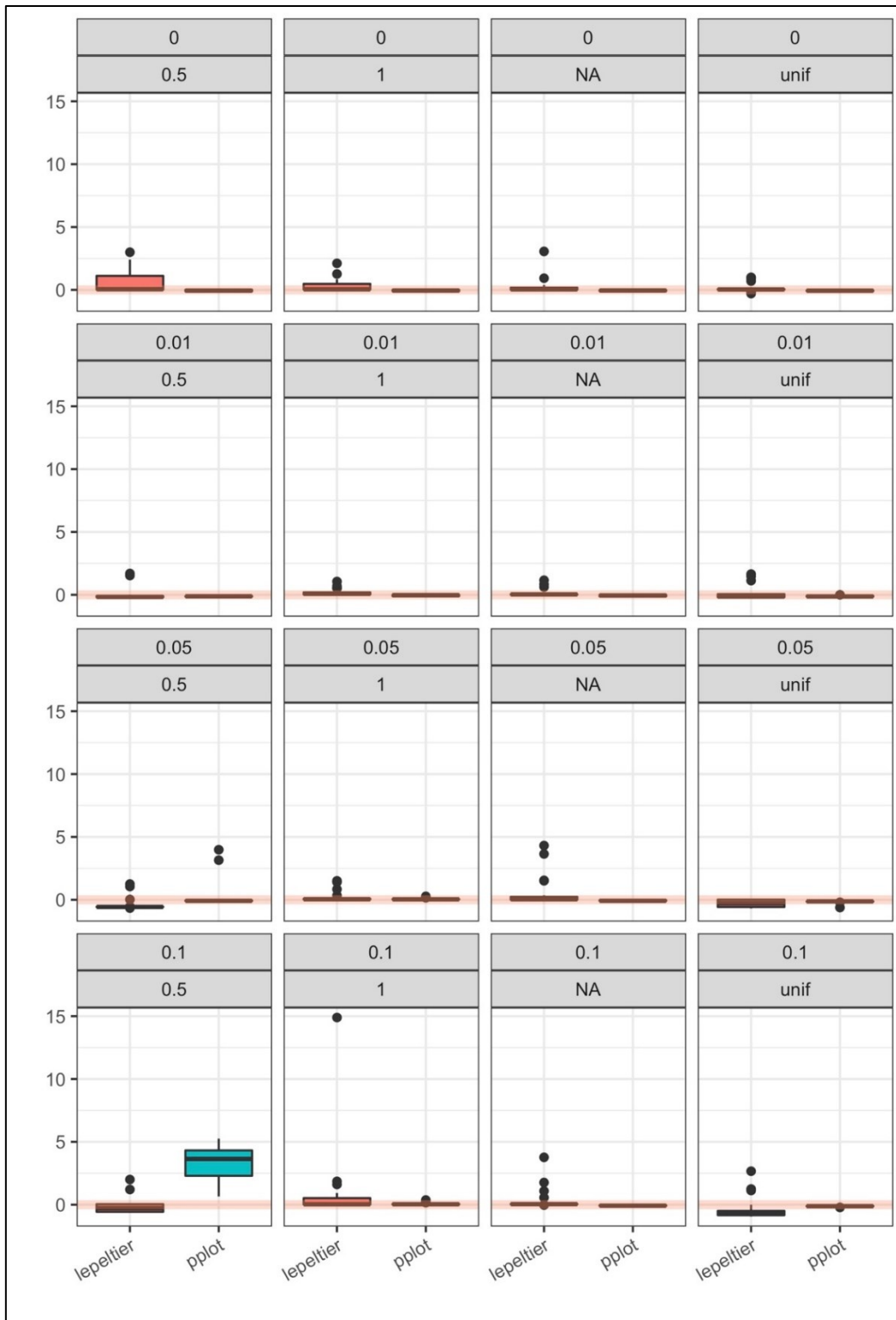




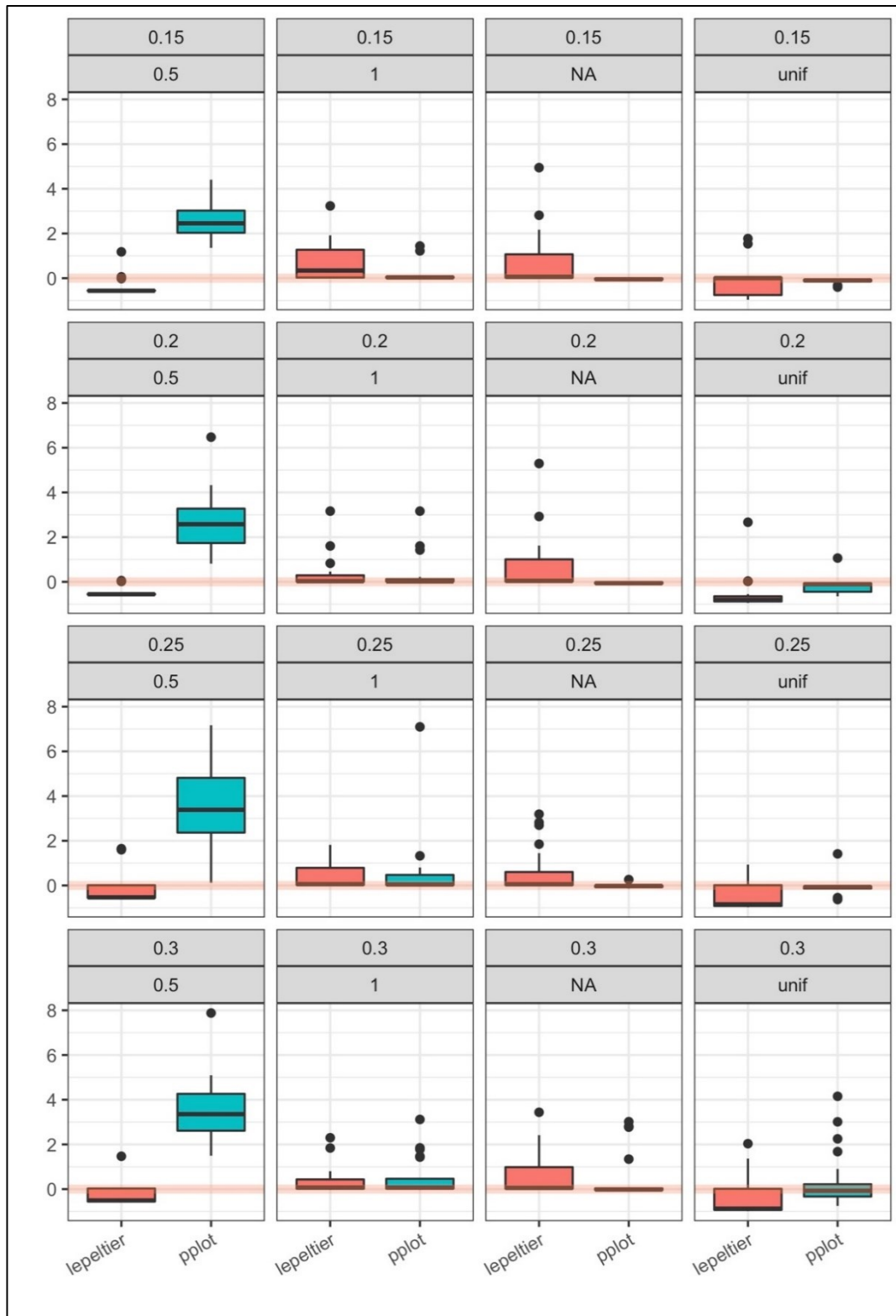
Slika 4.30. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



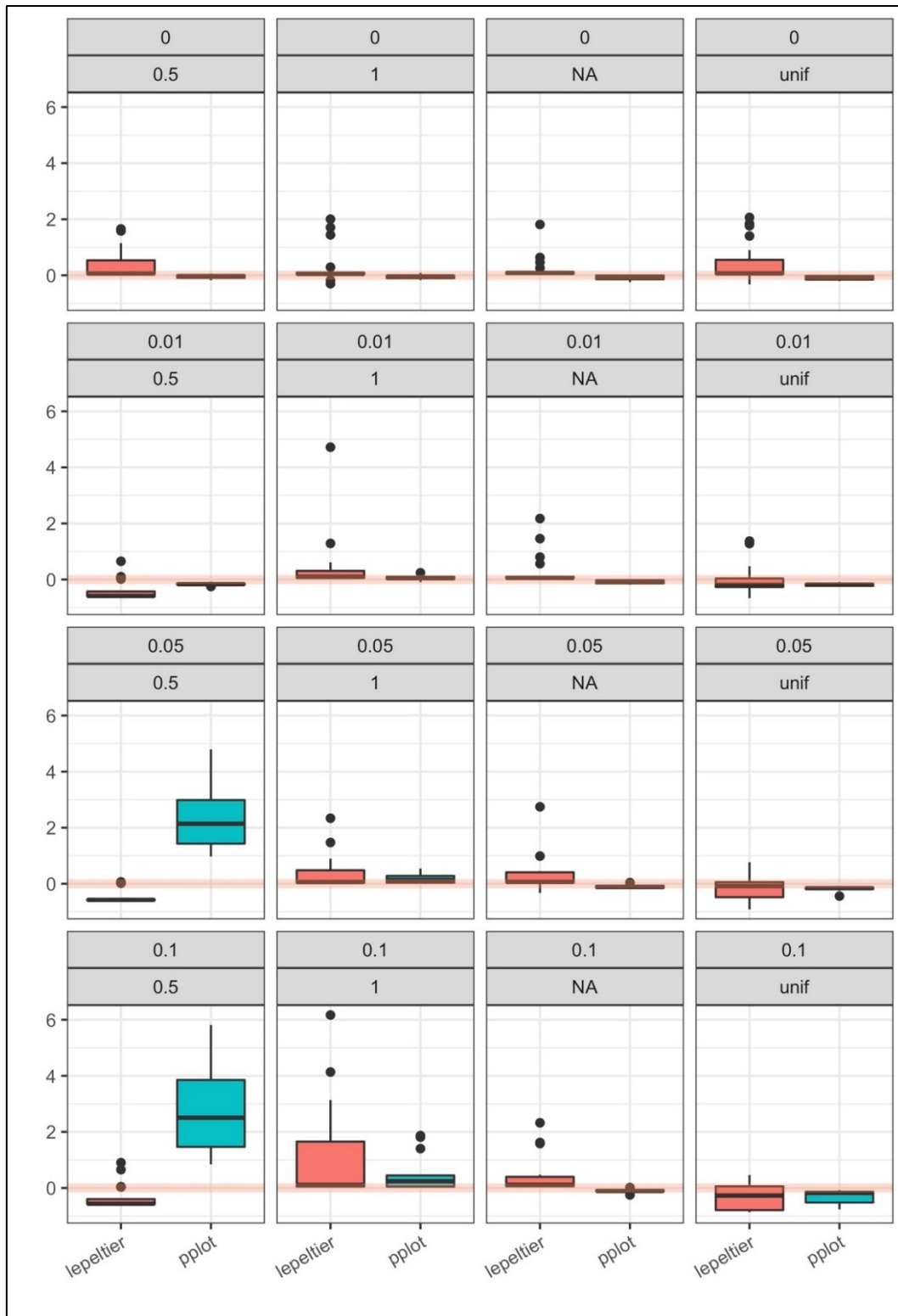
Slika 4.31. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 30 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnoj grafu*



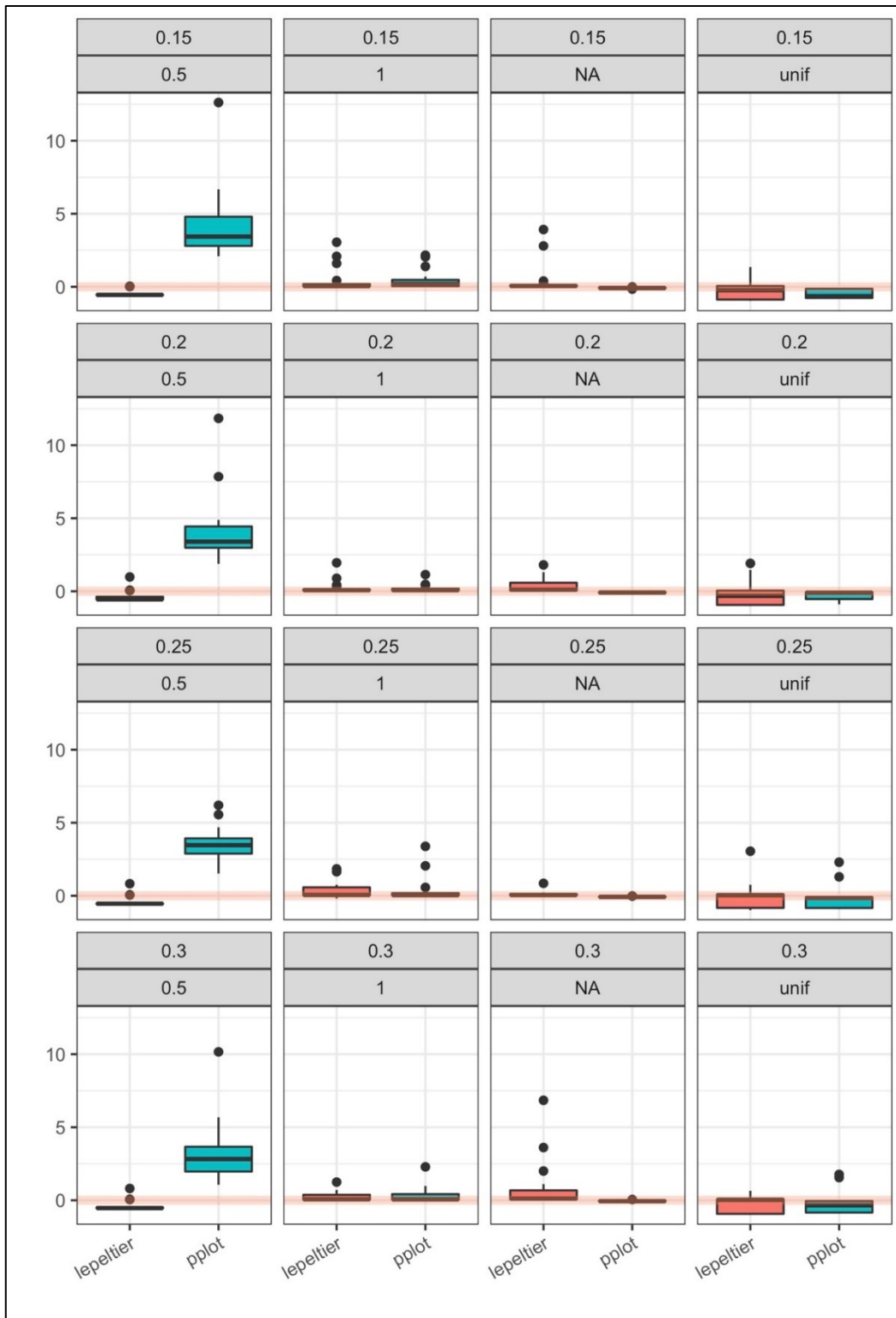
Slika 4.32. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 100 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



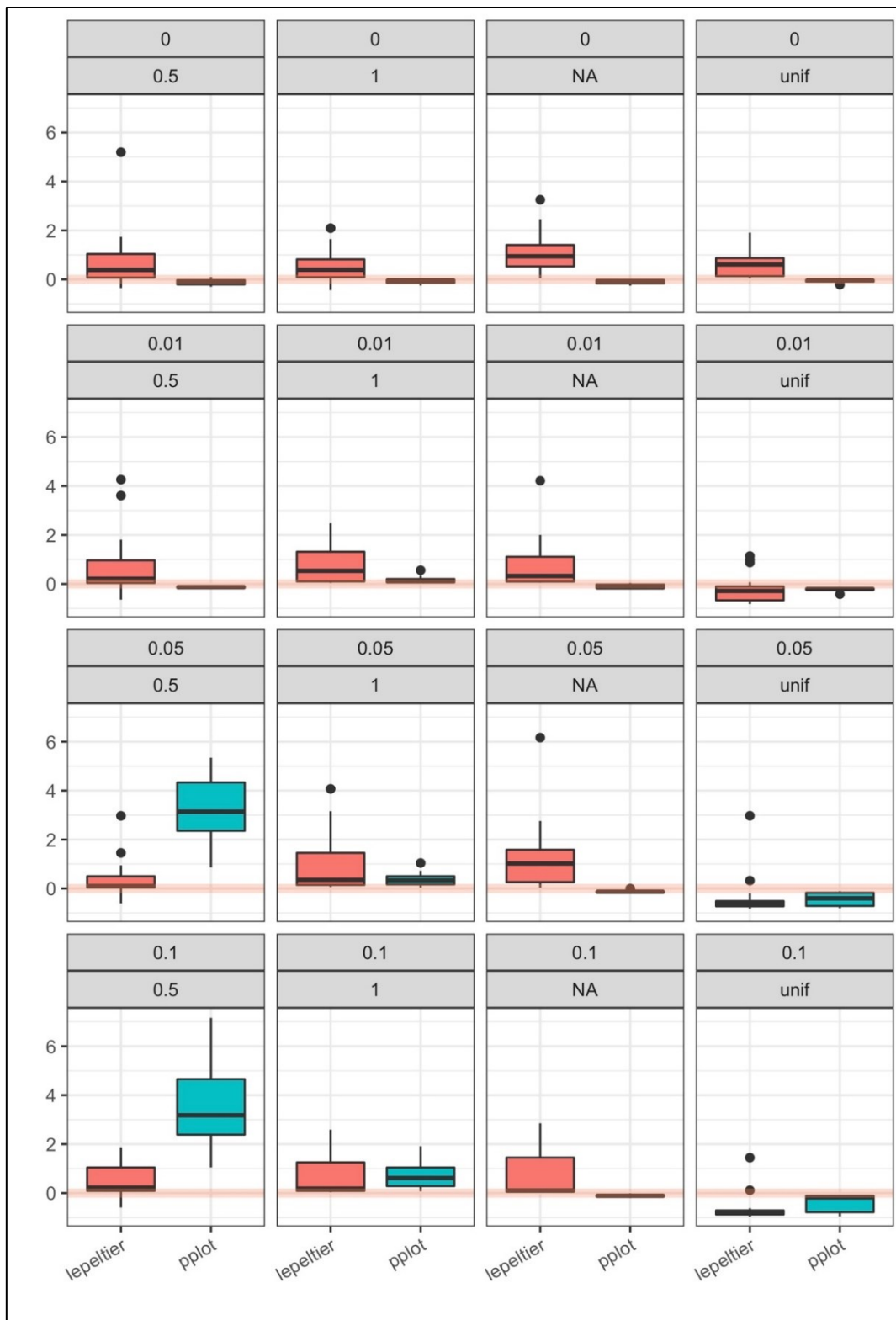
Slika 4.33. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 100 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



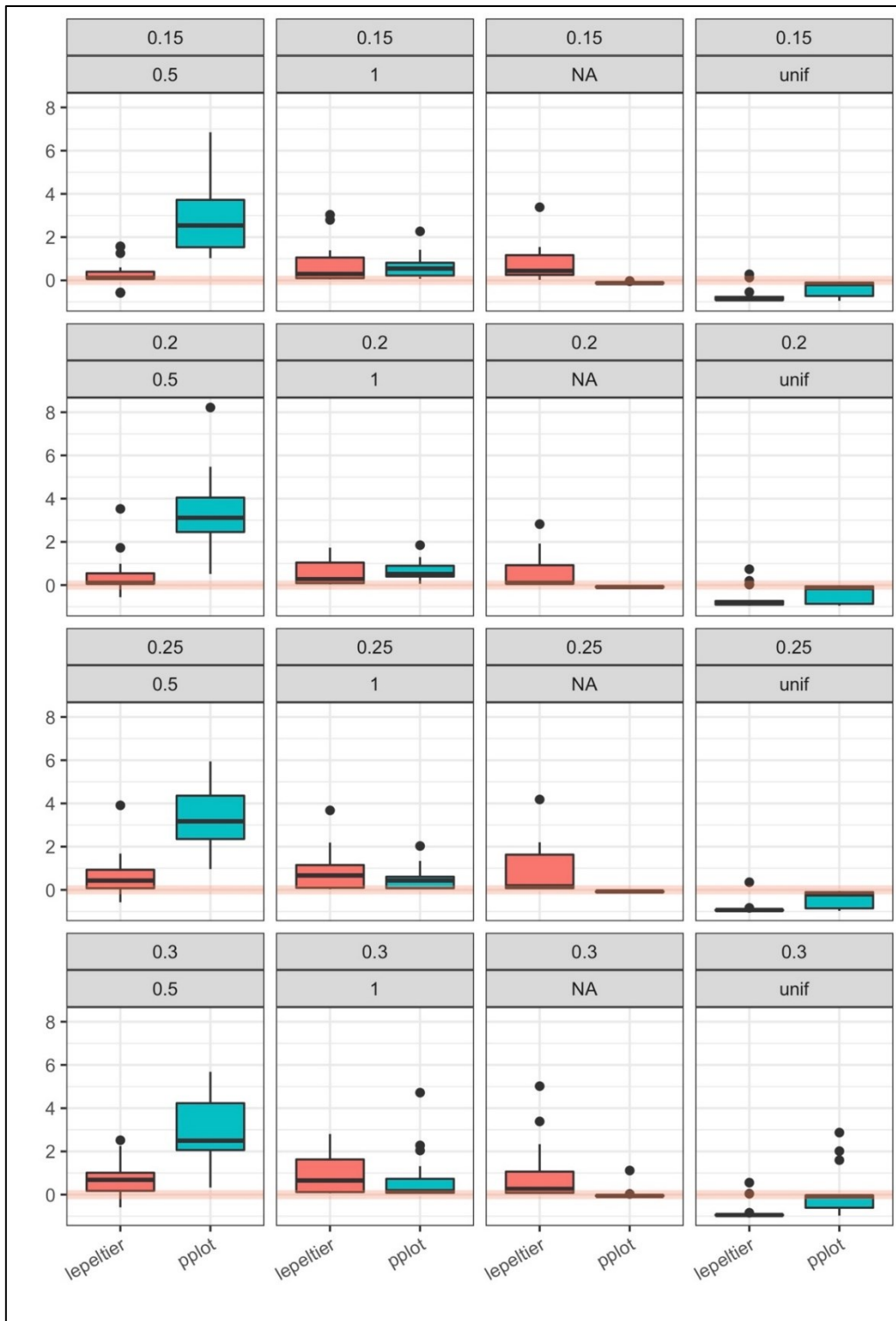
Slika 4.34. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 300 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



Slika 4.35. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 300 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



Slika 4.36. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 0%, 1%, 5%, 10%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s 0,5\*LOQ vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 1000 uzoraka za *Lepeltierovu* i *Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu*



Slika 4.37. Dijagrami pravokutnika s prikazom apsolutne greške u scenariju s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (udio vrijednosti ispod LOQ: 15%, 20%, 25%, 30%) te metodama modeliranja s vrijednostima ispod LOQ vrijednosti (slučajnim uniformnim izborom između 0 i vrijednosti LOQ kao i izbacivanjem mjerenja ispod LOQ vrijednosti – „NA“, zamjenom s  $0,5 \cdot \text{LOQ}$  vrijednosti – „0,5“, zamjenom sa samom LOQ vrijednosti – „1“) za 1000 uzoraka za Lepeltierovu i Metodu temeljenu na vjerojatnosnom grafu



#### 4.2.6. Preporuke za korištenje metoda za određivanje pozadinskih koncentracija temeljem rezultata simulacijske studije

Primjenom simulacijskih studija ocijenjena je kvaliteta određivanja pozadinskih koncentracija korištenjem relevantnih i standardnih metoda, koje se uobičajeno koriste za tu namjenu. Dobiveni rezultati nedvosmisleno ukazuju na važnost *Lepeltierove* i *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu*. *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* u prosjeku daje najbolje rezultate, dok *Lepeltierova metoda* ima bolje rezultate kod malih uzoraka s visokim udjelima vrijednosti ispod LOQ-a. Prednosti ove dvije metode mogu se također naći i u primjeni ekspertnog hidrogeološkog znanja, budući da istraživač može uvidom u odgovarajuće grafove dati bolju procjenu mjesta infleksije od automatiziranog postupka. Svejedno, automatizirani postupak može se koristiti kao ishodište pri donošenju odluke od strane domenskog stručnjaka, jer može ubrzati postupak obrade podataka.

Uzorci s manje od 30 mjerenja nisu bili uključeni u simulacijsku studiju, s obzirom na nestabilnosti koje se dobivaju kod simulacija te bi se trebali obrađivati na način koji odredi domenski stručnjak (hidrogeolog). Također, uzorci s više od 30% mjerenja ispod vrijednosti LOQ-a predstavljaju problem, jer se po ekspertnom znanju pozadinske koncentracije u ovom scenariju nalaze s viskom vjerojatnošću upravo unutar vrijednosti ispod LOQ-a, pa se procjena samim time može raditi isključivo uz odgovarajuću parametrizaciju svake populacije te tijela (grupe tijela) podzemne vode. Uz uvjete prihvatljivosti povećanja nesigurnosti pri ocjeni LOQ-a u tim se slučajevima također može koristiti ekspertno znanje kao određen tip *a priori* znanja o svojstvima razdiobe.

U slučaju većeg broja podataka *Lepeltierova* i *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* dobro procjenjuju pozadinske koncentracije te je stoga preporuka da se koristi upravo ona metoda koja istraživaču daje lakši uvid u moguća mjesta prijeloma te koju istraživač može lakše objasniti ekspertnim znanjem.

S obzirom na rezultate simulacijske studije, obje metode dio su predložene metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija i korištene su, s obzirom na sljedeće kriterije:

- ukoliko je broj <LOQ podataka između 20% i 30% od ukupnog broja podataka (u tijelu podzemne vode), koristi se *Lepeltierova metoda*;

- ukoliko je broj <LOQ podataka manji od 20% od ukupnog broja podataka (u tijelu podzemne vode), koristi se *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu*;
- ukoliko je broj <LOQ podataka veći od 30% od ukupnog broja podataka (u tijelu podzemne vode) te ukoliko je ukupan broj podataka bio manji od 30, koristi se *Metoda prethodnog odabira*;
- ukoliko je ukupan broj podataka (u tijelu podzemne vode) manji od 10 te ukoliko je broj <LOQ podataka veći od 50% od ukupnog broja podataka pozadinske koncentracije ne treba računati.

U slučajevima kada nije jasna interpretacija grafova proizašlih primjenom ili *Lepeltierove metode* ili *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu*, preporuča se primijeniti obje metode zajedno.

Ukoliko promatrani set podataka ima veći broj vrijednosti ispod LOQ-a, veći broj podataka te podaci ukazuju na miješanje log-normalnih razdioba, u budućim bi se istraživanjima mogao istražiti i pristup za procjenu pozadinskih koncentracija te trendova pomoću modela temeljenih na miješanju razdioba. Ovakav bi pristup mogao s velikom vjerojatnošću odrediti sastavnice (komponente) miješane razdiobe na potpuno automatiziran način, ali bi također zahtijevao ekspertno znanje u provjeri rezultata.

U nastavku ovoga poglavlja ukratko je izložen teorijski temelj primjene ovih metoda, a u podpoglavlju 5.1 prikazana je njihova moguća primjena u budućim istraživanjima na primjeru određivanja pozadinskih koncentracija za nitrate u grupi tijela podzemne vode Zagreb.

#### 4.2.6.1. Metoda temeljena na Modelu miješanih razdioba

Većina metoda navedenih u literaturi te opisanih u ovom tekstu procjenjuju gornju granicu za pozadinsku koncentraciju izravno, bez potpunog saznanja o komponenti koja predstavlja ambijentalne vrijednosti. Metoda temeljena na *Modelu miješanih razdioba* se u tome razlikuje i ona pokušava razdvojiti komponente razdiobe koje predstavljaju ambijentalne i neambijentalne vrijednosti. Takav pristup je u skladu s pristupom temeljenim na primjeni „*osnovnog modela onečišćenja*“, koji je opće prihvaćen te koristi model

miješanih razdioba za opis razdiobe koja predstavlja stvarne vrijednosti dobivene eksperimentalnim analizama (Kyoung-Ho et al., 2015).

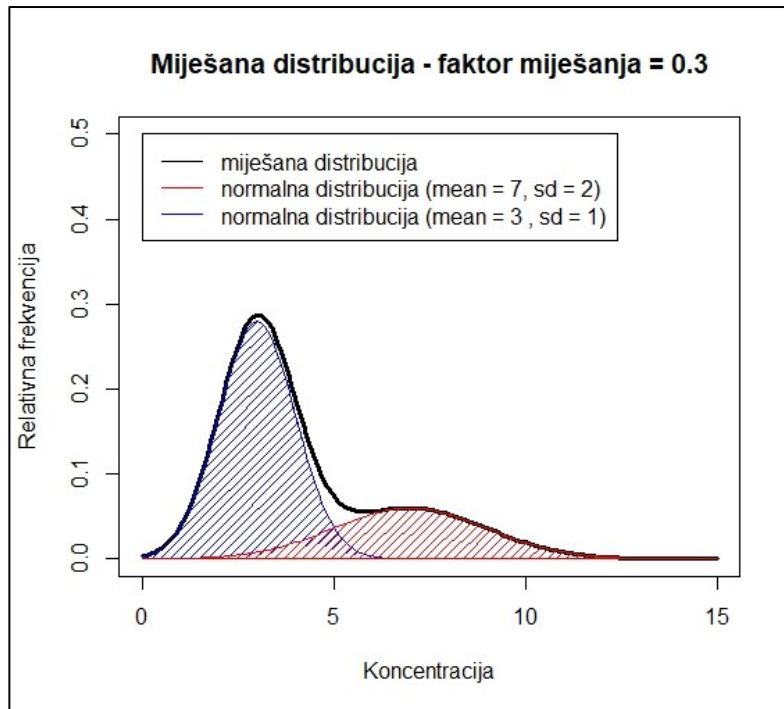
U literaturi su podaci najčešće analizirani koristeći model koji je dobiven miješanjem dvije normalne razdiobe ili dvije log-normalne razdiobe (Kyoung-Ho et al., 2015; Song & Regan, 2006). Preciznije, vjerojatnosna funkcija gustoće  $f(x)$ , koja modelira relativne frekvencije podatka dobivenih eksperimentalnim mjerenjima, u ovoj metodi se rastavlja na dvije komponente – ambijentalnu i neambijentalnu. Ukoliko se ambijentalna komponenta označi s  $f_1(x)$ , a neambijentalna komponenta s  $f_2(x)$ , tada se model za opažena eksperimentalna mjerenja može zapisati kao mješavina ambijentalne i neambijentalne komponente na sljedeći način:

$$f(x) = (1 - \lambda)f_1(x) + \lambda f_2(x),$$

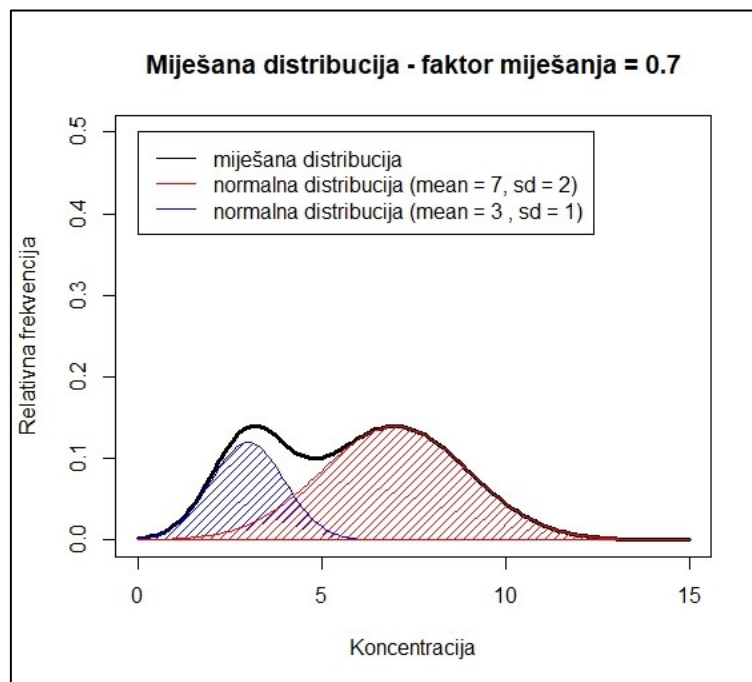
gdje je broj  $\lambda$  poznat kao faktor miješanja.

Jačina miješanja, tj. veličina preklapanja komponenti, ovisi upravo o faktoru miješanja  $\lambda$ . Kao što je već ranije spomenuto, komponente  $f_1$  i  $f_2$  su u većini slučajeva ili funkcije gustoće normalne razdiobe s odgovarajućim parametrima ili funkcije gustoće log-normalne razdiobe.

Na Slici 4.38 prikazan je graf funkcije gustoće miješane razdiobe koja je nastala miješanjem normalne razdiobe  $f_1$  s parametrima  $\mu = 3$  i  $\sigma = 1$  (označeno plavom bojom na grafu) te normalne razdiobe  $f_2$  s parametrima  $\mu = 7$  i  $\sigma = 2$  (označeno crvenom bojom na grafu) i faktorom miješanja  $\lambda = 0,3$ . Na Slici 4.39 prikazan je graf funkcije gustoće miješane razdiobe nastale miješanjem istih razdioba kao i na Slici 4.38, ali uz različit faktor miješanja  $\lambda = 0,7$ . Obzirom da je faktor miješanja  $\lambda$  uz komponentu  $f_2$  veći u primjeru prikazanom na Slici 4.39, vidljivo je kako u tom slučaju komponenta  $f_2$  ima veći utjecaj na krajnji oblik funkcije gustoće miješane razdiobe, što rezultira time da se više vrijednosti nalazi u dijelu koji je pokriven razdiobom  $f_2$ . Suprotan efekt vidljiv je na Slici 4.38 tj. ukoliko je faktor miješanja  $\lambda$  manji od 0,5 pri čemu je znatno više vrijednosti u miješanoj razdiobi pod utjecajem razdiobe  $f_1$ .



Slika 4.38. Prikaz utjecaja faktora miješanja  $\lambda$  na izgled grafa relativnih frekvencija miješane razdiobe nastale miješanjem dviju normalnih razdioba. Faktor miješanja  $\lambda$  iznosi 0,3



Slika 4.39. Prikaz utjecaja faktora miješanja  $\lambda$  na izgled grafa relativnih frekvencija miješane razdiobe nastale miješanjem dviju normalnih razdioba. Faktor miješanja  $\lambda$  iznosi 0,7

Procjena parametara za svaku od komponenata dobije se koristeći EM algoritam (engl. *expectation-maximization algorithm*) (Kyoung-Ho et al., 2015). Upravo potreba za korištenjem EM algoritma za procjenu parametara u modelu čini ovu metodu izvedivom

jedino korištenjem softverskih paketa koji imaju naprednije statističke procedure, kao što je primjerice javno dostupan softverski paket R.

Metoda temeljena na *Modelu miješanih razdioba* potpuno je u skladu s opće prihvaćenom teorijom kako krajnji izgled razdiobe koncentracije elemenata u podzemnim vodama ovisi o minimalno dva procesa – jedan koji određuje pozadinske koncentracije, a drugi koji sadrži efekte antropogenog utjecaja te moguće i dodatne procese (Kyoung-Ho et al., 2015). Obzirom da ova metoda omogućava potpuno određivanje komponenata tj. razdioba od kojih je krajnja miješana razdioba sačinjena, zajedno s odgovarajućim faktorom miješanja, korištenjem ove metode moguće je i definirati gornju granicu za pozadinsku koncentraciju, kao određeni percentil razdiobe koja odgovara ambijentalnoj komponenti. U literaturi se uobičajeno uzima 90-ti ili 95-ti percentil ambijentalne razdiobe kao procjena za pozadinsku koncentraciju (Kyoung-Ho et al., 2015). No, osim toga, ova metoda omogućava i izračun vjerojatnosti da određena vrijednost pripada ambijentalnoj ili neambijentalnoj komponenti što je posebno važno u slučaju značajnijeg preklapanja ambijentalne i neambijentalne komponente. Informacija o vjerojatnosti pripadnosti određenoj komponenti može pomoći u procjeni rizika od nepostizanja ciljeva zaštite okoliša, definiranih Okvirnom direktivom o vodama.

#### 4.2.6.2. Modeliranje latentnim varijablama s miješanjem razdioba

U istraživanjima gdje je od velikog značaja vremenska komponenta te su podaci često heterogeni, klasične statističke metode imaju poteškoća. Ovo je izrazito izraženo u problemima gdje su glavni pokretači heterogenosti nepoznati ili u onim istraživanjima gdje su pak poznati, ali sami podaci ne nose obilježja grupa (izvora) heterogenosti. Kao primjer može se promatrati problem gdje se uočava, primjerice, visina osoba te se podaci o tome čuvaju u bazi podataka. Istraživač koji pristupi bazi podataka imat će dostupne isključivo numeričke podatke koji opisuju visinu te će moći izvoditi zaključke o visini izmjerenog uzorka (poput prosječne visine), ali neće biti u mogućnosti donijeti zaključke o prosječnoj visini (i drugim izvedenicama iz podataka) za grupu muškaraca ili grupu žena. Iako je istraživač upoznat s izvorima heterogenosti (u ovom slučaju spol), budući da podaci ne nose obilježje spola, istraživač nije u mogućnosti donositi detaljnije zaključke.

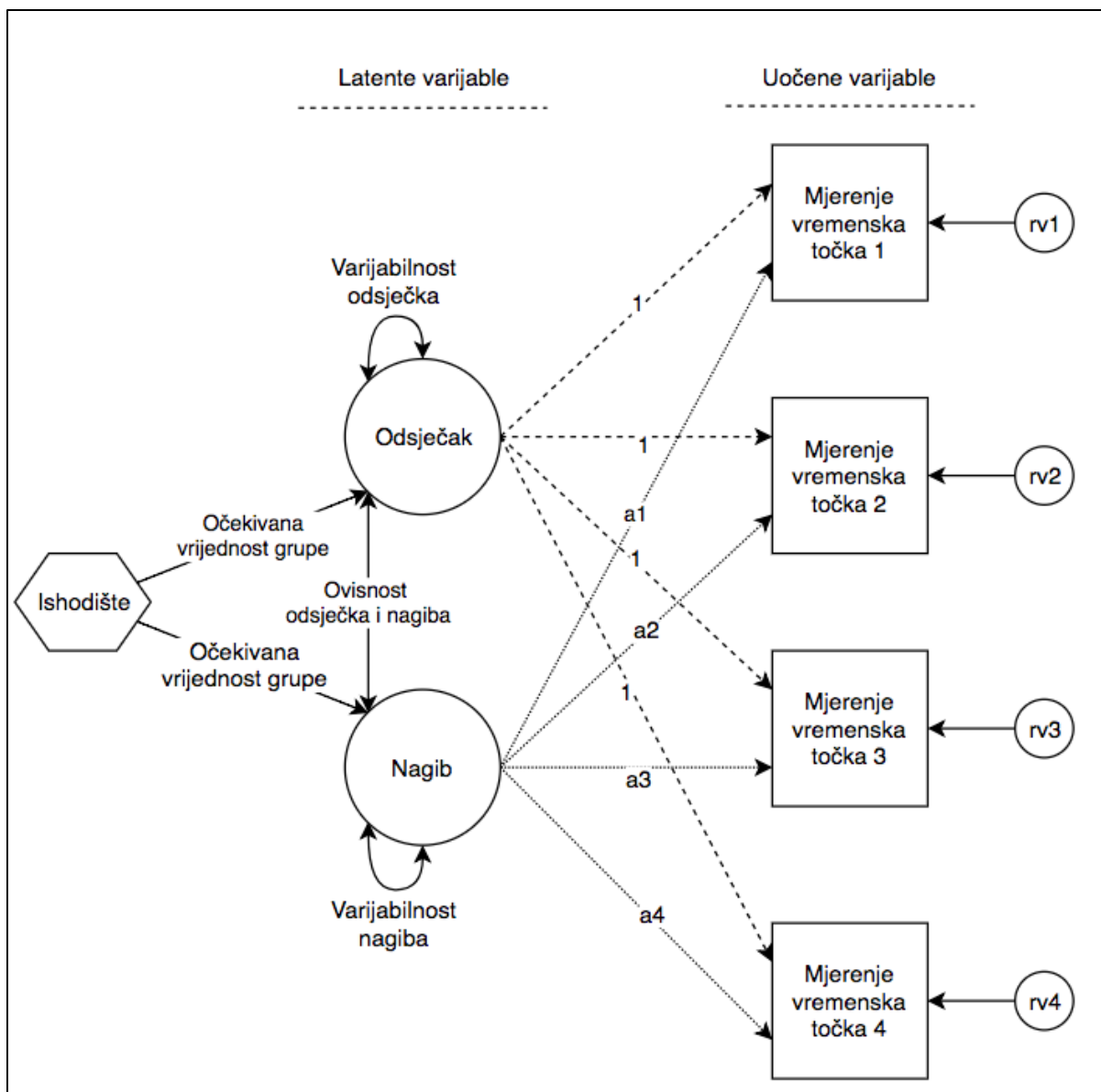
Pretpostavi li se da postoji baza podataka koja sadrži i visine određene grupe u nekoliko točaka (recimo tijekom odrastanja), onda se uz heterogenost unesenu spolom uvodi i vremenska komponenta. Dodatno, zbog mjerenja istih uzoraka uvodi se i međusobna koreliranost mjerenja, što time otežava daljnju analizu.

*Modeliranje latentnim varijablama s mješovitosti* (engl. Latent variable mixture modelling) suvremeni je statistički pristup za modeliranje heterogenosti razdvajanjem u grupe (latentne klase) sa sličnim (heterogenim) svojstvima (uzorcima). U skladu s terminologijom iz stručne literature, modeliranje latentnim varijablama s mješovitosti označavat će se skraćenicom LVMM izvedenom iz naziva na engleskom jeziku.

LVMM, dakle, grupira jedinice mjerenja (uzorke) vjerojatnosno u latentne klase koristeći sličnosti uočene na izmjerenim podacima. Kao posljedicu modeliranja LVMM svakom uzorku određuje vjerojatnosti pripadnosti svim dostupnim klasama. Pripadnost uzorka više klasa dopuštena je i kontrolirana "veličinom" vjerojatnosti pripadnosti klasi.

Među popularnijim metodama koje spadaju u LVMM s vremenskom komponentom nalazi se *Metoda rasta s mješovitosti* (engl. Growth Mixture Modelling).

Pojednostavljeni prikaz ideje modeliranja LVMM-ovima prikazan je na Slici 4.40.



Slika 4.40. Koncept modeliranja LVMM

Mjerenje u određenoj vremenskoj točki može se promatrati kao realizacija procesa kod kojeg je uzorak iz određene latentne klase te svaka klasa ima vlastite parametre koji prate prikazani dijagram. Realizacija procesa, odnosno vrijednost koju istraživač uočava mjerenjem, za pojednostavljeni model gdje se za funkciju promjene podrazumijeva jednostavna linearna funkcija, dobivena je tako što krenuvši od ishodišta proces izvodi dvije varijable: očekivanu vrijednost odsječka grupe iz koje dolazi uzorak, kao i očekivanu vrijednost grupe za nagib. Potom se zbog moguće varijabilnosti unutar grupe, odnosno mogućnosti da svaka jedinica promatranja ima svoja svojstva, uvodi varijabilnost svojstvena odsječku i nagibu te zbog mogućnosti da postoji povezanost između vrijednosti (primjerice

veliki odsječci mogu biti povezani s manjim nagibima) uvodi i ovisnost nagiba i odsječka pri modeliranju (kovarijanca). Mjerenja u određenim točkama sada su linearna funkcija  $1 * odsječak + a_i * nagib$  za  $i$ -tu vremensku točku uz dodatak rezidualne varijance  $rv$ , tj. varijabilnost koja nije opisana varijabilnosti u prijašnjim koracima (varijabilnost među točkama zbog protoka vremena, varijabilnost zbog pogreške u mjerenju, ...).

### **Osnovna definicija problema**

Modeliranje metodom LVMM s vremenskom komponentom započinje definicijom najboljeg, često najprimjerenijeg, načina za modeliranje promjene protekom vremena. Istraživači trebaju definirati funkciju promjene (linearna, kvadratična, kubična ili kao višedijelna interpolacija) koja najbolje opisuje očekivanu promjenu. Odluka o funkciji promjene treba biti donesena uzimajući u obzir ekspertno znanje, dostupnu znanstvenu literaturu te trenutne smjernice pri provedbi projekta. Često se uvidom u trenutne podatke može dobiti dodatan uvid u pozadinski model.

### **Specifikacija modela**

Specifikacija modela pri modeliranju LVMM-ovima s vremenskom komponentom prvenstveno se odnosi na odabir broja latentnih klasa. Kao i u osnovnoj definiciji problema, ekspertno znanje te dostupna literatura od velikog su značaja pri specifikaciji modela. Iako se često može opravdati izbor određenog broja grupa treba biti svjestan da postoje i problemi kod kojih ekspertno znanje nije veliko te je dostupnost znanstvene literature mala. U tim slučajevima najbolje je pokušati s nekoliko izbora koji se istraživaču čine kao najvjerojatniji po osobnom mišljenju.

Također, kod specifikacije modela važno je odrediti i hoće li se fiksirati varijabilnost (varijanca) latentnih odsječaka nad ishodištem (ubuduće samo odsječaka) te varijanca nagiba (u slučaju linearnih modela), odnosno funkcija promjena, da budu iste unutar svake klase. Ukoliko se fiksiraju varijabilnosti dobiva se *Model analize rasta latentnih klasa* (engl. Latent Class Growth Modelling, skraćenica LCGM), dok se u slučaju dopuštene varijabilnosti unutar klasa dobiva *Model GMM*. Kod *GMM pristupa* odluka mora biti donesena o tome hoće li se dopustiti varijabilnost u procjenama očekivanja i varijanci (primjerice odsječku i nagibu), varijancama i rezidualnim varijancama nad uočenim varijablama (mjerenjima) te kovarijancama između latentnih varijabli. Kao i kod prije spomenutih problema preporuka je



zasnivati ovakvu odluku na ekspertnom znanju te dostupnoj znanstvenoj literaturi. Također, kao važan faktor pri donošenju odluke treba uzeti i izvedivost same analize pa se, kao i u drugim statističkim istraživanjima, i ovdje preferiraju jednostavniji modeli (poput linearnih) zbog izvedivosti i interpretabilnosti samih modela.

### **Procjena parametara modela**

Izborom odgovarajućeg modela istraživači sada odabiru i odgovarajuću metodu za procjenu parametara modela. Više o samim metodama za procjenu može se pronaći u specijaliziranim knjigama iz statistike.

### **Procjena kvalitete modela te interpretacija**

Krajnji model odabire se s obzirom na dobivene statistike o prilagođenosti (engl. fit) modela te pretpostavkama o modelu. Nažalost, zbog numeričke prirode optimizacije (*Metoda maksimalne vjerodostojnosti*) pri procjeni parametara moguće je dobiti kod ovakvih modela i rezultate koji nemaju jednostavno objašnjenje u području odakle dolaze podaci. Na primjer, vrijednosti koje nadilaze prirodna ograničenja i tehničke nelogičnosti poput problema s konvergencijom, korelacija većih od vrijednosti 1 ili rezidualnih varijanci s negativnim vrijednostima. Važnost stoga treba posvetiti i provjeri ovih dodatnih rezultata pri analizi.

Iako postoje mnogostruki razlozi za dobivanje numerički nestabilnih (nerealnih) rezultata najčešće se upravo ove nelogičnosti događaju zbog malog broja podataka ili krive specifikacije modela. Tehnički pristup ispravljanju numeričkih nestabilnosti najčešće uključuje ponovno specifikaciju modela, povećanje broja iteracija kod numeričkih izračuna ili bolje inicijalne vrijednosti pri optimizaciji parametara.

5. Ambijentalne pozadinske koncentracije kemijskih i fizikalno-kemijskih parametara u grupama tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

## 5. Ambijentalne pozadinske koncentracije kemijskih i fizikalno-kemijskih parametara u grupama tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

Pozadinske koncentracije tvari, sukladno obrazloženju iz poglavlja 4. ove Studije, određuju se za svako grupirano tijelo podzemne vode, na temelju opažačkih postaja koje se nalaze unutar granica prostiranja produktivnih vodonosnika (osnovnih i sekundarnih) panonskog dijela Republike Hrvatske. S obzirom na navedeno, sve opažačke postaje koje se nalaze izvan područja produktivnih vodonosnika su isključene iz daljnje analize, te nisu korištene u okviru izračuna ambijentalnih pozadinskih koncentracija, kao niti u procjeni rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja.

Sukladno rezultatima simulacijske studije prikazane u poglavlju 4., odlučeno je kako će se u izračunu ambijentalnih pozadinskih koncentracija koristiti tri metode. To su *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu (MTVG)*, *Lepeltierova metoda (LM)* i *Metoda prethodnog odabira (MPO)*. *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* se koristila onda kada je broj podataka u obliku LOQ, u odnosu na ukupni broj analiza, bio manji od 20%, *Lepeltierova metoda* kada se taj broj kretao između 20% i 30%, te *Metoda prethodnog odabira* kada je taj broj iznosio više od 30%. *Metoda prethodnog odabira* se koristila i kada je ukupni broj analiza bio manji od 30. S obzirom na vrlo male razlike u kvaliteti procjene ambijentalne pozadinske koncentracije pomoću *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu* i *Lepeltierove metode*, kod otežane interpretacije dobivenih rezultata, za procjenu ambijentalnih pozadinskih koncentracija korištene su obje metode. Sukladno obrazloženjima prikazanim u poglavlju 4., u okviru određivanja ambijentalnih pozadinskih koncentracija sve vrijednosti u obliku „<x“ su zamijenjene sa „x“ (primjerice <0,01 sa 0,01). Nadalje, u okviru *Metode prethodnog odabira* korištene su samo one analize koje su imale koncentraciju otopljenoga kisika višu od 1 mg/l, te one na kojima je utvrđena koncentracija nitrata niža od 50 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, koncentracija pojedinačnih pesticida niža od 0,1 µg/l, a ukupnih pesticida niža od 0,5 µg/l, te koncentracija sume tetrakloretena i trikloretena niža od 10 µg/l. Na taj način isključene su analize iz dominantno anaerobnih, odnosno reduktivnih uvjeta, te analize za koje je nedvojbeno utvrđeno da su bile pod antropogenim utjecajem. Ukoliko je nakon selekcije podataka utvrđeno da u preostalom setu podataka postoji više od 50% LOQ vrijednosti, ambijentalna

pozadinska koncentracija nije izračunata. Ukoliko je nakon selekcije podataka ostao dovoljan broj analiza za određivanje ambijentalnih pozadinskih vrijednosti, za procjenu gornje granice raspona podataka korišten je sljedeći kriterij:

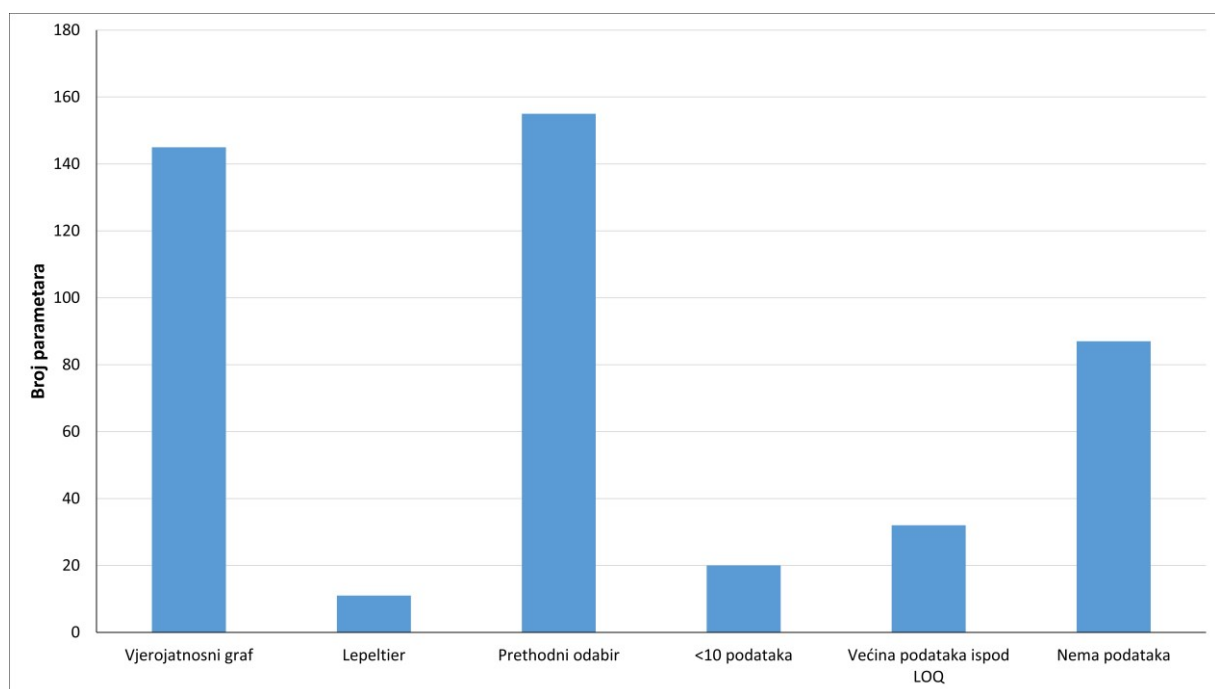
- Kada je  $N$  (broj podataka)  $>30$ , korišten je 95-i percentil;
- Kada je  $N$  između 20 i 30, korišten je 90-i percentil;
- Kada je  $N$  između 10 i 20, korišten je 70-i percentil;
- Kada je  $N < 10$ , izračun ambijentalnih pozadinskih koncentracija nije proveden niti s *Metodom prethodnog odabira* niti s bilo kojom drugom metodom.

Bitno je napomenuti kako se u postupku određivanja pozadinskih koncentracija primjenom *Metode prethodnog odabira* preskočio prvi korak, a to je provjera kvalitete kemijske analize. Naime, u velikom broju kemijskih analiza utvrđeno je kako nedostaju podaci o koncentracijama osnovnih kationa i aniona. Primjerice, u grupiranom tijelu podzemne vode Zagreb, od ukupno preko 9000 analiza, u samo 7,8% analiza postoje koncentracije kalcija i magnezija. U bazi „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ ne postoji „stupac“ u kojem su izražene koncentracije hidrogenkarbonatnog iona. One se mogu odrediti iz alkaliteta  $m$  u određenim uvjetima. Međutim, kada bi se u obzir uzele sve dostupne koncentracije prethodno navedenoga alkaliteta u GTPV Zagreb, za provjeru bi ostalo samo 17,6% analiza. U nekim grupiranim vodnim tijelima je situacija nešto bolja, ali je ukupni broj dostupnih kemijskih analiza puno manji, kao što je prikazano u poglavlju 2. i 3. Shodno tome, iz daljnje analize su izbačene samo one kemijske analize za koje je nedvojbeno utvrđeno da su krivo izmjerene ili krivo upisane u baze podataka. S tim u vezi, predlaže se da se u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ ubuduće kontinuirano prate koncentracije svih osnovnih iona.

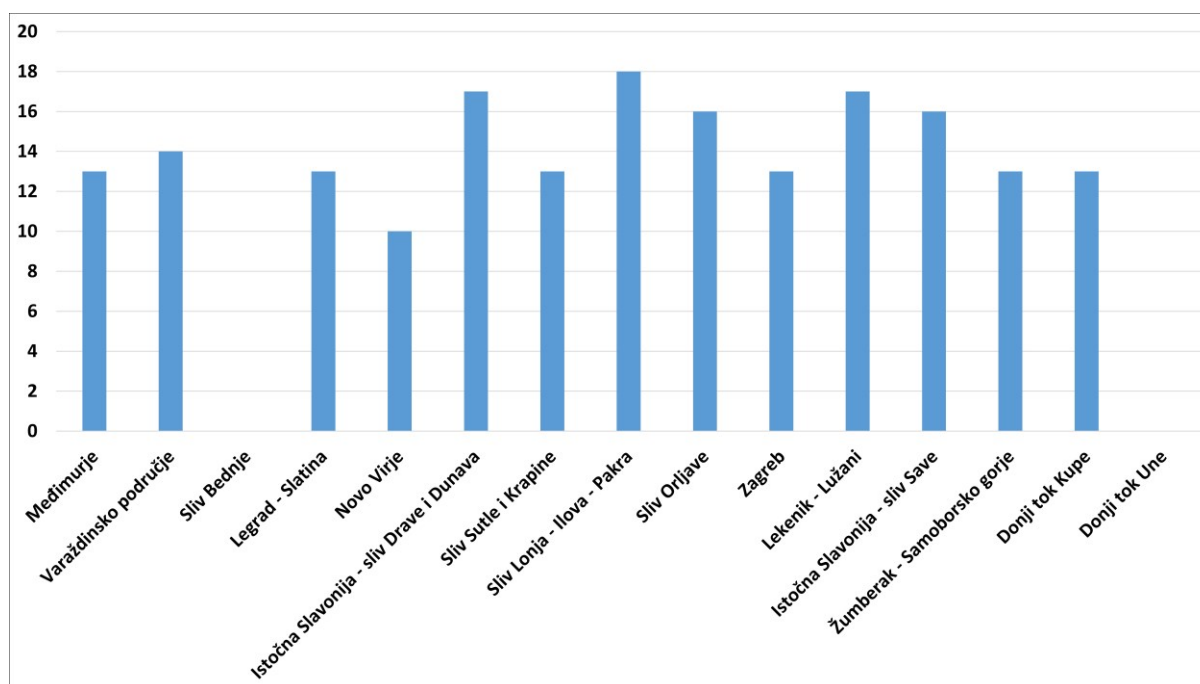
Analiza, odnosno pokušaj izračuna ambijentalnih pozadinskih koncentracija, napravljen je za 30 parametara sukladno preporukama BRIDGE projekta, prikazanim u poglavlju 4. Prvim uvidom u broj LOQ vrijednosti u odnosu na ukupni broj analiza zamijećeno je kako će se u većini slučajeva koristiti *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu* ili *Metoda prethodnog odabira*. Osim toga utvrđeno je kako je kod određenog broj parametara većina rezultata zabilježena ispod granice kvantifikacije (više od 99% podataka manje od LOQ), dok za neke parametre ne postoje podaci (Slika 5.1). Suma koja se dobije iz brojeva prikazanih na Slici 5.1 iznosi 450, što predstavlja umnožak broja grupiranih tijela podzemne vode i broja

promatranih parametara. Također, utvrđeno je da se koncentracije srebra, bora, stroncija i antimona ne prate u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“, dok se koncentracije aluminijske pojavljuju u vrlo malom broju analiza u tri grupirana tijela podzemne vode. Shodno tome, ti parametri nisu dalje razmatrani.

Nadalje, u nekim grupiranim vodnim tijelima zabilježene su čudne i vrlo visoke koncentracije cinka iznad maksimalno dopuštenih za pitku vodu (primjerice Legrad-Slatina i Istočna Slavonija, sliv Drave i Dunava), za koje se ne zna podrijetlo. Zbog navedenoga, niti cink nije razmatran u daljnjoj analizi. U svakom slučaju, potrebno je provjeriti jesu li koncentracije cinka izmjerene stvarno u tako visokim koncentracijama i detaljnijim istraživanjima utvrditi njihovo podrijetlo. Na Slici 5.2 prikazan je broj izračunatih ambijentalnih pozadinskih koncentracija po pojedinim GTPV. Iz rezultata je razvidno kako se najviše pozadinskih koncentracija uspješno odrediti za GTPV Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava i GTPV Sliv Lonja-Ilova-Pakra.

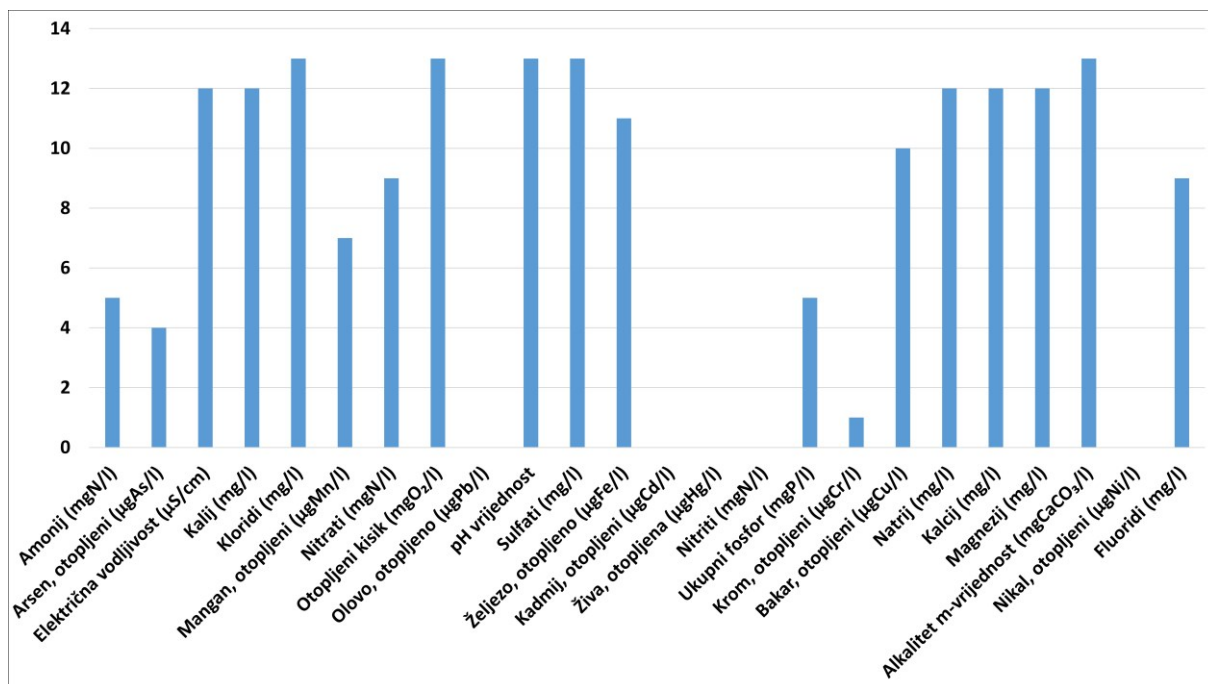


Slika 5.1. Prikaz korištenih metoda na temelju odnosa LOQ vrijednosti i ukupnog broja analiza



Slika 5.2. Prikaz broja izračunatih ambijentalnih pozadinskih koncentracija po grupiranim vodnim tijelima

Razvidno je i to da niti u jednom slučaju ambijentalne pozadinske koncentracije nisu mogle biti izračunate za olovo, kadmij, živu, nitrite i nikal (Slika 5.3). Iako su ti parametri praćeni u svim grupiranim tijelima podzemne vode, njihove koncentracije su uglavnom niže od LOQ. Detaljniji prikaz o nedostatku podataka i izračunu graničnih vrijednosti po grupiranim vodnim tijelima prikazan je u poglavlju 6.4. Ono što se dodatno može vidjeti iz Slike 5.3 jest da su u većini slučajeva izračunate ambijentalne pozadinske koncentracije za električnu vodljivost, pH vrijednost, otopljeni kisik, željezo te većinu osnovnih aniona i kationa. Sumarno, ako se izuzmu slučajevi za šest parametara za koje se nisu računale ambijentalne pozadinske koncentracije, može se reći kako je od ukupno 360 slučajeva, pozadinska koncentracija izračunata u 186 slučajeva, što iznosi 51,6%. Postoje tri glavna razloga zašto je to tako. To su: nepostojanje zamjetnih koncentracija određenih parametara (iznad LOQ), nepraćenje određenih parametara i premalo opažачkih postaja. U Tablicama 5.1 do 5.13. prikazani su rasponi ambijentalnih pozadinskih koncentracija promatranih parametara po grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske.



Slika 5.3. Prikaz broja izračunatih ambijentalnih pozadinskih koncentracija po promatranim parametrima

Tablica 5.1. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu  
Međimurje

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	285-897
Kalij (mg/l)	MTVG	0,68-3,7
Kloridi (mg/l)	MTVG	4,77-20,1
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	-	-
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MTVG i LM	1,01-5,31
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	1,5-10,1
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,8-8,5
Sulfati (mg/l)	MTVG	21-65,9
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MTVG	1-80,1
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	-	-
Natrij (mg/l)	MTVG	2,4-17,7
Kalcij (mg/l)	MTVG	48-131
Magnezij (mg/l)	MTVG	8,9-34
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	147-365
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG i LM	0,04-0,25



Tablica 5.2. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu  
 Varaždinsko područje

Parametar	Metoda	Raspon pozadinske koncentracije
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	312-887
Kalij (mg/l)	MTVG	0,2-5,9
Kloridi (mg/l)	MTVG	2,2-24,5
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	-	-
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MTVG i LM	0,88-19,92
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,5-12,1
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	7,1-8,1
Sulfati (mg/l)	MTVG	2,4-35,5
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	LM	1-35,7
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	LM	1-13,6
Natrij (mg/l)	MTVG	2,06-19
Kalcij (mg/l)	MTVG	59,7-181
Magnezij (mg/l)	MTVG	11,2-51,3
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	155-421
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MPO	0,04-0,24

Tablica 5.3. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

Legrad-Slatina

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	349-659
Kalij (mg/l)	MTVG	0,2-2,1
Kloridi (mg/l)	MTVG i LM	1,1-23,5
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	MTVG i LM	0,5-349
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	-	-
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,5-10,55
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,6-8
Sulfati (mg/l)	MTVG i LM	0,2-31,7
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MTVG i LM	1-3770
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	-	-
Natrij (mg/l)	MTVG	3,4-8,45
Kalcij (mg/l)	MTVG	49,8-113,6
Magnezij (mg/l)	MTVG	12,7-29,3
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	183-398
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,04-0,36

Tablica 5.4. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

Novo Virje

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	MPO	0,01-0,17
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	-	-
Kalij (mg/l)	-	-
Kloridi (mg/l)	MPO	4-16,1
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	MPO	4,6-419,4
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MPO	0,88-27,62
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MPO	1,59-6,98
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MPO	6,7-7,8
Sulfati (mg/l)	MPO	10,5-52,3
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MPO	3,03-25,7
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	MPO	1-4,18
Natrij (mg/l)	-	-
Kalcij (mg/l)	-	-
Magnezij (mg/l)	-	-
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MPO	367-590
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	-	-

Tablica 5.5. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu  
Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	LM	0,01-2,6
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	LM	1-174
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	305-1246
Kalij (mg/l)	MTVG	046-8,97
Kloridi (mg/l)	MTVG	1-58,7
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	MTVG	0,5-392
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	-	-
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,51-13,81
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,66-9,1
Sulfati (mg/l)	MPO	0,2-118,73
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MTVG i LM	1-1870
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	MPO	0,04-0,68
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	MPO	1-40,8
Natrij (mg/l)	MTVG i LM	0,5-136
Kalcij (mg/l)	MTVG	22-161,3
Magnezij (mg/l)	MTVG	11,4-65,6
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	326-889
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,04-0,69

Tablica 5.6. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu  
Sliv Sutle i Krapine

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni ( $\mu\text{gAs/l}$ )	-	-
Električna vodljivost ( $\mu\text{S/cm}$ )	MTVG	369-632
Kalij (mg/l)	MPO	0,35-1,05
Kloridi (mg/l)	MTVG	1-3,71
Mangan, otopljeni ( $\mu\text{gMn/l}$ )	-	-
Nitrati ( $\text{mgNO}_3/\text{l}$ )	MTVG	0,88-7,08
Otopljeni kisik ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	MTVG	1,8-10,5
Olovo, otopljeno ( $\mu\text{gPb/l}$ )	-	-
pH vrijednost	MTVG	7,2-8,8
Sulfati (mg/l)	MTVG	5,2-16,4
Željezo, otopljeno ( $\mu\text{gFe/l}$ )	MPO	1-41,9
Kadmij, otopljeni ( $\mu\text{gCd/l}$ )	-	-
Živa, otopljena ( $\mu\text{gHg/l}$ )	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni ( $\mu\text{gCr/l}$ )	-	-
Bakar, otopljeni ( $\mu\text{gCu/l}$ )	MPO	1-17,04
Natrij (mg/l)	MPO	0,72-1,6
Kalcij (mg/l)	MPO	28,3-81,65
Magnezij (mg/l)	MPO	14,1-41
Alkalitet m-vrijednost ( $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ )	MTVG	226,9-436,3
Nikal, otopljeni ( $\mu\text{gNi/l}$ )	-	-
Fluoridi (mg/l)	-	-

Tablica 5.7. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

Sliv Lonja-Ilova-Pakra

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	MPO	0,01-2,86
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	MPO	1-15,46
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	445-991
Kalij (mg/l)	MTVG	0,34-7,25
Kloridi (mg/l)	MTVG i LM	1,5-28,4
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	MTVG i LM	0,5-150
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MPO	0,88-29,13
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,48-9,8
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,3-8,4
Sulfati (mg/l)	MPO	0,2-87,29
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MTVG	1-1280
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	MPO	0,04-0,41
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	MPO	1-76,99
Natrij (mg/l)	MTVG	5,5-112
Kalcij (mg/l)	MTVG	25,7-92,5
Magnezij (mg/l)	MTVG	13,2-30,4
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	137-519,9
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,05-1,21

Tablica 5.8. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

Sliv Orłjave

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni ( $\mu\text{gAs/l}$ )	-	-
Električna vodljivost ( $\mu\text{S/cm}$ )	MTVG	309-787
Kalij (mg/l)	MTVG	0,5-2,5
Kloridi (mg/l)	MTVG	3,5-338
Mangan, otopljeni ( $\mu\text{gMn/l}$ )	MTVG i LM	0,5-776
Nitrati ( $\text{mgNO}_3/\text{l}$ )	MTVG	0,88-16,38
Otopljeni kisik ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	MTVG	0,6-10,5
Olovo, otopljeno ( $\mu\text{gPb/l}$ )	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,7-8,2
Sulfati (mg/l)	MTVG i LM	6,9-48,2
Željezo, otopljeno ( $\mu\text{gFe/l}$ )	MPO	1-95,8
Kadmij, otopljeni ( $\mu\text{gCd/l}$ )	-	-
Živa, otopljena ( $\mu\text{gHg/l}$ )	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	MPO	0,05-0,21
Krom, otopljeni ( $\mu\text{gCr/l}$ )	-	-
Bakar, otopljeni ( $\mu\text{gCu/l}$ )	LM	1-8,8
Natrij (mg/l)	MTVG	5,1-15,5
Kalcij (mg/l)	MTVG	60,8-155
Magnezij (mg/l)	MTVG	4,58-17,7
Alkalitet m-vrijednost ( $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ )	MTVG	200-369
Nikal, otopljeni ( $\mu\text{gNi/l}$ )	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,04-0,3

Tablica 5.9. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

Zagreb

Parametar	Metoda	Raspon pozadinske koncentracije
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG i LM	399-1033
Kalij (mg/l)	MTVG	0,5-8,02
Kloridi (mg/l)	MTVG i LM	0,4-65,8
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	-	-
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MTVG i LM	0,22-8,32
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG i LM	0,8-15,2
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,48-8,48
Sulfati (mg/l)	MTVG i LM	3,5-56,1
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	-	-
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	MPO	0,003-0,28
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	-	-
Natrij (mg/l)	MTVG	1,7-71,31
Kalcij (mg/l)	MTVG	20,19-196
Magnezij (mg/l)	MTVG	12-50,36
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	149-466
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,03-0,24



Tablica 5.10. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu  
Lekenik-Lužani

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	MTVG i LM	0,85-2,97
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	MTVG i LM	1-11,2
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	466-776
Kalij (mg/l)	MTVG	0,38-1,39
Kloridi (mg/l)	MTVG	1-4,64
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	MTVG	1,4-232
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	-	-
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,5-9,83
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,5-8,1
Sulfati (mg/l)	MPO	0,2-5,43
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MTVG i LM	1-7500
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	MTVG i LM	0,06-0,51
Krom, otopljeni (µgCr/l)	MTVG	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	MPO	1-36,08
Natrij (mg/l)	MTVG	10,7-31,6
Kalcij (mg/l)	MTVG	71,7-129
Magnezij (mg/l)	MTVG	17,6-31,9
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	299-457
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,09-0,63

Tablica 5.11. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

Istočna Slavonija – sliv Save

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	MPO	0,01-4,06
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	MPO	1-53,2
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	308-1102
Kalij (mg/l)	MTVG	0,35-1,6
Kloridi (mg/l)	MTVG i LM	1-6,8
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	MTVG i LM	0,5-386
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	-	-
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,5-8,15
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,4-8,8
Sulfati (mg/l)	LM	0,2-17,9
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MTVG i LM	1-3800
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	MPO	1-19,2
Natrij (mg/l)	MTVG	4,48-46,8
Kalcij (mg/l)	MTVG	40,1-149
Magnezij (mg/l)	MTVG	7,94-37,2
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	180-723,2
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	MTVG	0,07-0,36

Tablica 5.12. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu  
Žumberak-Samoborsko gorje

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	454-633
Kalij (mg/l)	MPO	0,2-0,6
Kloridi (mg/l)	MTVG	0,9-3
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	-	-
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MTVG	0,88-6,2
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	0,7-11,11
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	7,06-8,3
Sulfati (mg/l)	MTVG	4-10,5
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	MPO	1-23,45
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	-	-
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	LM	1-9,5
Natrij (mg/l)	MPO	0,25-0,9
Kalcij (mg/l)	MPO	26-80,48
Magnezij (mg/l)	MPO	13,7-44,54
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	262-395
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	-	-

Tablica 5.13. Prikaz ambijentalnih pozadinskih koncentracija u grupiranom vodnom tijelu

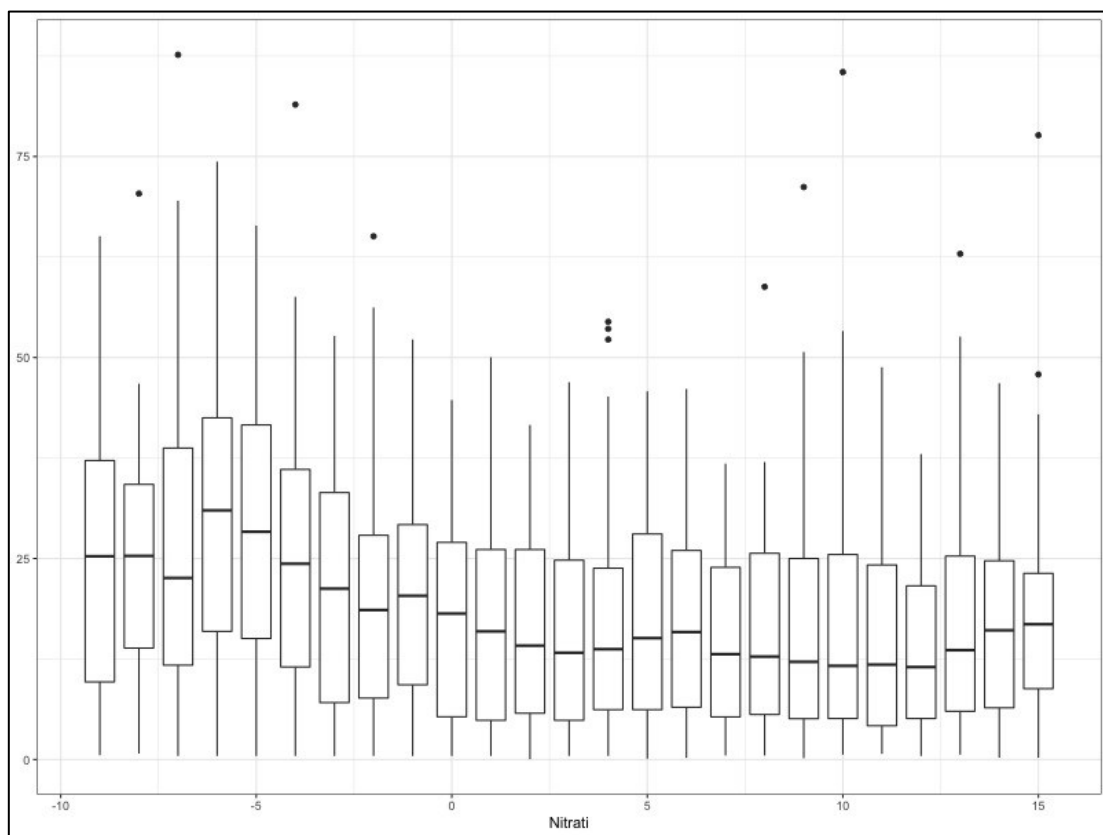
Donji tok Kupe

<b>Parametar</b>	<b>Metoda</b>	<b>Raspon pozadinske koncentracije</b>
Amonij (mgN/l)	-	-
Arsen, otopljeni (µgAs/l)	-	-
Električna vodljivost (µS/cm)	MTVG	251-743
Kalij (mg/l)	MTVG	0,26-2,59
Kloridi (mg/l)	MTVG	1,3-33,5
Mangan, otopljeni (µgMn/l)	-	-
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	MTVG	1,1-15,9
Otopljeni kisik (mgO <sub>2</sub> /l)	MTVG	1,36-10,56
Olovo, otopljeno (µgPb/l)	-	-
pH vrijednost	MTVG	6,6-8,74
Sulfati (mg/l)	MTVG	2,86-22,7
Željezo, otopljeno (µgFe/l)	-	-
Kadmij, otopljeni (µgCd/l)	-	-
Živa, otopljena (µgHg/l)	-	-
Nitriti (mgN/l)	-	-
Ukupni fosfor (mgP/l)	-	-
Krom, otopljeni (µgCr/l)	MPO	0,1-12,6
Bakar, otopljeni (µgCu/l)	MPO	0,25-20
Natrij (mg/l)	MTVG	1,22-13,5
Kalcij (mg/l)	MTVG	52,8-113
Magnezij (mg/l)	MTVG	9,5-32,4
Alkalitet m-vrijednost (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	MTVG	130-381
Nikal, otopljeni (µgNi/l)	-	-
Fluoridi (mg/l)	-	-

## 5.1. Pozadinske koncentracije i trendovi određeni pomoću metoda temeljenih na Modelu miješanih razdioba s primjenom na vrijednostima nitrata

Kao primjer mogućnosti korištenja metoda temeljenih na *Modelu miješanih razdioba* (prikazanom u poglavljima 4.2.6.1 i 4.2.6.2) provedena je analiza pozadinskih koncentracija te trenda koristeći metode miješanih razdioba. S obzirom da se ovakav sofisticirani pristup određivanju pozadinskih koncentracija može koristiti samo ukoliko postoje dovoljno kvalitetni i opsežni (u smislu dovoljnog broja) podaci, te s obzirom na specifičnost analiziranih razdioba podataka, analiza je napravljena samo za nitrata u grupiranom tijelu podzemne vode Zagreb.

Kao osnovni skup podataka korištena su mjerenja nitrata u razdoblju od 1990. do 2015. godine. U izračun je uvršteno 153 piezometara s ukupno 13658 mjerenja. Svojstva razdiobe mjerenja prikazana su dijagramima pravokutnika na Slici 5.4.



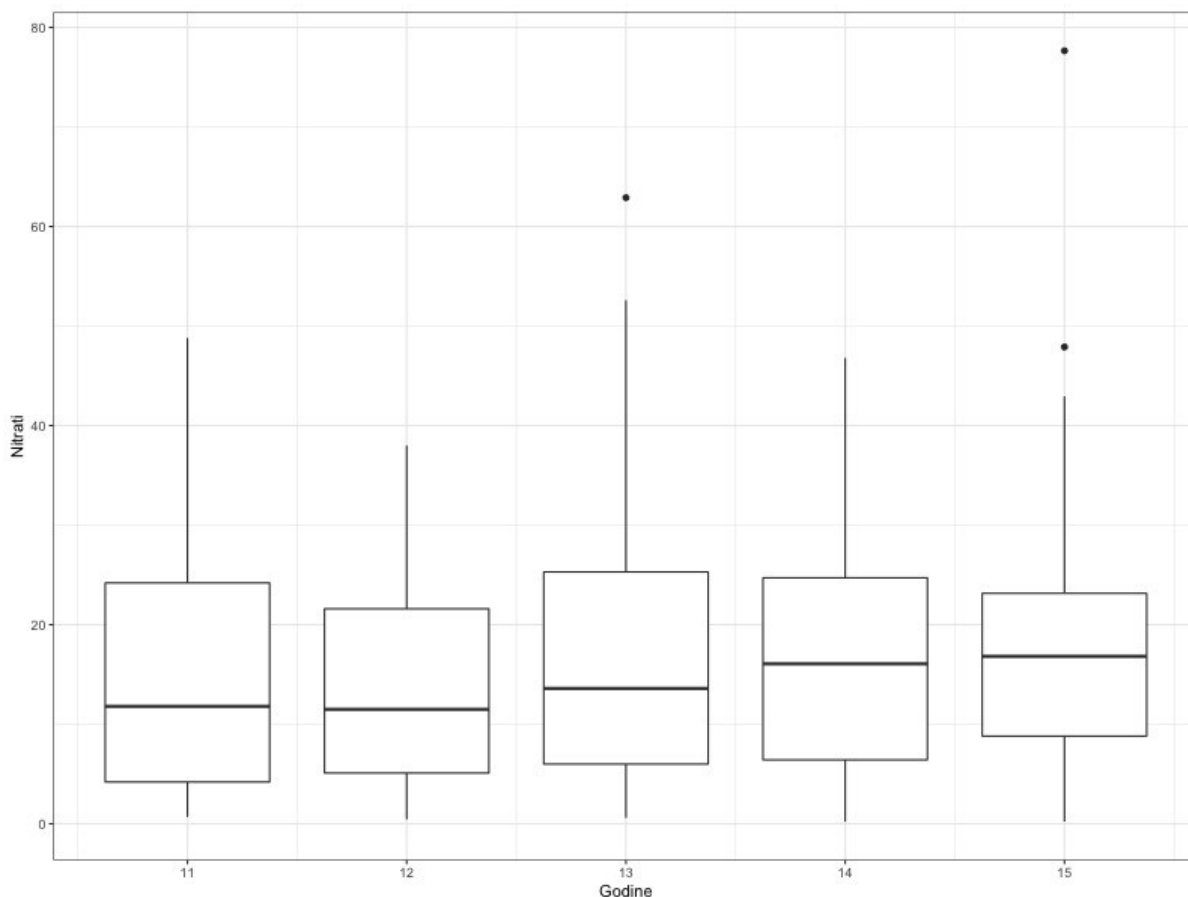
Slika 5.4. Dijagrami pravokutnika kroz godine (od 2000. godine) za vrijednosti nitrata u GTPV Zagreb

Za potrebe prepoznavanja trenda odabrani su podaci u posljednjih pet godina. Izbor je sužen na pet godina zbog varijabilnosti mjerenja u povijesnim podacima, kao i zbog pretpostavke da se trend najbolje uočava na lokalnoj razini. Osnovna svojstva podataka po godinama dana su u Tablici 5.14.

Tablica 5.14. Osnovni statistički pokazatelji nitrata u GTPV Zagreb u razdoblju od 2011. do 2015. godine

Godina	Minimum	1. kvartil	Medijan	Sredina	3. kvartil	Maksimum
2011.	0,700	4,20	11,8	14,6	24,2	48,8
2012.	0,443	5,10	11,5	13,8	21,6	38,0
2013.	0,6	6,00	13,6	16,3	25,3	62,9
2014.	0,221	6,43	16,1	16,6	24,7	46,8
2015.	0,221	8,81	16,8	17,2	23,2	77,6

Detaljniji prikaz vrijednosti od 2011. do 2015. godine prikazan je dijagramom pravokutnika na Slici 5.5. Iz grafičkog prikaza uočava se sličnost u varijabilnosti podataka kroz godine, dok se iz aritmetičkih sredina naslućuje blagi pozitivni trend. Korištenjem modeliranja latentnim varijablama s mješovitosti može se dobiti i dekompozicija trenda na ambijentalne i neambijentalne (antropogene) vrijednosti te pripadne trendove. Rezultat modeliranja prikazan je grafički na Slici 5.6. Grafički su prikazane sve vrijednosti za nitrate grupirane po godinama te u bojama po pripadnosti jednoj od dvije grupe: ambijentalna i antropogena. Budući da se modeliranjem LVMM-ovima dobivaju vjerojatnosti pripadnosti grupama, za potrebe prikaza grupe su razdvojene na granici od 0,5, odnosno ako određena vrijednost ima vjerojatnost pripadnosti grupi ambijentalnih jednaku ili veću vrijednosti 0,5 onda je na slici prikazana kao ambijentalna vrijednost. Puna linija prikazuje trend antropogenih vrijednosti dobiven modeliranjem latentnim varijablama s mješovitosti dok isprekidana linija prikazuje trend za ambijentalne vrijednosti. Kao što se i očekivalo s obzirom na vrijednosti iz Tablice 5.14 za ambijentalne vrijednosti uočava se pozitivan trend u proteklih pet godina.

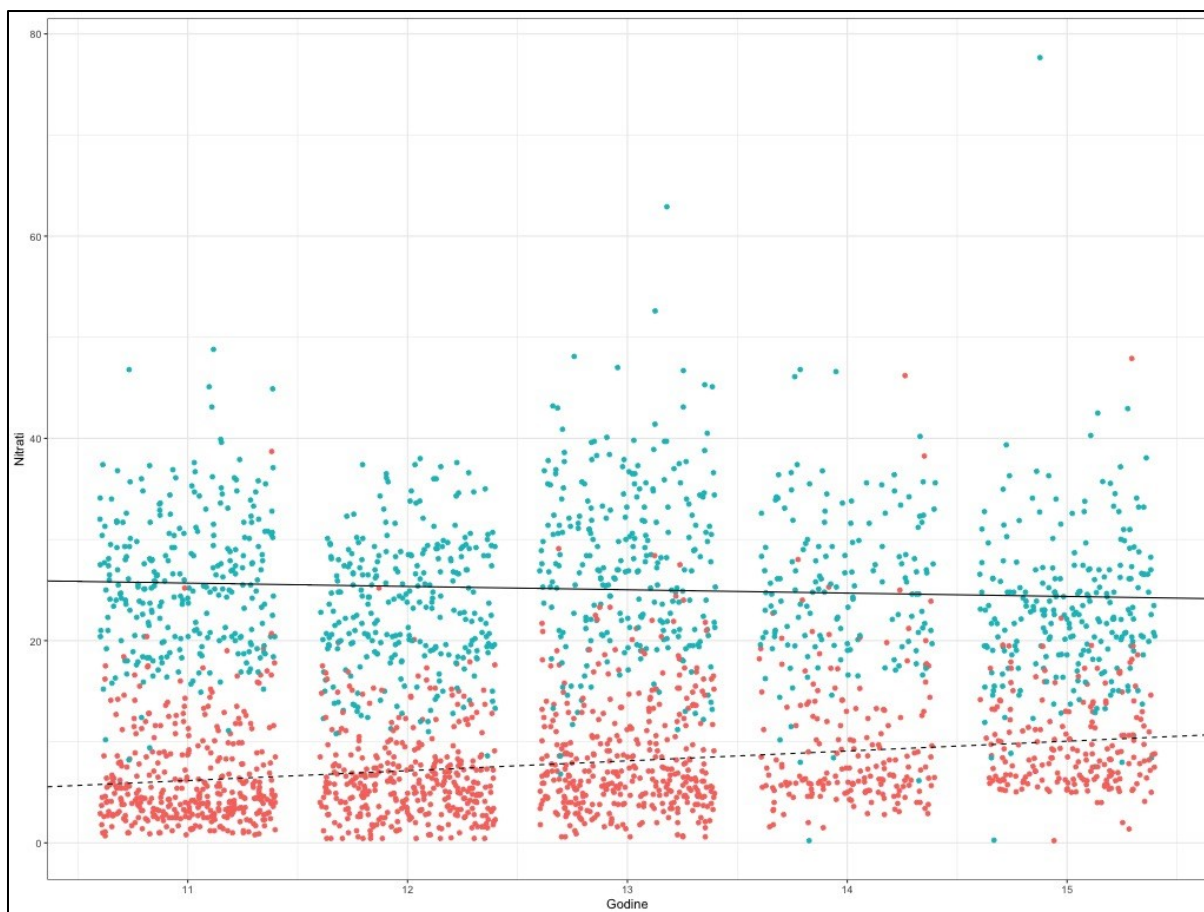


Slika 5.5. Dijagrami pravokutnika kroz zadnjih pet godina dostupnih podataka o nitratima u GTPV Zagreb

Odnos između očekivanih vrijednosti grupa te podjela po grupama može se dobiti i bez regresijskog modeliranja kroz godine pristupom modeliranju zasebno po svakoj godini.

Prednost takvog pristupa prvenstveno se nalazi u okolnostima kada je teško definirati funkcionalnu ovisnost između vrijednosti kroz godine, odnosno teško je opravdati očekivanu linearnost koju se podrazumijeva kod korištenja LVMM-a. Modeliranje se i u slučaju podjele unutar godina radi pristupom podjele na razdiobe.

Za vrijednosti nitrata od 1990. do 2015. godine (Slika 5.7), prikazani su dobiveni rezultati modeliranja unutar godina. Za svaku godinu primijenjena je *Metoda dekompozicije na dvije log-normalne razdiobe* te su rezultati prikazani kao funkcije gustoće crvenom bojom, dok je procjena gustoće izvornih podataka dobivena *Metodom KDE* (Scott, 1992) te je označena crnom bojom.

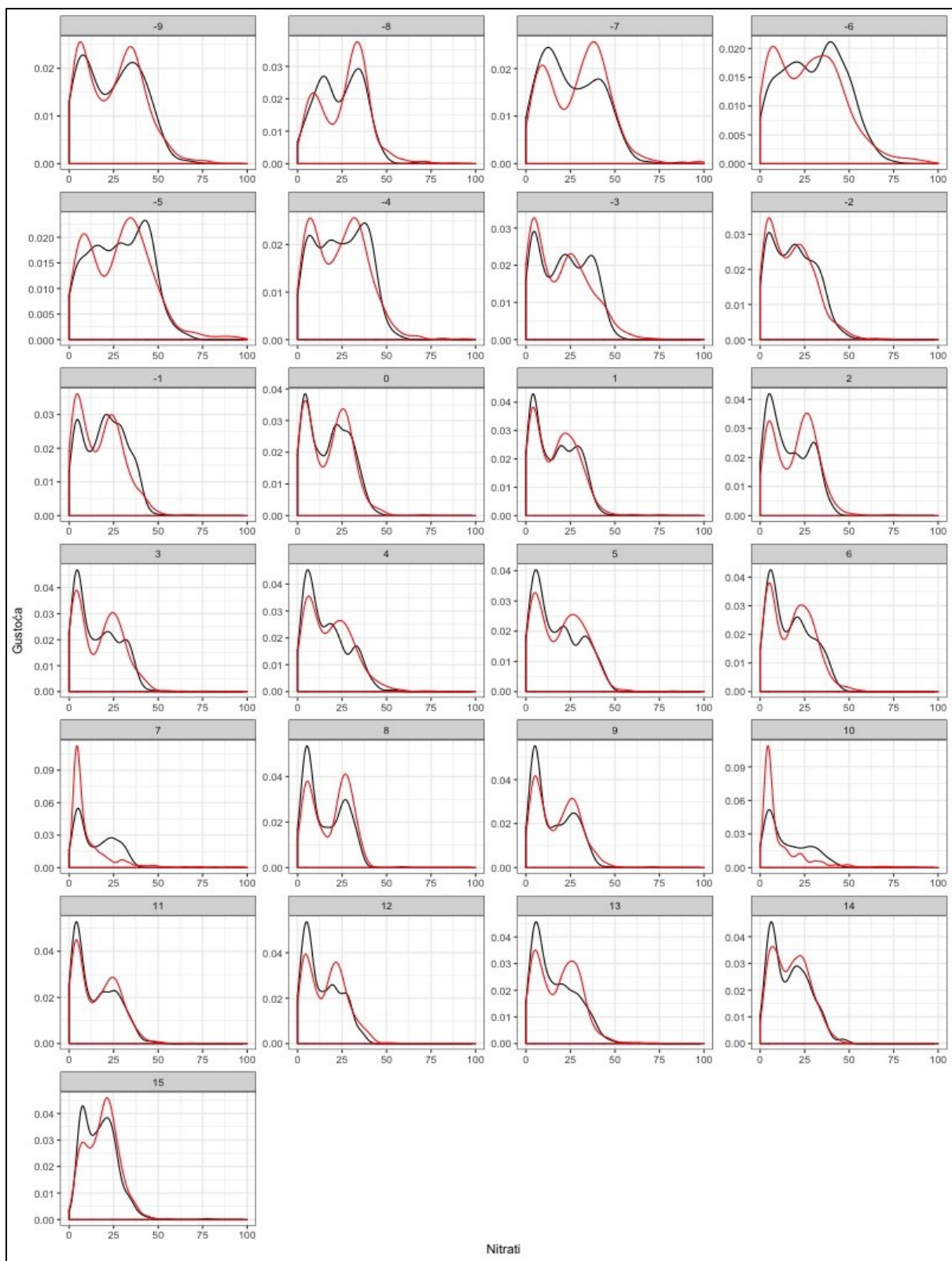


Slika 5.6. Pripadnost dobivenim grupama te procjena linearnog trenda nitrata u podzemnim vodama grupiranog tijela Zagreb za zadnjih pet godina

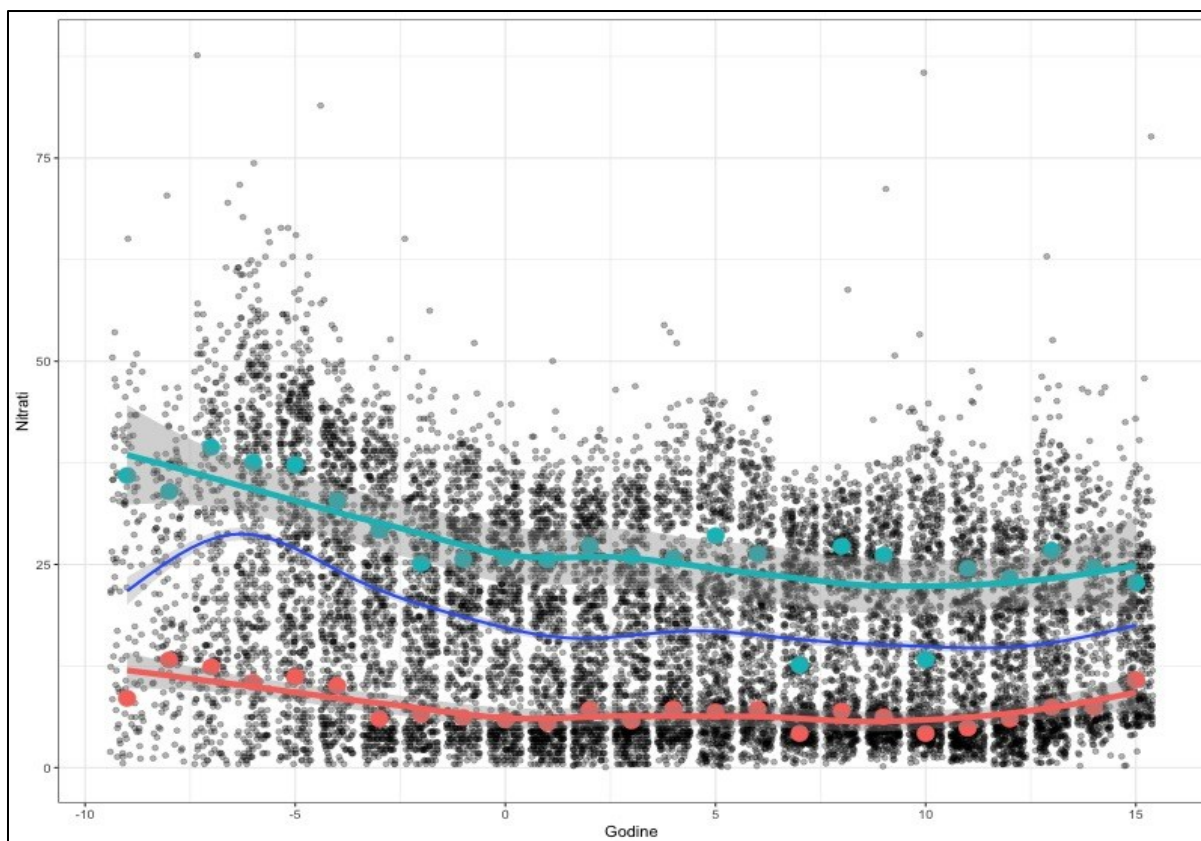
Budući da se pri modeliranju najčešće mora odabrati parametrizacija te da u realnom svijetu može postojati odmak od te parametrizacije očekivano je i da će dobiveni rezultati blago odstupati od idealne procjene. Štoviše, u primjenama se zbog odnosa pristranost-varijanca često odabiru modeli koji dovoljno dobro odgovaraju podacima, a izbjegavaju modeli kod kojih je prilagođenost modela iznad očekivane (ekspertne) razine, odnosno modeli koji sumnjivo dobro odgovaraju podacima.

Dobivene podjele razdioba (gustoća) po godinama mogu se zbirno prikazati i grafički te su prezentirane na Slici 5.8. Točke na grafu prikazane crnom bojom predstavljaju izmjerene vrijednosti piezometara. Modeliranjem unutar godina dobivene su očekivane vrijednosti za ambijentalnu i antropogenu razdiobu te su označene crvenom bojom u slučaju ambijentalnih te zelenom u slučaju neambijentalnih vrijednosti.





Slika 5.7. Procjene funkcija gustoća iz empirijskih podataka (crne krivulje) te dobivene gustoće metodom miješanja razdiobi (crvene krivulje)



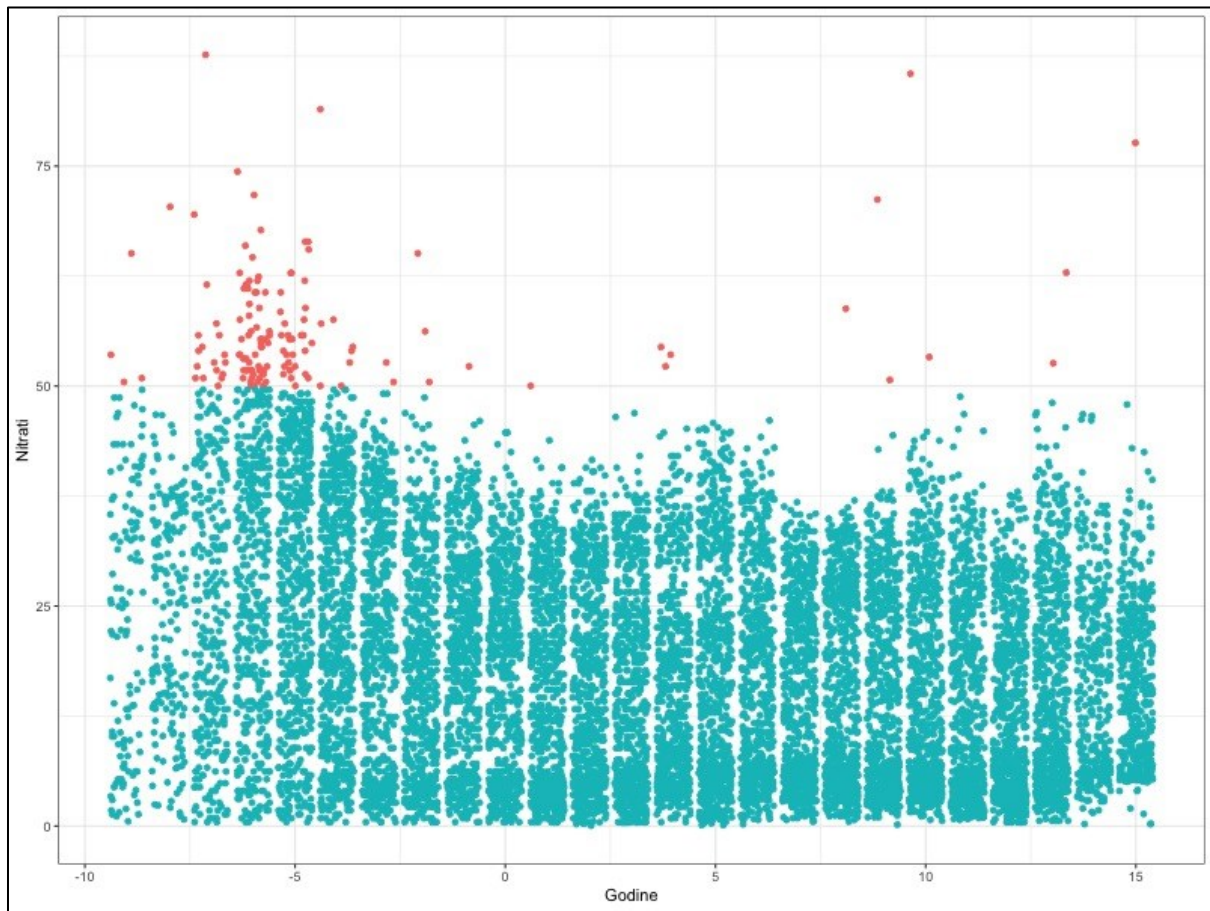
Slika 5.8. Dobivene podjele razdioba (gustoća) po godinama. Točke na grafu prikazane crnom bojom predstavljaju izmjerene vrijednosti piezometara. Modeliranjem unutar godina dobivene su očekivane vrijednosti za ambijentalnu i antropogenu razdiobu te su označene crvenom bojom u slučaju ambijentalnih te zelenom u slučaju neambijentalnih vrijednosti.

Očekivanje razdiobe ambijentalnih vrijednosti prikazuje malu varijaciju kroz godine što je i očekivano od strane ekspertnog (hidrogeološkog) znanja, dok je varijabilnost procijenjenih očekivanja značajno veća kod antropogenih vrijednosti.

Procjena dinamike promjena očekivanja kroz godine prikazana je na zbirnoj razini (odnosno, kada su svi podaci uzeti kao jedna grupa) plavom krivuljom, dok je procjena dinamike u slučaju ambijentalnih vrijednosti prikazana crvenom krivuljom, a antropogenih zelenom krivuljom. Krivulje su dobivene primjenom *LOESS metode zaglađivanja* (Cleveland, 1979).

Može se primijetiti da je stabilnost očekivanja ambijentalnih vrijednosti izražena stabilnošću crvene krivulje, odnosno malim promjena u gibanju crvene krivulje. Također se može primijetiti lagani porast ambijentalnih vrijednosti od 2013. do 2015. godine.

Maksimalno dozvoljena koncentracija nitrata (MDK) u podzemnim vodama je 50 mg  $\text{NO}_3/\text{l}$ . Prikaz mjerenja kroz godine s istaknutim točkama koje prelaze MDK vrijednost dan je na Slici 5.9.



Slika 5.9. Prikaz mjerenja kroz godine s istaknutim točkama koje prelaze MDK vrijednost za nitrate

Dobivena rastavljanja ambijentalnih i ne-ambijentalnih vrijednosti mogu se iskoristiti za izračun pozadinskih koncentracija, odnosno granica prihvatljivosti ambijentalnih koncentracija. U standardnoj definiciji granica se definira kao vrijednost za koju je vjerojatnost da se dobije niža (ambijentalna) vrijednost od nje, prilikom mjerenja, jednaka 95% (ponekad i 90% te 99%). Odnosno, granica se definira kao 95% percentil ambijentalne razdiobe. Budući da primjena *Metode razdvajanja miješane razdiobe* modelira i ambijentalnu razdiobu, iz proračuna po godinama može se dobiti i 95% percentil.

Prikaz vrijednosti u zadnjih pet godina te odnos naspram granice prihvatljivosti ambijentalnih vrijednosti dan je na Slici 5.10. Zbog jednostavnijeg uočavanja točke na grafu označene su s tri boje: ispod 90% percentila (plavom), između 90% i 95% zelenom te iznad 95% percentila crvenom.



Slika 5.10. Vrijednosti u zadnjih pet godina te odnos naspram granice prihvatljivosti ambijentalnih vrijednosti

Crvene vrijednosti najlakše je tumačiti kao one vrijednosti koje imaju veliku vjerojatnost da osim ambijentalnih vrijednosti sadrže i antropogeni utjecaj.

Budući da je definiranje samih vrijednosti za prihvatljivost na razini percentila izrazito subjektivno, iz rastavljanja razdioba moguće je dobiti vjerojatnosti pripadnosti ambijentalnoj i antropogenoj grupi. Ovime se dobiva bolji uvid u svojstva razdioba, kao i pomoć utvrđivanju „pravih“ pozadinskih koncentracija, koje su neophodne za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari.

Vjerojatnosti pripadnosti ambijentalnim i antropogenim grupama dane su u Tablici 5.15. Iz Tablice 5.15 se može primijetiti da vrijednosti ispod 10 mg NO<sub>3</sub>/l skoro sigurno (preko 99%) pripadaju ambijentalnih vrijednostima te da se nakon 10 mg NO<sub>3</sub>/l značajnije povećava vjerojatnost pripadnosti antropogenoj grupi. Vrijednost 10 mg NO<sub>3</sub>/l također predstavlja točku ispod koje se nalazi 75% ambijentalnih vrijednosti.

Tablica 5.15. Izračun vjerojatnosti pripadnosti određenih vrijednosti nitrata ambijentalnoj i antropogenoj grupi

Vrijednost mjerjenja	Percentil ambijentalne razdiobe	Vjerojatnost pripadnosti ambijentalnoj grupi	Vjerojatnost pripadnosti antropogenoj grupi
0,981	1%	100%	0%
1,766	5%	100%	0%
2,363	10%	100%	0%
2,799	15%	100%	0%
3,154	20%	100%	0%
3,469	25%	100%	0%
3,764	30%	100%	0%
4,059	35%	100%	0%
4,368	40%	100%	0%
4,698	45%	100%	0%
5,066	50%	100%	0%
5,488	55%	100%	0%
5,998	60%	100%	0%
6,636	65%	100%	0%
7,475	70%	100%	0%
8,558	75%	99,9%	0,01%
10,006	80%	99%	1%

Nastavak Tablice 5.15.

Vrijednost mjerjenja	Percentil ambijentalne razdiobe	Vjerojatnost pripadnosti ambijentalnoj grupi	Vjerojatnost pripadnosti antropogenoj grupi
11,984	85%	92,6%	7,4%
15	90%	37,9%	62,1%
20,72	95%	18,9%	81,1%
37,59	99%	21,2%	78,8%

6. Metodologija određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari  
u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike  
Hrvatske

## 6. Metodologija određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

U poglavlju 4. ove Studije već je napomenuto da su *Planom upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine* (u nastavku teksta Plan) određene metodologije ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika za tijela (grupe tijela) podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Metodologija određivanja graničnih vrijednosti sastavni je dio metodologije ocjene kemijskoga stanja i procjene rizika. Navedena metodologija detaljno je prikazana u Studiji pod naslovom: „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ (Nakić et al., 2016), koja je izrađena kao stručna podloga za izradu Plana, u dijelu koji se odnosi na podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske.

Metodologija određivanja graničnih vrijednosti tvari, prikazana Studijom iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), definirana je temeljem pristupa koji je predložen *CIS vodičem br. 18*, o ocjeni stanja i trendova podzemne vode, *Vodičem o kemijskoj klasifikaciji podzemnih voda* (UKTAG paper br. 11.b) te drugim relevantnim dokumentima (Nakić et al., 2016). Ova metodologija temelji se, prije svega, na uspoređivanju pozadinskih koncentracija tvari koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka s kriterijskim vrijednostima (MDK za pitke vode). U poglavlju 4. ove Studije prikazan je prijedlog metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija, i isti je sastavni dio metodologije za određivanje graničnih vrijednosti. U ovom poglavlju posebno su razmotreni kriteriji primjene kriterijskih vrijednosti prilikom određivanja graničnih vrijednosti tvari, kao i mogućnosti primjene *Faktora sigurnosti*, *Faktora razrjeđenja* i *Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja*, koji su definirani i predloženi za korištenje u spomenutom *CIS vodiču br. 18*. Posebna pažnja usmjerena je i utvrđivanju primjenjivosti određivanja graničnih vrijednosti u odnosu na kvalitetu podataka iz nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode i monitoringa kakvoće sirove vode. Uz navedeno, prilikom razmatranja mogućnosti unaprjeđenja postojeće metodologije za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, u obzir su uzeti zahtjevi Direktive za podzemne vode, relevantni CIS i tehnički vodiči te javno dostupne komparativne analize nacionalnih metodologija za



određivanje graničnih vrijednosti država članica Europske unije. Posebno su uzete u obzir i preporuke međunarodnog FP 6 BRIDGE projekta.

Rezultati analize prethodno navedenih kriterija, prikazani u ovom poglavlju, pokazuju da se metodologija za određivanje graničnih vrijednosti iz 2016. godine tek neznatno mijenja. Razlika u odnosu na metodologiju iz 2016. godine, u osnovi, jest u različitom pristupu određivanju pozadinskih koncentracija, koji je detaljno prikazan (kao nova metodologija za određivanje pozadinskih vrijednosti) u poglavlju 4. ove Studije. Nova metodologija za određivanje pozadinskih vrijednosti temeljena je na metodama koje su odabrane na temelju rezultata komparativne simulacijske studije (prikazane u podpoglavlju 4.2.5), što znači da je izrađena u odnosu na objektivne i provjerljive kriterije. Uz navedeno, značajna razlika u odnosu na metodologiju iz 2016. godine jest i u načinu izbora lokacija mjernih postaja s kojih su razmatrani podaci za određivanje pozadinskih koncentracija. Za potrebe izračuna pozadinskih koncentracija podaci o tvarima u podzemnim vodama su uzeti isključivo s lokacija koje se nalaze unutar granica osnovnih i/ili sekundarnih produktivnih vodonosnika (Brkić et al., 2009), a podaci o tvarima s lokacija koje se nalaze u neproduktivnim vodonosnicima su zanemareni. Naime, kao što je i prikazano u ovoj Studiji (poglavljima 2., 3., 4. i 6.) sva relevantna svjetska znanstvena istraživanja pozadinskih koncentracija tvari u podzemnim vodama ukazuju da je iste potrebno određivati u hidrogeološki i hidrogeokemijski homogenim područjima. Sukladno analizi provedenoj u poglavlju 3. ove Studije, a uzimajući u obzir dostupne i relevantne hidrogeološke i hidrogeokemijske podatke i informacije, osnovni i sekundarni produktivni vodonosnici definirani su kao homogena područja, u okviru grupiranih tijela podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske, za koja su određene pozadinske koncentracije tvari u podzemnim vodama.

Sve navedeno rezultiralo je, kod pojedinih tijela (grupa tijela) podzemne vode, bitno različitim pozadinskim koncentracijama, a posljedično time i različitim (preliminarnim i konačnim) graničnim vrijednostima za promatrane kritične parametre.

## 6.1. Zahtjevi Direktive za podzemne vode i CIS vodiča

Granične vrijednosti tvari definirane su odredbama DPV i *Uredbe o standardu kakvoće voda*.

DPV u članku 2. (Definicije) specifično određuje *graničnu vrijednost* kao: „standard kakvoće podzemnih voda koji države članice Europske unije uspostavljaju u skladu s člankom 3. DPV“.

Članak 3. DPV propisuje da granične vrijednosti uspostavljaju države članice u skladu s postupkom opisanim u dodatku II.A DPV za onečišćivala, skupine onečišćivala i pokazatelje onečišćenja za koje je utvrđeno da pridonose da je tijelo ili grupa tijela podzemne vode u riziku, uzimajući u obzir barem popis tvari iz dodatka II.B DPV. Prilikom određivanja graničnih vrijednosti potrebno je voditi računa o utjecaju i povezanosti podzemnih voda s pridruženim površinskim vodama i izravno ovisnim (o podzemnim vodama) kopnenim ekosustavima te je potrebno uzeti u obzir znanje o toksikološkim i ekotoksikološkim značajkama tvari (za koje se određuju granične vrijednosti). Granične vrijednosti mogu se određivati na državnoj razini, na razini vodnog područja ili dijela međunarodnog vodnog područja koje potpada pod teritorij države članice ili na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode.

U Dodatku II.A DPV-a (koji se odnosi na smjernice za države članice EU za utvrđivanje graničnih vrijednosti u skladu s člankom 3. DPV-a) navedeno je da će, u slučaju da rezultati monitoringa na reprezentativnoj mjernoj postaji prelaze granične vrijednosti, to ukazivati na rizik od neispunjavanja jednog ili više uvjeta za dobro kemijsko stanje. Granične vrijednosti potrebno je određivati uzimajući u obzir:

- međudjelovanje podzemnih voda s kopnenim i vodenim ekosustavima;
- stvarno ili potencijalno korištenje, odnosno funkcije podzemnih voda;
- sva onečišćivala koja doprinose da je tijelo podzemne vode u riziku, uzimajući u obzir barem popis tvari iz dodatka II.B DPV;
- hidrogeološke značajke tijela podzemne vode, uključujući pozadinske koncentracije tvari koje su posljedica prirodnih ili antropogeno uvjetovanih procesa u podzemnoj vodi.

Određivanje graničnih vrijednosti treba temeljiti na značajkama onečišćivala, naročito s obzirom na: porijeklo, toksikološke značajke, sklonost disperziji (razrjeđenju) u prirodnim

sustavima, otpornost prema razgradnji i bioakumulacijski potencijal. U izmjenama i dopunama DPV iz 2014. godine (DPV 2014/80/EZ), koje se odnose na izmjenu dodatka II.A DPV, posebna pažnja posvećena je određivanju pozadinskih koncentracija tvari, što je detaljno prikazano u poglavlju 4.1. ove Studije.

U Dodatku II.B DPV-a naveden je minimalan popis onečišćujućih tvari i njihovih pokazatelja za koje države članice trebaju razmotriti uspostavljanje graničnih vrijednosti u skladu s člankom 3. DPV-a. To su: arsen, kadmij, olovo, živa, amonij ion, kloridi, sulfati, trikloretilen, tetrakloretilen, električna vodljivost te nitriti i ukupan fosfor/fosfati, koji su dodani na popis temeljem Izmjena i dopuna DPV iz 2014. godine.

U dodatku II.C DPV-a (koji se odnosi na informacije koje moraju osigurati države članice EU s obzirom na onečišćivala i njihove pokazatelje za koje je potrebno odrediti granične vrijednosti) navedeno je da su države članice dužne prikazati granične vrijednosti i metodologiju njihova određivanja u planovima upravljanja vodnim područjima.

U poglavlju 4.1. ove Studije navedeno je da je, pored drugih direktiva Europske unije, *Uredbom o standardu kakvoće voda* u pravni poredak Republike Hrvatske prenesena i DPV. Sukladno tome, i sve odredbe DPV-a koje se odnose na granične vrijednosti prenesene su u Uredbu. U tablici 3 Priloga 6 Uredbe navedene su granične vrijednosti specifičnih onečišćujućih tvari definiranih dodatkom II.B. DPV. U osnovi, u ovoj tablici prikazani su standardi kakvoće za pitke vode, odnosno MDK vrijednosti, te iskustveno određene granične vrijednosti za arsen, olovo, fosfor i amonij u podzemnim vodama nekih grupiranih tijela podzemne vode, koja, zbog geološkog podrijetla, sadrže više koncentracije navedenih tvari. U ovoj Studiji ovakav pristup nije slijedeći, sukladno metodologiji za određivanje graničnih vrijednosti prikazanoj u Planu i Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016). Naime u metodologiji iz 2016. godine jasno je navedeno sljedeće: „Za ocjenjivanje kemijskoga stanja tijela ili grupe tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske ne koriste se granične vrijednosti definirane *Uredbom o standardu kakvoće voda* te *Izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda*, već se određuju nove granične vrijednosti, temeljem preporuka iz *CIS vodiča br. 18 (Vodič o ocjeni stanja i trendova podzemnih voda)*, *Vodiča o kemijskoj klasifikaciji podzemnih voda* (UKTAG paper br. 11.b), te izvještaja pod nazivom: *Dubinska procjena razlika u graničnim vrijednostima podzemnih voda ustanovljenih od zemalja članica EU* (Scheidleder, A. (2012): In depth assessment of the differences in groundwater threshold values established by Member

States)“. Ovakav pristup slijedi se i u prijedlogu metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, prikazanom u ovoj Studiji.

*CIS vodič br. 18 (Vodič o stanju podzemnih voda i procjeni trendova)* daje detaljne smjernice za određivanje graničnih vrijednosti tvari u tijelima (grupama tijela) podzemnih voda. Potrebno je naglasiti da je ovaj CIS vodič bio osnova za izradu nacionalne metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, prikazane u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016).

U podpoglavlju 2.1. o konceptualnim modelima, naglašava se potreba primjene konceptualnih modela u postupku određivanja graničnih vrijednosti. Granične vrijednosti potrebno je određivati s obzirom na utvrđeni stupanj međudjelovanja između podzemnih voda i zavisnih kopnenih i vodenih ekosustava, kao i s obzirom na korištenje podzemne vode za različite namjene.

U odnosu na međudjelovanje podzemnih voda i ekosustava, u podpoglavlju 2.2. navodi se da su relevantni kopneni ekosustavi, koje je potrebno uzeti u obzir prilikom određivanja graničnih vrijednosti, Natura 2000 područja, izravno ovisna o podzemnim vodama, ali i svi drugi kopneni ekosustavi koji su takve ekološke i socio-ekonomske vrijednosti da bi se svako njihovo pogoršanje, uzrokovano podzemnim vodama, moglo smatrati okolišno značajnim.

U podpoglavlju 2.5. o izvještavanju, jasno se navodi da je za svaku onečišćujuću tvar, koja doprinosi da je tijelo podzemne vode u riziku, potrebno odrediti nekoliko relevantnih graničnih vrijednosti, ovisno o riziku za promatrane prijarnike (ekosustavi, izvorište za vodoopskrbu i sl.).

U podpoglavlju 4.3. o standardima kakvoće podzemne vode i graničnim vrijednostima, detaljno se obrazlažu kriteriji za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari. *CIS vodič br. 18* definira dva osnovna kriterija: *okolišni kriterij* (engl. environmental criteria), koji je usmjeren prema zaštiti ekosustava i *kriterij korištenja* (engl. usage criteria), koji je usmjeren prema zaštiti pitke vode u zaštićenim područjima za pitke vode (engl. drinking water protected area) i drugih legitimnih vidova korištenja vode (primjerice za navodnjavanje, industriju i sl.). U istom podpoglavlju definirana je i opća metodologija određivanja graničnih vrijednosti, koja se temelji na zadovoljenju dva prethodno spomenuta glavna kriterija. U okviru ove metodologije definirana je procedura za određivanje graničnih vrijednosti, koja se u osnovi temelji na uspoređivanju tzv. kriterijskih vrijednosti (radi se o standardima kakvoće za relevantni prijarnik, koji su definirani u okviru drugih EU direktiva - mogu pripadati pod *okolišni kriterij* ili *kriterij korištenja*) s pozadinskim koncentracijama tvari koje se javljaju

prirodno i pod utjecajem čovjeka. U okviru navedene procedure navodi se i mogućnost primjene tzv. *Faktora razrjeđenja* (engl. Dilution factor, DF) i *Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja* (engl. Attenuation factor, AF) u postupku određivanja graničnih vrijednosti za potrebe ocjene stanja za kopnene i/ili vodene ekosustave. Dobivene granične vrijednosti (moguće je imati nekoliko graničnih vrijednosti za istu tvar, po jednu za svaki relevantni prijarnik u promatranom tijelu (grupi tijela) podzemne vode) koriste se u postupku provedbe relevantnih klasifikacijskih testova (za ocjenu stanja) definiranih *CIS vodičem br. 18*.

*CIS vodič br. 18* jasno definira metodologiju za određivanje graničnih vrijednosti za provedbu klasifikacijskih testova za ocjenu kemijskoga stanja, međutim, ne definira korištenje odgovarajućih graničnih vrijednosti u postupku procjene rizika. Konkretnu primjenu modificiranih graničnih vrijednosti za primjenu u okviru postupka procjene rizika, tzv. *vrijednost provjere rizika* (engl. risk screening value), obrazlaže *CIS vodič br. 26 (Vodič o procjeni rizika i korištenju konceptualnih modela za podzemnu vodu)*.

U poglavlju 5.3.4 *CIS vodiča br. 26*, o implikacijama za procjenu rizika, detaljno se obrazlaže potreba primjene principa predostrožnosti prilikom procjene rizika, koji se, na konkretnom primjeru određivanja graničnih vrijednosti koje se koriste u postupku procjenu rizika, temelji na određivanju nižih (strožih) vrijednosti istih u odnosu na granične vrijednosti koje se koriste u klasifikacijskim testovima za ocjenu stanja. Ovaj pristup, koji je korišten u metodologiji za određivanje graničnih vrijednosti, prikazan u Planu i Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), zadržan je i u okviru ove Studije, u okviru prijedloga konačne metodologije za određivanje graničnih vrijednosti.

U *CIS vodiču br. 18*, jasno je naznačeno da su vodeni ekosustavi često najosjetljiviji prijarnici u promatranom vodnom tijelu. Prilikom određivanja graničnih vrijednosti tvari za provedbu klasifikacijskog testa za vodene ekosustave („površinske vode“), potrebno je uzeti u obzir srednju koncentraciju i/ili ukupnu količinu onečišćivala koja se prenosi u vodeni ekosustav iz tijela podzemne vode. U tom smislu naročito su važne preporuke iz *Tehničkog vodiča o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* (Europska komisija, 2015), u kojem je jasno definirano da se u postupku određivanja graničnih vrijednosti tvari za provedbu klasifikacijskog testa „površinske vode“ granične vrijednosti moraju odrediti sukladno specifičnim ekološkim značajkama promatranog vodnog tijela, naročito uzimajući u obzir karakteristične procese i međudjelovanje između podzemnih i površinskih voda. S tim u vezi, posebno su značajne preporuke ovoga Tehničkog vodiča koje se odnose na određivanje

graničnih vrijednosti u hidrogeokemijski homogenim cjelinama. Naime, iako je u članku 3.2. Direktive za podzemne vode EU jasno definirano da je tijelo podzemne vode najmanja jedinica za koju je moguće odrediti granične vrijednosti, neki autori (Muller et al., 2006; Hinsby et al., 2008) smatraju da se, ovisno o vrsti zagađivala i hidrogeokemijskim obilježjima vodonosnika, tijelo podzemne vode mora podijeliti u različite homogene cjeline (sa sličnim hidrogeokemijskim obilježjima), budući da se pojedine vrste zagađivala različito ponašaju u različitim geokemijskim uvjetima (primjerice tvari koji su osjetljivi na promjene oksidacijsko-reduktivnih uvjeta). U tom smislu je preporuka Tehničkog vodiča da se, temeljem poznavanja hidrogeokemijskih obilježja, kako lateralno tako i u vertikalnom razrezu, velika tijela podzemnih voda podijele u manja tijela ili pojedine geokemijske zone kako bi se za svako od njih odredile granične vrijednosti tvari za provedbu pojedinih klasifikacijskih testova. Time bi se stvorila dobra osnova za provedbu učinkovitih mjera zaštite, posebno određenih za svako homogeno tijelo u okviru (velikih) tijela podzemne vode. Ovakav pristup je uspješno primijenjen u okviru istraživačkoga projekta, pod nazivom: „Soils2sea - Reducing nutrient loadings from agricultural soils to the Baltic Sea via groundwater and streams”.

Osim općenitih načela u svezi određivanja graničnih vrijednosti tvari (s naglaskom na granične vrijednosti koje se koriste u provedbi klasifikacijskih testova koji se odnose na ekosustave), *Tehnički vodič o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* definirao je konkretan postupak za određivanje graničnih vrijednosti za vodene ekosustave, koji se provodi u nekoliko koraka. U prvom koraku utvrđuje se maksimalno dozvoljena koncentracija onečišćujuće tvari u promatranom vodenom ekosustavu (za određeno razdoblje tijekom godine – kao mjesečni ili sezonski prosjek). Nakon toga izračunava se postojeća količina onečišćujuće tvari u vodenom ekosustavu, kao i maksimalno dozvoljena količina onečišćujuće tvari koja je prihvatljiva za ekološko zdravlje vodenog ekosustava (potrebno je odrediti količine onečišćujućih tvari koje se prenose iz podzemnih voda te iz površinskih voda koje su sastavni dio ili obuhvaćaju promatrani vodeni ekosustav). U sljedećem koraku izračunava se maksimalno dozvoljena količina onečišćujuće tvari koja se prenosi iz podzemnih voda, a u zadnjem koraku se ista pretvara u koncentraciju, odnosno u graničnu vrijednost onečišćujuće tvari.

Kao što je već navedeno u poglavlju 4.1 ove Studije, u okviru aktivnosti radne skupine C za podzemne vode (koja djeluje pod pokroviteljstvom Europske komisije) tijekom 2012. i 2015. godine napravljene su analize primjene i usporedivosti metodologije određivanja

pozadinskih i graničnih vrijednosti u državama članicama Europske unije. Izvještaj iz 2012. godine (Scheidleder, 2012) ukazao je da, u Planovima pojedinih država članica, izrađenih u okviru prvog ciklusa plana upravljanja vodnim područjima, postoje značajne razlike u graničnim vrijednostima onečišćivala, između ostaloga i zbog različite metodologije za određivanje graničnih vrijednosti.

U izvještaju iz rujna 2015. godine (Marsland & Roy, 2015), autori izvještaja analizirali su metodologije određivanja graničnih vrijednosti, koje su države članice predložile za drugi ciklus Plana. Iz ovoga izvještaja vidljivo je da su, u odnosu na prvi Plan, države članice EU u većem broju određivale granične vrijednosti za provedbu pojedinih klasifikacijskih testova. Za test „površinske vode“ 48% država određivalo je granične vrijednosti u drugom Planu, u odnosu na 38% država u prvom Planu. Za test „kopneni ekosustavi“ 38% država određivalo je granične vrijednosti u drugom Planu, u odnosu na 25% država u prvom Planu. Značajno veći postotak država određivao je granične vrijednosti za provedbu ostalih testova, iako je za test „zaštićena područja za pitke vode“ samo 62% država članica određivalo granične vrijednosti u drugom Planu. Osim vrlo različite prakse određivanja graničnih vrijednosti za provedbu pojedinih klasifikacijskih testova, velika razlika između država članica jest i u broju parametara koje su koristile u određivanju graničnih vrijednosti, u okviru postupka provedbe pojedinih testova. Pojedine države članice određivale su vrlo velik broj parametara za većinu testova (četrdesetak), a neke države članice određivale su mali broj parametara za svega nekoliko testova. To je naročito izraženo za testove „površinske vode“ i „kopneni ekosustavi“, za koje je vrlo mali broj država članica određivalo granične vrijednosti, naročito za sintetičke tvari. Za test „kopneni ekosustavi“ države članice su većinom određivale granične vrijednosti za nutrijente (primjerice za nitrate). Vrlo je znakovit podatak da je od 24 država članica samo pet njih određivalo granične vrijednosti za provedbu svih klasifikacijskih testova definiranih *CIS vodičem br. 18*.

Osim vrlo različite prakse u primjeni postupka određivanja graničnih vrijednosti za provedbu pojedinih klasifikacijskih testova, velika razlika između država članica jest i u primjeni različitih metoda određivanja graničnih vrijednosti (za iste testove) (Marsland & Roy, 2015). Uzroci ovih različitosti su vezani uz: odabir metode za određivanje pozadinskih vrijednosti; korištenje faktora razrjeđenja u postupku određivanja graničnih vrijednosti za primjenu testa „površinske vode“; korištenje faktora sigurnosti u postupku određivanja graničnih vrijednosti za primjenu nekih testova, primjerice „DWPA“ testa; korištenje

neuobičajenih kriterijskih vrijednosti (primjerice standarda za onečišćena tla); ovisnosti ekosustava o specifičnim lokalnim kriterijskim vrijednostima (pojedine države članice koristile su pristup u kojima su određivale kriterijske vrijednosti/standarde za ekosustave prilagođene značajkama svakog pojedinog ekosustava). Posljedica ovih razlika ogleda se u činjenici da su pozadinske i granične vrijednosti za iste parametre bitno različite u Planovima država članica.

Uz navedene razlike, bitan čimbenik za interpretaciju rezultata određivanja graničnih vrijednosti u okviru postupaka primjene klasifikacijskih testova jest i sumarna statistika, odnosno način primjene pojedinih numeričkih pokazatelja graničnih vrijednosti u odnosu na pokazatelje monitoringa (mjerene vrijednosti). Naime, rezultati izvještaja iz 2015. godine (Marsland & Roy, 2015) pokazali su da države članice različito uspoređuju granične vrijednosti u odnosu na mjerene vrijednosti iz monitoringa podzemnih voda. Razlika nastaje u okviru postupka ocjene stanja tijela podzemnih voda, gdje pojedine države članice uspoređuju granične vrijednosti u odnosu na maksimalno izmjerene koncentracije, a pojedine države koriste usrednjene vrijednosti monitoringa koje su agregirane na razini tijela podzemne vode (postoje i drugačije metodologije usporedbe, ovdje su navedena samo dva bitno različita pristupa). U takvim slučajevima, bez obzira jesu li numerički pokazatelji graničnih vrijednosti za provedbu pojedinih testova identični, isti se ne mogu uspoređivati jer nisu korišteni na identičan način. To je naročito izraženo kod „DWPA“ i testa „ocjena opće kakvoće“. „DWPA“ test se provodi na podacima sirove vode na crpilištima i u provedbi istoga bilo bi značajno uspoređivati granične vrijednosti s maksimalno izmjerenim koncentracijama, radi zaštite ljudskog zdravlja. Slično vrijedi i za test „ocjena opće kakvoće“, jer je ovaj test namijenjen prije svega zaštiti funkcije općega korištenja vode za piće, pa se, stoga, kao kriterijska vrijednost najčešće koristi MDK vrijednost parametara (standard kakvoće za pitke vode).

Komparativna analiza sličnosti i različitosti postojećih metodologija za određivanje graničnih vrijednosti država članica Europske unije (Marsland & Roy, 2015) pokazao je da još uvijek postoji vrlo velika razlika između država članica u metodologiji uspoređivanja pozadinskih koncentracija i kriterijskih vrijednosti (standarda kakvoće) prilikom određivanja graničnih vrijednosti. Države članice su izvijestile o primjeni deset različitih pristupa u određivanju graničnih vrijednosti, s obzirom na način uspoređivanja pozadinskih koncentracija i kriterijskih vrijednosti. Velika varijabilnost u određivanju graničnih vrijednosti javlja se i kao posljedica primjene faktora razrjeđenja (u slučaju određivanja graničnih vrijednosti za provedbu testa „površinske vode“).



Zbog svega navedenoga, autori izvještaja (Marsland & Roy, 2015) dali su preporuke za buduće razdoblje, s ciljem ujednačavanja postojećih metodologija u državama članicama:

- granične vrijednosti treba izvještavati po klasifikacijskim testovima, s jasno naznačenim pristupom primjene numeričkih pokazatelja graničnih vrijednosti u odnosu na pokazatelje monitoringa (sumarna statistika);
- potrebno je izvještavati o načinu određivanja graničnih vrijednosti s obzirom na metode uspoređivanja kriterijskih vrijednosti i pozadinskih koncentracija;
- potrebno je smanjiti broj korištenih metoda za određivanje pozadinskih koncentracija;
- potrebno je jasno definirati ciljeve prilikom određivanja graničnih vrijednosti (zašto se određuju pojedine kategorije graničnih vrijednosti);
- potrebno je usvojiti vodič (na razini Europske unije) o primjeni faktora sigurnosti i načinu uzimanja u obzir sumarne statistike prilikom uspoređivanja rezultata graničnih vrijednosti;
- potrebno je što više koristiti preporuke iz *CIS vodiča br. 18*.

U okviru uvodnoga teksta izmjena i dopuna Direktive za podzemne vode (2014/80/EZ) iz 2014. godine (recital br. 4) navodi se potreba da države članice Europske unije uzimaju u obzir informacije o drugim onečišćujućim tvarima (osim onih koje su navedene u dodacima I. i II. DPV-a), koje mogu predstavljati rizik za nepostizanje ciljeva definiranih ODV-om i DPV-om. Navedenim recitalom br. 4, od država članica traži se uvođenje tzv. *Liste praćenja* (engl. Groundwater Watch List, GWWL) *podzemne vode*, u okviru *Zajedničke Implementacijske Strategije ODV-a* (engl. Common Implementation Strategy, CIS WFD) kojom bi se povećala dostupnost podataka monitoringa o tvarima koje predstavljaju rizik (ili mogući rizik) za tijela podzemne vode. Navedena GWWL morala bi uključivali i onečišćivala iz skupine tzv. „emerging pollutants“, za koja bi se razmotrila mogućnost definiranja standarda kakvoće na razini EU ili graničnih vrijednosti na nacionalnoj razini. Iako je recitalom br. 4 navedena potreba uvođenja *Liste praćenja* za podzemne vode, ista još nije obavezna za zemlje članice EU. U skladu s zahtjevima direktive iz 2014. godine, CIS radna grupa za podzemne vode razvila je tijekom 2018. godine prijedlog metodologije za implementaciju GWWL-a. Ovim prijedlogom metodologije definirana je svrha i cilj GWWL-a: omogućiti identifikaciju tvari koje predstavljaju rizik za tijela podzemne vode; pomoći državama članicama da unaprijede program

monitoringa podzemne vode te osigurati podloge Europskoj komisiji za odlučivanje o izmjenama i dopunama dodataka I. i II. DPV-a.

U prijedlogu metodologije navodi se da monitoring tvari s *Liste praćenja* provode zainteresirane države članice, a potreba obvezujućega monitoringa za sve države članice bit će procijenjeni od Europske komisije nakon što se utvrdi učinkovitost mehanizama provedbe *Liste praćenja*. Za razliku od podzemnih voda, Lista praćenja za površinske vode usvojena je kao obvezujuća još 2015. godine, *Odlukom Europske komisije* (engl. Commission Implementing Decision 2015/495), koja je donesena temeljem odredbi *Direktive o okolišnim standardima kakvoće* (2008/105/EZ; 2013/39/EZ) (engl. Environmental Quality Standards Directive).

Metodologija za implementaciju GWWL jasno definira da se neka tvar mora staviti na *Listu praćenja*, ukoliko:

- ima potencijal da svojim unošenjem u podzemne vode kompromitira postizanje mjera za sprječavanje ili ograničavanje unošenja onečišćivala ili predstavlja značajan rizik za tijelo podzemne vode;
- može uzrokovati promjenu kemijskog stanja tijela podzemne vode, iz dobrog u loše stanje, naročito s obzirom na korištenje podzemne vode kao resursa pitke vode, kao i s obzirom na mogući utjecaj na pridružene/ovisne vodene i kopnene ekosustave;
- sprječava ili ograničuje tijelo podzemne vode u postizanju dobrog kemijskoga stanja;
- uzrokuje statistički i okolišno značajan uzlazni trend koncentracija;
- uzrokuje nepostizanje ciljeva za zaštićena područja (uključujući i zaštićena područja za pitke vode).

Na *Listu praćenja* svakako moraju ući sve tvari koje zadovoljavaju jedan od navedenih kriterija i koje do sada nisu uzete u obzir prilikom procjene rizika, prema odredbama ODV-a. *Lista praćenja* zamišljena je kao svojevrsna baza podataka koja će sadržati informacije i podatke prikupljene od zemalja članica o tvarima koje mogu uzrokovati rizik za: ljudsko zdravlje, korištenje vode za različite namjene ili ekosustave ovisne o podzemnim vodama. Stavljanje neke tvari na ovu *Listu praćenja* ne znači da će se ista odmah pojaviti kao obvezujuća u dodacima I. i II. DPV-a. Tek nakon razmatranja svih učinaka i učestalosti pojavljivanja promatrane tvari, može se odlučivati o zajedničkom pristupu za promatranu tvar (na razini

Europske unije), što uključuje i moguće uključivanje promatrane tvari u popis tvari u dodacima I. ili II. DPV-a.

CIS radna grupa za podzemne vode navodi primjere tvari koje bi trebalo razmotriti za uključivanje na *Listu praćenja*. To su, primjerice, lijekovi, produkti razgradnje organskih tvari, primjerice pesticidi, hormonalno aktivne tvari i dr. Prilikom odabira tvari za *Listu praćenja* tvari u podzemnoj vodi, treba razmotriti i tvari koje su već navedene u *Listi praćenja* tvari u površinskim vodama i za koje postoje utvrđeni okolišni standardi kakvoće (primjerice tvari u okviru *Direktive za okolišne standarde kakvoće* iz 2008. i 2013. godine). Uz navedeno, sukladno zahtjevima *Direktive za pitke vode* iz 1998. godine (Directive 98/83/3), koja je dopunjena odredbama iz 2003., 2009. i 2015. godine (Regulation No 1882/2003; Regulation No. 596/2009; Commission Directive 2015/1787), u *Listu praćenja* tvari u podzemnoj vodi potrebno je uključiti i sve dodatne tvari (koje nisu spomenute u *Direktivi za pitke vode*) koje treba pratiti radi očuvanja ljudskog zdravlja.

## 6.2. Pristup određivanju graničnih vrijednosti u Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine

U *Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine* (u nastavku teksta Plan) sažeto su prikazane metodologije ocjene kemijskog stanja i procjene rizika podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. U okviru ovih metodologija određena je metodologija za određivanje graničnih vrijednosti tvari, koje se koriste u postupku ocjene kemijskog stanja i procjene rizika. Sve navedene metodologije detaljno su prikazane u Studiji pod naslovom: „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ (Nakić et al., 2016). U nastavku teksta ukratko su prikazane najvažnije odrednice metodologije za određivanje graničnih vrijednosti.

Metodologija za određivanje graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Hrvatske polazi od odredbi DPV-a i smjernica *CIS vodiča br. 18*, koje određuju da je, prilikom određivanja graničnih vrijednosti tvari, potrebno uzeti u obzir sve glavne parametre, navedene u dodatku II.B *Direktive za podzemne vode* (arsen, kadmij, olovo, živa, amonij ion, kloridi, sulfati, trikloretilen, tetrakloretilen, vodljivost, nitriti i ukupan fosfor/fosfati). Metodologijom je određeno da se za ocjenjivanje kemijskog stanja (i procjene

rizika) mogu koristiti, osim parametara koji su definirani Uredbom o standardu kakvoće voda, također i ostale (specifične) onečišćujuće tvari (i njihove granične vrijednosti) koje doprinose da je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u riziku od nepostizanja ciljeva definiranih *Okvirnom direktivom o vodama* i *Direktivom o podzemnim vodama*. Sve tvari koje doprinose riziku i koje se koriste u postupku ocjene kemijskoga stanja (i procjene rizika) metodologijom su definirane kao kritični parametri.

Iako su *Uredbom o standardu kakvoće voda* određene granične vrijednosti tvari (za ocjenu kemijskoga stanja), iste nisu korištene prilikom ocjene kemijskog stanja i procjene rizika za potrebe Plana, već su temeljem utvrđene metodologije iz 2016. godine određene nove granične vrijednosti u okviru postupka ocjene kemijskoga stanja te u okviru postupka procjene rizika (razlozi za ovakav pristup objašnjeni su u prethodnom poglavlju (u dijelu koji se na *Uredbu o standardu kakvoće voda*)). Također, sukladno smjernicama iz *CIS vodiča br. 18*, metodologija za određivanje graničnih vrijednosti iz 2016. godine predviđa mogućnost određivanja jedne ili više graničnih vrijednosti za istu tvar u okviru postupka ocjene kemijskog stanja i procjene rizika. Postupak određivanja graničnih vrijednosti, definiran metodologijom, temelji se na kriterijima za određivanje graničnih vrijednosti, koji su prikazani u poglavlju 6.1. ove Studije (u dijelu koji se odnosi na *CIS vodič br. 18*). Granične vrijednosti određuju se za potrebe provedbe testova „Ocjena opće kakvoće“, „Zaštićena područja za pitke vode (DWPA test)“ i „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“. Ovakav pristup iz 2016. godine prihvaćen je i u novom, unaprjeđenom prijedlogu metodologije, prikazanom u ovoj Studiji.

Metodologijom iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) definirano je da se u okviru postupka određivanja graničnih vrijednosti za tvari navedene u dodatku I. i II. *Direktive za podzemne vode* (nitrati, nitriti, arsen, kadmij, olovo, živa, amonij, kloridi, sulfati, ukupni fosfor, fosfati i električna vodljivost), kao i za druge onečišćujuće tvari (koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka), određuju pozadinske koncentracije. Metodologijom je određeno da se za određivanje pozadinskih koncentracija koriste metode: IT – iterativna  $2\sigma$  tehnika i IFR – izračunata funkcija raspodjele, a ukoliko nije moguće primijeniti ove metode, primjerice zbog ograničenoga niza podataka parametara za koje se određuju pozadinske koncentracije, tada se određivanje pozadinskih koncentracija parametara provodi se u intervalima  $\mu \pm 2\sigma$  ili medijan  $\pm 2$  MAD.

Ovakav pristup nije slijeđen u prijedlogu metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, prikazanom u ovoj Studiji. Prijedlog unaprjeđene metodologije za utvrđivanje

graničnih vrijednosti obuhvaća potpuno novu metodologiju za određivanje pozadinskih koncentracija, koja je detaljno obrazložena u poglavlju 4. ove Studije. Nova metodologija za određivanje pozadinskih koncentracija samo u jednom dijelu slijedi pristup iz 2016. godine i to u slučajevima kada za neko tijelo (grupu tijela) podzemne vode ne postoje odgovarajući podaci o tvari za koju se određuje pozadinska koncentracija. Naime, pristup iz 2016. godine poziva se na odredbe *Direktive o izmjenama i dopunama Direktive za podzemne vode*, iz 2014. godine (točka 1c Dodatka Direktive), koje određuju postupak za slučaj da podataka o koncentraciji neke tvari (za koju se određuje pozadinska koncentracija) uopće nema za neko tijelo (grupu tijela). U takvim slučajevima, sukladno odredbama DPV, moguće je koristiti pozadinske koncentracije definirane u nekoj drugoj grupi tijela podzemne vode koja ima isti tip vodonosnika. Ovakav pristup, zbog odredbi DPV-a, prihvaća se kao mogućnost i u prijedlogu nove metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija, iako isti nije korišten u ovoj Studiji, jer autori ove Studije preporučuju da se u takvim slučajevima provodi dodatni monitoring, koji će osigurati dovoljan fond podataka za određivanje pozadinskih koncentracija svih relevantnih tvari u tijelima (grupama tijela) podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske.

Metodologija iz 2016. godine određuje da se granične vrijednosti tvari određuju uspoređivanjem *kriterijske vrijednosti* za promatrani parametar, koji doprinosi riziku, s pozadinskom koncentracijom, ovisno o kojem klasifikacijskom testu se radi. U Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) detaljno su obrazloženi kriteriji za određivanje graničnih vrijednosti za svaki pojedini klasifikacijski test. Ovakav pristup, koji je sukladan smjernicama iz *CIS vodiča br. 18.*, slijeđen je u cijelosti u prijedlogu unaprjeđene metodologije, prikazane ovom Studijom.

### 6.3. Preporuke BRIDGE projekta

U podpoglavlju 4.2.3. već je navedeno da je glavni cilj međunarodnog znanstvenog FP6 BRIDGE projekta bio razviti i testirati metodu za određivanje graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u svrhu ocjene stanja tijela podzemnih voda, sukladno zahtjevima *Okvirne direktive o vodama (ODV)* i *Direktive za podzemne vode (DPV)*. Glavni rezultat ovoga projekta bio je definiranje prijedloga metodologije za određivanje graničnih vrijednosti na razini Europske unije, koji je korišten kao podloga za izradu smjernica prikazanih u *CIS vodiču br. 18.*

U nastavku teksta sažeto se prikazuju oni rezultati BRIDGE projekta koji su korišteni prilikom izrade metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Hrvatske, prikazane u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), kao i u okviru prijedloga unaprjeđenja postojeće metodologije, prikazane u ovoj Studiji.

Polazna osnova za izradu metodologije za određivanje graničnih vrijednosti u okviru BRIDGE projekta bila je da buduća metodologija mora omogućiti procjenu mogućega utjecaja podzemne vode na prijamnike, koji se nalaze u tijelu ili na granici tijela podzemne vode (primjerice ekosustavi ovisni o podzemnim vodama), kao i određivanje značaja tog utjecaja na stanje tijela podzemne vode. Granične vrijednosti moraju se određivati uz primjenu tzv. *pristupa usmjerenog prema riziku* (engl. risk-based approach) u odnosu na prijamnike.

U skladu s navedenom polaznom osnovom, BRIDGE projekt predložio je tzv. *vezani pristup* (engl. tiered approach) za određivanje graničnih vrijednosti i ocjene stanja, koji je temeljen na konceptualnom modelu tijela podzemne vode. Navedeni pristup omogućava postupno (u koracima) određivanje graničnih vrijednosti (i stanja tijela podzemnih voda), ovisno o dostupnosti podataka o kakvoći podzemne vode i procesima koji djeluju u promatranom vodnom tijelu. U prvom koraku određuje se pozadinska koncentracija tvari, nekom od predloženih metoda. U drugom koraku određuje se *generička referentna vrijednost* (*kriterijska vrijednost* iz *CIS vodiča br. 18*), odnosno standard kakvoće za promatrani receptor. U trećem koraku, koji se primjenjuje ukoliko je značajan prijamnik površinska voda, procjenjuje se udio mase onečišćivala koja u tijelo površinske vode dolazi iz podzemne vode. Uvodi se koncept tzv. *Faktora razrjeđenja* (engl. Dilution Factor, DF). U četvrtom koraku kvantificiraju se (ukoliko postoje dovoljno kvalitetni podaci) procesi pročišćavanja koji mogu smanjiti koncentraciju i ukupnu masu onečišćivala u tijelu podzemne vode. Uvodi se koncept tzv. *Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja* (engl. Attenuation Factor, AF).

U okviru BRIDGE projekta predloženo je da se granična vrijednost za promatranu tvar određuje iz odnosa pozadinske koncentracije i *generičke referentne vrijednosti* (standarda kakvoće za promatrani prijamnik, odnosno kriterijske vrijednosti iz *CIS vodiča br. 18*), uzimajući u obzir, ukoliko je prikladno, utjecaj DF i AF. Pritom se u obzir uzimaju sljedeće moguće *generičke referentne vrijednosti*:

- ukoliko je prijamnik površinska voda, razmatraju se *okolišni standardi kakvoće* (EQS) za površinske vode;

- ukoliko je prijamnik kopneni ekosustav ovisan o podzemnim vodama, razmatraju se *okolišni standardi kakvoće (EQS)* za površinske vode kao *vrijednosti filtra* (engl. screening values);
- ukoliko je prijamnik crpilište/izvorište pitke vode, razmatraju se *maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK)* vrijednosti za pitku vodu.

Ukoliko je pozadinska koncentracija promatrane tvari manja od standarda kakvoće za promatrani prijamnik, granična vrijednost određuje se kao polovica sume pozadinske koncentracije i standarda kakvoće. Ukoliko je pozadinska koncentracija veća od standarda kakvoće, granična vrijednost određuje se kao pozadinska koncentracija.

BRIDGE projektom dan je prijedlog i za ocjenu stanja tijela podzemnih voda. Prema preporukama ovoga projekta, ocjenu stanja podzemnih voda potrebno je provoditi na način da se granične vrijednosti tvari za podzemnu vodu uspoređuju s mjerenim koncentracijama te iste tvari na svakoj pojedinoj mjernoj postaji kakvoće podzemnih voda, kao i na razini tijela podzemne vode (uspoređivanjem graničnih vrijednosti s agregiranim srednjim vrijednostima tvari sa svih mjernih postaja). U posebnim slučajevima, koji se opisuju kao zaslanjenje ili drugi prodori (engl. saline intrusion), stanje tijela podzemnih voda može se određivati uspoređivanjem pozadinskih koncentracija (koje u takvim slučajevima postaju granične vrijednosti) tvari koje su pokazatelji prodora (primjerice električna vodljivost, kloridi, sulfati) s mjerenim vrijednostima tih tvari.

#### 6.4. Primjenjivost određivanja graničnih vrijednosti definiranih klasifikacijskim testovima iz CIS vodiča i Plana upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske u odnosu na kvalitetu podataka iz Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode

Ocjena kemijskog stanja, kao i procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja grupiranih vodnih tijela, nalaže provođenje svih relevantnih okolišnih ciljeva definiranih člankom 4. Okvirne Direktive o vodama. Među njima, nalazi se cilj „postići dobro kemijsko stanje podzemnih voda“ u okviru kojeg je nužno provesti klasifikacijske testove „Ocjena opće kakvoće“, „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“, „DWPA“ test (engl. Drinking Water Protection Area). Za potrebe provedbe tih klasifikacijskih testova, nužno je odrediti

granične vrijednosti za sve osnovne parametre iz dodatka I. i II. Direktive za podzemne vode (DPV), ali i za one za koje je utvrđena povišena koncentracija u odnosu na maksimalno dopuštene koncentracije prema „Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe“ (NN 125/17). Kako bi ocjena kemijskog stanja i procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja bila definirana s visokom razinom pouzdanosti, potrebno je na temelju ambijentalnih pozadinskih koncentracija odrediti granične vrijednosti za minimalno sve osnovne parametre iz dodatka I. i II. Direktive za podzemne vode. Izuzetak u tom slučaju može biti da su koncentracije tih parametara praćene, ali je većina analiza rezultirala mjerenjima nižim od granice kvantifikacije, te zbog preniskih koncentracija ambijentalne pozadinske koncentracije, pa tako i granične vrijednosti, nisu mogle biti određene. S obzirom na navedeno, dan je kratak osvrt vezan uz dostupnost numeričkih podataka vezanih za koncentracije parametara koje mogu biti prirodno i antropogeno uvjetovane, a definirane su u okviru dodatka I. i II. DPV-a, ponajprije zato što ustupljeni podaci upućuju na to da se oni u velikom broju grupiranih vodnih tijela pojavljuju u koncentracijama nižim od granice kvantifikacije. To su arsen, kadmij, olovo, živa, amonij, nitrati, nitriti, kloridi, sulfati, ukupni fosfor/fosfati i električna vodljivost. Sulfati, kloridi, nitrati i električna vodljivost općenito predstavljaju najkvalitetnije i najčešće praćene parametre u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“. Njihove koncentracije se pojavljuju u zamjetnim koncentracijama u većini grupiranih tijela podzemne vode, dok se u GTPV Donji tok Une one nisu mogle odrediti zbog premalog broja podataka. U GTPV Slive Bednje je također zabilježen broj podataka manji od 30, što je uvjetovalo korištenje Metode prethodnog odabira u okviru koje je većina podataka sukladno kriterijima definiranim u poglavlju 4. isključena, te se ambijentalne pozadinske koncentracije, samim time i granične vrijednosti, također nisu mogle definirati. Međutim, kod drugih parametara situacija je vrlo raznolika. U Tablici 6.1 je prikazana dostupnost numeričkih podataka ostalih navedenih parametara u panonskom dijelu Republike Hrvatske. U tom smislu, svi parametri koji su imali više od 99% vrijednosti koncentracija ispod granice kvantifikacije, automatski su isključeni iz izračuna pozadinskih koncentracija. U ovu analizu su uključeni i parametri za koje je ustanovljeno da postoji jedna ili dvije numeričke vrijednosti bez obzira na ukupni broj analiza. Za sve ostale parametre se pokušalo odrediti pozadinske koncentracije i granične vrijednosti pomoću prethodno definiranih metoda opisanih u poglavlju 4. Pritom se u grupiranom

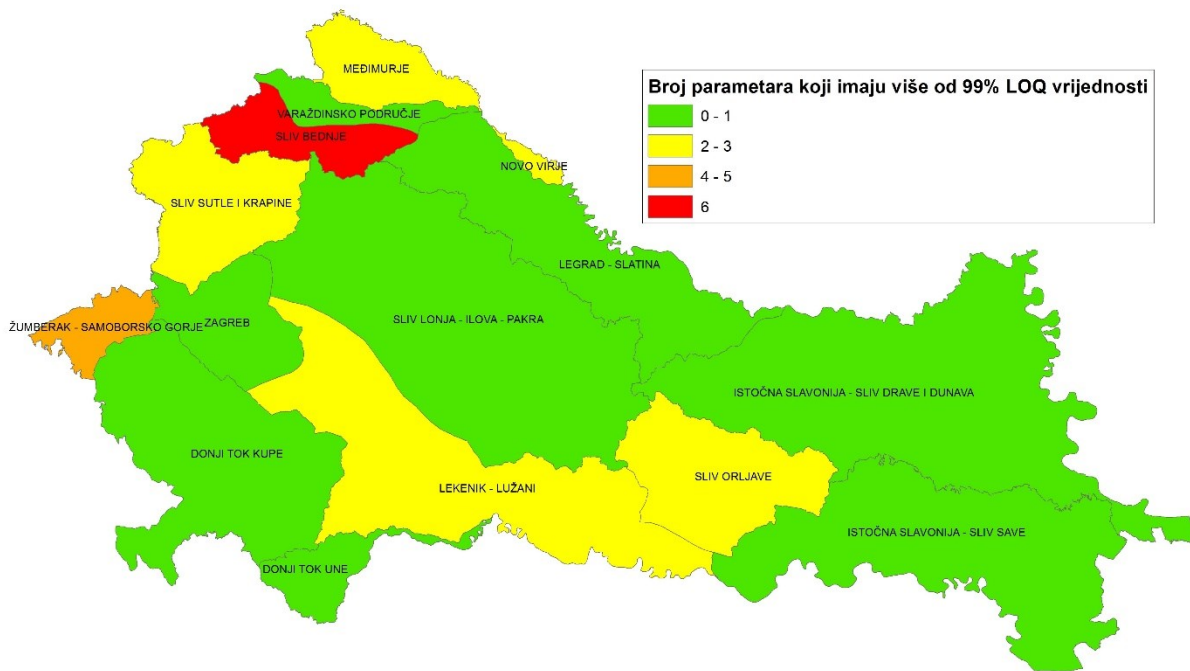


vodnom tijelu Donji tok Une, zbog izuzetno malog broja analiza, gledalo samo postoje ili ne podaci o navedenim parametrima. Na Slici 6.1 je prikazana dostupnost istih tih podataka prostorno, po grupiranim tijelima podzemne vode. Vidljivo je kako u većini grupiranih vodnih tijela za većinu promatranih parametara postoji određeni skup podataka. Međutim, u grupiranom vodnom tijelu Sliv Bednje (šest parametara) i Žumberak-Samoborsko gorje (pet parametara), pojavljuje se najviše parametara sa više od 99% LOQ zapisa. Ukupno, u cijelom panonskom dijelu, iz analize u prvom koraku isključeno je ukupno 24 parametra, što je u prosjeku 1,5 parametar po grupiranom tijelu podzemne vode. Daljnje analize, čiji rezultati su prikazani u poglavlju 5., pokazale su kako se za većinu ovih parametara ipak nisu uspjele izračunati pozadinske koncentracije, pa tako niti granične vrijednosti, upravo zbog prevelikog udjela LOQ zapisa.

U poglavlju 2. ove Studije je navedeno kako postoji veliki nesrazmjer između broja dostupnih podataka, kao i broja opažачkih postaja. Izuzetno je bitno smanjiti nesrazmjer između navedenoga. Na taj način će se omogućiti donošenje zaključaka s visokom razinom pouzdanosti, ali i učinkovitija zaštita grupiranih tijela podzemne vode. Sukladno svemu navedenome, vidljivo je da se promatrani parametri redovito prate, ali izračun graničnih vrijednosti nije moguć za sve promatrane parametre, ponajprije zbog preniskih koncentracija potencijalnih onečišćivala, koji se uglavnom pojavljuju u koncentracijama nižim od granice kvantifikacije.

Tablica 6.1. Broj grupiranih tijela podzemne vode za koje su dostupni navedeni parametri

Parametar	>99% podataka manje od LOQ	<99% podataka manje od LOQ
Arsen, otopljeni ( $\mu\text{gAs/l}$ )	2	13
Kadmij, otopljeni ( $\mu\text{gCd/l}$ )	9	6
Olovo, otopljeno ( $\mu\text{gPb/l}$ )	1	14
Živa, otopljena ( $\mu\text{gHg/l}$ )	5	10
Amonij ( $\text{mgN/l}$ )	1	14
Nitriti ( $\text{mgN/l}$ )	5	10
Ukupni fosfor ( $\text{mgP/l}$ )	1	14



Slika 6.1. Prostorni prikaz parametara sa više od 99% podataka nižih od LOQ vrijednosti prema grupiranim tijelima podzemne vode panonskog dijela RH

## 6.5. Primjena kriterijskih vrijednosti u određivanju graničnih koncentracija sukladno zahtjevima CIS vodiča i tehničkih vodiča Europske unije

Metodologija za određivanje graničnih koncentracija tvari, definirana u okviru BRIDGE projekta, temelji se na određivanju pozadinskih koncentracija za tvari koje se u podzemnoj mogu pojaviti zbog djelovanja prirodnih procesa i utjecaja čovjeka te njihovu uspoređivanju s tzv. *kriterijskim vrijednostima*. BRIDGE projekt pod kriterijskim vrijednostima podrazumijeva *standarde kakvoće okoliša*, EQS (engl. Environmental quality standard), ukoliko je prijarnik vodeni i/ili kopneni ekosustav ovisan o podzemnim vodama, odnosno *standard za pitku vodu*, MDK vrijednost, ukoliko je prijarnik izvorište/crpilište pitke vode. Ovaj pristup u cijelosti je preuzet i u *CIS vodiču br. 18*.

Metodologija određivanja graničnih vrijednosti tvari u podzemnoj vodi panonskog dijela Hrvatske iz 2016. godine definirana je temeljem pristupa iz *CIS vodiča br. 18*. i temelji se na uspoređivanju pozadinskih koncentracija tvari koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka s MDK za pitke vode. U osnovi, ova metodologija definira pristup određivanja graničnih vrijednosti tvari za potrebe provedbe testova „Ocjena opće kakvoće“, „Zaštićena

područja za pitke vode (DWPA test)“ i „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“. Sukladno smjernicama *CIS vodiča br. 18*, u testovima „Ocjena opće kakvoće“ i „Zaštićena područja za pitke vode (DWPA test)“ koristi se *standard za pitku vodu* (MDK) kao *kriterijska vrijednost*, a u testu „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ granična vrijednost određuje se izravno iz pozadinske koncentracije promatranoga parametra (primjerice električne vodljivosti), koji ukazuje na mogući prodor slane vode. Ovakav pristup određivanju graničnih vrijednosti za provedbu navedenih testova, koji je u cijelosti usklađen sa smjernicama *CIS vodiča br. 18.*, usvaja se i u prijedlogu metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, prikazanom u ovoj Studiji. No, kao što je već i naglašeno u podpoglavlju 6.1. ove Studije, smjernice iz *Tehničkog vodiča o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine naglašavaju potrebu da se u postupku određivanja graničnih vrijednosti tvari za provedbu klasifikacijskog testa „površinske vode“ granične vrijednosti moraju određivati sukladno specifičnim ekološkim značajkama promatranog vodnog tijela, naročito uzimajući u obzir karakteristične procese i međudjelovanje između podzemnih i površinskih voda. To drugim riječima znači da se primjena *standarda kakvoće okoliša*, EQS, u postupku određivanja graničnih vrijednosti tvari za navedeni klasifikacijski test (i za test „Kopneni ekosustavi ovisni o podzemnim vodama, za koji su, sukladno preporukama *CIS vodiča br. 18* kao kriterijska vrijednost postavljeni *okolišni standardi kakvoće* (EQS) za površinske vode kao *vrijednosti filtra*) mora uskladiti sa značajkama pojedinih ekosustava. U tom smislu, u ovom podpoglavlju rezimiraju se najvažnije smjernice Tehničkog vodiča, kao i zaključci iz znanstvenih radova usmjerenih na ovu problematiku, koji mogu pomoći u promišljanju eventualnih promjena u metodologiji određivanja graničnih vrijednosti za testove koji su usmjereni prema zaštiti ekosustava.

Razumijevanje povezanosti vodenih ekosustava s podzemnim vodama i njihove moguće ovisnosti o podzemnim vodama mora biti jedan od preduvjeta koji moraju biti zadovoljeni prije detaljne ocjene stanja tijela podzemne vode, prije svega radi (moguće) primjene mjera za postizanje dobrog stanja tijela podzemnih voda. Razumijevanje međusobne povezanosti površinskih i podzemnih voda moralo bi biti temeljeno na rezultatima modeliranja međudjelovanja ovih sustava. U tu svrhu koriste se konceptualni modeli međudjelovanja, a u kompleksnim sustavima i numerički modeli, ovisno o mogućem riziku za vodeni ekosustav i o dostupnosti podataka.

Zavisnost pojedinih kategorija vodenih ekosustava o podzemnim vodama nije definirana na sistematičan način na razini Europske unije. U *Tehničkom vodiču o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine naglašava se da postoje, za sada, tek ograničena istraživanja pojedinih Natura 2000 zaštićenih područja, koja su provedena s ciljem definiranja standarda za zaštićena područja, međutim, nedostaje zajednički europski pristup za rješavanje ovoga problema.

Procjena rizika za vodene ekosustave zavisne o podzemnim vodama može se provoditi na dva moguća načina:

- u odnosu na prijarnike podzemne vode (engl. receptor based)
- u odnosu na podzemne vode (engl. groundwater based).

Ukoliko se provodi procjena rizika u odnosu na prijarnike, tada je potrebno utvrditi sve ekosustave koji su u sadašnjosti u stanju koje nije dobro ili su u nepovoljnom stanju zaštite, odnosno, za koja se predviđa da neće biti u stanju koje nije dobro u predvidljivoj budućnosti (u razdoblju trajanja dva ciklusa plana upravljanja vodnim područjima). Ukoliko se provodi procjena rizika u odnosu na podzemne vode tada je potrebno utvrditi sve specifične antropogene pritiske na tijela podzemnih voda koji mogu uzrokovati značajnu promjenu volumena ili kemijskih značajki vode koja otječe prema vodenim ekosustavima. Uz navedeno, provodi se i procjena rizika u odnosu na tijela površinskih voda koja mogu uzrokovati značajnu promjenu volumena ili kemijskih značajki površinskih voda koje teku kroz vodene ekosustave. Preporuka *Tehničkog vodiča o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* jest da se oba pristupa koriste istovremeno, ukoliko je to moguće.

Osnovni preduvjet za ocjenu stanja i procjenu rizika u odnosu na vodene ekosustave zavisne o podzemnim vodama jest postojanje odgovarajućih monitoringa:

- u tijelu podzemne vode (koje je povezano s vodenim ekosustavom), kako bi se procijenila veličina sadašnjih ili budućih promjena na vodeni ekosustav;
- u tijelu površinskih voda u kojima se nalazi dio ili cijeli vodeni ekosustav povezan s podzemnim vodama, kako bi se procijenio mogući utjecaj podzemne vode na stanje tijela površinskih voda;
- u vodenom ekosustavu zavisnom o podzemnoj vodi, kako bi se procijenio mogući utjecaj podzemne vode na pogoršanje kakvoće ekosustava, u sadašnjosti ili u predvidljivoj budućnosti.

Učinkovitost ocjene stanja i procjene rizika ovisi o dostupnosti rezultata svih navedenih monitoringa, za koje je uobičajeno da se planiraju i provode na integriran način. To je naročito važno u onim slučajevima u kojima su vodeni ekosustavi zavisni ne samo o stanju tijela podzemnih, nego i tijela površinskih voda (u kojima se nalaze). Pritom je važno da se lokacije mjernih postaja definiraju u odnosu na konceptualni model koji opisuje međudjelovanje podzemnih voda i vodenih ekosustava, odnosno tijela površinskih voda u kojima se ekosustavi nalaze.

Uobičajeno je da monitoring u tijelu podzemnih voda uključuje i mjerenja razina podzemne vode i njihove promjene u vremenu, naročito na mjernim postajama koje se nalaze u neposrednoj blizini vodenog ekosustava. U cilju utvrđivanja veličine utjecaja podzemnih voda na stanje ekosustava zavisnih o podzemnim vodama potrebno je provoditi količinski i kvalitativni monitoring i u tijelu površinskih voda u kojima se nalazi ekosustav, naročito uzvodno i nizvodno od istoga. Preporuka Tehničkog vodiča jest da se monitoring podzemnih voda, u smislu odabira reprezentativnih mjernih postaja i parametara koji se motre, prilagodi značajkama svakoga pojedinačnog ekosustava za koji se procjenjuje utjecaj podzemnih voda. Mjerne postaje za praćenje utjecaja na vodene ekosustave moraju biti locirane i uzvodno od istih. U slučajevima kada tijelo podzemne vode sadrži dva ili više vodonosnika, s različitim hidrogeokemijskim značajkama podzemne vode, tada je potrebno provoditi monitoring za svaki vodonosni sloj posebno. Ukoliko postoji značajan rizik od pogoršanja kakvoće vodenog ekosustava u predvidljivoj budućnosti, tada je važno provoditi monitoring svih parametara (koji ukazuju na negativan utjecaj na ekosustave), kako u tijelu podzemne vode (koje je povezano s vodenim ekosustavom), tako i u tijelu površinske vode (u kojem se nalazi vodeni ekosustav). Vrlo često monitoring praćenja utjecaja na vodene ekosustave mora obuhvatiti i parametre kakvoće koji nisu obuhvaćeni redovnim monitoringom tijela podzemne vode (primjerice u okviru nacionalnoga monitoringa kakvoće), već su relevantni isključivo za praćenje utjecaja tijela podzemne vode na pojedine vodene ekosustave.

Zbog određivanja graničnih vrijednosti tvari za provedbu odgovarajućih klasifikacijskih testova (za kopnene i vodene ekosustave), važno je provoditi, kako kvalitativni monitoring relevantnih kemijskih i fizikalno-kemijskih parametara, tako i količinski monitoring razina podzemnih voda i/ili protoke (u vodotocima) u svrhu utvrđivanja doprinosa tijela podzemne vode u prijenosu onečišćujućih tvari u promatrani ekosustav. Uz navedeno, važno je dobro poznavati hidrogeokemijska obilježja sredine na lokaciji mjerne postaje (primjerice radi li se o

oksidativnim ili reduktivnim uvjetima), kako bi se sa sigurnošću moglo zaključivati je li mjerna postaja reprezentativna za utvrđivanje uzročno-posljedične veze između tijela podzemne vode i vodenog ekosustava, u slučajevima kada se razmatraju parametri kakvoće koji su osjetljivi na promjenu geokemijskih uvjeta u vodonosnoj sredini. Potrebno je uzeti u obzir i (sezonske) promjene u vremenu, naročito sadržaja nutrijenata u podzemnoj i površinskoj vodi, kako bi se utvrdile (procijenile) godišnje količine (koncentracije) tvari koje dopijevaju u ekosustave. Naime, iskustva pojedinih država članica Europske unije pokazala su da su vodeni ekosustavi vrlo različite osjetljivosti na nitrata. Zbog toga su i granične vrijednosti za nitrata (određene u tijelima podzemne vode za provedbu klasifikacijskih testova za kopnene ekosustave i površinske vode) vrlo različite, a u pojedinim slučajevima i značajno niže (čak do 4 mg NO<sub>3</sub>/l) od standarda kakvoće, definiranih EU direktivom za podzemne vode.

Određivanje graničnih vrijednosti tvari za provedbu odgovarajućih klasifikacijskih testova (uključujući i testove za kopnene ekosustave i površinske vode), kao i ocjena stanja i procjena rizika, provodi se temeljem podataka s mjernih postaja u okviru operativnog i nadzornog monitoringa podzemnih voda. U Republici Hrvatskoj, za potrebe izrade *Plana upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021.* usvojeni su *okolišni standardi kakvoće* (kao relevantni standardi kakvoće za provedbu testova za kopnene ekosustave i površinske vode) za prioritetne tvari i ostale onečišćujuće tvari. U studiji Hrvatskog geološkog instituta iz 2016. godine (Brkić et al., 2016) jasno je utvrđeno da postojeći monitoring podzemnih voda (u odnosu na navedene parametre) nije zadovoljavajući, budući da je većina podataka analiziranih parametara (prioritetne tvari), u okviru nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda, prikazana kao vrijednost koja je manja od granice kvantifikacije (<LOQ). Zbog navedenoga, većina od preporuka, prikazanih u Tehničkom vodiču, koje se odnose na metodologiju određivanja graničnih vrijednosti i ocjenu stanja, nisu niti mogle biti primijenjene u Hrvatskoj, za potrebe izrade zadnjega Plana.

Iz popunjenih upitnika koje su države članice Europske unije tijekom 2015. godine dostavile Europskoj komisiji, vidljivo je da je vrlo malo država članica određivalo granične vrijednosti tvari, uzimajući u obzir ciljeve za vodene ekosustave (Marsland & Roy, 2015). U postupku određivanja graničnih vrijednosti za provedbu klasifikacijskog testa „površinske vode“ države članice su izvještavale ili da podaci za vodene ekosustave nisu dostupni ili su kao kriterijske vrijednosti koristili *maksimalno dozvoljene koncentracije* (MDK) za pitke vode ili *standarde kakvoće okoliša* (EQS). Iako Republika Hrvatska nije sudjelovala u istraživanju

Europske komisije iz 2015. godine, u *Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016. do 2021. godine*, kao i u studiji Hrvatskog geološkog instituta iz 2016. godine (Brkić et al., 2016), koja je bila podloga za izradu Plana, u dijelu koji se odnosi na ocjenu stanja i procjenu rizika za ekosustave ovisne o podzemnim vodama, navedeno je da je kao relevantni standard kakvoće (kriterijska vrijednost) usvojen *standard kakvoće okoliša* za prioritete tvari i ostale onečišćujuće tvari iz *Uredbe o standardu kakvoće voda* (NN br. 73/13, 151/14). Sukladno *CIS vodiču br. 18.*, za kopnene ekosustave ovisne o podzemnim vodama također se primjenjuje standard kakvoće okoliša/površinskih voda za prioritete tvari i ostale onečišćujuće tvari.

Preporuka Tehničkog vodiča jest da se navedene kriterijske vrijednosti koriste s oprezom jer je, primjerice, *standard kakvoće okoliša* primjenjiv kao granična vrijednost za tijelo površinskih voda (koje može sadržavati vodeni ekosustav ili biti dio većeg vodenog ekosustava), ali u osnovi ne mora biti primjenjiv kao granična vrijednost za vodeni ekosustav (koji je većinom osjetljiviji na promjene kemijskog i količinskog stanja u odnosu na (ukupno) tijelo površinske vode). Preporuka Tehničkog vodiča jest da se prilikom određivanja graničnih vrijednosti tvari maksimalno koriste i količinski standardi (primjerice bazni tok), prije svega radi određivanja udjela podzemnih voda u prijenosu onečišćenja prema vodenim ekosustavima.

Države članice EU su u svojim planovima upravljanja vodnim područjima često utvrđivale *standarde kakvoće okoliša* kao granične vrijednosti za provedbu klasifikacijskog testa „površinske vode“. No, usprkos ovakvoj praksi, preporuka Tehničkog vodiča jest da se, u slučajevima da se u postupku procjene rizika utvrdi da mjerene vrijednosti ne premašuju *standarde kakvoće okoliša*, a ekološki ciljevi za tijelo površinskih voda nisu zadovoljeni i postoji sumnja na utjecaj plošnih izvora onečišćenja iz povezanog tijela podzemnih voda, klasifikacijski test mora provoditi na način da se određuje neka druga granična vrijednost promatranog onečišćivala koja može ukazati na utjecaj onečišćivala iz plošnih izvora. U razmatranju ovih utjecaja svakako treba odrediti i pozadinske koncentracije tvari koje se mogu javljati prirodno i pod utjecajem čovjeka, budući da utjecaj na površinske vode može biti i zbog prirodnih značajki povezanih podzemnih voda.

Potrebno je naglasiti da se pretraživanjem znanstvene literature može pronaći vrlo malo primjera o definiranju graničnih vrijednosti tvari za vodene ekosustave (primjerice Hinsby et al., 2008; Hinsby et al., 2012; Hinsby et al., 2015; Hinsby & Refsgaard, 2015). Naime,

određivanje graničnih vrijednosti za vodene ekosustave zahtijeva složen i zahtjevan monitoring podzemnih i površinskih voda te vodenih ekosustava, kako u vremenu, tako i prostorno. Potrebno je dobiti detaljan uvid u kvantitativni i kemijski aspekt hidrološkog ciklusa te imati vrlo detaljna znanja o značajkama i dinamici promjena (procesima) koji djeluju u ekosustavima ili na granici ekosustava s podzemnim ili površinskim vodama. Zbog navedenoga, čak i u svjetskim okvirima nije poznato da postoje primjeri određivanja standarda kakvoće za vodene ekosustave. Postoje tek izdvojena istraživanja u SAD-u, u kojima su pojedini istraživači procjenjivali ukupnu maksimalnu dozvoljenu količinu nutrijenata koji smiju dospjeti u vodene ekosustave (primjerice Bjorneberg et al, 2015; Paolisso et al., 2015; Reuben & Sorensen, 2014)

## 6.6. Primjenjivost Faktora sigurnosti u postupku određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari

U izvještaju iz rujna 2015. godine (Marsland & Roy, 2015) ustanovljeno je da postoji značajna razlika između država članica u pristupu određivanju graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, između ostaloga i zbog primjene *Faktora sigurnosti*.

U navedenom izvještaju posebno se napominje da pojedine države članice u postupku određivanja graničnih vrijednosti, u okviru primjene „DWPA“ testa i testa „ocjena opće kakvoće“, koriste *Faktor sigurnosti* kao mjeru predostrožnosti, sukladno principu predostrožnosti (engl. Precautionary principle). Konkretno, neke države članice određuju 15-25% nižu graničnu vrijednost u odnosu na *kriterijsku vrijednost* (MDK za pitke vode), u onim slučajevima kada se granične vrijednosti uspoređuju s usrednjenim vrijednostima onečišćujućih tvari, kako s pojedinačnih lokacija mjernih postaja, tako i na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode.

Primjenu *Faktora sigurnosti* u okviru postupka određivanja graničnih vrijednosti, spomenuo je i Scheidleder (2012), u izvještaju o primjeni graničnih vrijednosti iz prvog ciklusa plana upravljanja vodnim područjima. Praksa pojedinih država članica jest da, ovisno o tome na koji način se koriste usrednjeni podaci za usporedbu s graničnom vrijednosti (kao srednja vrijednost podataka iz jedne godine ili srednja vrijednost podataka iz više godina) raste i postotak za koji je potrebno prilagoditi graničnu vrijednost dobivenu u uobičajenom postupku



određivanja granične vrijednosti za provedbu „DWPA“ testa i testa „ocjena opće kakvoće“. Naime, cilj ovakve prilagodbe (korištenje *Faktora sigurnosti*) u postupku određivanja graničnih vrijednosti jest da se uzme u obzir da su *kriterijske vrijednosti* (MDK za pitke vode) uspoređivane sa srednjim mjerenim vrijednostima koncentracija onečišćujućih tvari, a ne s maksimalno izmjerenim koncentracijama onečišćujućih tvari, što proizlazi iz opisa ovih testova, koji su, prije svega, usmjereni na zaštitu ljudskoga zdravlja.

U osnovi, primjenom Faktora sigurnosti postrožuje se režim zaštite u tijelima podzemne vode. Pokazalo se da većina država članica koje koriste *Faktor sigurnosti* u postupku određivanja graničnih vrijednosti za primjenu dva navedena klasifikacijska testa (20-25% država koje su sudjelovale u istraživanju iz 2015. godine (Marsland & Roy) koriste *Faktor sigurnosti*, ovisno o parametru), isti određuju kao 25% sniženje granične vrijednosti (primjerice za nitrata i arsen). Kod država članica koje koriste neke alternativne testove za ocjenu kemijskoga stanja (ne one koji su definirani *CIS vodičem br. 18*), polovica njih koristi *Faktor sigurnosti* prilikom određivanja graničnih vrijednosti (Marsland & Roy, 2015).

Iako se u metodologiji određivanja graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Hrvatske iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), koja je primijenjena u *Planu upravljanja vodnim područjima za razdoblje od 2016.-2021. godine*, nigdje eksplicitno ne spominje *Faktor sigurnosti*, isti se, sukladno prethodno navedenim principima, koristi prilikom određivanja graničnih vrijednosti za provedbu klasifikacijskih testova „ocjena opće kakvoće“ i „DWPA“ test. Naime, u slučajevima kada je pozadinska vrijednost manja od kriterijske vrijednosti, tada se granična vrijednost određuje kao 75% kriterijska vrijednost (25% niža granična vrijednost u odnosu na kriterijsku vrijednost), što je u suglasju s pristupom koji koriste države članice EU, koje primjenjuju *Faktor sigurnosti*. Ovakav pristup slijedi i prijedlog metodologije za određivanje graničnih vrijednosti prikazan ovom Studijom.

## 6.7. Primjenjivost Faktora razrjeđenja i Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja u postupku određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari

BRIDGE projekt predložio je metodologiju za određivanje graničnih vrijednosti koja omogućuje procjenu mogućega utjecaja podzemne vode na prijarnike koji se nalaze u tijelu ili na granici tijela podzemne vode (primjerice vodeni ekosustav povezan s podzemnom

vodom), kao i određivanje značaja tog utjecaja na stanje tijela podzemne vode (Müller et al., 2005). Navedena metodologija uvodi tzv. *Faktor razrjeđenja* (engl. *Dilution factor*) i *Faktor smanjenja koncentracije onečišćenja* (engl. *Attenuation factor*), koji uzimaju u obzir činjenicu da u vodonosnicima djeluju procesi koji utječu na razrjeđenje onečišćivala i/ili razgradnju i zadržavanje istih. Prema preporuci projekta, navedeni faktori mogu se primijeniti za određivanje granične vrijednosti promatrane tvari u slučajevima kada je u procesu karakterizacije tijela podzemnih voda tijelo površinske vode označeno kao važan prijammnik podzemne vode. Ovaj pristup je preuzet i u *CIS vodiču br. 18.* i u osnovi se koristi u okviru postupka ocjene kemijskoga stanja primjenom klasifikacijskog testa „površinske vode“. Iako je teorijski moguće primijeniti *Faktor smanjenja koncentracije onečišćenja* i u okviru drugih klasifikacijskih testova (primjerice testa „ocjena opće kakvoće“), na način da se kvantificiraju procesi prirodnoga smanjenja koncentracija onečišćivala koji djeluju u vodonosnom sustavu između izvora onečišćenja i primjerice izvorišta pitke vode, kao mogućega prijammnika, razmatranje ovih procesa zahtijeva detaljno poznavanje geoloških, hidrogeoloških i hidrogeokemijskih značajki promatranog sustava, detaljne podatke o značajkama i ponašanju promatranog onečišćivala te, vrlo često, primjenu sofisticiranih numeričkih modela transporta, kojima je moguće simulirati različite procese (Müller et al., 2005). Zbog ovih razloga, primjena navedenih faktora nema nikakvo praktično značenje u postupku primjene klasifikacijskih testova koji razmatraju stanje tijela podzemne vode u odnosu na podzemnu vodu (kao resurs) ili izvorište kao značajne prijammnike. U skladu s navedenim, a uzimajući u obzir da se metodologija određivanja graničnih vrijednosti tvari u podzemnoj vodi panonskog dijela Republike Hrvatske iz 2016. godine primjenjuje za potrebe provedbe testova „Ocjena opće kakvoće“, „Zaštićena područja za pitke vode (DWPA test)“ i „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“, pristup koji uzima u obzir primjenu *Faktora razrjeđenja* i *Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja* nije izravno primjenjiv u okviru ove metodologije. No, budući da je navedeni pristup obuhvaćen smjernicama *CIS vodiča br. 18.*, u ovom podpoglavlju rezimiraju se najvažnije smjernice BRIDGE projekta, *CIS vodiča br. 18* i *Tehničkog vodiča o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine koje mogu pomoći u promišljanju eventualnih promjena u metodologiji određivanja graničnih vrijednosti za provedbu testa „površinske vode“.

Sukladno metodologiji iz BRIDGE projekta, moguće je da, u slučajevima kada se utvrdi da su prosječne koncentracije onečišćivala u tijelu podzemne vode više u odnosu na kriterijsku

vrijednost (primjerice *standard kakvoće okoliša*), tijelo podzemne vode jest u dobrom kemijskom stanju, ukoliko su značajni utjecaji razrjeđivanja i prirodnoga smanjenja koncentracije onečišćivala. U osnovi, *Faktor razrjeđenja* i *Faktor smanjenja koncentracije onečišćenja* mogu se primijeniti ukoliko: a) tijelo podzemne vode ima promjenjiv kemijski sastav podzemne vode, kako lateralno, tako i u vertikalnom razrezu; b) tijelo podzemne vode nije jedini izvor vode (i potencijalnih onečišćivala) za ekosustave povezane i/ili ovisne o podzemnim vodama; c) procesi koji djeluju u vodonosnom sustavu utječu na prirodno smanjenje onečišćujuće tvari otopljene u podzemnoj vodi. Ukoliko procesi razrjeđenja i prirodnoga smanjenja onečišćivala nisu značajni za promatrani vodonosni sustav (tijelo podzemne vode), tada se navedeni faktori zanemaruju i ne uzimaju u obzir prilikom definiranja graničnih vrijednosti tvari.

U okviru BRIDGE projekta predloženo je da se *Faktor razrjeđenja*, DF, određuje kao udio ukupnog volumena protoka u tijelu površinske vode koji dolazi od podzemne vode (Müller et al., 2005):

$DF = \text{Vol}_{GW} / (\text{Vol}_{GW} + \text{Vol}_{SW})$ , gdje je

$\text{Vol}_{GW}$  – volumen protoka vode u tijelu površinske vode koji dolazi od podzemne vode,

$\text{Vol}_{SW}$  – ukupni volumen protoka vode u tijelu površinske vode.

Na taj način, vrijednost DF-a može varirati od 0-1.

*Faktor razrjeđenja* se može određivati različitim metodama za određivanje baznog otjecanja (engl. baseflow). Postoje metode koje se temelje na izravnim terenskim opažanjima, koje daju konkretne numeričke pokazatelje stvarne veličine protoka vode iz tijela podzemne vode, kao i metode koje daju procjenu udjela protoka podzemne vode u tijelu površinske vode (u odnosu na ukupni protok vode u, primjerice, vodotoku). Metode za određivanje baznog otjecanja uključuju:

- određivanje stupnja miješanja vode različite starosti, temeljem izotopnih mjerenja,
- određivanje temperature i kakvoće vode,
- analiza hidrograma otjecanja,
- numeričko modeliranje međudjelovanja površinskih i podzemnih voda (tečenja vode).

BRIDGE projekt, između navedenih metoda, preporučuje analizu hidrograma otjecanja, naročito ukoliko su prijammnici vodotoci. *Faktor razrjeđenja* može se utvrditi i usporedbom koncentracija onečišćivala u podzemnoj vodi i površinskoj vodi. Ukoliko su poznate

koncentracije onečišćivala u površinskoj vodi (primjerice vodotoku), uzvodno i nizvodno od granice tijela podzemne vode i površinske vode, tada se DF može izračunati primjenom sljedeće formule (Müller et al., 2005):

$$(GW_{\text{konc.}} \times DF) + (SW_{\text{uzvod. konc.}} \times (1-DF)) = SW_{\text{nizv. konc.}}, \text{ gdje je}$$

$GW_{\text{konc.}}$  – koncentracija onečišćivala u tijelu podzemne vode,

$SW_{\text{uzvod. konc.}}$  – koncentracija onečišćivala u vodotoku, uzvodno od granice s tijelom podzemne vode,

$SW_{\text{nizv. konc.}}$  – koncentracija onečišćivala u vodotoku, nizvodno od granice s tijelom podzemne vode.

Ukoliko se *Faktor razrjeđenja* primjenjuje u postupku određivanja graničnih vrijednosti, tada konceptualni model tijela podzemne vode mora potvrditi da procesi razrjeđenja imaju značajnu ulogu u smanjenju koncentracija onečišćivala na granici podzemne vode i površinske vode, kako u sadašnjosti, tako i u budućem razdoblju primjene plana upravljanja vodnim područjima. Što je veće razrjeđenje, *Faktor razrjeđenja* je manji. U tom slučaju, granična vrijednost raste u odnosu na standard kakvoće (kriterijsku vrijednost), što je vidljivo i iz odnosa DF-a, standarda kakvoće i granične vrijednosti (Müller et al., 2005):

$$GV = SK/DF, \text{ gdje je}$$

GV – granična vrijednost,

SK – standard kakvoće prijamnika,

DF – Faktor razrjeđenja.

Nastavno na smjernice BRIDGE projekta, *Tehnički vodič o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine predlaže malo modificiran pristup za određivanje granične vrijednosti za provedbu klasifikacijskog testa „površinske vode“:

$$GV = 0,5 \times EQS/DF, \text{ pri čemu je}$$

GV – granična vrijednost,

EQS – standard kakvoće okoliša, EQS,

DF – Faktor razrjeđenja, pri čemu se vrijednost DF, prema smjernicama iz Tehničkog vodiča, uobičajeno kreće između 0,1-0,9, a može se izračunati iz procjene baznog toka ili omjera količine infiltrirane vode u podzemlje i efektivne oborine koja pada na sliv.

Ključna pretpostavka za primjenu *Faktora smanjenja koncentracije onečišćivala*, AF, u određivanju granične vrijednosti onečišćujuće tvari jest da mora postojati dovoljno prostora (i vremena) za djelovanje prirodnih procesa koji utječu na zadržavanje i/ili smanjenje

koncentracije onečišćivala u tijelu podzemne vode. Drugim riječima, to znači da moraju postojati dovoljno učinkoviti procesi u tijelu podzemne vode koji će omogućiti da se koncentracija onečišćavala reducira u tijelu podzemne vode, prije nego što onečišćivalo dopre do prijarnika (primjerice vodotoka). Procjena djelotvornosti procesa smanjenja koncentracije onečišćivala vrši se temeljem monitoringa promatranoga onečišćivala, koji se provodi na lokacijama mjernih postaja u tijelu podzemne vode, koje moraju biti uzvodno i na dovoljnoj udaljenosti od lokacija mjernih postaja smještenim na granici prijarnika (vodotoka) i podzemne vode, na kojima se utvrđuje stupanj smanjenja koncentracija onečišćivala u tijelu podzemne vode.

Kao i kod razmatranja *Faktora razrjeđenja*, konceptualni model tijela podzemne vode mora potvrditi postojanje i učinkovitost prirodnih procesa koji kontroliraju smanjenje i/ili zadržavanje onečišćivala u podzemlju. S obzirom na činjenicu da je procjena primjenjivosti *Faktora smanjenja koncentracije onečišćivala* zadnji korak u određivanju graničnih vrijednosti prema smjernicama BRIDGE projekta (u okviru *vezanog pristupa*; engl. tiered approach), konceptualni model kojim se procjenjuje *Faktor smanjenja koncentracije onečišćivala* mora sadržavati elemente i za procjenu primjenjivosti *Faktora razrjeđenja*. Konkretno, mora sadržavati fizikalne i hidrauličke aspekte tečenja podzemne vode (volumen i/ili količinu protoka, kvantitativne pokazatelje procesa disperzije, obilježja poroznog matriksa, tip poroznosti i dr.). Uz navedeno, konceptualni model mora sadržavati i detaljne podatke o hidrogeokemijskim obilježjima vodonosne sredine (tip vode, oksidacijsko-redukcijski potencijal u vodonosniku, vrijednosti makro i mikro pokazatelja kakvoće, uključujući produkte razgradnje, elektron akceptore i elektron donore i dr.), kao i podatke o biokemijskom potencijalu, odnosno o mikroorganizmima u podzemnoj vodi kao katalizatorima procesa razgradnje onečišćivala. Procjena učinkovitosti procesa zadržavanja onečišćivala u tijelu podzemne vode mora pokazati da procesi zadržavanja djeluju na dostatnoj razini zaštite prijarnika u tijelu podzemne vode u sadašnjosti, kao i u budućem razdoblju primjene plana upravljanja vodnim područjima. Pritom se moraju razmotriti i mogući nusprodukti ovih procesa, primjerice stvaranje produkata razgradnje koji, u određenim situacijama, mogu biti još štetniji od ishodišnih tvari (primjerice vinil klorid kao posljedica razgradnje tertrakloretena). U slučajevima da se vrši procjena budućeg utjecaja onečišćivala na prijarnik (ukoliko onečišćivalo još nije doprelo do prijarnika), potrebno je pored konceptualnog

modela, primijeniti odgovarajuće numeričke modele transporta onečišćivala, što je najčešće, zbog količine potrebnih podataka, resursa i vremena teško izvedivo.

Rezultati istraživanja Marsland & Roy-a iz rujna 2015. godine, o usporedivosti metodologija za određivanje graničnih vrijednosti država članica Europske unije, pokazali su da su neke države članice, za potrebe određivanja graničnih vrijednosti za provedbu testa „površinske vode“, koristile *Faktor razrjeđenja*, uslijed čega su granične vrijednosti u nekim slučajevima značajno porasle, a općenito je ovaj faktor doprinio velikoj varijabilnosti graničnih vrijednosti za pojedine onečišćujuće tvari. Zabilježeno je da su države članice množile *kriterijske vrijednosti* (najčešće *Standard kakvoće okoliša*) s *Faktorom razrjeđenja*, koji se kretao od 0,1 do 0,4, radi zadovoljenja principa predostrožnosti.

## 6.8. Preporuke za primjenu metodologije određivanja graničnih vrijednosti

Prijedlog metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari, prikazan u ovoj Studiji, slijedi načela i kriterije definirane metodologijom iz 2016. godine (Nakić et al., 2016). Metodologija određivanja graničnih vrijednosti tvari definirana je temeljem pristupa koji je predložen BRIDGE projektom, *CIS vodičem br. 18*, o ocjeni stanja i trendova podzemne vode te Vodičem o kemijskoj klasifikaciji podzemnih voda (UKTAG paper br. 11.b). U osnovi, ova metodologija temelji se na uspoređivanju pozadinskih koncentracija tvari, koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka, s kriterijskim vrijednostima (MDK za pitke vode).

U poglavlju 6.1 ove Studije obrazloženi su principi primjene metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, s obzirom na zahtjeve *Direktive za podzemne vode* i *Uredbe o standardu kakvoće voda*, uzimajući u obzir smjernice iz CIS i tehničkih vodiča Europske unije. U osnovi, prijedlog metodologije prikazan u ovoj Studiji usklađen je sa svim relevantnim zahtjevima spomenutih pravnih akata i vodiča. Jedini izuzetak jest u primjeni graničnih vrijednosti, koje su definirane *Uredbom o standardu kakvoće voda* i *Izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda*, međutim u ovom poglavlju navedeni su razlozi zašto se u okviru predložene metodologije određuju nove granične vrijednosti, temeljem preporuka iz relevantnih CIS i drugih vodiča Europske unije. U ovom poglavlju sažeto su prikazani i rezultati analize primjene i usporedivosti metodologije određivanja pozadinskih i graničnih vrijednosti u državama članicama Europske unije, prikazani u izvještaju iz 2015. godine (Marsland & Roy,

2015). Neosporno je da još uvijek postoji vrlo velika razlika između država članica u metodologiji uspoređivanja pozadinskih koncentracija i kriterijskih vrijednosti (standarda kakvoće) prilikom određivanja graničnih vrijednosti. No, s obzirom na preporuke autora ovoga izvještaja o potrebi primjene jasnih kriterija i ujednačene metodologije na razini Europske unije, koja bi, u osnovi, morala proizlaziti iz smjernica iz *CIS vodiča br. 18.*, evidentno je da prijedlog metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, prikazan u ovoj Studiji, u cijelosti slijedi sve relevantne preporuke iz ovoga izvještaja. U odnosu na prijedlog metodologije CIS radne grupe iz 2018. godine o praćenju svih onečišćivala koje predstavljaju rizik (ili mogući rizik) za tijela podzemne vode u okviru tzv. *Liste praćenja*, preporuka jest da se u okviru nacionalnoga monitoringa podzemnih voda provede identifikacija tvari koje predstavljaju rizik za tijela podzemne vode, naročito onih tvari koje do sada nisu uzete u obzir prilikom procjene rizika, prema odredbama ODV-a. Prije svega, radi se o skupini tvari koja pripada u skupinu tzv. „emerging pollutants“: lijekovima, produktima razgradnje organskih tvari, hormonalno aktivnim tvarima i dr. Nakon provedene identifikacije tvari koje predstavljaju rizik, predlaže se da se u odabranim tijelima (grupama tijela) podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske započne s praćenjem onih tvari koje predstavljaju rizik kako za zdravlje ljudi, tako i za ekosustave povezane ili ovisne o podzemnim vodama. Ovakav prijedlog je u skladu i s preporukama iz BRIDGE projekta i *Tehničkog vodiča o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine.

U poglavlju 6.2 ove Studije prikazane su osnovne odrednice metodologije iz 2016. godine, temeljem koje su određene granične vrijednosti tvari, prikazane u *Planu upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine*. Kao što je i ranije navedeno u tekstu, prijedlog metodologije prikazan ovom Studijom razlikuje se u odnosu na metodologiju iz 2016. godine u primjeni nove metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija, koja je sastavni dio metodologije za određivanje graničnih vrijednosti. Cilj ove Studije bio je, prije svega, izraditi pouzdane i robusne metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti. Primjenom nove metodologije određene su pozadinske koncentracije s većom pouzdanosti za višestruko veći broj parametara u odnosu na 2016. godinu, što je i vidljivo iz rezultata prikazanih u poglavlju 5. ove Studije. Potrebno je, naravno, naglasiti da u nekim tijelima (grupama tijela) podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske još uvijek nedostaju kvalitetni podaci za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti svih relevantnih parametara koji (vjerojatno) doprinose riziku za nepostizanje

ciljeva za podzemne vode i povezane ekosustave. U tom smislu predlaže se da se posebno uzmu u obzir sve preporuke iz poglavlja 2 i 6.4 ove Studije, koje su vezane uz kvalitetu podataka iz nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode i monitoringa kakvoće sirove vode. Naročito se preporučuje da se u cijelosti i što je prije moguće realizira prijedlog nadzornoga i operativnoga monitoringa, prikazanoga u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016).

Obzirom da se metodologija za određivanje graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske temelji na uspoređivanju pozadinskih koncentracija s kriterijskim vrijednostima, u ovoj Studiji posebno je analizirana primjenjivost različitih kriterijskih vrijednosti (standarda kakvoće) u postupku određivanja graničnih vrijednosti za primjenu pojedinih klasifikacijskih testova. U poglavlju 6.5. ove Studije navedeni su razlozi zašto se metodologija, prikazana ovom Studijom, mora temeljiti isključivo na primjeni MDK kao kriterijske vrijednosti. No, s obzirom na smjernice navedene u *Tehničkom vodiču o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine, posebno je razmotrena mogućnost prilagodbe postojećih *kriterijskih vrijednosti* u okviru određivanja graničnih vrijednosti za provedbu klasifikacijskog testa „površinske vode“. S obzirom na preporuke Tehničkog vodiča iz 2015. godine, predlaže se da se u okviru nacionalne metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari u postupku provedbe klasifikacijskih testova za ekosustave povezane ili ovisne o podzemnim vodama revidiraju *kriterijske vrijednosti (standardi kakvoće okoliša, EQS)*, korištene za navedene klasifikacijske testove. Sukladno preporukama Tehničkog vodiča, predlaže se da se prilikom određivanja graničnih vrijednosti tvari maksimalno koriste i količinski standardi (primjerice bazni tok), prije svega radi određivanja udjela podzemnih voda u prijenosu onečišćenja prema vodenim ekosustavima. Uz navedeno, u slučajevima da se u ponovljenom postupku procjene rizika (korištenjem navedenih klasifikacijskih testova prilagođenih za postupak procjene rizika) utvrdi da nisu zadovoljeni ekološki ciljevi za ekosustave te postoji sumnja na utjecaj plošnih izvora onečišćenja iz povezanog tijela podzemnih voda, predlaže se da se klasifikacijski testovi za ekosustave provode na način da se određuje nova granična vrijednost (različita od standarda kakvoće okoliša, EQS) promatranog onečišćivala koja može ukazati na utjecaj onečišćivala iz plošnih izvora. Ukoliko se radi o tvarima koje se mogu javljati prirodno i pod utjecajem čovjeka, potrebno je odrediti pozadinske koncentracije tih tvari, budući da utjecaj na površinske vode može biti i zbog prirodnih značajki povezanih podzemnih voda.



Prilikom razmatranja mogućnosti unaprjeđenja metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske dužna pažnja u ovoj Studiji posvećena je i mogućnosti primjene *Faktora sigurnosti* kao mjere predostrožnosti. Naime, u okviru istraživanja koja su proveli Marsland & Roy (2015), pokazalo se da značajan broj država članica Europske unije koristi *Faktor sigurnosti* u određivanju graničnih vrijednosti. Iz usporedbe metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, prikazane u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) s kriterijima primjene *Faktora sigurnosti* u pojedinim državama članicama, može se zaključiti da je *Faktor sigurnosti* (iako nije eksplicitno naveden) primijenjen u metodologiji iz 2016. godine, i to u cijelosti sukladno pristupu koje koriste države članice. U tom smislu, predlaže se da se ovakav pristup i dalje slijedi u nacionalnoj metodologiji za određivanje graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Hrvatske.

Prilikom razmatranja mogućnosti unaprjeđenja metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari u ovoj Studiji, dužna pažnja posvećena je i rezultatima BRIDGE projekta, naročito u vezi primjene *Faktora razrjeđenja* i *Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja*. Analiziranjem načina primjene ovih faktora u okviru BRIDGE projekta, kao i s obzirom na smjernice u vezi primjene istih iz CIS vodiča br. 18., evidentno je da se navedeni faktori ne mogu praktično primijeniti u okviru metodologije prikazane ovom Studijom. Činjenica jest, međutim, da se isti mogu primjenjivati u okviru postupka određivanja graničnih vrijednosti tvari za potrebe provedbe klasifikacijskog testa „površinske vode“. Predlaže se, stoga, da se, principi i kriteriji primjene ovih faktora, prikazani u podpoglavlju 6.7 ove Studije, uzmu u obzir prilikom razmatranja mogućih unaprjeđenja metodologije za vodene ekosustave.

Uzimajući u obzir sve prethodno navedene preporuke, predlaže se da se metodologija prikazana u ovoj Studiji u cijelosti prihvati kao nacionalna metodologija za određivanje graničnih vrijednosti tvari u podzemnim vodama panonskog dijela Republike Hrvatske.

7. Granične vrijednosti onečišćujućih tvari u grupiranim tijelima  
podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

## 7. Granične vrijednosti onečišćujućih tvari u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

Preliminarne granične vrijednosti „kritičnih parametara“, odnosno onih koji su definirani u dodacima I. i II. DPV, kao i za dodatne pokazatelje mogućega onečišćenja podzemne vode (primjerice mangan i željezo), određene su na temelju definiranih ambijentalnih pozadinskih koncentracija detaljno prikazanih u poglavlju 5., na temelju metodologije za određivanje graničnih vrijednosti detaljno prikazane u okviru metodologije ocjene kemijskoga stanja tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske (Nakić et al., 2016), te u dopunama navedene metodologije, prikazanih u poglavljima 6. i 8. ove Studije. Preliminarne granične vrijednosti „kritičnih parametara“ određene su kako bi se u postupku procjene rizika s određenom razinom pouzdanosti utvrdilo koji parametri doprinose riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva definiranih člankom 4 ODV, i to kroz testove „Ocjena opće kakvoće“, „Zaštićena područja za pitke vode“ (DWPA test) i „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“. Preliminarne granične vrijednosti za DWPA test i „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ određene su za slučaj da u grupiranom tijelu podzemne vode postoji barem jedno izvorište koje se koristi za potrebe javne vodoopskrbe (DWPA test) ili ako postoji toliko izražen utjecaj crpljenja da uzrokuje promjenu geokemijskih uvjeta u vodonosnoj sredini („Prodor slane vode ili drugih prodora“). Ovdje je potrebno naglasiti kako su u dopuni Dodatka II. DPV-a (2014/80/EU) ukupni fosfor/fosfati uvršteni kao osnovni parametri u odnosu na koje je potrebno odrediti ocjenu stanja i procjenu rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja. Pritom se države članice Europske unije mogu odlučiti hoće li koristiti jedan ili drugi parametar. Obzirom da se ukupni fosfor prati u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“, a fosfati ne, određene su granične vrijednosti za ukupni fosfor. Nadalje, utvrđeno je kako maksimalno dopuštena koncentracija za ukupni fosfor nije definirana u okviru „Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analiza, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe“ (NN 125/17) niti u okviru „Direktive o kakvoći vode za piće“ (98/83/EC). Shodno tome, odlučeno je da će u ovom slučaju funkciju maksimalno dopuštene koncentracije vršiti granična vrijednost definirana u okviru „Uredbe o standardu kakvoće voda“ (NN 73/13, 151/74, 78/15, 61/16 i 80/18), koja iznosi 0,35 mg P/l. Preliminarne granične

vrijednosti koje se javljaju u prirodnom stanju i pod utjecajem čovjeka određene su na razini grupiranih vodnih tijela za sve parametre za koje je to bilo potrebno, sukladno zahtjevima iz Dodataka I. i II. DPV-a, i u odnosu na dostupnost podataka, dok su preliminarnе granične vrijednosti za isključivo antropogeno uvjetovane parametre određene na nacionalnoj razini.

Preliminarnе granične vrijednosti parametara po grupiranim tijelima podzemne vode, koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka, prikazane su u Tablicama 7.1 do 7.13 (nisu definirane za GTPV Sliv Bednje i GTPV Donji tok Une), dok su preliminarnе granične vrijednosti parametara koji su isključivo antropogeno uvjetovani prikazane u Tablici 7.14.

Tablica 7.1. Preliminarnе granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Međimurje

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Sulfati (mg/l)	140,6	65,9**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	20,1**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	897**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	81,1**	112,5
Mangan, otopljeni (μgMn/l)*	28,1	5,6	28,1
* Preuzeto iz Nakić et al. (2016)			
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.2. Preliminarnе granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Varaždinsko područje

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Sulfati (mg/l)	140,6	35,5**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	24,5**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	887**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	35,7**	112,5
Mangan, otopljeni (μgMn/l)*	28,1	10	28,1
* Preuzeto iz Nakić et al. (2016)			
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.3. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Legrad-Slatina

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test Prodor slane vode ili drugih prodora	Test Ocjena Opće kakvoće
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)*	0,6	-	0,6
Sulfati (mg/l)	140,6	31,7**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	23,5**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	659**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	3770**	3770**	3770**
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	349**	349**	349**
Arsen, otopljeni (μgAs/l)*	11,7	11,7	11,7

\* Preuzeto iz Nakić et al. (2016)

\*\* Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti

\*\*\* Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu

Tablica 7.4. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Novo Virje

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test Prodor slane vode ili drugih prodora	Test Ocjena Opće kakvoće
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)	0,28	-	0,28
Sulfati (mg/l)	140,6	52,3**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	16,1**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	-	-	-
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	25,7**	112,5**
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	419,4**	419,4**	419,4**

\*\* Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti

\*\*\* Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu

Tablica 7.5. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)	2,6	-	2,6
Ukupni fosfor (mgP/l)	0,68	-	0,68
Sulfati (mg/l)	140,6	118,73**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	58,7**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	1246**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	1870**	1870**	1870**
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	392**	392**	392**
Arsen, otopljeni (μgAs/l)	174**	174**	174**
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.6. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Sutle i Krapine

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Sulfati (mg/l)	140,6	16,4**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	3,71**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	632**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	41,9**	112,5
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.7. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Sliv Lonja-Ilova-Pakra

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)	2,86	-	2,86
Ukupni fosfor (mgP/l)	0,41	-	0,41
Sulfati (mg/l)	140,6	87,29**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	28,4**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	991**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	1280**	1280**	1280**
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	150**	150**	150**
Arsen, otopljeni (μgAs/l)	15,46**	15,46**	15,46**
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.8. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Sliv Orljave

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Ukupni fosfor (mgP/l)	0,2	-	0,2
Sulfati (mg/l)	140,6	48,2**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	38**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	787**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	95,8**	112,5
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	776**	776**	776**
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.9. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Zagreb

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test Prodor slane vode ili drugih prodora	Test Ocjena Opće kakvoće
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)*	1,1	-	1,1
Ukupni fosfor (mgP/l)	0,2	-	0,2
Sulfati (mg/l)	140,6	56,1**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	65,8**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	1033**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)*	112,5	6,3	112,5
Mangan, otopljeni (μgMn/l)*	28,1	0,6	28,1

\* Preuzeto iz Nakić et al. (2016)

\*\* Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti

\*\*\* Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu

Tablica 7.10. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Lekenik-Lužani

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test Prodor slane vode ili drugih prodora	Test Ocjena Opće kakvoće
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)	2,97	-	2,97
Ukupni fosfor (mgP/l)	0,51	-	0,51
Sulfati (mg/l)	140,6	5,43**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	4,64**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	776**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	7500**	7500**	7500**
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	232**	232**	232**
Arsen, otopljeni (μgAs/l)	11,2**	11,2**	11,2**

\*\* Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti

\*\*\* Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu



Tablica 7.11. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Istočna Slavonija – sliv Save

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Amonij (mgN/l)	4,06	-	4,06
Sulfati (mg/l)	140,6	17,9**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	6,8**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	1102**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	3800**	3800**	3800**
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	386**	386**	386**
Arsen, otopljeni (μgAs/l)	53,2**	53,2**	53,2**
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.12. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Žumberak – Samoborsko gorje

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Sulfati (mg/l)	140,6	10,5**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	3**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	633**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	23,45**	112,5
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.13. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka za GTPV Donji tok Kupe

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test***	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Nitrati (mgNO <sub>3</sub> /l)	28,1	-	28,1
Sulfati (mg/l)	140,6	22,7**	140,6
Kloridi (mg/l)	140,6	33,5**	140,6
El. vodljivost (μS/cm)	1406,3	743**	1406,3
Željezo, otopljeno (μgFe/l)	112,5	11,2	112,5
Mangan, otopljeni (μgMn/l)	28,1	12	28,1
* Preuzeto iz Nakić et al. (2016)			
** Granična vrijednost za procjenu rizika jednaka je pozadinskoj vrijednosti			
*** Granična vrijednost za DWPA test koristi se isključivo ukoliko u grupiranom vodnom tijelu postoji izvorište koje se koristi za javnu vodoopskrbu			

Tablica 7.14. Preliminarne granične vrijednosti kritičnih parametara koji se javljaju pod utjecajem čovjeka (vrijedi za sva GTPV)

Parametar	Granične vrijednosti za procjenu rizika		
	DWPA test	Test <i>Prodor slane vode ili drugih prodora</i>	Test <i>Ocjena Opće kakvoće</i>
Suma tetrakloretena i trikloretena (μg/l)	5,6	-	5,6
Atrazin (μg/l)	0,06	-	0,06

## 8. Unaprjeđenje metodologija za ocjenu kemijskog stanja i procjenu rizika

## 8. Unaprjeđenje metodologija za ocjenu kemijskog stanja i procjenu rizika

Metodologije za ocjenu kemijskoga stanja i procjenu rizika za tijela (grupe tijela) podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske sažete su prikazane *Planom upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine*, a detaljno u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016). Kao što je već više puta navedeno u pojedinim poglavljima ove Studije, obje navedene metodologije obuhvaćaju metodologiju za određivanje pozadinskih koncentracija tvari koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka te metodologiju određivanja graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari.

U poglavlju 4. ove Studije detaljno je prikazana nova metodologija za određivanje pozadinskih koncentracija tvari, a u poglavlju 6. razmotrena je mogućnost unaprjeđenja postojeće metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari, čiji je sastavni dio i metodologija za određivanje pozadinskih koncentracija. U poglavlju 6. posebno su razmotreni: zahtjevi *Direktive za podzemne vode*, relevantni CIS i tehnički vodiči, javno dostupne komparativne analize nacionalnih metodologija za određivanje graničnih vrijednosti država članica Europske unije, preporuke međunarodnog FP 6 BRIDGE projekta te kvaliteta podataka iz nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode i monitoringa kakvoće sirove vode. Sve navedeno rezultiralo je prijedlogom unaprjeđene metodologije za određivanje graničnih vrijednosti, čime je ispunjena svrha ove Studije, definirana projektnim zadatkom Hrvatskih voda: „Svrha aktivnosti predviđenih ovim projektnim zadatkom je definirati objektivne i pouzdane kriterije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari koje se mogu javljati prirodno i pod utjecajem čovjeka te graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari, u okviru nacionalne metodologije za procjenu rizika i ocjenu kemijskog stanja tijela podzemnih voda“.

U ovom poglavlju prikazane su promjene (unaprjeđenja) postojećih metodologija za ocjenu kemijskog stanja i procjenu rizika iz 2016. godine. Razmotrene su metode agregiranja podataka na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode te je napravljen prijedlog kriterija za korištenje podataka koji su manji od granice kvantifikacije (LOQ), uzimajući u obzir rezultate simulacijske studije usporedbe različitih metoda za određivanje pozadinskih vrijednosti, prikazane u poglavlju 4 ove Studije. Uz navedeno, dodatno su razmotreni kriteriji za određivanje značajno i trajno rastućega trenda, uzimajući u obzir zahtjeve *Direktive za*

*podzemne vode, Uredbe o standardu kakvoće voda* te relevantne smjernice i izvještaje CIS radne skupine za podzemne vode. Uzimajući u obzir sve prethodno navedene kriterije, posebno su razmotreni kriteriji za određivanje razina pouzdanosti ocjene stanja i procjene rizika tijela (grupa tijela) podzemne vode.

## 8.1. Agregiranje podataka u osnovnim i grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

U okviru metodologija za ocjenu kemijskoga stanja i procjenu rizika (prikazanima u Studiji iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), kao i u ovoj Studiji – unaprjeđenje metodologija) standardno se primjenjuju metode agregiranja podataka, kako za određivanje kemijskoga stanja i procjenu rizika, tako i za potrebe određivanja statistički i okolišno značajnih trendova. U teorijskim razmatranjima načina agregiranja podataka, standardno se prikazuju dvije osnovne metode: a) agregiranje korištenjem srednje vrijednosti i b) agregiranje korištenjem medijana.

Srednja vrijednost ili aritmetička sredina definira se kao suma vrijednosti mjerenja podijeljena s ukupnim brojem mjerenja. U statističkoj teoriji osnovna je mjera centralnosti zbog teorijske osnove konvergencije prema pravom očekivanju razdiobe iz koje dolaze podaci. Većina poznatih metoda, stoga, u analitičkim izrazima koristi srednju vrijednost. Međutim, srednja vrijednost ima loše značajke procjenitelja centralnosti, kada su u mjerenjima prisutne stršeće vrijednosti (engl. outliers). Preciznije, varijabilnost same procjene očekivanja povećava se prisustvom stršećih vrijednosti (detaljnije razmatranje o problemima sa stršećim vrijednostima može se pronaći u Studiji iz 2016. godine). Ukoliko se utvrdi postojanje stršećih vrijednosti pri agregiranju, trebalo bi razmotriti korištenje metode koja je robusnija na stršeće vrijednosti, poput medijana.

Medijan je vrijednost ispod koje se nalazi pola razdiobe te iznad koje se nalazi pola razdiobe. U primjenama je to vrijednost iznad i ispod koje se nalazi jednak broj vrijednosti mjerenja. Medijan bi se stoga trebao koristiti kod uzoraka kod kojih postoje naglašene stršeće vrijednosti, koje se ne mogu objasniti tehničkom pogreškom (pogrešnim upisivanjem podataka ili kvarom instrumenta za mjerenje). Ukoliko se uoči stršeća vrijednost među vrijednostima mjerenja, prije same odluke o primjeni medijana ili srednje vrijednosti trebalo

bi se istražiti je li takva vrijednost dobivena tehničkom pogreškom te ukoliko jest, ta bi se vrijednost trebala ukloniti iz daljnje analize.

Obzirom na pristup prikazan u dokumentu: "The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results" (Grath et al., 2001), kao i u *CIS vodiču br. 18*, prilikom izrade metodologija za ocjenu kemijskoga stanja i procjenu rizika iz 2016. godine, što je prihvaćeno i u prijedlogu konačne metodologije prikazane u ovoj Studiji, između dviju gore spomenutih metoda, izabrana je metoda koja se temelji na srednjoj vrijednosti. Sukladno prethodno navedenim kriterijima za korištenje srednje vrijednosti, prilikom provedbe postupka agregiranja podataka, dužna pažnja posvećena je izbacivanju stršćih vrijednosti iz podataka koji su korišteni u analizama za ocjenu stanja i procjenu rizika.

## 8.2. Kriteriji za korištenje podataka manjih od LOQ vrijednosti

Idealni uvjeti u primjenama često nisu dostižni pa su odstupanja, s obzirom na željena stanja, moguća. Odličan primjer gdje se matematički i statistički zahtjevi teško mogu uvijek ispuniti jest kod mjerenja kemijskih tvari uređajima koji nisu dovoljno osjetljivi na niske koncentracije tih tvari. Odnosno, uređaj nije sposoban procijeniti količinu određene tvari zbog ograničenja u samoj izvedbi uređaja (tijekom vremena uređaji se poboljšavaju te su sposobni kvantificirati sve manje i manje vrijednosti).

Najniža vrijednost koju uređaj može kvantificirati kod tvari naziva se LOQ, po engleskom nazivu *limit-of-quantification*, dok se granica do koje uređaj može prepoznavati postojanje tvari, ali ne nužno i kvalitetno kvantificirati, naziva LOD, po engleskom nazivu *limit-of-detection*. Postojanje LOQ i LOD u mjerenjima iziskuje i odgovarajuću primjenu tih vrijednosti u rezultatima mjerenja, što može narušiti neka osnovna statistička svojstva, poput neprekidnosti funkcije gustoće ili specifikacije određene parametrizacije funkcije gustoće. Stoga, od izrazite je važnosti kod primjene statističkih metoda uzeti u obzir način na koji se LOQ i LOD vrijednosti mogu iskoristiti u daljnjoj analizi.

LOQ i LOD razine su svojstvo uređaja koji se koristi pri mjerenjima, pa nažalost može doći i do odstupanja prouzrokovanih korištenjem više različitih uređaja za mjerenja

koncentracija tvari s istih mjernih postaja ili korištenjem različitih uređaja za mjerenja koncentracija tvari s različitih mjernih postaja, koji se kasnije agregiraju u zbirnu statistiku.

Metode primjerenog usklađivanja LOQ/LOD vrijednosti ovise, osim o samim svojstvima distribucije vrijednosti, također i o statističkim metodama koje će se koristiti u daljnjoj analizi. Za osnovni primjer mogu se uzeti pozadinske koncentracije kod kojih se mjerenjem dobivaju jednodimenzionalne veličine (ne koristi se vremenska komponenta izravno) i gdje te veličine mogu zbog svojstava uređaja često biti označene s “manje od LOQ vrijednosti”.

Standardni pristupi modeliranju s LOQ vrijednostima su sljedeći:

1. izbaciti vrijednosti iz daljnje analize;
2. zamijeniti mjerenja fiksnom vrijednosti (0, pola LOQ, LOQ i slično);
3. statistički modelirati pomoću vjerodostojnosti, ukoliko je poznat oblik distribucije.

Najučestaliji pristup u primjeni je zamjena mjerenja nekom fiksnom vrijednosti te je ovakav pristup standardni dio smjernica u raznim zemljama i/ili vodičima (primjerice: Uredba o standardu kakvoće voda; USEPA, 2006; Grath et al., 2001). Prednosti zamjene fiksnom vrijednosti mogu se pronaći u jednostavnijoj primjeni kao i zadržavanju podataka (izvorno prikazanih s <LOQ), u odnosu na metode kod kojih se izbacuju vrijednosti iz daljnje analize. Također, metoda zamjene fiksnom vrijednosti može se efektivno iskoristiti kod obrade podataka, na način da se omogućuje dodatno ekspertno (hidrogeološko) poznavanje područja iz kojega su analizirani podaci. Primjer su *Lepeltierova metoda* i *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu*, kod kojih istraživač može lakše uočiti moguće nepravilnosti prilikom zamjene LOQ vrijednosti fiksnom vrijednosti.

Uredba o standardu kakvoće voda i smjernice iz dokumenta USEPA (2006) definiraju zamjenu <LOQ vrijednosti s pola vrijednosti LOQ-a. Iako se takva preporuka temelji na ideji usrednjavanja pogreške i očekivanja, odnosno smanjivanju pristranosti, smatra se dobrom preporukom. Simulacijska studija iz poglavlja 4.2.5 ove Studije pokazala je da se bolji rezultati dobivaju ako se vrijednosti < LOQ-a zamijene upravo s vrijednosti LOQ.

Ovakav rezultat je sukladan očekivanjima, budući da će zamjena s vrijednosti LOQ stvoriti manje poteškoće u automatiziranju metoda temeljenih na infleksijama (poput *Lepeltierove metode* ili *Metode temeljene na vjerojatnosnom grafu*), dok se u slučaju ekspertne obrade automatiziranih rezultata, ili ekspertne ručne obrade podataka, moguće distribucijske nepravilnosti lako uočavaju i u slučaju kada se <LOQ zamijeni s pola LOQ vrijednosti, kao i sa samom LOQ vrijednosti.

Preporuka kod određivanja pozadinskih koncentracija, koja je i primijenjena u metodologiji za određivanje pozadinskih koncentracija, prikazanoj u ovoj Studiji, jest da se <LOQ vrijednosti zamijene s vrijednosti LOQ, u svim onim slučajevima kada se koristi *Lepeltierova metoda* ili *Metoda temeljena na vjerojatnosnom grafu*. U takvim slučajevima obrada rezultata mora uključivati naknadni pregled eksperta (hidrogeologa) u određivanju mjesta infleksije, naročito ako su prvotne indikacije dobivene automatiziranim postupcima.

Kod analize trendova preporuka je zamijeniti vrijednosti < LOQ samom vrijednosti LOQ ukoliko se težina analize postavlja na osjetljivost predviđanja okolišno značajnoga trenda (ovakav pristup usvojen je u prijedlogu unaprjeđenja metodologije za određivanje statistički i okolišno značajnih trendova, prikazanom u poglavlju 8.3 ove Studije). Konkretno, ovaj pristup se primjenjuje u svim slučajevima kada je izrazito važno procijeniti okolišno značajan trend te njegovu povezanost s graničnim koncentracijama, dok se pritom povećanje vjerojatnosti pogreške procjene trenutka kada trend prelazi graničnu koncentraciju smatra prihvatljivom.

Osnova za ovakvu preporuku nalazi se u činjenici da će se zamjenom vrijednosti < LOQ samom vrijednosti LOQ, uspoređujući sa zamjenom nekom vrijednosti ispod LOQ-a, kod problema kod kojih postoji uzlazan trend efektivno ubrzati predviđeno vrijeme presijecanja granične vrijednosti za okolišno značajan trend. Uvjet za ovakvu primjenu (zamjena <LOQ s vrijednosti LOQ) jest da je udio < LOQ u ukupnim podacima sličan ili stalan u vremenu. Ukoliko postoje značajna odstupanja u ovom uvjetu preporuka je da se ekspertnim (hidrogeološkim) znanjem pokuša odrediti je li prihvatljivija zamjena sa samom vrijednosti LOQ ili s pola LOQ. Po procjeni eksperta hidrogeologa, usporedno se mogu napraviti obje analize te se može donijeti ekspertna procjena i/ili analiza rizika utjecaja donošenja pogrešne odluke (primjene LOQ ili pola LOQ).

### 8.3. Metodologija određivanja statistički i okolišno značajnog trenda i početne točke za promjenu trenda

U Studiji, pod naslovom: „Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske“ (Nakić et al., 2016), u poglavlju 10., prikazana je „Metodologija određivanja statistički značajnog trenda i točke promjene trenda“. Navedena metodologija sastavni je dio metodologija za ocjenu stanja i procjene rizika, prikazanih u istoj



Studiji, i koristila se prilikom ocjene stanja i procjene rizika za potrebe *Plana upravljanja vodnim područjima Republike Hrvatske za razdoblje od 2016.-2021. godine*.

„Metodologija određivanja statistički značajnog trenda i točke promjene trenda“ iz 2016. godine izrađena je sukladno smjernicama iz dokumenta: “The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results” (Grath et al., 2001), koji je bio važna podloga za izradu *CIS vodiča br. 18*. U navedenoj metodologiji iz 2016. godine definirana je metoda za određivanje statistički značajnoga trenda i metoda za određivanje promjene trenda, međutim, nije jasno utvrđen pristup za utvrđivanje okolišno značajnoga trenda, prema zahtjevima iz članka 5. i dodatka IV. *Direktive za podzemne vode (DPV)* te članaka 44. i 45. *Uredbe o standardu kakvoće voda*. Iako je u metodologiji procjene rizika iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) navedeno: „...granične vrijednosti za potrebe procjene rizika treba postaviti na 75% vrijednosti *graničnih vrijednosti* koje se koriste za ocjenu stanja, sukladno dodatku IV, dio B, *Direktive za podzemne vode*, koji navedeni postotak definira kao uobičajenu početnu točku za promjenu uzlaznih trendova“, u postojećim metodologijama iz 2016. godine nije eksplicitno navedena početna točka za promjenu uzlaznih trendova.

U članku 2.3 DPV (Definicije), koji je prenijet u članak 3. točku 16. *Uredbe o standardu kakvoće voda*, jasno je definirano da je: „značajan i trajno rastući trend svaki statistički, i u pogledu okoliša, značajan porast koncentracije onečišćujuće tvari....za koji je...utvrđeno da je preokretanje trenda nužno“. Iako je, dakle, terminološki okolišno značajan trend (implicitno) definiran i DPV-om i Uredbom, *CIS vodič br. 18* interpretira odredbe DPV-a, tumačeći okolišno značajan trend kao: „onaj koji je statistički značajan i koji bi mogao dovesti do nepostizanja jednoga ili više okolišnih ciljeva definiranih ODV-om, ukoliko se isti ne preokrene“. Činjenica jest, međutim, da niti *Direktiva za podzemne vode* niti *CIS vodič br. 18*. ne daju jasne smjernice kako određivati okolišno značajan trend, izuzev traženja da države članice moraju odrediti početnu točku za promjenu trenda, kao postotak standarda kakvoće ili granične vrijednosti tvari, kako bi se mjerama za promjenu trenda na najisplativiji način mogle spriječiti ili što je više moguće ublažiti sve okolišno značajne štetne promjene.

Konkretno smjernice za utvrđivanje okolišno značajnoga trenda donosi izvještaj CIS radne skupine iz veljače 2016. godine (Lopez & Gourcy, 2016). U navedenom izvještaju prenesena su iskustva i pristupi pojedinih država članica Europske u određivanju značajnog uzlaznog trenda, što uključuje i način određivanja okolišnoga značajnog trenda.

Uzimajući u obzir pravila za agregiranje podataka iz podpoglavlja 8.1 ove Studije, kriterije za korištenje podataka koji su manji od granice kvantifikacije (LOQ) iz podpoglavlja 8.2, kao i iskustva i pristupe država članica EU u određivanju značajnog uzlaznog trenda, prikazana u podpoglavlju 8.3.1, napravljen je prijedlog unaprjeđenja hrvatske metodologije određivanja statistički i okolišno značajnog trenda i početne točke za promjenu trenda. Isti je prikazan u podpoglavlju 8.3.2.

### 8.3.1. Usporedba metodologija nekih država članica Europske unije

Još tijekom 2014. godine CIS radna skupina za podzemne vode pokrenula je proces razmjene informacija između država članica Europske unije o dobroj praksi i korištenoj metodologiji za definiranje uzlaznih trendova. Na temelju prikupljenih informacija od deset država članica (Austrija, Češka, Danska, Francuska, Nizozemska, Poljska, Rumunjska, Slovačka, Velika Britanija i Mađarska) dobiven je detaljni pregled postojećih metodologija, koji je prikazan u radnom izvještaju CIS radne skupine iz veljače 2016. godine (Lopez & Gourcy, 2016).

Glavna pitanja, koja su razmatrana u ovom izvještaju bila su:

- kako poboljšati monitoring (raspodjela mjernih postaja, učestalost uzimanja uzoraka, mjereni parametri i sl.) za potrebe identifikacije trendova?
- kako tretirati vrijednosti koje su manje od granice kvantifikacije?
- kako određivati trendove: je li potrebno određivati trendove na razini pojedinačnih mjernih postaja pa nakon toga na razini tijela podzemne vode (kao agregirane podatke) ili je trendove potrebno određivati isključivo na razini tijela podzemne vode, na temelju svih dostupnih podataka?
- koje statističke metode primijeniti za procjenu trenda?
- kako definirati okolišno značajni trend?
- koji je potreban broj godina monitoringa podataka za procjenu trenda?
- kako tretirati nizove podataka u vremenu u kojima nedostaju podaci ili je podataka premalo?
- mogu li se koristiti ekspertne procjene za određivanje trendova?
- na koji način uzeti u obzir osnovnu razinu/početno stanje (engl. baseline value) prilikom određivanja trenda?

- kako definirati metodologiju za promjenu trenda?

Analiza postojećih metodologija deset država članica EU pokazala je sličnosti i različitosti u pristupu pojedinih država. Sve države članice provele su analizu trendova u svim tijelima (grupama tijela) podzemnih voda i za sve parametre koji su navedeni o dodatku I. i II. DPV-a. Većina država članica proširila je listu parametara i na sve one parametre za koje je, u procesu karakterizacije i procjene rizika, utvrđeno da doprinose riziku od nepostizanja okolišnih ciljeva ODV-a. Neke države članice provele su analizu trendova i za sve parametre za koje postoje mjerenja u dužem vremenskom razdoblju.

Sve države članice koristile su podatke iz operativnog i nadzornog monitoringa, a u pojedinim slučajevima i dodatne podatke iz monitoringa sirove vode na crpilištima. Neke države članice isključile su iz analize trendova one parametre za koje su utvrđene previsoke vrijednosti granice kvantifikacije te parametre za koje postoje značajan broj podataka koji su manji od granice kvantifikacije. Duljina nizova podataka je vrlo različita kod pojedinih država članica, većinom su korišteni 10-godišnji ili dulji nizovi podataka.

Države članice različito su određivale trendove na razini tijela i pojedinih mjernih postaja. Pojedine države članice su određivale trendove samo na razini tijela podzemne vode (Austrija, Nizozemska), neke samo na razini pojedinih mjernih postaja (Češka, Poljska), a neke su koristile kombinirani pristup, koji je uključivao i određivanje trenda na razini tijela i pojedinačnih mjernih postaja (Danska, Rumunjska, Slovačka, Velika Britanija i Mađarska).

Francuska je koristila specifičan kombinirani pristup, koji se sastojao od tri koraka: u prvom koraku određeni su statistički značajni trendovi parametara na razini tijela podzemne vode; u drugom koraku za sve parametre iz prethodnog koraka utvrđeni su okolišno i statistički značajni trendovi parametara na razini pojedinih mjernih postaja; u trećem koraku određeni su okolišno značajni trendovi parametara na razini tijela podzemnih voda (ukoliko je za minimalno 20% mjernih postaja u tijelu podzemne vode utvrđeno postojanje okolišno i statistički značajnih trendova tada je utvrđen okolišno značajan trend i za tijelo podzemne vode).

Mađarska je jedina država koja je dala jasne kriterije za procjenu pouzdanosti procjene trenda na razini tijela podzemne vode:

- visoka pouzdanost: pet ili više mjernih postaja u tijelu podzemne vode s vremenskim nizovima podataka dulje od 6 godina;

- srednja pouzdanost: manje od pet mjernih postaja u tijelu podzemne vode s vremenskim nizovima podataka duljim od 6 godina;
- niska pouzdanost: manje od pet mjernih postaja u tijelu podzemne vode s vremenskim nizovima podataka kraćim od šest godina ili mjerenja nisu dostupna (nedostaju podaci za određeno vremensko razdoblje).

Sve države članice, koje su sudjelovale u ovom istraživanju, koriste različite statističke metode, s različitim razinama pouzdanosti, za određivanje trendova: ANOVA parametarski test koji je temeljen na LOESS metodi zaglađivanja podataka koriste tri države članice, neparametarski Mann-Kendall test koriste četiri države članice, parametarsku linearnu regresiju koristi jedna država članica, a ostale statističke metode, koje nisu temeljene na regresiji, koriste dvije države članice.

Države članice su određivale statističku značajnost trenda na osnovi ograničenja zadanoga korištenom statističkom metodom za određivanje trendova (najčešće korištenjem p-vrijednosti).

Okolišna značajnost trenda je uglavnom procijenjena u odnosu na prekoračenje granične koncentracije ili postotka granične koncentracije za određenu promatranu tvar. U nastavku su prikazani primjeri za pojedine države. Austrija definira postojanje okolišno značajnoga trenda ukoliko linija trenda prelazi početnu točku za promjenu trenda. Danska definira postojanje značajnoga trenda ukoliko vrijednost parametra (na kraju promatranog vremenskog niza) raste za više od 10% u odnosu na početno referentno stanje/osnovnu razinu (engl. baseline value). Francuska definira postojanje okolišno značajnog trenda ukoliko su vrijednosti parametara na kraju razmatranog razdoblja (na kraju 6-godišnjeg razdoblja primjene plana upravljanja vodnim područjima), iz stvarnih ili ekstrapoliranih podataka, veće od 40% granične vrijednosti za promatranu tvar. Poljska definira postojanje značajnog okolišnog trenda ukoliko su predviđene vrijednosti koncentracija, primjenom metoda linearne regresije, više od početne točke za promjenu trenda do 2021. godine. Velika Britanija definira postojanje okolišno značajnoga trenda ukoliko trend(ovi) koncentracija mjerenih parametara na lokaciji pojedinačnih mjernih postaja dovode do nepostizanja okolišnih ciljeva unutar razdoblja od dva ciklusa plana upravljanja vodnim područjima. Procjena se provodi uspoređivanjem vrijednosti parametara, na kraju ovih ciklusa, s graničnim vrijednostima i kriterijima za ocjenu kemijskog stanja tijela podzemnih voda. Mađarska definira postojanje

okolišno značajnoga trenda na dva načina: ukoliko linija trenda prelazi početnu točku za promjenu trenda (uobičajeno 75% granične vrijednosti, odnosno 30% granične vrijednosti za tijela koja pripadaju u neka od kategorija zaštićenih područja) te ukoliko linija trenda (ekstrapolirana) prelazi graničnu vrijednost promatrane tvari do 2027. godine.

Većina država članica ima definirane kriterije za broj godina (i količinu potrebnih podataka) potrebnih za određivanje trendova. Neke države članice (tri) određuju potrebnu količinu podataka i duljinu vremenskoga niza sukladno uputama iz CIS vodiča. Druge države članice (većina) prilagođavaju duljinu niza i količinu podataka sukladno metodologiji (statističkoj analizi) koju koriste. U Nizozemskoj, primjerice, ne postoji minimalno određen broj godina niti količina podataka, ali se na temelju istih određuje statistička pouzdanost procjene trenda i potreba za monitoringom kako bi se utvrdio trend sa značajnom statističkom pouzdanosti.

Države članice vrlo različito postupaju u slučajevima kada nedostaju podaci ili je premalo podataka za određivanje trenda. Neke države su vrlo rigorozne u pristupu, primjerice Austrija, koja isključuje mjernu postaju iz daljnje analize trenda, ukoliko za istu nedostaje više od jednog podatka u vremenskom nizu, osim na početku i na kraju vremenskog niza. Druge države članice nemaju ograničenje u smislu broja podataka koji nedostaje u vremenskom nizu, ali postavljaju ograničenje oko minimalnog broja podataka (godišnjih) po mjernoj postaji (Danska, Mađarska, Velika Britanija). Nizozemska koristi specifičan pristup, u kojem ne postavlja ograničenja, s obzirom na dostupan broj podataka vremenskog niza, ali koristi metodu *Rezidualne maksimalne vjerojatnosti* (Welham et al., 2004), kojom procjenjuje nedostajuće vrijednosti u vremenskom nizu podataka.

U odnosu na potreban broj mjernih postaja za procjenu trenda na razini tijela podzemne vode, države članice postupaju različito. Oko polovica država članica određuje da je potrebno imati minimalno tri mjerne postaje u tijelu podzemne vode. Nekoliko njih ne daje nikakve kriterije oko broja mjernih postaja, a nekoliko njih uzima u obzir i heterogenost vodnoga tijela kao kriterij za određivanje broja mjernih postaja. Primjerice, u Velikoj Britaniji, ukoliko se procjenjuje trend u (prostorno) malom vodnom tijelu, tada je u nekim slučajevima dovoljno imati i jednu mjernu postaju. U velikim tijelima podzemne vode potrebno je imati veći broj mjernih postaja.

Države članice različito rješavaju podatke (vrijednosti koncentracija) manje od granice kvantifikacije za neku promatranu tvar. Dio država članica zamjenjuje sve vrijednosti <LOQ s

polovicom vrijednosti LOQ (Francuska, Poljska, Mađarska), a dio s polovicom vrijednosti LOQ<sub>max</sub> (Austrija, Rumunjska). Slovačka zamjenjuje vrijednosti <LOQ s LOQ<sub>max</sub>. Neke države koriste drugačije vrijednosti (nisu specificirane izvještajem). Danska sve vrijednosti <LOQ zamjenjuje s LOD. Mađarska i Velika Britanija ne provode analizu trendova ukoliko vremenski niz podataka sadrži više od 80% podataka manjih od LOQ (<LOQ).

U odnosu na pitanje mogu li se koristiti ekspertne procjene za određivanje trendova, većina država članica smatra da ne mogu, osim Francuske, Nizozemske (u kojoj je definiran protokol za ekspertnu procjenu trenda) i Slovačke.

Na pitanje na koji način su države članice uzele u obzir početno referentno stanje/osnovnu razinu (engl. baseline value) prilikom određivanja trenda, vidljivo je da većina država članica pogrešno zamjenjuje termine osnovna razina (engl. baseline value) i pozadinska koncentracija (engl. background concentration). Samo je Rumunjska dala prikladan odgovor, na način da kao početno referentno stanje uzima prosječnu godišnju vrijednost za 2000. godinu (početnu godinu u analizi trenda), agregiranu na razini promatranog tijela podzemne vode.

Na pitanje kako definirati metodologiju za procjenu promjene trenda, države članice većinom citiraju primjenjivost dvodijelnog regresijskog modela (engl. two-section regression model), iako većina država, zbog potrebnog dugog niza podataka, u praksi nije niti provela procjenu promjene trenda.

### 8.3.2. Prijedlog unaprjeđenja hrvatske metodologije

U ovom podpoglavlju prikazane su samo izmjene i dopune postojeće metodologije za određivanje značajnog uzlaznog trenda i početne točke za promjenu trenda.

U podpoglavlju 10.2.2. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazan je postupak agregiranja podataka pri ispitivanju trenda onečišćivala. U odnosu na postupak iz 2016. godine, promjene su u sljedećem:

- U točki 2 (izbor piezometara koji se koristi prilikom agregiranja podataka na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode) mijenja se broj uzastopnih perioda podataka koje je potrebno imati za procjenu trenda: „za procjenu trenda potrebno je imati barem **8** uzastopnih perioda (za kvartalni period), odnosno **4** uzastopnih perioda (za godišnji period)“. U prijašnjem pristupu bilo je 12 perioda za kvartalni period,

odnosno 6 perioda za godišnji period. Razlog promjene jest u što većoj iskoristivosti podataka vremenskih nizova, jer su preliminarne analize pokazale da se zadržavanjem prethodno definiranoga broja perioda značajno smanjuje broj raspoloživih piezometara koji se koriste za određivanje trenda na razini tijela (grupe tijela podzemne vode)

- Točka 3 (određivanje LOQ max na razini vodnoga tijela) u cijelosti se briše i ne koristi. Razlog promjene jest u promjeni kriterija za korištenje podataka <LOQ u ovoj Studiji, u odnosu na Studiju iz 2016. godine. Kriteriji su promijenjeni uzimajući u obzir rezultate simulacijske studije usporedbe različitih metoda za određivanje pozadinskih vrijednosti, kao i upute za primjenu LOQ iz podpoglavlja 8.2 ove Studije. U skladu s navedenim, primjena LOQ vrijednosti prilikom određivanja trenda jest kako slijedi: „sve vrijednosti izražene s <LOQ zamjenjuju se s vrijednosti LOQ“.

U podpoglavlju 10.2.4. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazan je postupak procjene trenda onečišćivala. U odnosu na postupak iz 2016. godine, promjene su u sljedećem:

- mijenja se početna točka niza mjerenja pri ispitivanju trenda. U skladu s definicijom osnovne razine, prikazane u članku 3. točka 8. *Uredbe o standardu kakvoće voda*, početna točka niza mjerenja definira se kao: „prosječna vrijednost koncentracije promatrane tvari u prvom kvartalu iz 2007. godine za koji postoji dovoljan broj podataka da se može odrediti prosječna kvartalna vrijednost (ukoliko se radi agregiranje na godišnjoj razini tada se određuje prosječna vrijednost promatrane tvari u 2007. godini)“. U prijašnjem pristupu iz 2016. godine to je bila: „...prva točka s lošim kemijskim stanjem“.
- Sukladno obrazloženju promjene broja uzastopnih perioda podataka iz podpoglavlja 10.2.2., točka 1 postupka procjene trenda onečišćivala mijenja se na sljedeći način: „Za procjenu trenda potrebno je imati barem 8 uzastopnih perioda (za kvartalni period), odnosno 4 uzastopnih perioda (za godišnji period)“.
- Pojašnjava se statistička značajnost trenda na način da se u rečenicu: „Trend se smatra značajnim ukoliko je nagib procijenjenog pravca statistički značajno različit od nule“ ubacuje riječ statistički. Izmijenjena rečenica glasi: „Trend se smatra

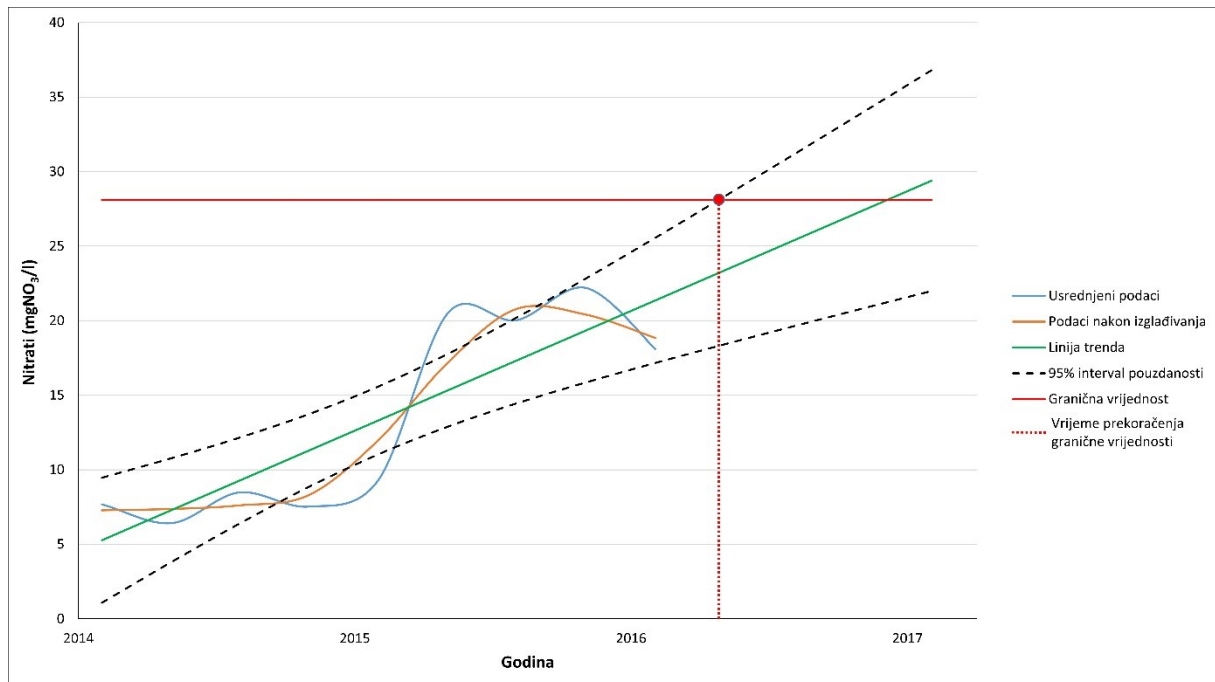
**statistički** značajnim ukoliko je nagib procijenjenog pravca statistički značajno različit od nule“.

- U postupak procjene trenda, uvodi se postupak određivanja **okolišno značajnoga trenda**. Okolišno značajan trend procjenjuje se ukoliko je dokazana statistička značajnost trenda. Postupak određivanja okolišno značajnoga trenda (Slika 8.1) provodi se na sljedeći način:
  - radi se ekstrapolacija vremenskoga niza mjerenih podataka za promatranu tvar (u budućnost) ukoliko postoji dovoljno dugi niz podataka: ekstrapolacija se provodi na način da se vremenski niz mjerenih podataka može produljiti do 30% od postojećega vremenskoga niza podataka, a maksimalno do šest godina u budućnost (što je vrijeme trajanja jednoga ciklusa plana upravljanja vodnim područjima).
  - Postojanje okolišno značajnoga trenda procjenjuje se u odnosu na graničnu(e) vrijednost(i) tvari koja(e) se određuje(u) (i koristi) u postupku provedbe relevantnoga klasifikacijskog testa za procjenu rizika. Navedena(e) granična(e) vrijednost(i), koja(e) iznosi(e) 75% granične vrijednosti promatrane(ih) tvari u postupku provedbe klasifikacijskog testa za ocjenu kemijskoga stanja, predstavlja(ju) početnu točku za promjenu trenda.
  - Okolišno značajan trend postoji ukoliko gornji interval pouzdanosti procjene trenda (određen s 95% pouzdanosti) prelazi (bilo koju) graničnu vrijednost određenu u postupku provedbe relevantnoga klasifikacijskog testa. Procjena okolišnoga značajnoga trenda provodi se na mjerenim i, po potrebi, na ekstrapoliranim podacima. Korištenje 95% intervala pouzdanosti u određivanju okolišno značajnoga trenda bolja je opcija od korištenja linije trenda iz dva razloga: a) radi se o konzervativnom pristupu, a time se dobiva na sigurnosti i pravodobnoj reakciji u smislu primjene mjera, b) moguće je korištenje ekstrapoliranih vrijednosti mjerenih podataka s točno određenom pouzdanosti.
  - Radi se procjena pouzdanosti trenda na sljedeći način:



- Za slučaj određivanja trenda na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode (u okviru postupka provedbe klasifikacijskog testa „ocjena opće kakvoće“ i/ili postupka procjene rizika)
  - Visoka pouzdanost procjene trenda: ukoliko postoji minimalno pet mjernih postaja u tijelu (grupiranom tijelu) podzemne vode koje imaju vremenske nizove podataka dulje od 6 godina;
  - Srednja pouzdanost procjene trenda: ukoliko postoji manje od pet mjernih postaja (minimalno tri) u tijelu (grupiranom tijelu) podzemne vode koje imaju vremenske nizove podataka dulje od 6 godina;
  - Niska pouzdanost procjene trenda: ukoliko postoji tri ili više mjernih postaja u tijelu (grupiranom tijelu) podzemne vode koje imaju vremenske nizove podataka kraće od 6 godina;
  - Trend se ne određuje ukoliko postoji manje od tri mjerne postaje u tijelu (grupiranom tijelu) podzemne vode, bez obzira na duljinu vremenskih nizova podataka.
- Za slučaj određivanja trenda na lokaciji mjerne postaje (u okviru postupka provedbe klasifikacijskih testova: „prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora i „DWPA“):
  - Visoka pouzdanost procjene trenda: ukoliko mjerna postaja ima vremenske nizove podataka dulje od 6 godina
  - Srednja pouzdanost procjene trenda: ukoliko mjerna postaja ima vremenske nizove podataka dulje od 3 godine, a kraće od 6 godina;
  - Niska pouzdanost procjene trenda: ukoliko mjerna postaja ima vremenske nizove podataka dulje od 2 godine, a kraće od tri godine;
  - Trend se ne određuje ukoliko mjerna postaja ima vremenske nizove podataka kraće od 2 godine.

- Postupak iz 2016. godine dopunjuje se uputom za definiranje polazne točke za provedbu mjera za promjenu značajnih i trajno rastućih trendova na sljedeći način: „Polazna točka za provedbu mjera za promjenu značajnih i trajno rastućih trendova nastupa kada gornji interval pouzdanosti procjene trenda promatrane tvari dosegne graničnu(e) vrijednost(i) tvari koja(e) se određuje(u) (i koristi) u postupku provedbe relevantnoga klasifikacijskog testa za procjenu rizika“.



Slika 8.1. Procjena okolišno značajnog trenda

#### 8.4. Metodologija ocjene kemijskog stanja tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske

U ovom podpoglavlju prikazane su izmjene i dopune postojeće metodologije za ocjenu kemijskoga stanja tijela (grupe tijela) podzemne vode. Sve promjene metodologija, koje su detaljno opisane u pojedinim poglavljima i podpoglavljima ove Studije: poglavlju 4. (o metodologiji za određivanje pozadinskih vrijednosti), poglavlju 6. (o metodologiji za određivanje graničnih vrijednosti), podpoglavljima 8.1 do 8.3. (o kriterijima za agregiranje i prikazivanje rezultata <LOQ te promjenama u određivanju značajnih i stalnih trendova) sastavni su dio unaprjeđene metodologije za ocjenu kemijskoga stanja i ne ponavljaju se u

ovom podpoglavlju. U osnovi, ovdje se prikazuju promjene postojeće metodologije, opisane u poglavlju 8. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), koje nisu prethodno opisane u ovoj Studiji. Većina izmjena odnosi se na kriterije određivanja razine pouzdanosti provedbe pojedinih klasifikacijskih testova.

Sastavni dio klasifikacijskih testova „prodor slane vode i drugih (prirodnih) prodora“ i „DWPA“, u okviru metodologije za ocjenu kemijskoga stanja iz 2016. godine, jest i kriterij koji se odnosi na uzimanje u obzir postojanje statistički značajnih trendova. U odnosu na metodologiju iz 2016. godine navedeni kriterij se mijenja, na način da se, osim uzimanja u obzir postojanja statistički značajnih trendova, uzima i obzir i postojanje okolišno značajnoga trenda, prema metodologiji prikazanoj u podpoglavlju 8.3.2. ove Studije.

U podpoglavlju 8.1. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazan je opći dio metodologije za ocjenu kemijskoga stanja tijela (grupe tijela) podzemne vode. U odnosu na metodologiju iz 2016. godine, promjene su u sljedećem:

- mijenja se period korištenja podataka za ocjenu kemijskoga stanja, prikazan u točki 9. na sljedeći način: „Za ocjenu kemijskoga stanja tijela (grupe tijela) podzemne vode koriste se srednje vrijednosti parametara (koji doprinose riziku) za razdoblje od 2007. godine, ovisno o kvaliteti podataka“. U metodologiji iz 2016. godine korišteni su podaci za zadnjih dvije do šest godina. Razlog promjene jest u činjenici da je izmjenom i dopunom Uredbe o standardu kakvoće voda iz 2018. godine definirana osnovna razina, od koje se uzimaju u obzir srednje vrijednosti promatranih parametara.
- Mijenja se način prikazivanja razine pouzdanosti ocjene kemijskoga stanja iz točke 11. na sljedeći način:
  - o mijenja se ocjena kemijskoga stanja (i razina pouzdanosti) iz točke b., za slučaj kada srednje vrijednosti „kritičnih“ parametara na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode prelaze u manje od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) barem jedan standard kakvoće podzemnih voda i/ili bilo koju graničnu vrijednost koncentracija za određeni test na sljedeći način: „U slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnih“ parametara na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode (za test „ocjena opće kakvoće“), odnosno na razini pojedinačne mjerne postaje (za testove „prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ i „DWPA“),

prelaze u manje od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) neki standard kakvoće podzemnih voda i/ili graničnu vrijednost za određeni test, tada je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u dobrom kemijskom stanju. Ukoliko srednje vrijednosti koncentracija „kritičnih“ parametara u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine prelaze standard kakvoće podzemnih voda i/ili graničnu vrijednost za određeni test tada je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u dobrom kemijskom stanju s niskom razinom pouzdanosti. Ukoliko srednje vrijednosti „kritičnih“ parametara u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće podzemnih voda i/ili graničnu vrijednost za određeni test tada je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u dobrom kemijskom stanju s visokom razinom pouzdanosti“. Razlog ove promjene jest u potrebi da se posebna pozornost u ocjeni stanja stavlja na kvantitativne pokazatelje usporedbe mjerenih vrijednosti sa standardima kakvoće i/ili graničnim vrijednostima, uzimajući u obzir razdoblje (od 2007. do danas) u kojem srednje vrijednosti koncentracija potencijalno mogu prelaziti standarde kakvoće i/ili granične vrijednosti.

- Mijenja se ocjena kemijskoga stanja (i razina pouzdanosti) iz točke c., za slučaj kada srednje vrijednosti „kritičnih“ parametara na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) barem jedan standard kakvoće podzemnih voda i/ili bilo koju graničnu vrijednost koncentracija za određeni test na sljedeći način: „U slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnih“ parametara na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode (za test „ocjena opće kakvoće“, odnosno na razini pojedinačne mjerne postaje (za testove „prodor slane vode ili drugih prodora“ i „DWPA“), prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) neki standard kakvoće podzemnih voda i/ili graničnu vrijednost za određeni test, tada je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u lošem kemijskom stanju. Ukoliko srednje vrijednosti koncentracija „kritičnih“ parametara u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine prelaze standard kakvoće podzemnih voda i/ili graničnu vrijednost za određeni test tada je tijelo

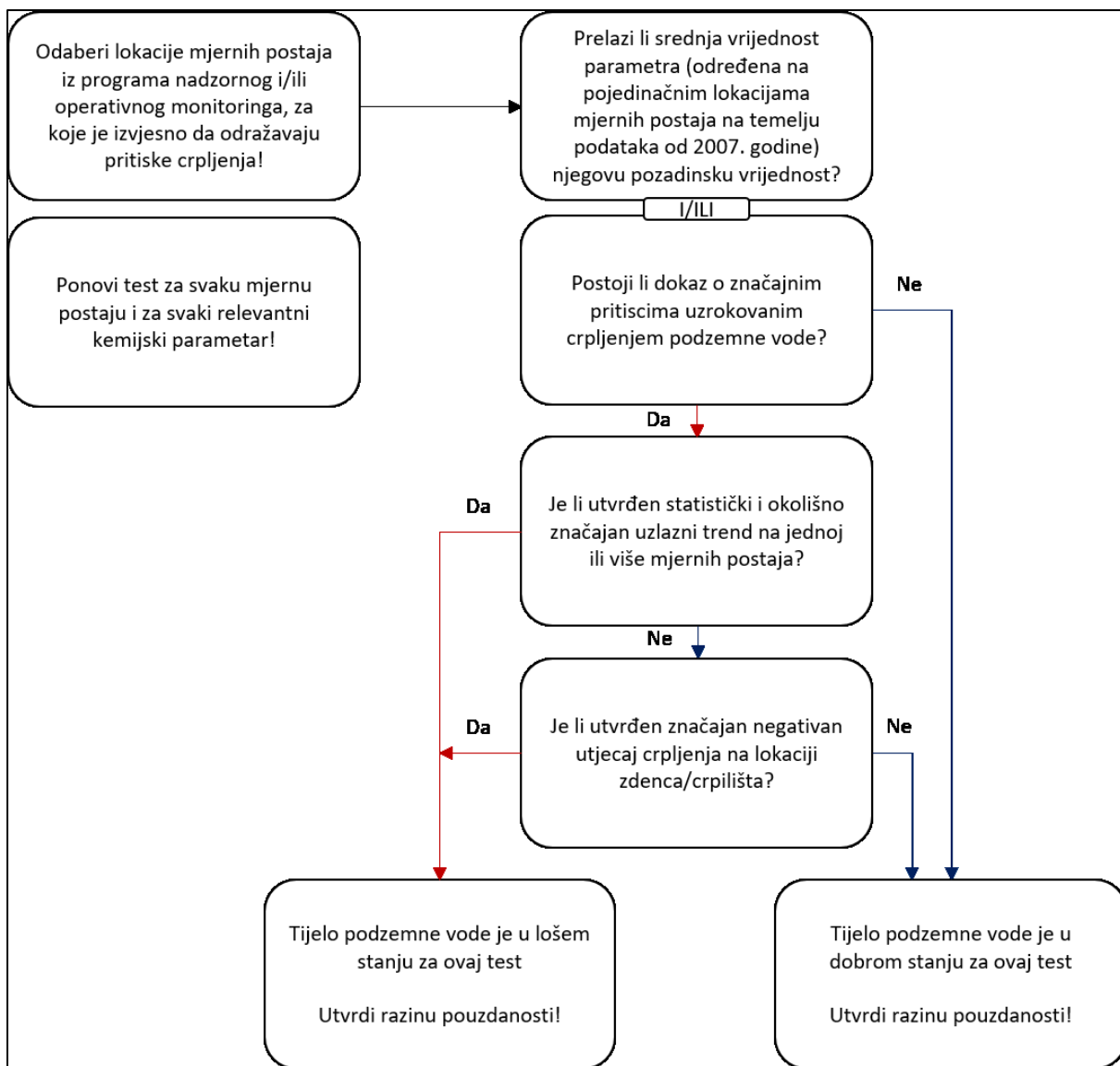
(grupa tijela) podzemne vode u lošem kemijskom stanju s visokom razinom pouzdanosti. Ukoliko srednje vrijednosti „kritičnih“ parametara u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće podzemnih voda i/ili graničnu vrijednost za određeni test tada je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u lošem kemijskom stanju s niskom razinom pouzdanosti“. Razlog ove promjene identičan je razlogu iz prethodne točke.

U podpoglavlju 8.2. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazan je postupak određivanja pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti. U odnosu na metodologiju iz 2016. godine, promjene su u sljedećem:

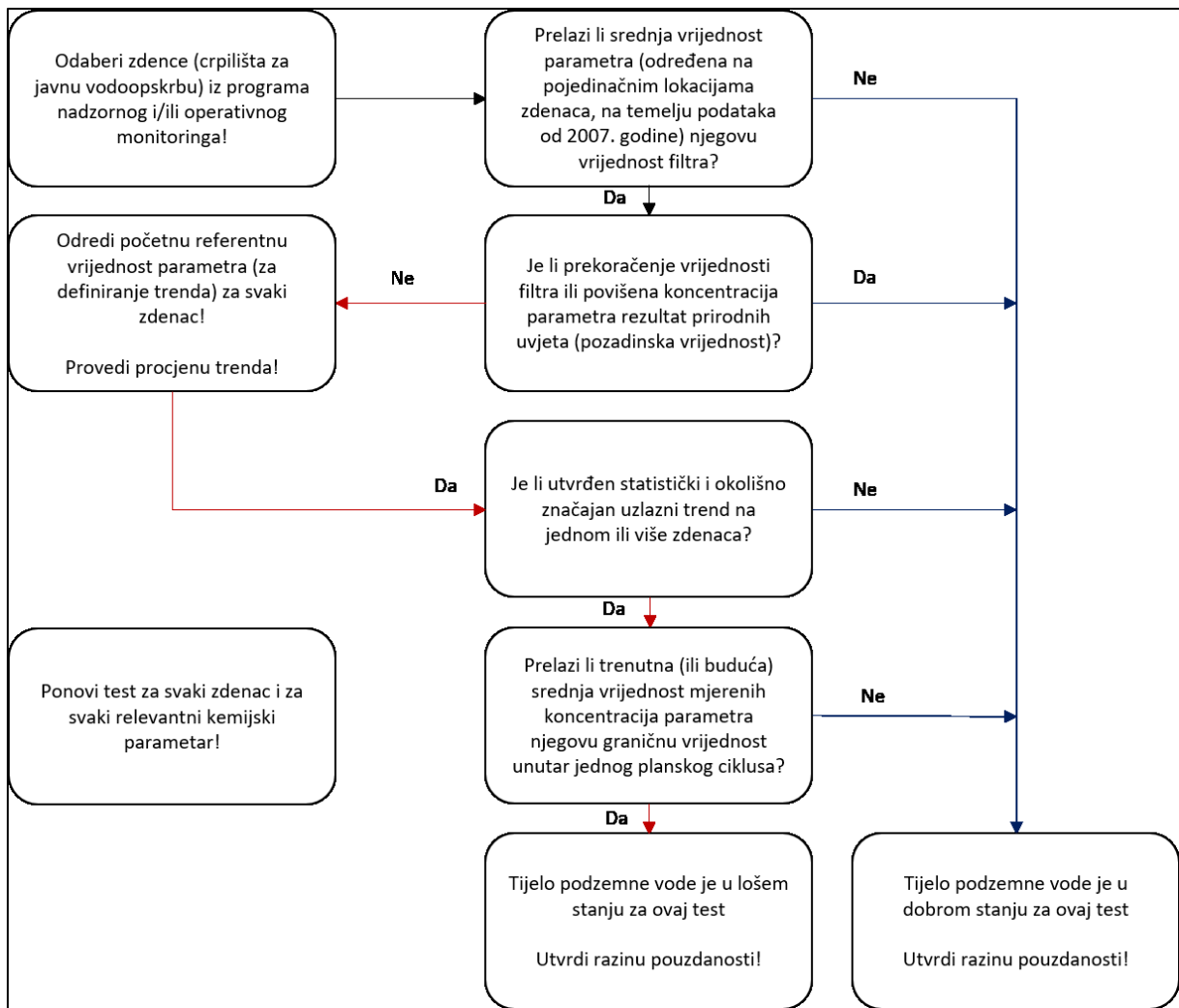
- mijenja se koncept određivanja pozadinskih koncentracija za potrebe određivanja graničnih vrijednosti tvari koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka, prikazan u točki 16., na način da se pozadinske koncentracije određuju sukladno metodologiji određivanja pozadinskih koncentracija prikazanih u poglavlju 4. ove Studije.

U podpoglavlju 8.3. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazana je provedba pojedinih klasifikacijskih testova za ocjenu kemijskoga stanja. U odnosu na metodologiju iz 2016. godine, promjene su u sljedećem:

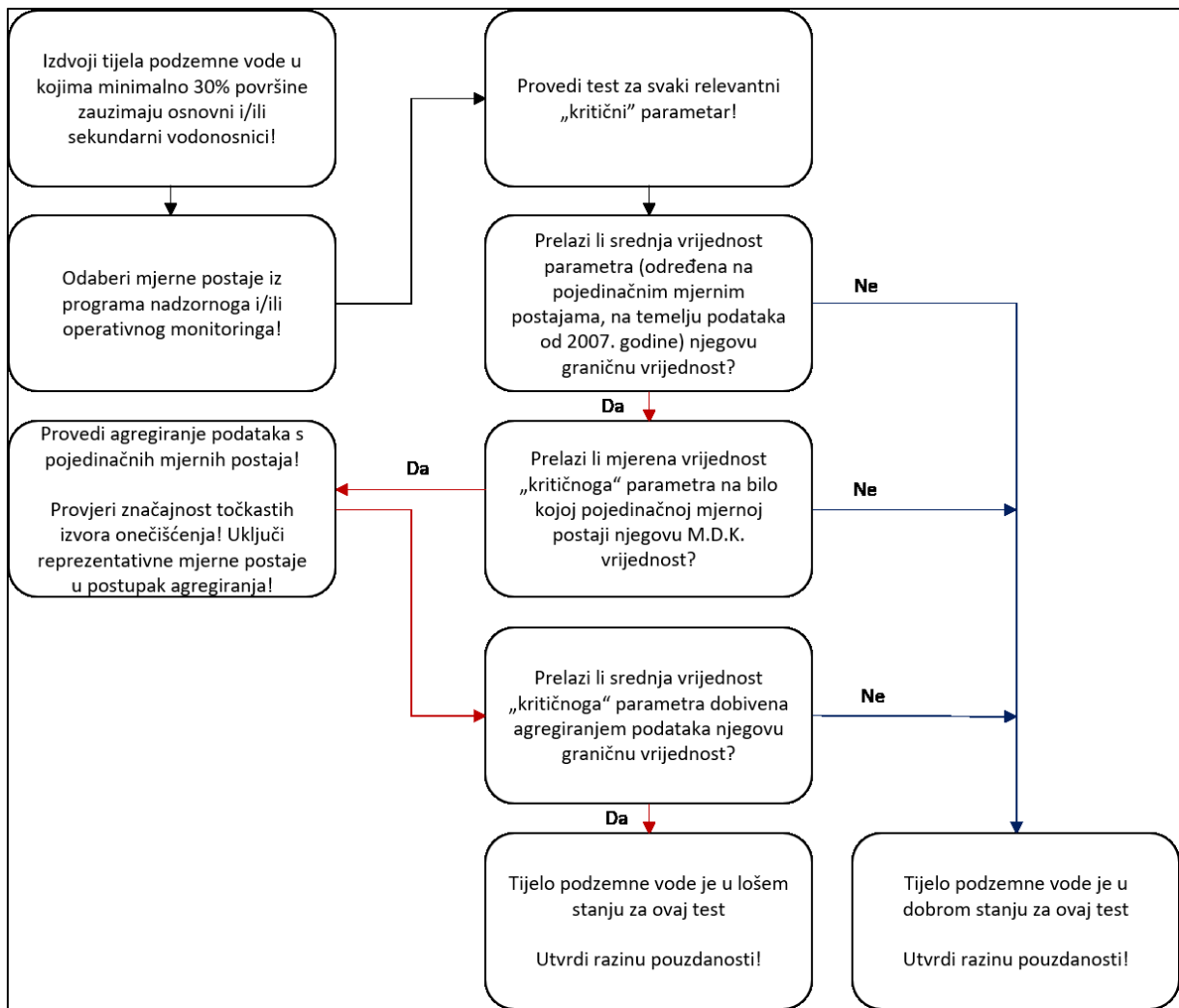
- mijenjaju se grafički prikazi postupka provedbe testova: „prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“, „DWPA“ i „ocjena opće kakvoće“ prikazani na slici 8.2., 8.3 i 8.4 Studije iz 2016. godine, na način da se mijenja informacija o periodu korištenja podataka za ocjenu kemijskoga stanja, kao i kriterij koji se odnosi na utvrđivanje postojanja statistički značajnoga trenda (samo za testove „prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ i „DWPA“). U nastavku se prikazuju unaprijeđeni grafički prikazi, na slikama 8.2, 8.3 i 8.4 ove Studije.



Slika 8.2. Izmijenjeni postupak (u odnosu na metodologiju iz 2016. godine) provedbe testa „prodor slane vode i drugih (prirodnih) prodora“



Slika 8.3. Izmijenjeni postupak (u odnosu na metodologiju iz 2016. godine) provedbe „DWPA“ testa



Slika 8.4. Izmijenjeni postupak (u odnosu na metodologiju iz 2016. godine) provedbe testa „ocjena opće kakvoće“

- Mijenjaju se grafički prikaz kriterija za određivanje razine pouzdanosti ocjene stanja tijela podzemne vode kroz provedbu testova „prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“, „DWPA“ i „ocjena opće kakvoće“, na način da se uzima u obzir razina pouzdanosti definirana (promijenjena u ovoj Studiji) u općem dijelu metodologije za ocjenu kemijskog stanja. U nastavku se prikazuju unaprijeđeni grafički prikazi, u tablicama 8.1, 8.2 i 8.3 ove Studije.



Tablica 8.1. Unaprijeđeni kriteriji (u odnosu na metodologiju iz 2016. godine) za određivanje razine pouzdanosti ocjene stanja tijela podzemne vode kroz provedbu testa „prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“

Stanje	Pouzdanost	Kriteriji
Dobro	Visoka	<p>Nisu zabilježeni pritisci od crpljenja podzemne vode koji bi mogli uzrokovati prodor slane vode ili druge prirodne prodore</p> <p style="text-align: center;">ILI</p> <p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode nije u riziku s obzirom na prodor slane vode ili druge prodore i rezultati motrenja i drugi relevantni podaci ne ukazuju na postojanje značajnog uzlaznoga trenda i prekoračenje granične vrijednosti barem jednoga relevantnog parametra (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija relevantnog parametra s mjerne postaje, koja se nalazi u utjecajnom području izvorišta koje uzrokuje prodor slane vode ili druge prirodne prodore, prelaze u manje od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze graničnu vrijednost)</p>
	Niska	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku s obzirom na prodor slane vode ili druge prirodne prodore</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Ne postoji zadovoljavajući program monitoringa podzemnih voda koji bi potvrdio rezultate procjene rizika, a svi ostali dostupni dokazi (podaci i informacije) ne potvrđuju postojanje značajnih uzlaznih trendova i negativne utjecaje na izvorište</p> <p style="text-align: center;">ILI</p> <p>Postoji zadovoljavajući program monitoringa podzemnih voda koji ne potvrđuje postojanje značajnog uzlaznog trenda i prekoračenje granične vrijednosti barem jednoga relevantnog parametra (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija relevantnog parametra s mjerne postaje, koja se nalazi u utjecajnom području izvorišta/zdenca koje uzrokuje prodor slane vode ili druge prirodne prodore, prelaze u manje od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine prelaze graničnu vrijednost)</p>

Nastavak Tablice 8.1.

Loše	Niska	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku s obzirom na prodor slane vode ili druge prirodne prodore</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Na barem jednoj lokaciji mjerne postaje mjerene vrijednosti koncentracija barem jednoga relevantnog parametra prelaze njegovu graničnu vrijednost</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Daljnja istraživanja potvrđuju da crpljenje podzemne vode vjerojatno uzrokuje prekoračenje granične vrijednosti i uzlazni trend razmatranoga parametra na barem jednoj mjernoj postaji, međutim, za to postoje tek ograničeni dokazi</p> <p style="text-align: center;">ILI</p> <p>Na barem tri lokacije mjerne postaje (u utjecajnom području zdenca/izvorišta) srednje vrijednosti koncentracija barem jednoga relevantnog parametra potvrđuju postojanje značajnog uzlaznog trenda te prelaze graničnu vrijednost toga parametra (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija relevantnog parametra s mjerne postaje, koja se nalazi u utjecajnom području izvorišta koje uzrokuje prodor slane vode ili druge prirodne prodore, prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze graničnu vrijednost)</p>
	Visoka	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da cjelina podzemne vode jest u riziku s obzirom na prodor slane vode ili druge prodore</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Na barem jednoj lokaciji mjerne postaje mjerene vrijednosti koncentracija barem jednoga relevantnog parametra prelaze njegovu graničnu vrijednost</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Svi dokazi, uključujući podatke iz programa monitoringa, potvrđuju značajni utjecaj prodora slane vode ili drugih prodora ili značajne negativne utjecaje na izvorište, zbog prodora slane vode ili drugih prirodnih prodora</p> <p style="text-align: center;">ILI</p> <p>Na barem tri lokacije mjerne postaje (u utjecajnom području izvorišta/zdenca) srednje vrijednosti koncentracija barem jednoga relevantnog parametra potvrđuju postojanje značajnog uzlaznog trenda te prelaze graničnu vrijednost toga parametra (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija relevantnog parametra s mjerne postaje, koja se nalazi u utjecajnom području izvorišta koje uzrokuje prodor slane vode ili druge prirodne prodore, prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine prelaze graničnu vrijednost)</p>

Tablica 8.2 Unaprijeđeni kriteriji (u odnosu na metodologiju iz 2016. godine) za određivanje razine pouzdanosti ocjene stanja tijela podzemne vode kroz provedbu „DWPA“ testa

Stanje	Pouzdanost	Kriteriji
Dobro	Visoka	<p>Nije prekoračen standard kakvoće i/ili granična vrijednost niti jednoga „kritičnoga“ parametra niti na jednoj lokaciji izvorišta/zdenca koji se koristi za javnu vodoopskrbu (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s izvorišta/zdenca prelaze u manje od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost)</p> <p>I</p> <p>Nije utvrđen statistički značajni uzlazni trend razmatranog parametra niti na jednoj lokaciji zdenca/izvorišta koji se koristi za javnu vodoopskrbu</p>
	Niska	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku s obzirom na cilj(eve) za DWPA</p> <p>I</p> <p>Rezultati motrenja ukazuju da je standard kakvoće i/ili granična vrijednost nekog „kritičnoga“ parametra prekoračena na barem jednoj lokaciji izvorišta/zdenca koji se koristi za javnu vodoopskrbu (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije izvorišta/zdenca prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost), međutim ne postoji zadovoljavajući program monitoringa podzemnih voda koji bi potvrdio prisutnost statistički značajnoga uzlaznog trenda razmatranog parametra</p> <p>II</p> <p>Rezultati motrenja ukazuju da je standard kakvoće i/ili granična vrijednost nekog „kritičnoga“ parametra prekoračena na jednoj ili više lokacija izvorišta/zdenca koji se koriste za javnu vodoopskrbu (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije izvorišta/zdenca prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost), međutim nije utvrđen statistički značajni uzlazni trend razmatranog parametra niti na jednoj lokaciji izvorišta/zdenca koji se koristi za javnu vodoopskrbu</p>
Loše	Niska	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku s obzirom na cilj(eve) za DWPA</p> <p>I</p> <p>Na barem jednoj lokaciji izvorišta/zdenca koji se koristi za javnu vodoopskrbu mjerene vrijednosti koncentracija barem jednoga relevantnoga parametra prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije izvorišta/zdenca prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost), a tijekom procjene trendova utvrđen je statistički značajni uzlazni trend razmatranog parametra, međutim, postoji određeno odstupanje između rezultata procjene trendova te analize pritiska i/ili podataka o obradi vode na promatranom crpilištu</p>

Nastavak Tablice 8.2

	<p>Visoka</p>	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku s obzirom na cilj(eve) za DWPA</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Na barem jednoj lokaciji izvorišta/zdenca koji se koristi za javnu vodoopskrbu mjerene vrijednosti koncentracija barem jednoga „kritičnoga“ parametra prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije izvorišta/zdenca prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost), a tijekom procjene trendova utvrđen je statistički značajni uzlazni trend razmatranog parametra</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Postoji nedvojbeno utvrđeni dokaz o pogoršanju kakvoće sirove vode na barem jednom crpilištu za javnu vodoopskrbu, zbog antropogenog utjecaja, koje bi moglo dovesti do potrebe uvođenja novih i/ili složenijih (u odnosu na postojeće) postupaka obrade vode za piće</p>
--	---------------	--

Tablica 8.3. Unaprijeđeni kriteriji (u odnosu na metodologiju iz 2016. godine) za određivanje razine pouzdanosti ocjene stanja tijela podzemne vode kroz provedbu testa „ocjena opće kakvoće“

Stanje	Pouzdanost	Kriteriji
Dobro	Visoka	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode nije u riziku za ovaj test</p> <p>I</p> <p>Standardi kakvoće i/ili granične vrijednosti relevantnih „kritičnih parametara“ nisu prekoračene (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s mjernih postaja prelaze u manje od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost) i svi drugi dostupni podaci i informacije potvrđuju da ne postoji značajan utjecaj onečišćenja koji bi uzrokovao loše stanje tijela podzemne vode</p>
	Niska	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku za ovaj test</p> <p>I</p> <p>Na barem jednoj mjernoj postaji srednja vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi njegov standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije mjerne postaje prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost), međutim daljnja istraživanja potvrđuju da mjerena vrijednost „kritičnoga“ parametra ne prelazi njegovu M.D.K. vrijednost niti na jednoj mjernoj postaji</p> <p>II</p> <p>Srednja vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi njegov standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost na manje od 30% površine dijela tijela podzemne vode koji zauzimaju osnovni i/ili sekundarni vodonosnici (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacija mjernih postaja (s područja koje je manje od 30% površine dijela tijela podzemne vode koje zauzimaju osnovni i/ili sekundarni vodonosnici) prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost) ili postoji odstupanje između podataka motrenja i konceptualnoga modela tijela podzemne vode koji prikazuje poznate pritiske i njihove utjecaje na podzemne vode</p>

Nastavak Tablice 8.3

Loše	Niska	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku za ovaj test</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Na barem jednoj mjernoj postaji srednja vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije mjerne postaje prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost) i barem jedna mjerena vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi njegovu M.D.K. vrijednost na barem jednoj mjernoj postaji</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Daljnja istraživanja potvrđuju da srednja vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi njegovu graničnu vrijednost na više od 30% površine dijela tijela podzemne vode koji zauzimaju osnovni i/ili sekundarni vodonosnici (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacija mjernih postaja (s područja koje je veće od 30% površine dijela tijela podzemne vode koji zauzimaju osnovni i/ili sekundarni vodonosnici) prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine ne prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost), međutim, postoji odstupanje između podataka motrenja i konceptualnoga modela tijela podzemne vode koji prikazuje poznate pritiske i njihove utjecaje na podzemne vode</p>
	Visoka	<p>U postupku procjene rizika utvrđeno je da tijelo podzemne vode jest u riziku za ovaj test</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Na barem jednoj mjernoj postaji srednja vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi njegovu graničnu vrijednost (u slučajevima kada srednje vrijednosti koncentracija „kritičnoga“ parametra s lokacije mjerne postaje prelaze u više od 50% svih kvartalnih perioda (u kojima je provedeno agregiranje podataka) standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost, pod uvjetom da srednje vrijednosti u više od 50% kvartalnih perioda u zadnje tri godine prelaze standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost) i barem jedna mjerena vrijednost „kritičnoga“ parametra prelazi njegovu M.D.K. vrijednost na barem jednoj mjernoj postaji</p> <p style="text-align: center;">I</p> <p>Svi dostupni podaci i informacije, uključujući podatke iz programa monitoringa, potvrđuju postojanje značajnoga onečišćenja tijela podzemne vode (na više od 30% površine dijela tijela podzemne vode koji zauzimaju osnovni i/ili sekundarni vodonosnici prekoračeni su standardi kakvoće i/ili granične vrijednosti „kritičnog“ parametra)</p>

- Mijenja se obrazloženje u točki 30. (u okviru provedbe testa „ocjena opće kakvoće“), koje se odnosi na postotak reprezentativnosti mjernih postaja na kojima srednja vrijednost prelazi graničnu vrijednost. Izmijenjeno obrazloženje glasi: „Tijelo (grupa tijela) podzemne vode za test „Ocjena opće kakvoće“ je u lošem kemijskom stanju ukoliko srednja vrijednost koncentracije „kritičnoga“ parametra na pojedinačnoj mjernoj postaji prelazi graničnu vrijednost te ukoliko srednja vrijednost „kritičnoga“ parametra dobivena agregiranjem podataka s mjernih

postaja, koje su (kumulativno) reprezentativne za minimalno 30% površine dijela tijela (grupe tijela) podzemne vode koje pripada u osnovne i/ili sekundarne vodonosnike, prelazi standard kakvoće i/ili graničnu vrijednost toga parametra“. Razlog za promjenu je taj što se u metodologiji iz 2016. godine ovaj postotak određivao u odnosu na ukupnu površinu tijela (grupe tijela) podzemne vode, a ovom promjenom se postotak odnosi isključivo na dio tijela (grupe tijela) podzemne vode, koji pripada u kategoriju tzv. produktivnih vodonosnika.

U podpoglavlju 10.2.1. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazan je postupak agregiranja podataka pri ispitivanju kemijskog stanja. U odnosu na postupak iz 2016. godine, promjene su u sljedećem:

- točka 3 (određivanje LOQ) se mijenja, u skladu s obrazloženjem koje je dano u obrazloženju podpoglavlja 8.3.2. ove Studije (vezano za procjenu trendova) na sljedeći način: „Zamijeniti sve vrijednosti izražene kao <LOQ s vrijednosti LOQ“.

## 8.5. Metodologija procjene rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske

U ovom podpoglavlju prikazane su izmjene i dopune postojeće metodologije procjene rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Sve promjene metodologija, koje su detaljno opisane u pojedinim poglavljima i podpoglavljima ove Studije: poglavlju 4. (o metodologiji za određivanje pozadinskih vrijednosti), poglavlju 6. (o metodologiji za određivanje graničnih vrijednosti), podpoglavljima 8.1 do 8.3. (o kriterijima za agregiranje i prikazivanje rezultata <LOQ te promjenama u određivanju značajnih i stalnih trendova) sastavni su dio unaprjeđene metodologije za procjenu rizika i ne ponavljaju se u ovom podpoglavlju. Sastavni dio unaprjeđene metodologije za procjenu rizika jesu i unaprjeđeni kriteriji za određivanje pouzdanosti procjene rizika, koji su prikazani u prethodnom poglavlju 8.4. (o metodologiji ocjene kemijskoga stanja), konkretno u tablicama 8.1., 8.2. i 8.3 iz ove Studije. Naime, sastavni dio postupka procjene rizika, koji je prikazan u poglavlju 15. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), jest i procjena rizika za nepostizanje cilja „postići dobro stanje podzemnih voda (kemijsko)“, koja je, u osnovi, identična postupku ocjene kemijskoga stanja, koji se sastoji u

provedbi triju klasifikacijskih testova: „prodor slane vode i drugih (prirodnih) prodora, „DWPA“ i „ocjena opće kakvoće“. Jedina razlika u postupku procjene rizika za navedeni cilj u odnosu na postupak ocjene kemijskoga stanja jest u korištenju različitih graničnih vrijednosti. Kao što je navedeno u metodologiji procjene rizika, prikazanoj u Studiji iz 2016. godine, granične vrijednosti u postupku procjene rizika predstavljaju 75% graničnih vrijednosti u postupku ocjene kemijskoga stanja.

Sve navedeno, dakle, sastavni je dio unaprjeđene metodologije za procjenu rizika, a u ovom podpoglavlju prikazuju se samo promjene postojeće metodologije iz 2016. godine, opisane u poglavlju 15. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016), koje nisu opisane u prethodnim podpoglavljima ove Studije. U osnovni radi se o malim promjenama, koje su vezane uz promjenu kriterija za određivanje okolišno značajnoga trenda, prikazanoga u podpoglavlju 8.3 ove Studije.

U podpoglavlju 15.1. Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016) prikazan je opći dio metodologije procjene rizika. U odnosu na metodologiju iz 2016. godine, promjene se odnose samo na kriterij koji definira razdoblje za koje se provodi postupak procjene rizika, prikazan u točki 8. općega dijela metodologije iz 2016. godine. Konkretno, ovaj kriterij se mijenja na sljedeći način: „Procjena rizika provodi se u razdoblju trajanja jednoga ciklusa plana upravljanja vodnim područjima (6 godina). Primjerice, postojanje mogućega statistički i okolišno značajnog uzlaznog trenda, a time i postojanje rizika, može se provesti ekstrapolacijom podataka za buduće vremensko razdoblje od maksimalno 6 godina“. U ranijem tekstu metodologije bilo je navedeno da se procjena rizika provodi u razdoblju trajanja do dva ciklusa plana upravljanja vodnim područjima. Sada je to drugačije definirano, sukladno metodologiji za određivanje okolišno značajnoga trenda koji određuje maksimalno moguću ekstrapolaciju podataka vremenskoga niza do 6 godina u budućnost.

U skladu s navedenom promjenom, mijenja se i dio kriterija za definiranje tijela podzemne vode koje su u pogoršanju kemijskoga stanja, prikazan u tablici 15.1. podpoglavlja 15.2 (o procjeni rizika za okolišne ciljeve definirane člankom 4. ODV) iz Studije iz 2016. godine. U navedenoj tablici, mijenja se dio kriterija za tijela podzemne vode koja su trenutno u dobrom stanju, na sljedeći način: „analiza trendova na razini tijela ili grupe tijela podzemne vode pokazuje da će mjerene ili ekstrapolirane vrijednosti koncentracija tvari premašiti graničnu vrijednost (definiranu za potrebe procjene rizika) unutar jednoga ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju od maksimalno 6 godina“. Neznatno se mijenja i dio



kriterija za tijela podzemne vode koja su trenutno u lošem stanju na sljedeći način: „analiza trendova na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode (mjerenih ili ekstrapoliranih vrijednosti koncentracija) pokazuje da unutar idućega ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju do 6 godina neće doći do promjene statistički i okolišno značajnoga uzlaznoga trenda“. Ovdje je samo pojašnjeno da se promatraju trendovi do 6 godina u budućnost. Navedene promjene prikazane su u tablici 8.4. u ovoj Studiji, koja je modificirana tablica 15.1. iz Studije iz 2016. godine.

Tablica 8.4. Procjena rizika od pritisaka koji mogu pogoršati kemijsko stanje

Kriteriji za definiranje tijela podzemne vode koje su u riziku od pogoršanja kemijskoga stanja	
Tijelo podzemne vode je trenutno u dobrom stanju	<p>Tijelo (grupa tijela) podzemne vode je u riziku ukoliko:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ srednje vrijednosti koncentracija prelaze: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ standard kakvoće podzemnih voda ili <i>graničnu vrijednost za ocjenu stanja</i> na barem jednoj lokaciji mjerne postaje (piezometra ili zdenca/crpilišta) i</li> <li>▪ 75% vrijednosti standarda kakvoće podzemnih voda ili 75% <i>graničnih vrijednosti za ocjenu stanja</i> na razini vodnoga tijela ili</li> </ul> </li> <li>○ analiza trendova na razini tijela ili grupe tijela podzemne vode pokazuje da će mjerene ili ekstrapolirane vrijednosti koncentracija tvari premašiti graničnu vrijednost (definiranu za potrebe procjene rizika) unutar jednoga ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju od maksimalno 6 godina</li> </ul>
Tijelo podzemne vode je trenutno u lošem stanju	<p>Tijelo (grupa tijela) podzemne vode je u riziku ukoliko:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ analiza trendova na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode (mjerenih ili ekstrapoliranih vrijednosti koncentracija) pokazuje da unutar idućega ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju do 6 godina neće doći do promjene statistički i okolišno značajnoga uzlaznoga trenda ili</li> <li>○ nije za očekivati da će u idućem planskom razdoblju, u značajnoj mjeri ili u cijelosti, biti uklonjeni pritisci koji su doveli do lošega stanja tijela (grupe tijela) podzemne vode</li> </ul>

U podpoglavlju 15.2., točki d., iz Studije iz 2016. godine, zbog istoga razloga kao i u prethodnom slučaju te radi pojašnjenja postupka (u smislu jasnijeg definiranja načina primjene graničnih vrijednosti u odnosu na tekst iz Studije iz 2016. godine), mijenja se dio postupka za procjenu rizika za nepostizanje cilja „implementiranje mjera za promjenu značajnih i stalnih uzlaznih trendova“. Ovdje se uvodi sljedeća promjena: „Procjena rizika za nepostizanje cilja „*implementiranje mjera za promjenu značajnih i stalnih uzlaznih trendova*“ provodi se analizom trendova na način da se utvrđuje postojanje statistički i okolišno značajnoga trenda, na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode, u odnosu na neku osnovnu

razinu/referentnu vrijednost (engl. baseline condition), a osim toga, provodi se procjena vremena potrebnog za promjenu uzlaznoga trenda. U ovoj procjeni (trendova) potrebno je ekstrapolirati vremenske podatke unutar jednoga ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju od maksimalno 6 godina. Ukoliko ekstrapolirani podaci ukazuju da će doći do prekoračenja graničnih vrijednosti koje se koriste za procjenu rizika, tada je tijelo (grupa tijela) podzemne vode u riziku“.

Zadnja promjena metodologije za procjenu rizika iz Studije iz 2016. godine odnosi se na neznatnu korekciju dijela pristupa procjene rizika, koji je prikazan u podpoglavlju 15.3, točki 13.c iz Studije iz 2016. godine (odnosi se na procjenu utjecaja (stanja) od značajnih pritisaka). Ovdje se korigira tekst na način da se pojašnjava da se usporedba pokazatelja monitoringa radi u odnosu na graničnu vrijednost određenu u postupku procjene rizika (a ne u odnosu na graničnu vrijednost ili standard kakvoće određene u postupku ocjene stanja, kao što je to navedeno u tekstu Studije iz 2016. godine). Također se pojašnjava da se provodi postupak identifikacije statistički i okolišno značajnoga trenda. U tom smislu, promjene se evidentiraju na sljedeći način: „Provodi se usporedba pokazatelja monitoringa s graničnim vrijednostima parametara (dobivenih u postupku procjene rizika) koji doprinose da je tijelo podzemne vode u riziku ili kroz primjenu složenih (numeričkih modela), naročito u slučaju potrebe procjene rizika za količinsko stanje. Provodi se analiza trendova na pokazateljima koji doprinose riziku s ciljem identifikacije statistički i okolišno značajnih uzlaznih trendova“.

9. Procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja  
podzemnih voda u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom  
dijelu Republike Hrvatske

## 9. Procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja podzemnih voda u grupiranim tijelima podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

Procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja tijela podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske provedena je prema unaprjeđenoj metodologiji opisanoj u poglavlju 8. ove Studije. Postupak procjene rizika proveden je na temelju podataka kemijskoga stanja podzemne vode, podataka o pritiscima te na temelju podataka o prirodnoj ranjivosti. Sukladno obrazloženjima napisanim u poglavljima 2. i 3. ove Studije, u okviru procjene rizika korištene su samo one opažačke postaje koje se nalaze u produktivnim vodonosnicima. Prilikom procjene rizika korišten je „princip predostrožnosti“, što znači da grupirano tijelo podzemne vode može biti u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, iako je trenutno u dobrom stanju. S obzirom na navedeno, procjena rizika provedena je za sva grupirana tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske, osim za Zagreb gdje je procjena rizika napravljena na razini osnovnih vodnih tijela u okviru kojih postoji dovoljan broj opažačkih postaja. Konačni rezultat procjene rizika određen je s visokom ili niskom razinom pouzdanosti. U okviru procjene rizika korišteni su svi osnovni parametri iz dodatka I. i II. Direktive za podzemne vode (DPV), ali i oni za koje je utvrđena povišena koncentracija u odnosu na maksimalno dopuštene koncentracije prema „Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analiza, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe“ (NN 125/17). Procjena rizika provedena je za sve relevantne okolišne ciljeve definirane člankom 4. Okvirne direktive o vodama (ODV):

- „sprječavanje pogoršanje stanja tijela podzemnih voda“;
- „postići dobro kemijsko stanje podzemnih voda“;
- „implementiranje mjera za promjenu značajnih i stalnih uzlaznih trendova“.

Ukupni rizik za određeno tijelo podzemne vode izražen je kao najlošiji rezultat procjene rizika od nepostizanja prethodno navedena tri cilja.

Procjena rizika od nepostizanja cilja „*sprječavanje pogoršanja stanja tijela podzemnih voda*“ provedena je temeljem kriterija za karakterizaciju rizika od pogoršanja stanja, posebno za tijela podzemne vode koja su u dobrom, odnosno u lošem stanju, za sve one parametre koji

se javljaju kao posljedica djelovanja izvora onečišćenja i mogu utjecati na pogoršanje kemijskoga stanja. Za tijela podzemne vode, koja su ocijenjena da su u dobrom stanju, primijenjen je kriterij prema kojem su ista u riziku ukoliko srednje vrijednosti koncentracija barem jednoga parametra prelaze standard kakvoće podzemnih voda ili graničnu vrijednost promatranoga parametra za ocjenu kemijskoga stanja na barem jednoj lokaciji mjerne postaje (piezometra ili zdenca/crpilišta) i 75% vrijednosti standarda kakvoće podzemnih voda ili 75% graničnih vrijednosti promatranoga parametra za ocjenu stanja na razini tijela podzemnih voda (TPV). Dodatno, tijelo je u riziku ukoliko analiza trendova na razini tijela ili grupe tijela podzemne vode pokazuje da će mjerene ili ekstrapolirane vrijednosti koncentracija tvari premašiti graničnu vrijednost (definiranu za potrebe procjene rizika) unutar jednoga ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju od maksimalno 6 godina, što ujedno predstavlja i okolišno značajan uzlazni trend. Za tijela podzemne vode koja su ocijenjena da su u lošem stanju, primijenjen je kriterij prema kojem su ista u riziku ukoliko analiza trendova na razini tijela (grupe tijela) podzemne vode (mjerenih ili ekstrapoliranih vrijednosti koncentracija) pokazuje da unutar idućega ciklusa plana upravljanja ili u budućem vremenskom razdoblju do 6 godina neće doći do promjene statistički i okolišno značajnoga uzlaznoga trenda ili nije za očekivati da će u idućem planskom razdoblju, u značajnoj mjeri ili u cijelosti, biti uklonjeni pritisci koji su doveli do lošega stanja tijela (grupe tijela) podzemne vode.

Procjena rizika od nepostizanja cilja „postići dobro kemijsko stanje podzemnih voda“ provedena je kroz provedbu klasifikacijskih testova korištenjem graničnih koncentracija određenih u postupku procjene rizika, kao i kriterijima pouzdanosti objašnjenim u poglavlju 8. ove Studije. Pritom su korištena tri testa:

1. test „Ocjena opće kakvoće“;
2. test „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“;
3. „DWPA“ test.

Za potrebe procjene rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja definirane su granične vrijednosti za svaki pojedini test koje su detaljno prikazane u poglavlju 7. ove Studije. Dodatno, u okviru testa „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ određeni su trendovi za električnu vodljivost i druge indikatorske parametre (na temelju podataka „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode“), dok su za potrebe „DWPA“ testa određeni trendovi na temelju podataka sirove vode. Za potrebe provedbe testa „Ocjena opće

kakvoće“ i testa „Prodor slane vode i drugih (prirodnih) prodora“ korišteni su podaci od 2007. do 2017. godine, dok su za potrebe „DWPA“ testa korišteni podaci sirove vode od 2009. do 2017. godine.

Procjena rizika od nepostizanja cilja „implementiranje mjera za promjenu značajnih i stalnih uzlaznih trendova“ određena je definiranjem statistički i okolišno značajnih uzlaznih trendova za sve kritične parametre, ali na temelju podataka iz „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“.

### 9.1. Prikaz rezultata agregiranja podataka i usporedbe izmjerenih koncentracija s graničnim vrijednostima

U Tablici 9.1 prikazani su rezultati agregiranja podataka i usporedbe s graničnim vrijednostima za kritične parametre u okviru testa „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“ i testa „Ocjena opće kakvoće“. Iz navedene tablice je vidljivo kako se značajan prelazak kvartala dogodio u tijelu podzemne vode Varaždinsko područje za nitrate, u okviru testa „Ocjena opće kakvoće“ te u osnovnom vodnom tijelu HR204 grupiranog tijela podzemne vode Zagreb za sumu tetrakloretena i trikloretena, u okviru testa „Ocjena opće kakvoće“ te klorida i sulfata u okviru testa „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“. Dodatno, u osnovnim vodnim tijelima GTPV-a Zagreb utvrđen je prelazak graničnih vrijednosti željeza i mangana u većini kvartala. Iako povišene koncentracije željeza i mangana mogu biti indikator antropogenog utjecaja, potrebna su detaljna istraživanja koja bi potvrdila njihovo podrijetlo, koje može biti i prirodno.

U Tablici 9.2 prikazani su rezultati agregiranja podataka i usporedbe s graničnim vrijednostima za kritične parametre u okviru „DWPA“ testa. Iz navedenih rezultata može se zapaziti postojanje povišenih koncentracija nitrata u Varaždinskom području, prvenstveno na izvorištu Varaždin. U GTPV Legrad-Slatina također su zabilježene povišene koncentracije nitrata na izvorištima Miholjanec i Šemovci. Osim navedenoga, na području GTPV-a Legrad-Slatina zabilježene su i povišene koncentracije amonij iona na izvorištu Medinci. U GTPV Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava, na dva izvorišta (Čepin i Silaš) su zabilježene povišene koncentracije arsena, dok su na izvorištu Kneževo zabilježene povišene koncentracije nitrata. U GTPV Zagreb, na izvorištu Mala Mlaka, zabilježene su povišene koncentracije nitrata u većini

kvartalnih perioda, kao i na izvorištu Pašin bunar i Šumarija u GTPV Istočna Slavonija - sliv Save. U GTPV Istočna Slavonija - sliv Save, zabilježene su i koncentracije arsena više od graničnih vrijednosti na izvorištima Livade i Skorotinci. Nadalje, u GTPV Lekenik-Lužani, na izvorištu Ravnik, zabilježena je pojava koncentracija amonij iona iznad graničnih u većini kvartala. Povišene koncentracije arsena te amonij iona mogu također biti posljedica prirodnih reduktivnih uvjeta u dubokim vodonosnicima, kao što je to slučaj sa željezom i manganom. Shodno tome, za preciznije definiranje njihovog podrijetla u pojedinim grupiranim tijelima podzemne vode potrebne su detaljnije informacije o bušotinama i nabušenoj litologiji, kao i geokemijskim uvjetima koji prevladavaju u vodonosnicima.

Tablica 9.1. Usporedba kvartalnih podataka s graničnim vrijednostima u postupku provedbe testova „Ocjena opće kakvoće“ i „Prodor slane vode ili drugih (prirodnih) prodora“

Naziv grupiranog vodnog tijela	Kritičan parametar	Ukupan broj kvartala	Broj kritičnih kvartala		
			Test prodor slane vode ili drugih prodora	Test Ocjena Opće kakvoće	
Međimurje	Nitrati	34	-	2	
	Željezo	27	2	1	
Varaždinsko područje	Atrazin	34	-	9	
	Mangan	30	15	15	
	Nitrati	37	-	30	
	Sulfati	36	17	0	
	Željezo	30	5	0	
Sliv Bednje	-	-	-	-	
Legrad - Slatina	Arsen	16	-	1	
Novo Virje	-	-	-	-	
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	Željezo	25	11	11	
Sliv Sutle i Krapine	-	-	-	-	
Sliv Lonja - Illova - Pakra	Ukupni fosfor	8	-	1	
	Mangan	19	7	7	
Sliv Orpljave	Mangan	19	2	-	
	Željezo	19	3	0	
Zagreb	Ukupni fosfor	8	-	1	
	Mangan	31	31	29	
	Željezo	31	31	27	
	188	Mangan	10	10	3
		Nitrati	43	-	1
		Željezo	30	30	19
	203	Električna vodljivost	37	1	0
		Mangan	27	26	22
		Željezo	27	24	19
	204	Električna vodljivost	42	10	0
		Kloridi	42	24	0
		Mangan	25	25	20
		Sulfati	42	39	0
		Suma tetra i trikloretena	41	-	28
	205	Željezo	26	26	20
		Mangan	30	30	14
		Suma tetra i trikloretena	39	-	2
	206	Željezo	22	21	7
		Amonij	38	-	2
		Atrazin	43	-	13
		Mangan	28	28	19
		Suma tetra i trikloretena	41	-	1
	207	Željezo	28	27	8
Atrazin		43	-	21	
Nitrati		43	-	20	
Lekenik Lužani	Željezo	18	11	1	
	Arsen	14	1	1	
	Električna vodljivost	18	1	0	
	Ukupni fosfor	18	-	3	
	Mangan	14	3	3	
Istočna Slavonija - sliv Save	Željezo	14	1	1	
	Kloridi	24	10	0	
Žumberak - Samoborsko gorje	Željezo	20	8	8	
	Željezo	8	1	-	
Donji tok Kupe	Željezo	20	8	-	
Donji tok Une	-	-	-	-	



Tablica 9.2. Usporedba kvartalnih podataka s graničnim vrijednostima u postupku provedbe „DWPA“ testa

Naziv grupiranog vodnog tijela	Izvoriste	Kritičan parametar	Ukupan broj kvartala	Broj kritičnih kvartala
Međimurje	Prelog	Nitrati	27	11
Varaždinsko područje	Bartolovec	Suma tetra i trikloretena	24	1
	Varaždin	Nitrati	21	21
	Vinokovščak	Nitrati	27	7
Sliv Bednje	-	-	-	-
Legrad - Slatina	Bikana	Željezo	23	1
		Mangan	23	4
	Delovi	Arsen	22	1
	Ivanščak	Nitrati	26	10
	Medinci	Amonij	22	14
		Arsen	21	5
		Željezo	22	4
		Mangan	22	1
	Miholjanec	Nitrati	10	10
Šemovci	Nitrati	12	11	
Novo Virje	-	-	-	-
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	Berića plac, Marinci	Mangan	9	1
	Bošnjaci	Željezo	11	2
		Mangan	11	1
	Cerić	Arsen	9	1
		Željezo	11	8
	Čepin	Arsen	9	7
		Željezo	9	1
		Suma tetra i trikloretena	9	1
	Donji Miholjac	Željezo	22	21
	Gornja Motičina	Nitrati	21	1
	Kneževo	Nitrati	5	5
	Konkološ-Bilje	Željezo	21	18
	Lekić	Željezo	18	1
	Mohovo	Željezo	7	1
	Silaš	Arsen	10	8
		Željezo	10	1
	Široko polje	Mangan	9	4
	Topolje	Željezo	5	4
	Vinogradi	Arsen	19	1
Željezo		19	1	

Nastavak Tablice 9.2.

Naziv grupiranog vodnog tijela	Izvorište	Kritičan parametar	Ukupan broj kvartala	Broj kritičnih kvartala
Sliv Sutle i Krapine	Bajsičnjak	Nitrati	9	2
	Biušek	Željezo	5	1
	Bukovje	Željezo	14	3
	Curek	Nitrati	5	1
		Željezo	5	1
	Dobri zdenci	Željezo	14	1
	Jelovica	Željezo	13	3
	Kojzica	Željezo	13	3
	Kostel	Sulfati	12	1
		Željezo	12	2
	Kralješak	Nitrati	14	1
	Lobor izvorište, otvoreni zahvat	Željezo	22	1
	Mrzla voda, Galovići	Željezo	14	1
	Mrzljak	Željezo	24	2
	Pece	Željezo	14	1
	Poštovac	Željezo	14	3
	Pregrada	Željezo	18	1
	Sopot	Željezo	24	3
	Stupa	Željezo	25	1
	Svinjski jarek 1	Željezo	14	1
	Svinjski jarek 2	Željezo	14	1
	Vrbanščak	Nitrati	11	2
		Željezo	11	1
Zvirale	Nitrati	25	1	
	Željezo	25	4	
Sliv Lonja - Ilova - Pakra	GPB-3	Mangan	5	1
	Pakra-Sloboština	Nitrati	13	1
		Mangan	13	3
	Puklica	Mangan	12	1
Vratno	Arsen	21	4	
Sliv Orljave	Kutjevo	Željezo	11	5
	Radaškovac	Željezo	8	1
	Stražemanka	Željezo	18	2
	Zapadno polje	Nitrati	18	1
Zagreb	Mała Mlaka	Nitrati	16	12
	Sašnjak	Suma tetra i trikloretena	16	5
	Šibice	Nitrati	23	4
	Sašnjak	Nitrati	12	3

Nastavak Tablice 9.2.

Naziv grupiranog vodnog tijela	Izvorište	Kritičan parametar	Ukupan broj kvartala	Broj kritičnih kvartala
Lekenik Lužani	Davor	Mangan	5	1
	Ravnik	Amonij	10	7
		Mangan	10	1
Istočna Slavonija - sliv Save	Jelas	Željezo	17	2
		Mangan	17	1
	Livade, Komletinci	Arsen	8	8
	Pašin Bunar	Nitrati	9	8
		Suma tetra i trikloretena	9	2
	Skorotinci, Otok	Arsen	6	6
	Stara Ciglana, Nijemci	Arsen	5	1
	Šumarija, Otok	Nitrati	8	8
	Topolik, Privlaka	Arsen	8	8
	Trslana	Nitrati	21	5
Žumberak - Samoborsko gorje	-	-	-	-
Donji tok Kupe	Gaza1	Željezo	21	1
		Mangan	21	12
	Mekušje	Mangan	21	1
	Pecki	Mangan	9	1
Donji tok Une	-	-	-	-

## 9.2. Prikaz rezultata analize trendova

Za procjenu rizika od nepostizanja prethodno navedenih ciljeva te provedbu klasifikacijskih testova napravljena je analiza trendova. Trendovi za koje su se koristili podaci iz „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode“ računati su za sva ona grupirana vodna tijela za koja je postojao dovoljan broj kvartalnih podataka u razdoblju od 2013. do 2017. godine. Kod sirove vode je izračun trendova proveden na isti način, ali samo za ona izvorišta koja su imala dovoljan broj kvartalnih podataka u razdoblju od 2015. do 2017. godine. Naime, izračun trendova na starijem nizu podataka ne može u ovom slučaju rezultirati dovoljno dugom ekstrapolacijom podataka kod konstrukcije, odnosno procjene statistički i okolišno značajnog, uzlaznog trenda, što predstavlja glavni cilj ove analize.

Kao i kod određivanja kritičnih intervala, analiza trendova napravljena je za sve kritične parametre, gdje god je to bilo moguće. Izrada trendova provedena je kroz 10 glavnih koraka,

utvrđenih metodologijom određivanja značajnih trendova u poglavlju 10. Studije iz 2016. godine Nakić et al., 2016) i poglavlju 8.3. ove Studije:

1. za agregiranje podataka je odabran kvartalni period u vremenskom razdoblju od 2007. do 2017. godine za podatke iz „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemne vode“ te kvartalni period u vremenskom razdoblju od 2009. do 2017. godine za podatke iz „Monitoringa kakvoće sirove vode“. Trendovi su ekstrapolirani najduže do zadnjeg kvartala 2020. godine, tamo gdje su to podaci omogućili.
2. Agregiranje podataka je napravljeno na razini GTPV, osim za Zagreb gdje je agregiranje podataka izvedeno na razini osnovnih vodnih tijela.
3. Omjeri  $AM0/AM100$  su izračunati za svaki promatrani kemijski parametar na svakom piezometru posebno. LOQ vrijednosti zamijenjene su sa 100% vrijednosti LOQ-a. Svaki parametar koji je na pojedinačnom piezometru imao  $AM0/AM100$  manji od 0,6 izbačen je iz proračuna. Također, rađeni su trendovi kritičnih parametara na razini svakog izvorišta zasebno. Pouzdanost procjene trenda određena je sukladno metodologiji prikazanoj u poglavlju 8.3. ove Studije.
4. Ostali podaci su agregirani aritmetičkim usrednjavanjem kako bi se dobila karakteristična vrijednost pojedinog parametra u određenom kvartalu na razini grupiranog tijela podzemne vode.
5. Ukoliko na razini GTPV-a, nakon selekcijskog postupka, nije bilo minimalno tri kvartalna podatka na tri različita piezometra, podatak iz tog kvartala nije korišten u daljnjem proračunu.
6. Trendovi su rađeni samo za one kemijske parametre za koje je postojao reprezentativni usrednjeni kvartalni podatak na minimalno 8 uzastopnih kvartala u prethodno definiranih vremenskim razdobljima.
7. Usrednjeni kvartalni podaci izgladjeni su LOESS funkcijom s parametrom izgladivanja od 0,3 do 0,5.
8. LINEST funkcija u Excelu je korištena za izradu i predviđanje trendova na izgladenim podacima.
9. Odluka o (ne)postojanju statistički značajnog trenda provedena je pomoću regresijske analize u Excelu u okviru koje se dobije *p-vrijednost* koeficijenta regresijskog pravca dok je okolišno značajan trend određen sukladno metodologiji opisanoj u poglavlju 8.3.

10. Za proračun 95%-tnog intervala pouzdanosti trenda dodatno su korištene sljedeće funkcije u Excelu:

- a. STEYX – daje standardnu grešku koja predstavlja veličinu greške kod predviđanja y vrijednosti za svaki x.
- b. AVERAGE – daje prosjek, odnosno aritmetičku sredinu argumenata.
- c. DEVSQ – prikazuje zbroj kvadrata odstupanja točke od srednje vrijednosti uzorka.
- d. COUNT – daje broj ćelija koje sadrže brojeve u određenom nizu podataka.
- e. TINV – daje inverznu vrijednost Studentove t-raspodjele obostranog testa s određenom razinom pouzdanosti.

U Tablici 9.3. prikazani su izračunati trendovi na temelju podataka iz Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode. U odnosu na prethodno stanje (Nakić et al., 2016), trendovi su izračunati za puno više parametara u većem broju vodnih tijela. Iako je za dosta trendova zabilježena niska razina pouzdanosti, mora se napomenuti kako je ona uglavnom uvjetovana nedostatkom kvartalnih podataka u 2013. i 2014. godini. Naime, većina tih trendova je izračunata na temelju podataka iz 2015. i 2016. godine, što znači da će se nastavkom daljnjeg praćenja kroz nekoliko godina steći uvjeti za procjenu trenda s visokom razinom pouzdanosti. Od ukupno 144 izračunata trenda zabilježeno je postojanje 51 statistički značajnih silaznih trendova, 30 statistički značajnih uzlaznih trendova, od toga samo šest okolišno značajnih trendova. U ostalim slučajevima, njih 63, trend ne postoji, dok za GTPV Donji tok Une trend nije mogao biti izračunat zbog nedostatka podataka. Vidljivo je kako prevladavaju silazni trendovi ili trend ne postoji, što upućuje na to da je općenito kemijsko stanje grupiranih tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske bolje nego prije. Statistički i okolišno značajni trendovi željeza utvrđeni su u osnovnom vodnom tijelu HR187 GTPV-a Zagreb (Slika 9.1), te u GTPV Lekenik-Lužani (Slika 9.2) i GTPV Donji tok Kupe (Slika 9.3). U GTPV Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava utvrđen je statistički i okolišno značajan, uzlazni trend nitrata (Slika 9.4), dok je u osnovnom vodnom tijelu HR206 GTPV-a Zagreb zabilježen statistički i okolišno značajan, uzlazni trend amonij iona (Slika 9.5). U GTPV Lekenik-Lužani dodatno je utvrđen i statistički te okolišno značajan trend arsena (Slika 9.6).

Tablica 9.3. Prikaz analize trendova kritičnih parametara na temelju podataka iz Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode

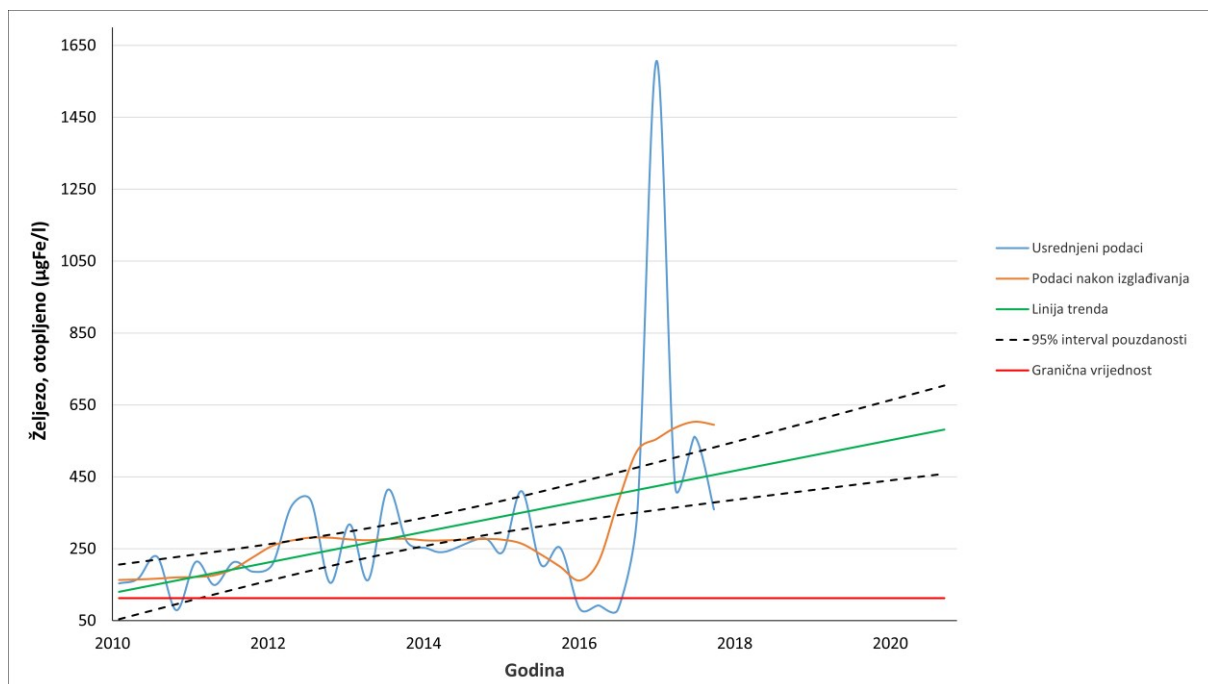
Naziv grupiranog vodnog tijela	Parametar	Ukupan broj kvartala korišten za izradu trenda	Statistički značajan trend	Smjer trenda	Okolišno značajan trend	Pouzdanost procjene trenda
Međimurje	Električna vodljivost	34	Da	Silazan	-	Visoka
	Kloridi	34	Da	Silazan	-	Visoka
	Nitrati	34	Ne	-	-	Visoka
	Sulfati	34	Da	Silazan	-	Visoka
	Željezo	27	Ne	-	-	Visoka
Varaždinsko područje	Atrazin	34	Ne	-	-	Niska
	Električna vodljivost	36	Da	Silazan	-	Visoka
	Kloridi	36	Da	Silazan	-	Visoka
	Mangan	30	Da	Silazan	-	Visoka
	Nitrati	36	Da	Silazan	-	Visoka
	Sulfati	36	Da	Silazan	-	Visoka
	Željezo	30	Ne	-	-	Visoka
Sliv Bednje	Električna vodljivost	8	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	8	Da	Silazan	-	Niska
	Nitrati	8	Ne	-	-	Niska
	Sulfati	8	Ne	-	-	Niska
	Željezo	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
Legrad - Slatina	Amonij	10	Ne	-	-	Niska
	Arsen	9	Ne	-	-	Niska
	Električna vodljivost	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Ukupni fosfor	9	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Mangan	10	Da	Silazan	-	Niska
	Nitrati	10	Da	Silazan	-	Niska
	Sulfati	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Željezo	13	Da	Silazan	-	Niska
Novo Virje	Amonij	8	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Sulfati	8	Ne	-	-	Niska
	Mangan	8	Da	Silazan	-	Niska
	Željezo	8	Ne	-	-	Niska
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	Amonij	29	Da	Silazan	-	Visoka
	Arsen	24	Ne	-	-	Visoka
	Električna vodljivost	20	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
	Ukupni fosfor	10	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	29	Ne	-	-	Visoka
	Mangan	25	Ne	-	-	Visoka
	Nitrati	9	Da	Uzlazan	Da	Niska
	Nitriti	9	Ne	-	-	Niska
	Sulfati	24	Da	Silazan	-	Visoka
Željezo	25	Da	Silazan	-	Visoka	
Sliv Sutle i Krapine	Električna vodljivost	8	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	8	Ne	-	-	Niska
	Nitrati	8	Ne	-	-	Niska
	Sulfati	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Željezo	8	Ne	-	-	Niska
Sliv Lonja - Illova - Pakra	Amonij	10	Ne	-	-	Niska
	Arsen	10	Ne	-	-	Niska
	Električna vodljivost	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Ukupni fosfor	8	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	10	Ne	-	-	Niska
	Mangan	10	Da	Silazan	-	Niska
	Nitrati	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Sulfati	10	Ne	-	-	Niska
Željezo	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska	

Nastavak Tablice 9.3.

Naziv grupiranog vodnog tijela	Parametar	Ukupan broj kvartala korišten za izradu trenda	Statistički značajan trend	Smjer trenda	Okolišno značajan trend	Pouzdanost procjene trenda	
Sliv Orljave	Električna vodljivost	10	Da	Silazan	-	Niska	
	Kloridi	10	Da	Silazan	-	Niska	
	Mangan	10	Ne	-	-	Niska	
	Nitrati	8	Ne	-	-	Niska	
	Sulfati	10	Da	Silazan	-	Niska	
	Željezo	10	Ne	-	-	Niska	
Zagreb	Amonij	43	Da	Silazan	-	Srednja	
	Električna vodljivost	43	Da	Uzlazan	Ne	Visoka	
	Ukupni fosfor	8	Da	Silazan	-	Niska	
	Kloridi	42	Da	Uzlazan	Ne	Visoka	
	Mangan	31	Ne	-	-	Visoka	
	Nitrati	43	Da	Silazan	-	Visoka	
	Sulfati	42	Da	Silazan	-	Visoka	
	Željezo	31	Da	Uzlazan	Da	Visoka	
	Atrazin	35	Da	Silazan	-	Visoka	
	Električna vodljivost	42	Da	Silazan	-	Visoka	
	Ukupni fosfor	11	Ne	-	-	Niska	
	Kloridi	11	Ne	-	-	Niska	
	Mangan	10	Ne	-	-	Niska	
	Nitrati	43	Da	Silazan	-	Visoka	
	Sulfati	11	Ne	-	-	Niska	
	Suma tetra i trikloretena	9	Ne	-	-	Niska	
	Željezo	30	Da	Silazan	-	Visoka	
	203	Električna vodljivost	37	Da	Uzlazan	Ne	Niska
		Kloridi	35	Da	Uzlazan	Ne	Niska
		Mangan	27	Da	Silazan	-	Niska
		Sulfati	36	Da	Silazan	-	Niska
		Željezo	27	Ne	-	-	Niska
	204	Električna vodljivost	42	Da	Silazan	-	Visoka
		Ukupni fosfor	8	Ne	-	-	Niska
		Kloridi	42	Da	Silazan	-	Visoka
		Mangan	25	Da	Silazan	-	Niska
		Nitrati	42	Ne	Silazan	-	Visoka
		Sulfati	42	Da	Silazan	-	Visoka
		Suma tetra i trikloretena	41	Ne	-	-	Visoka
		Željezo	26	Da	Silazan	-	Srednja
	205	Električna vodljivost	42	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Ukupni fosfor	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
		Kloridi	42	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Mangan	42	Da	Silazan	-	Visoka
		Nitrati	42	Da	Silazan	-	Visoka
		Sulfati	42	Ne	-	-	Visoka
		Suma tetra i trikloretena	39	Ne	-	-	Visoka
		Željezo	11	Ne	-	-	Niska
	206	Amonij	38	Da	Uzlazan	Da	Visoka
		Atrazin	43	Da	Silazan	-	Visoka
		Električna vodljivost	43	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Ukupni fosfor	9	Da	Silazan	-	Niska
Kloridi		43	Da	Uzlazan	Ne	Visoka	
Mangan		28	Da	Silazan	-	Visoka	
Nitrati		43	Ne	-	-	Visoka	
Sulfati		43	Da	Silazan	-	Visoka	
Suma tetra i trikloretena		41	Da	Silazan	-	Visoka	
Željezo		28	Ne	-	-	Visoka	
207	Atrazin	43	Da	Silazan	-	Visoka	
	Električna vodljivost	43	Ne	-	-	Visoka	
	Ukupni fosfor	9	Ne	-	-	Niska	
	Kloridi	41	Ne	-	-	Visoka	
	Nitrati	43	Da	Silazan	-	Visoka	
	Sulfati	41	Da	Silazan	-	Visoka	
	Željezo	10	Ne	-	-	Niska	

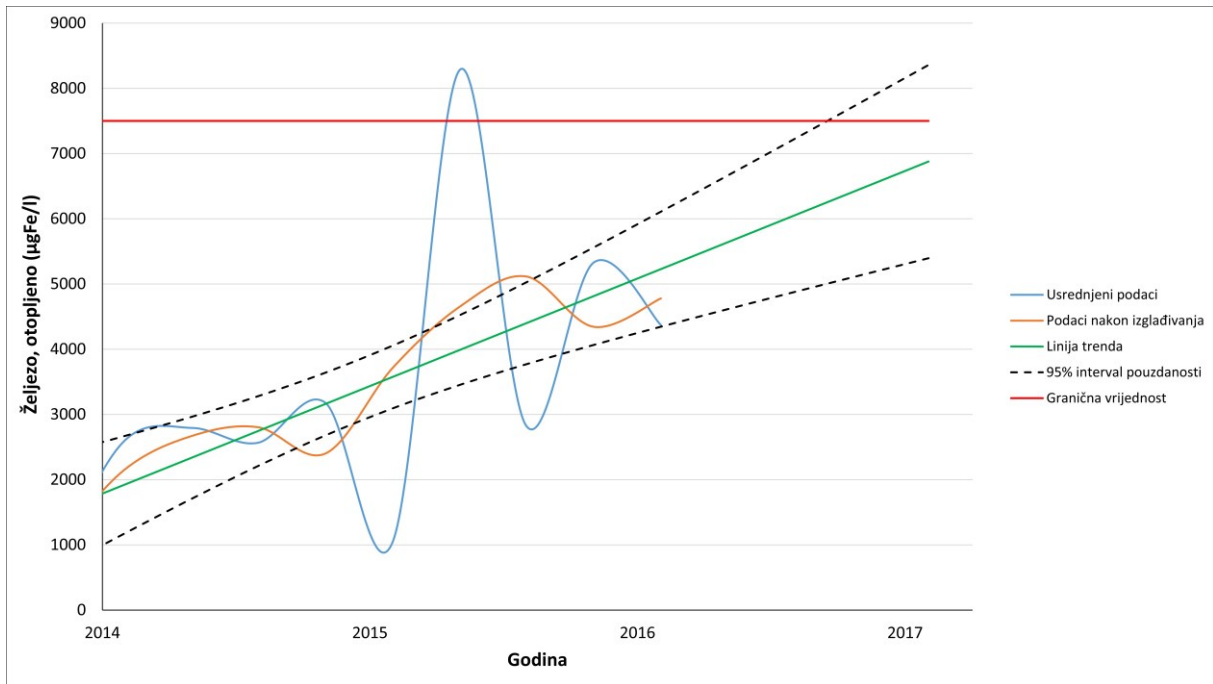
Nastavak Tablice 9.3

Naziv grupiranog vodnog tijela	Parametar	Ukupan broj kvartala korišten za izradu trenda	Statistički značajan trend	Smjer trenda	Okolišno značajan trend	Pouzdanost procjene trenda
Lekenik-Lužani	Amonij	10	Ne	-	-	Niska
	Arsen	10	Da	Uzlazan	Da	Niska
	Električna vodljivost	10	Ne	-	-	Niska
	Ukupni fosfor	10	Da	Silazan	-	Niska
	Kloridi	10	Ne	-	-	Niska
	Mangan	10	Ne	-	-	Niska
	Željezo	10	Da	Uzlazan	Da	Niska
Istočna Slavonija - sliv Save	Amonij	10	Da	Silazan	-	Niska
	Arsen	10	Da	Silazan	-	Niska
	Električna vodljivost	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Ukupni fosfor	10	Da	Silazan	-	Niska
	Kloridi	10	Ne	-	-	Niska
	Mangan	10	Ne	-	-	Niska
	Nitrati	10	Ne	-	-	Niska
	Sulfati	10	Da	Uzlazan	Ne	Niska
Željezo	10	Ne	-	-	Niska	
Žumberak - Samoborsko gorje	Električna vodljivost	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Kloridi	8	Ne	-	-	Niska
	Nitrati	8	Ne	-	-	Niska
	Sulfati	8	Ne	-	-	Niska
	Željezo	8	Da	Uzlazan	Ne	Niska
Donji tok Kupe	Električna vodljivost	12	Ne	-	-	Niska
	Ukupni fosfor	10	Ne	-	-	Niska
	Kloridi	12	Ne	-	-	Niska
	Krom	12	Ne	-	-	Niska
	Nitrati	12	Da	Uzlazan	Ne	Niska
	Sulfati	12	Da	Silazan	-	Niska
	Željezo	12	Da	Uzlazan	Da	Niska
Donji tok Une	-	-	-	-	-	-

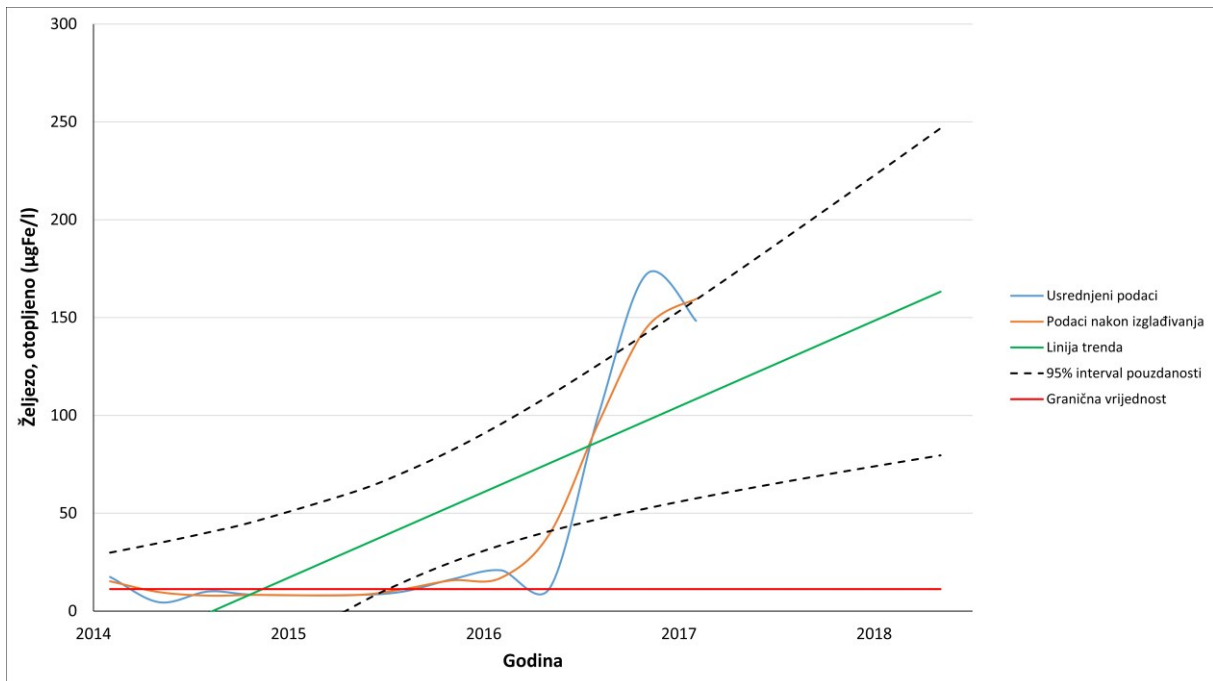


Slika 9.1. Prikaz statistički i okolišno značajnog trenda željeza u osnovnom vodnom tijelu HR187 GTPV Zagreb

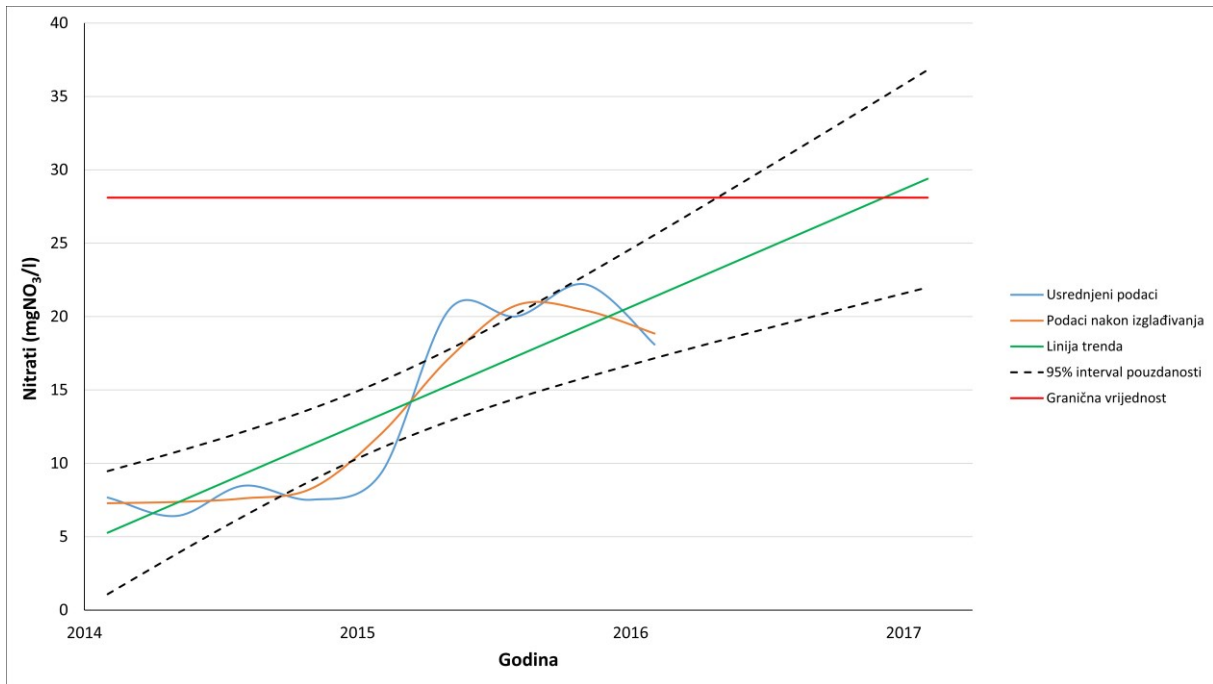




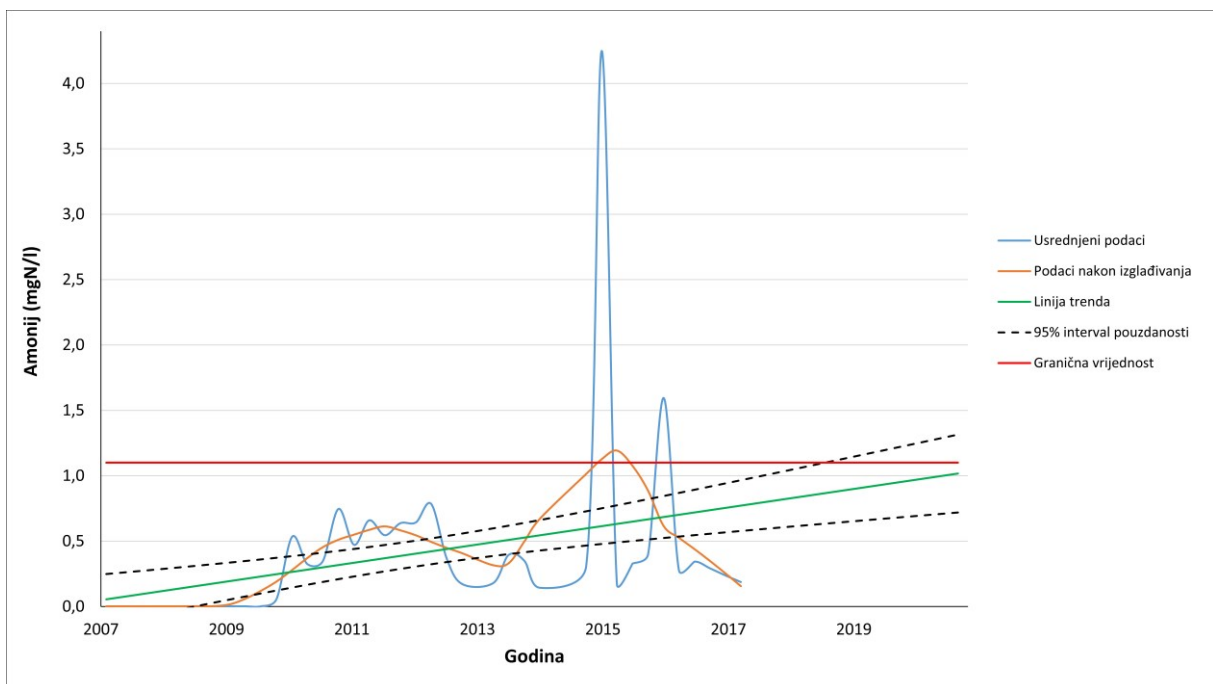
Slika 9.2. Prikaz statistički i okolišno značajnog uzlaznog trenda željeza u GTPV Lekenik-Lužani



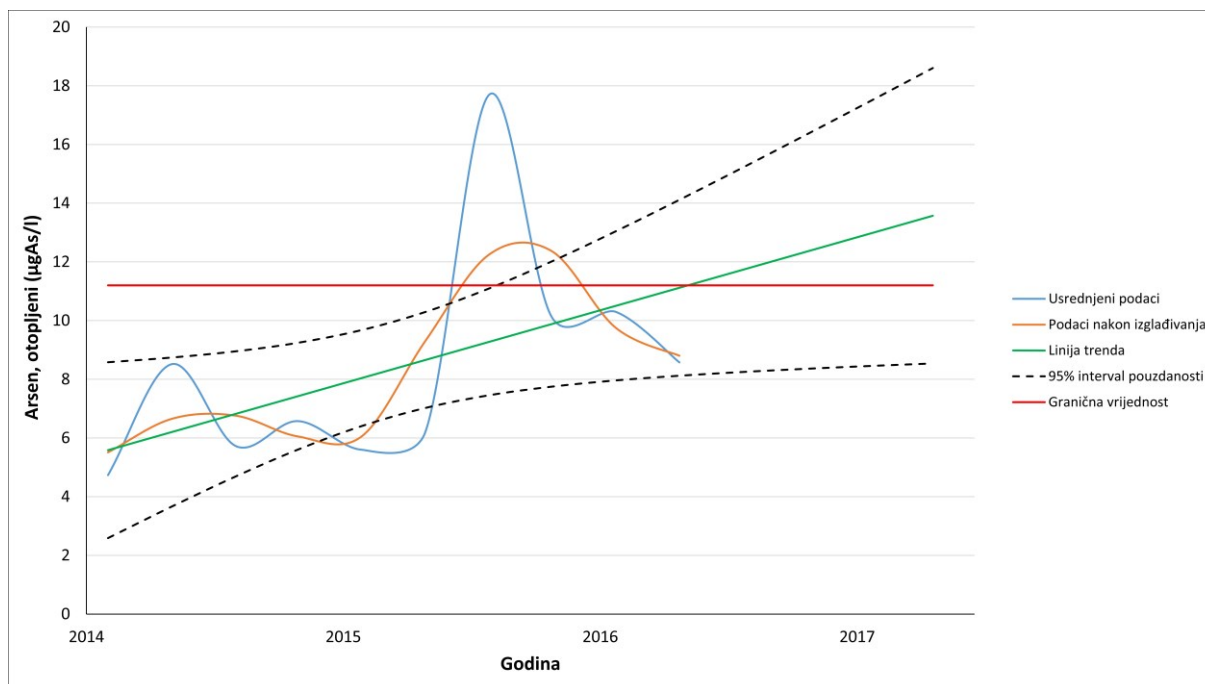
Slika 9.3. Prikaz statistički i okolišno značajnog uzlaznog trenda željeza u GTPV Donji tok Kupe



Slika 9.4. Prikaz statistički i okolišno značajnog uzlaznog trenda nitrata u GTPV Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava



Slika 9.5. Prikaz statistički i okolišno značajnog trenda amonij iona u osnovnom vodnom tijelu HR206 GTPV Zagreb

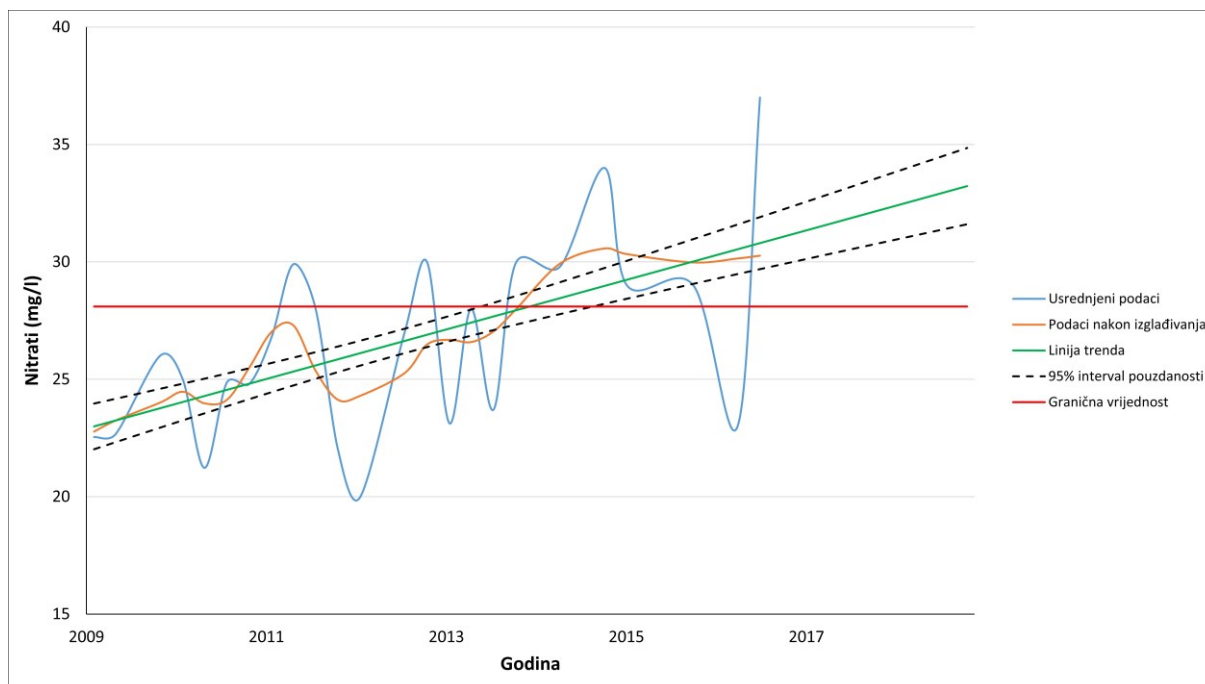


Slika 9.6. Prikaz statistički i okolišno značajnog uzlaznog trenda arsena u GTPV Lekenik-Lužani

Na temelju podataka sirove vode trendovi su izračunati za potrebe provedbe DWPA klasifikacijskog testa. U Tablici 9.4 prikazani su svi izračunati trendovi. Vidljivo je kako za većinu izvorišta u velikom broju grupiranih vodnih tijela trendovi nisu izračunati, ponajprije zbog nedostatka podataka odnosno nedovoljnog broja kvartalnih podataka u zadnjim godinama mjerenja. Trendovi su izračunati samo za neka izvorišta u grupiranim tijelima podzemne vode Međimurje, Varaždinsko područje, Legrad-Slatina te Sliv Sutle i Krapine. U tim vodnim tijelima trendovi su procijenjeni s visokom razinom pouzdanosti upravo zbog dosta velikog niza podataka. Utvrđeno je 17 statistički značajnih silaznih trendova i devet statistički značajnih uzlaznih trendova, od kojih je samo jedan okolišno značajan. U 21 slučaju zabilježeno je nepostojanje trendova. Iz svega je razvidno kako i u ovom slučaju prevladavaju silazni trendovi ili trend ne postoji, međutim jasno je da će detaljnija analiza trendova u većini grupiranih vodnih tijela biti moguća tek onda kada će postojati dovoljno dugačak, kontinuirani niz podataka. Bez obzira na navedeno, povećan je broj izračunatih trendova u odnosu na prijašnja istraživanja (Nakić et al., 2016). Jedini statistički i okolišno značajan uzlazni trend utvrđen je za nitrata na izvorištu Ivanščak (Slika 9.7).

Tablica 9.4. Prikaz analize trendova kritičnih parametara na temelju podataka iz monitoringa sirove vode

Naziv grupiranog vodnog tijela	Izvoriste	Parametar	Ukupan broj kvartala korišten za izradu trenda	Statistički značajan trend	Smjer trenda	Okolišno značajan trend	Pouzdanost procjene trenda
Međimurje	Nedelišće	Električna vodljivost	31	Ne	-	-	Visoka
		Nitrati	31	Ne	-	-	Visoka
		Kloridi	31	Da	Silazan	-	Visoka
		Sulfati	31	Da	Silazan	-	Visoka
		Željezo	31	Ne	-	-	Visoka
Varaždinsko područje	Bartolovec	Električna vodljivost	24	Ne	-	-	Visoka
		Nitrati	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Kloridi	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Sulfati	24	Ne	-	-	Visoka
		Suma tetra i trikloretena	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
	Vinokovšćak	Električna vodljivost	27	Ne	-	-	Visoka
		Nitrati	27	Ne	-	-	Visoka
		Kloridi	27	Da	Silazan	-	Visoka
		Sulfati	27	Da	Silazan	-	Visoka
		-	-	-	-	-	-
Legrad-Slatina	Ivanščak	Električna vodljivost	24	Ne	-	-	Visoka
		Nitrati	24	Da	Uzlazan	Da	Visoka
		Kloridi	24	Ne	-	-	Visoka
		Sulfati	24	Ne	-	-	Visoka
		Olovo	21	Ne	-	-	Visoka
		Arsen	21	Ne	-	-	Visoka
		Željezo	24	Da	Silazan	-	Visoka
		Mangan	21	Ne	-	-	Visoka
Živa	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka		
Novo Virje	-	-	-	-	-	-	-
Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	-	-	-	-	-	-	-
Sliv Sutle i Krapine	Mrzljak	Električna vodljivost	23	Da	Silazan	-	Visoka
		Nitrati	23	Ne	-	-	Visoka
		Kloridi	23	Ne	-	-	Visoka
		Sulfati	23	Ne	-	-	Visoka
		Željezo	23	Da	Silazan	-	Visoka
	Sopot	Električna vodljivost	23	Da	Silazan	-	Visoka
		Nitrati	23	Da	Silazan	-	Visoka
		Kloridi	23	Da	Silazan	-	Visoka
		Sulfati	23	Ne	-	-	Visoka
		Željezo	23	Da	Silazan	-	Visoka
		Mangan	23	Da	Silazan	-	Visoka
	Stupa	Električna vodljivost	24	Da	Silazan	-	Visoka
		Nitrati	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Kloridi	24	Da	Silazan	-	Visoka
		Sulfati	24	Ne	-	-	Visoka
		Željezo	24	Ne	-	-	Visoka
	Zvirale	Električna vodljivost	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Nitrati	24	Da	Silazan	-	Visoka
		Kloridi	24	Da	Uzlazan	Ne	Visoka
		Sulfati	24	Da	Silazan	-	Visoka
Željezo		24	Ne	-	-	Visoka	
Mangan		23	Da	Uzlazan	-	Visoka	
Sliv Lonja - Ilova - Pakra	-	-	-	-	-	-	-
Sliv Orljave	-	-	-	-	-	-	-
Zagreb	-	-	-	-	-	-	-
Lekenik Lužani	-	-	-	-	-	-	-
Istočna Slavonija - sliv Save	-	-	-	-	-	-	-
Žumberak - Samoborsko gorje	-	-	-	-	-	-	-
Donji tok Kupe	-	-	-	-	-	-	-
Donji tok Une	-	-	-	-	-	-	-



Slika 9.7. Prikaz statistički i okolišno značajnog uzlaznog trenda nitrata na izvorištu Ivanščak

### 9.3. Procjena rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja grupiranih tijela podzemne vode

Razvidno je kako većina grupiranih tijela podzemne vode nije u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, ali je rizik određen s niskom pouzdanosti (Tablica 9.5; Slika 9.8).

Trendovi iz „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ su uglavnom izvedeni s visokom pouzdanosti za GTPV Zagreb, Međimurje, Varaždinsko područje i Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava, dok je za većinu grupiranih vodnih tijela trend izračunat s niskom razinom pouzdanosti.

U dosta grupiranih vodnih tijela zabilježene su visoke koncentracije željeza, mangana, arsena i amonij iona, za koje je vjerojatnije da su prirodno, a ne antropogeno podrijetla. Međutim, za pouzdanije zaključke potrebna su detaljnija istraživanja, ponajprije u osnovnim i/ili grupiranim vodnim tijelima u kojima prevladavaju otvoreni vodonosnici, odnosno u kojima prevladavaju aerobni uvjeti, kao što je to slučaj u, primjerice, osnovnom vodnom tijelu HR187 u GTPV Zagreb.

Iako su na nekim izvorištima utvrđene koncentracije određenih parametara iznad graničnih, primjerice nitrata za izvorište Miholjanec, Šemovci, Malu Mlaku, Pašin bunar i

Šumariju, zbog nemogućnosti izračuna trenda nije bilo moguće donijeti zaključke s visokom razinom pouzdanosti, niti proglasiti tijelo u riziku zbog rezultata dobivenih pomoću „DWPA“ testa. Isto vrijedi i za izvorište Ivanščak, na kojem je uočen statistički i okolišno značajan trend, ali nije utvrđena koncentracija iznad granične vrijednosti u većini kvartala. Ti rezultati, iako nisu dovoljni za proglasiti određeno tijelo u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja, svakako upućuju da problemi s kakvoćom podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske postoje, te da ih se treba s vrlo velikom pozornošću nastaviti pratiti te detaljnije istražiti.

Jedina dva tijela koja su u riziku su Varaždinsko područje i osnovno vodno tijelo HR204 GTPV Zagreb.

U Varaždinskom području zabilježene su izrazito visoke koncentracije nitrata, kako u vodonosniku, tako i na izvorištu Varaždin. Koncentracije nitrata prelaze granične vrijednosti u većini kvartala u razdoblju od 2007. do 2017. godine. Trendovi ne postoje, ali su izračunati s visokom razinom pouzdanosti. To upućuje da već dugi niz godina postoji kontinuirani izvor onečišćenja nitratima na promatranom području, što je potvrđeno postojanjem plošnih (poljoprivreda) i točkastih izvora onečišćenja (odlagališta, ispusti otpadnih voda i dr.). Isto tako, potrebno je naglasiti kako je najveći dio ovog vodnog tijela okarakteriziran visokom ili vrlo visokom prirodnom ranjivosti vodonosnika.

Osnovno vodno tijelo HR204 u GTPV Zagreb je u riziku od nepostizanja dobrog kemijskog stanja zbog previsokih koncentracija sume tirkloretena i tetrakloretena, koje u većini kvartala prelaze granične vrijednosti u razdoblju od 2007. do 2017. godine. I u ovom slučaju ne postoji statistički i okolišno značajan trend, što upućuje na dugotrajan kontinuirani izvor onečišćenja, vrlo vjerojatno povezan uz točkaste izvore onečišćenja (ispusti otpadnih voda iz stambenih i industrijskih objekata) te pritiske od propusne kanalizacijske mreže u urbanom dijelu ovog osnovnog tijela podzemne vode. To potkrepljuju i povišene koncentracije klorida i sulfata, s tim da koncentracije klorida mogu biti i posljedica razgradnje kloriranih ugljikovodika. Nadalje, ne smije se zaboraviti kako na ovom području prevladava visoka i vrlo visoka prirodna ranjivost vodonosnika.

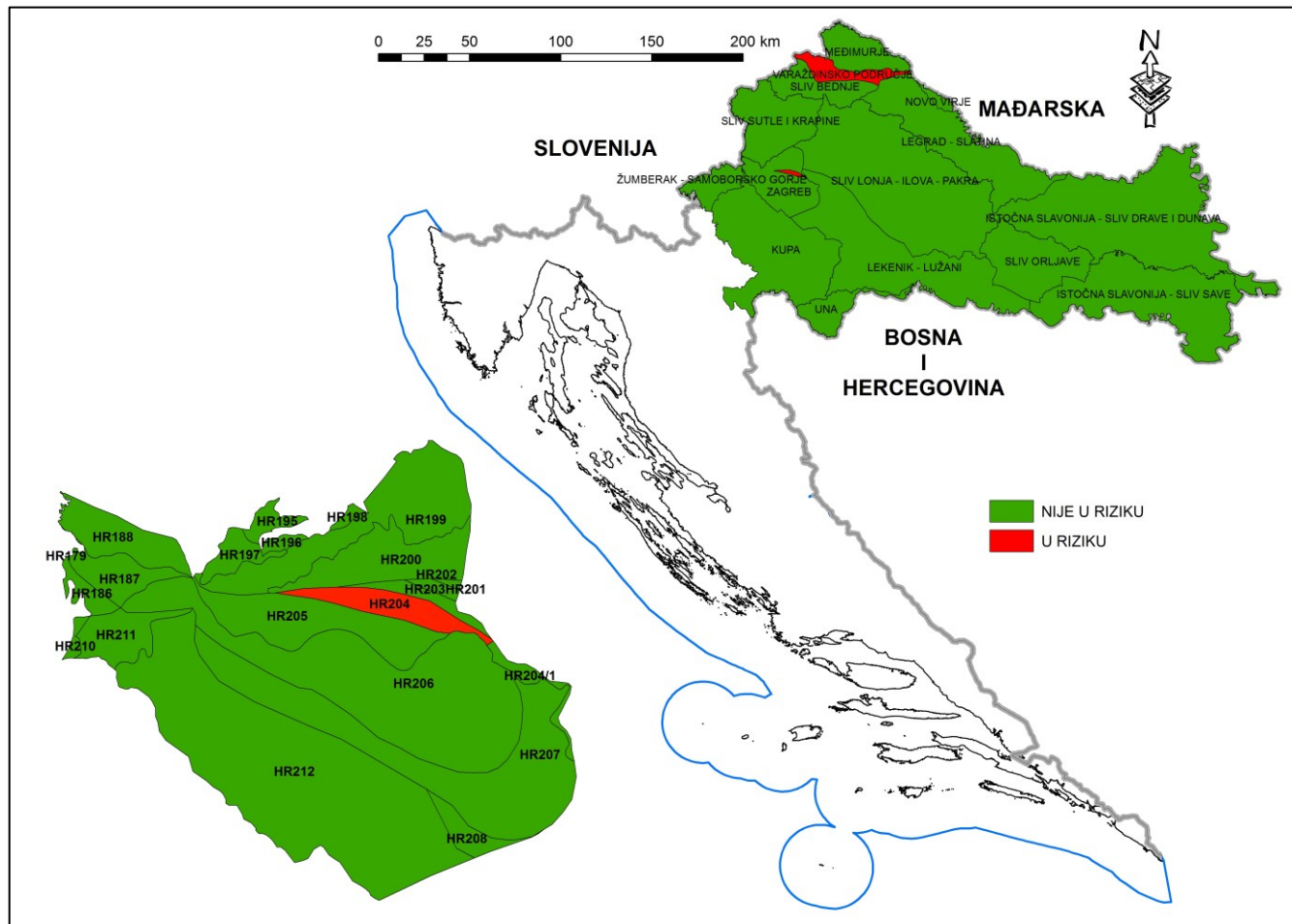
Može se zaključiti kako cilj „sprječavanje pogoršanja stanja tijela podzemnih voda“ i „cilj postići dobro kemijsko stanje podzemne vode“ nisu ostvareni u GTPV Varaždinsko područje i osnovnom vodnom tijelu HR204 GTPV Zagreb. Pritom su zaključci za oba vodna tijela doneseni s visokom razinom pouzdanosti iz razloga što koncentracije nitrata na

opažaćkim postajama i izvorištu Varaždin prelaze granične vrijednosti u većini kvartala, pa tako i u zadnje tri godine. Ista situacija je utvrđena i za koncentracije sume tetrakloretena i trikloretena u osnovnom vodnom tijelu HR204. Osim toga, utvrđeno je i da na tri opažaćke postaje koncentracije nitrata prelaze maksimalno dopuštene koncentracije u gotovo svim kvartalima u GTPV Varaždin, dok je u osnovnom vodnom tijelu HR204 zabilježena koncentracija sume tetrakloretena i trikloretena iznad maksimalno dopuštene na šest opažaćkih postaja. Nadalje, s obzirom na utvrđenu ranjivost i pritiske, može se zaključiti da postoji značajnije onečišćenje tijela podzemne vode, na više od 30 % površine tijela podzemne vode koji zauzimaju osnovni i/ili sekundarni vodonosnici.

Tablica 9.5. Procjena rizika od nepostizanja kemijskog stanja grupiranih tijela podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske

Kod grupe vodnih tijela	Naziv grupiranog vodnog tijela	Rizik za nepostizanje cilja "sprječavanje pogoršanja stanja tijela podzemnih voda"	Testovi se provode (DA/NE)	Test Ocjena opće kakvoće		Test Prodor slane vode ili drugih prodora		DWPA test		Rizik za nepostizanje cilja "postići dobro kemijsko stanje podzemnih voda"	Razina pouzdanosti	Rizik od nepostizanja cilja "implementiranje mjera za promjenu značajnih i stalnih uzlaznih trendova"	Razina pouzdanosti	Ukupni rizik	Razina pouzdanosti	
				Procjena rizika	Razina pouzdanosti	Procjena rizika	Razina pouzdanosti	Procjena rizika	Razina pouzdanosti							
DDGIKCPV_18	Međimurje	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_19	Varaždinsko područje	U RIZIKU	DA	U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	U RIZIKU	NISKA	U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	U RIZIKU	VISOKA	
DDGIKCPV_20	Sliv Bednje	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_21	Legrad - Slatina	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_22	Novo Virje	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	-	-	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_23	Istočna Slavonija - sliv Drave i Dunava	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_24	Sliv Sutle i Krapine	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_25	Sliv Lonja - Ilova - Pakra	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_26	Sliv Orłjave	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_27	Zagreb	HR187	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
		HR188	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
		HR203	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	-	-	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
		HR204	DA	U RIZIKU	VISOKA	U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	U RIZIKU	VISOKA	
		HR205	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU
		HR206	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU
DDGIKCPV_28	Lekenik Lužani	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_29	Istočna Slavonija - sliv Save	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_30	Žumberak - Samoborsko gorje	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	VISOKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_31	Donji tok Kupe	NIJE U RIZIKU	DA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	NIJE U RIZIKU	NISKA	
DDGIKCPV_32	Donji tok Une	NIJE U RIZIKU	NE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NIJE U RIZIKU	NISKA	





Slika 9.8. Prostorni prikaz vodnih tijela u panonskom dijelu Republike Hrvatske u odnosu na rezultate procjene rizika od nepostizanja dobrog kemijskog stanja podzemne vode

## 10. Preporuke za provedbu Plana upravljanja vodnim područjima za razdoblje od 2016. do 2021. godine

## 10. Preporuke za provedbu Plana upravljanja vodnim područjima za razdoblje od 2016. do 2021. godine

U ovom poglavlju sumarno su prikazane preporuke za provedbu Plana upravljanja vodnim područjima za razdoblje od 2016. do 2021. godine, u dijelu koji se odnosi na aktivnosti ocjene stanja i procjene rizika te provedbu mjera za grupirana tijela podzemne vode (GTPV) na području panonskog dijela Republike Hrvatske. Navedene preporuke proizlaze iz rezultata koji su prikazani u prethodnim poglavljima ove Studije.

### 10.1. Preporuke za unaprjeđenje konceptualnih modela grupa tijela podzemne vode u panonskom dijelu Hrvatske

Prema projektnom zadatku Hrvatskih voda, a u cilju boljega razumijevanja prirodnih hidrogeoloških značajki i mogućih antropogenih utjecaja na kemijsko stanje tijela podzemne vode, unaprijeđeni su postojeći konceptualni modeli grupiranih tijela podzemne vode (GTPV), izrađeni u okviru Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016.). Unaprjeđenje konceptualnih modela provedeno je na način da su revidirani i nadopunjeni opisi geoloških i hidrogeoloških značajki svih GTPV s jasno definiranim područjima napajanja, tečenja podzemne vode i područja istjecanja. Iako je time povećana razina pouzdanosti konceptualnih modela svih GTPV, pokazalo se da i dalje postoje problemi koji utječu na razinu pouzdanosti nekih GTPV.

Utvrđeno je da je i dalje prisutan problem neujednačenosti razine istraženosti pojedinih GTPV (GTPV koja se nalaze u dolinskom dijelu rijeka Save i Drave imaju daleko višu razinu istraženosti od ostalih). Također, uočena je potreba za revidiranjem granica GTPV, a posebice granica osnovnih tijela podzemne vode te granica produktivnih (osnovnih i sekundarnih) vodonosnika u pojedinim GTPV, s obzirom da je delineacija za potrebe implementacije ODV-a izvedena temeljem Osnovne geološke karte RH M 1:100.000, Hidrogeološke karte M 1:200.000 i Hidrogeološke karte M 1:300.000 (za cijelo panonsko područje RH), što nije dovoljno precizno kada se razmatraju pojedina osnovna tijela u okviru GTPV. Primjerice, u okviru prostorne analize, provedene za potrebe unaprjeđenja konceptualnih modela, pokazalo se da lokacije nekih novih mjernih postaja, koje su izvedene

nakon 2016. godine, ali i mjernih postaja koje su u funkciji već više godina, izlaze izvan granica produktivnih vodonosnika, iako je, temeljem podataka dobivenih s navedenih mjernih postaja očigledno da iste pripadaju produktivnim vodonosnicima.

Nadalje, potrebno je istaknuti da je razina poznavanja hidrogeoloških i hidrogeokemijskih značajki velike većine osnovnih i grupiranih vodnih tijela nedovoljna za izdvajanje homogenih cjelina (s istim hidrogeokemijskim i hidrodinamičkim obilježjima), a što je neophodno za precizno određivanje pozadinskih koncentracija tvari, sukladno metodologiji prikazanoj u poglavlju 4. ove Studije.

Iako je, dakle, razina pouzdanosti konceptualnih modela za grupe vodnih tijela, koje se nalaze u dolinskom dijelu rijeka Save i Drave, veća u odnosu na ostala grupirana tijela podzemne vode, sve konceptualne modele (svih GTPV) potrebno je dodatno nadograditi i preciznije definirati, prije svega zbog boljeg razumijevanja geoloških i hidrogeoloških značajki te mogućih antropogenih utjecaja na stanje podzemnih voda. U tom smislu daju se sljedeće preporuke:

- u odnosu na konceptualne modele izrađene prije dvije godine, kada je istaknut problem neujednačenog prostornog rasporeda strukturnih bušotina temeljem kojih su modeli izrađeni, situacija se nije promijenila, te su i dalje pojedina GTPV u svojim rubnim područjima vrlo shematski i grubo prikazana. Postojeći prikazi konceptualnih modela za GTPV, koja se nalaze u dolinskom dijelu rijeka Save i Drave načinjeni su na temelju dostupnih podataka o istraživačko-piezometarskim bušotinama koje su u najvećoj mjeri izvedene za potrebe projektiranja i eksploatacije pojedinih crpilišta. Kako bi se dobio bolji konceptualni prikaz svakog vodnog tijela potrebno je prostorni raspored budućih istraživačko-piezometarskih bušotina prilagoditi regionalnom mjerilu, kako u tlocrtu tako i u razrezu.
- U izrazito heterogenim uvjetima, koji su karakteristični za kvartarni vodonosni sustav, potrebno je posebnu pozornost posvetiti kvaliteti podataka u vertikalnom razrezu vodonosnoga sustava. Prije svega, potrebno je jasnije definirati svojstva pripovršinskih naslaga kroz koje se odvija napajanje dubljih vodonosnih slojeva. Za većinu GTPV može se reći da su poznate okvirne debljine krovinskih naslaga i njihovo prostiranje, no vrlo je malo podataka o njihovim značajkama (poroznost, hidraulička vodljivost, apsorpcijska svojstva). U tom smislu, preporuka je da se provedu istraživački radovi s ciljem utvrđivanja značajki krovinskih naslaga,

posebice na dijelovima pojedinih GTPV koji se odnose na osnovne produktivne vodonosnike, otvorenog tipa. Navedeni istraživački radovi trebali bi obuhvaćati i ispitivanja starosti procjedne i podzemne vode u vertikalnom razrezu svih produktivnih vodonosnika u panonskom dijelu Hrvatske, kako bi se odredilo vrijeme zadržavanja vode i vrijeme potrebno za pravodobno utvrđivanje svih relevantnih mjera zaštite, naročito za ona tijela podzemne vode u kojima je utvrđeno postojanje statistički i okolišno značajnoga trenda kritičnih parametara.

- U opis pojedinih konceptualnih modela GTPV uključen je prikaz svih mjernih postaja unutar vodnog tijela, s naglaskom na prostorni smještaj (produktivni/neproduktivni vodonosnici) i njihove tehničke podatke o dubini bušenja i položaju filterskog dijela zacjevljenja. Za veliki broj mjernih postaja nisu poznati navedeni podaci, a isti bi omogućili značajno unapređenje konceptualnih modela u smislu podizanja razine pouzdanosti, te bi bili veliki doprinos kvaliteti monitoringa podzemnih voda na promatranom području.
- Kako bi se za sva GTPV izradili konceptualni modeli visoke razine pouzdanosti, potrebno je, osim prethodno navedenih radova, provesti ciljana hidrogeološka istraživanja. Ova istraživanja morala bi obuhvatiti analizu postojećih podataka (geoloških i hidrogeoloških) iz fondova podataka mjerodavnih institucija te, po potrebi, izvedbu novih strukturno-piezometarskih bušotina u okviru istraživačkoga monitoringa. Nove bušotine trebale bi omogućiti jasno razlikovanje pojedinih (homogenih) zona unutar vodonosnih kompleksa, a njihov prostorni raspored mora biti prilagođen regionalnom mjerilu, kao i svakom pojedinom grupiranom tijelu podzemne vode, u cilju karakterizacije GTPV po dubini (produktivnih vodonosnika).

## 10.2. Preporuke za unaprjeđenje postojećih programa monitoringa

Za potrebe unaprjeđenja konceptualnih modela GTPV provedena je analiza postojećih programa monitoringa podzemne vode i monitoringa sirove vode na crpilištima/izvorištima. Naime, rezultati Studije iz 2016. godine (Nakić et al., 2016.) pokazali su da postojeći programi monitoringa, kao i programi koji su prijavljeni EU, nisu usklađeni sa zahtjevima koji proizlaze iz EU direktiva, a naročito u odnosu na kriterije koji su definirani smjernicama iz CIS vodiča i

tehničkih vodiča. Svi možebitni razlozi za neusklađenost s preporukama za njihovo ublaživanje ili uklanjanje su detaljno navedeni u Studiji iz 2016. godine, u poglavlju 19.2.

Analiza monitoringa, prikazana u poglavlju 2. ove Studije, pokazala je da su se od 2016. godine dogodile promjene u programima monitoringa, kako pozitivne, tako i negativne. U programu „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda“ povećan je broj piezometara za 8% i svakako je pozitivno to što je monitoring uspostavljen u svim GTPV. Također, u većini GTPV povećana je gustoća mreže. S druge strane, jedan značajan dio piezometara (17 %) je izbačen iz programa monitoringa (u odnosu na stanje iz 2016. godine), što nije dobro, s obzirom na prekidanje vremenskog niza mjerenja i praćenje kemijskog stanja. Od izbačenih piezometara, njih 50% je bilo uključeno u prijedlog programa „Nadzornog monitoringa kemijskoga stanja“ (predloženog u Studiji iz 2016. godine). Time je predloženi nadzorni monitoring kemijskog stanja ostao bez značajnog broja mjernih postaja.

Osim problema s lokacijama i brojem mjernih postaja u pojedinim GTPV, dodatni problem predstavlja kvaliteta podataka iz aktualnih monitoringa podzemne vode i sirove vode.

Primijećeno je da izlazne datoteke iz baza podataka „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ i „Monitoringa sirove vode“ nisu ujednačene. Kod obje baze trebalo bi voditi više računa o upisu i ispisu vrijednosti mjerenih parametara te o njihovim osnovnim obilježjima (primjerice da vrijednosti parametara i datuma budu ispisane kao numeričke varijable). Također, primijećeno je i to da u okviru baze „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ postoje istovrsni parametri koji se prikazuju dva puta sa različitim brojem dostupnih analiza.

Poseban problem predstavlja neujednačenost intervala mjerenja na različitim mjernim postajama. Iako je u tom smislu uočeno poboljšanje kod značajnoga broja opažачkih postaja u okviru „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“, podaci sa značajnog broja izvorišta iz „Monitoringa sirove vode“ u zadnjim godinama ili izostaju ili su dostupni podaci iz samo jednog kvartala godišnje, što onemogućuje provedbu procjene rizika (i ocjene stanja) i izradu trendova s visokom pouzdanosti, sukladno definiranoj metodologiji. Naime, uočeno je kako za većinu izvorišta postoje vrlo ograničeni podaci (mali broj podataka) za razdoblje od 2014. do 2017. godine. Podaci iz „Nacionalnoga monitoringa kakvoće podzemne vode“ omogućili su procjenu većega broja trendova, u odnosu na stanje iz 2016. godine, ali većina trendova je određena s niskom razinom pouzdanosti, zbog vrlo kratkoga uzastopnog praćenja

promatраниh parametara u vremenu, s izuzetkom koji se odnosi na GTPV Međimurje, Varaždinsko područje i Zagreb.

Problemi s količinom i kvalitetom podataka kakvoće podzemne vode utjecali su i na određivanje pozadinskih koncentracija glavnih parametara u podzemnim vodama panonskoga dijela Republike Hrvatske. Sukladno definiranim kriterijima u metodologiji prikazanoj u poglavlju 4. ove Studije, za određeni dio parametara nije bilo moguće odrediti pozadinsku koncentraciju, a samim time i graničnu vrijednost, ponajprije zbog toga što su podaci za neke parametre izostali, dok je za neke parametre zabilježen visok postotak analiza s koncentracijama nižim od LOQ vrijednosti.

S obzirom na navedeno te uzimajući u obzir zaključke iz pojedinih poglavlja ove Studije, predlaže se sljedeće:

- aktualni „Nacionalni monitoring kakvoće podzemnih voda“ i „Monitoring sirove vode“ potrebno je što je moguće ranije uskladiti s prijedlogom monitoringa iz Studije iz 2016. godine, što uključuje i osiguranje redovitoga praćenja (na kvartalnoj razini) svih relevantnih parametara kakvoće. To se, međutim, može provesti samo ako su poznate i dostupne točne lokacije svih mjernih postaja iz aktualnoga monitoringa.
- U narednom razdoblju potrebno je provjeriti sve nazive crpilišta\izvorišta, kao i nazive pojedinačnih mjernih postaja (pojedinih izvora i zdenaca na crpilištu).
- Kao što je već i naglašeno u dijelu preporuka koje se odnose na unaprjeđenje konceptualnih modela, potrebno je prikupiti sve nedostajuće i provjeriti sve postojeće tehničke podatke o mjernim postajama. U tom cilju, potrebno je planirati terensko ispitivanje mjernih postaja uz kabinetski rad na provjeri postojećih mjernih postaja iz fondova mjerodavnih institucija, što uključuje i ažuriranje svih podloga unutar GIS okruženja.
- U odnosu na prijedlog CIS radne grupe iz 2018. godine o praćenju svih onečišćivala koje predstavljaju rizik (ili mogući rizik) za tijela podzemne vode u okviru tzv. *Liste praćenja*, preporuka jest da se provede identifikacija tvari koje do sada nisu uzete u obzir prilikom procjene rizika, a radi se o skupini tvari koja pripada u tzv. „emerging pollutants“: lijekove, produkte razgradnje organskih tvari, hormonalno aktivne tvari i dr. Nakon provedene identifikacije tvari koje predstavljaju rizik, predlaže se da se u odabranim tijelima (grupama tijela) podzemne vode u

panonskom dijelu Hrvatske započne s praćenjem (u okviru programa „Nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda“) onih tvari koje predstavljaju rizik, kako za zdravlje ljudi, tako i za ekosustave povezane ili ovisne o podzemnim vodama.

### 10.3. Preporuke za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti

U okviru ove Studije izrađen je prijedlog robusne i pouzdane metodologije za određivanje pozadinskih koncentracija tvari koje se javljaju prirodno i pod utjecajem čovjeka. Na temelju rezultata statističke simulacijske studije, prikazane u poglavlju 4., utvrđene su metode koje je potrebno koristiti, temeljem kriterija koji se odnose na kvalitetu podataka, naročito uzimajući u obzir podatke koje su prikazane s vrijednostima <LOQ.

Iako je u ovoj Studiji određen veliki broj ambijentalnih pozadinskih koncentracija, primjenom metoda opisanih u poglavlju 4., pokazalo se da iste imaju ograničenje u primjeni u slučajevima kada podaci sadrže veliki udio vrijednosti <LOQ-a, kada postoji veliki broj podataka (otežava interpretaciju) te kada podaci ukazuju na miješanje log-normalnih razdioba. U tom smislu, preporučuje se da se u narednom razdoblju istraži mogućnost procjene pozadinskih koncentracija primjenom modela temeljenih na miješanju razdioba, prema pristupu koji je prikazan u poglavlju 5.1. ove Studije, na primjeru nitrata u GTPV Zagreb. Prednost prikazanoga pristupa u odnosu na sve ostale metode jest da isti može s velikom vjerojatnošću odrediti sastavnice (komponente) miješane razdiobe na potpuno automatiziran način, uz korištenje ekspertnoga znanja u provjeri rezultata, ali može omogućiti i izračun vjerojatnosti da određena koncentracija pripada ambijentalnoj ili neambijentalnoj komponenti, što je posebno važno kod procjene rizika od nepostizanja ciljeva zaštite okoliša, definiranih ODV-om.

U poglavlju 6. ove Studije provedena je analiza primjene kriterijskih vrijednosti u okviru postupka određivanja graničnih vrijednosti. Sukladno smjernicama iz CIS vodiča br. 18., *Tehničkog vodiča o vodenim ekosustavima povezanim s podzemnom vodom* iz 2015. godine i rezultata BRIDGE projekta, predlaže se da se u okviru nacionalne metodologije za određivanje graničnih vrijednosti tvari u postupku provedbe klasifikacijskih testova za ekosustave povezane ili ovisne o podzemnim vodama revidiraju *kriterijske vrijednosti (standardi kakvoće okoliša, EQS)*, korištene za ove klasifikacijske testove. Predlaže se da se prilikom određivanja



graničnih vrijednosti tvari maksimalno koriste kriteriji za određivanje količinskog stanja (primjerice bazni tok), prije svega radi određivanja udjela podzemnih voda u prijenosu onečišćenja prema vodenim ekosustavima. Također se predlaže da se u okviru postupka određivanja graničnih vrijednosti tvari za potrebe provedbe klasifikacijskog testa „površinske vode“ uzmu u obzir principi i kriteriji primjene *Faktora razrjeđenja* i *Faktora smanjenja koncentracije onečišćenja*. Predlaže se da se prilikom provedbe klasifikacijskih testova za ekosustave ovisne o podzemnim vodama razmotri mogućnost određivanja nove granične vrijednosti (različite od standarda kakvoće okoliša, EQS) promatranog onečišćivala koja može ukazati na utjecaj onečišćivala iz plošnih izvora. Ukoliko se radi o tvarima koje se mogu javljati prirodno i pod utjecajem čovjeka, predlaže se, u okviru navedenog postupka, određivanje pozadinskih koncentracija tih tvari, budući da utjecaj na površinske vode može biti i zbog prirodnih značajki povezanih podzemnih voda.

Kao što je već na više mjesta u ovoj Studiji naglašeno, pa i u ovim preporukama, određivanje pozadinskih koncentracija potrebno je provoditi u homogenim cjelinama podzemnih voda. Iako su u ovoj Studiji pozadinske koncentracije određene za produktivne vodonosnike u svakom GTPV-u, u narednom razdoblju potrebno je izdvojiti (realne) homogene cjeline koje će imati istovrsna, kako hidrogeološka, tako i hidrogeokemijska obilježja. Kako bi se provela delineacija homogenih cjelina podzemnih voda u okviru GTPV, preporuka je da se prikupe sve relevantne tehničke podloge o mjernim postajama te podaci o kemijskom i količinskom stanju podzemnih voda iz programa „Nacionalnog monitoringa kakvoće i količina podzemnih voda“ te „Monitoringa sirove vode“. To je potrebno kako bi se definirala hidrogeokemijska i hidrodinamička obilježja produktivnih vodonosnika u okviru osnovnih i/ili grupiranih tijela podzemne vode, kako lateralno tako i u vertikalnom razrezu, te isti podijelili u homogene cjeline (sa sličnim hidrogeokemijskim obilježjima). Tako određene homogene cjeline potrebno je usporediti s granicama postojećih osnovnih i/ili grupiranih vodnih tijela i, po potrebi, predložiti izmjenu i dopunu delineacije istih. U konačnici, za svaku homogenu cjelinu, koja bi tijekom postupka (nove) delineacije trebala biti utvrđena kao (novo) osnovno tijelo podzemne vode u okviru postojećih GTPV, potrebno je odrediti pozadinske koncentracije i granične vrijednosti (za provedbu svakih od klasifikacijskih testova) te ponovno provesti postupak procjene rizika i ocjene kemijskoga stanja.

## 11. Literatura

## 11. Literatura

1. Agronomski fakultet (2014): Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. Stručni elaborat, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
2. Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd edition. Taylor & Francis, London, p 649.
3. Bačani et al., 2007 - literature staro izvješće
4. Bačani A. & Posavec K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Strmec, Šibice i Bregana. Stručni elaborat. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
5. Bačani A. & Posavec K. (2013): Elaborat o zaštitnim zonama izvorišta Varaždin, Bartolovec i Vinokovščak (pročišćeni tekst). Stručni elaborat. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
6. Bačani, A. i Posavec, K. (2014): Elaborat o zonama zaštite izvorišta Grada Zagreba. Stručni elaborat, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
7. Balderacchi M., Benoit P., Cambier P., Eklo O. M., Gargini A., Gemitzi A., Gurel M., Klöve B., Nakić Z., Preda E., Ružičić S., Wachniew P. & Trevisan M. (2013): Groundwater pollution and quality monitoring approaches at European-level, *Critical reviews in environmental science and technology* 43, 4, 323-408.
8. Bjerneberg, D. L., Leytem A. B., Ippolito, J. A., Koehn, A. C. (2015): Phosphorus Losses from an Irrigated Watershed in the Northwestern United States: Case Study of the Upper Snake Rock Watershed. *J. of Environ. Quality* 44, 552-559.
9. Böhlke, J. K. (2002): Groundwater recharge and agricultural contamination, *Hydrogeol. J.*, 10, 153-179.
10. Brkić Ž., Larva O. & Marković T. (2009): Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Stručni elaborat, Hrvatski geološki institut, Zagreb.
11. Brkić, Ž., Kuhta, M., Larva, O., Gottstein, S., Briški, M., Dolić, M. (2016.): Ocjena stanja podzemnih voda na područjima koja su u direktnoj vezi s površinskim vodama i kopnenim ekosustavima ovisnim o podzemnim vodama, Studija, Hrvatski geološki institut, Zagreb.

12. Buss, S., Lloyd, J., Streetly, M., Foley, R., Shanahan, I. (2004): Development of a methodology for the characterisation of unpolluted groundwater. Final Report (2002-W-DS/7-M1). Ireland: Environmental Protection Agency.
13. Carral, E., Puente, X., Villares, R., Carballeira, A. (1995): Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwest Spain) as determined by modal analysis, *Sci. Total Environ.*, 172, 175-188.
14. CIS Technical Report on groundwater risk assessment issues as discussed at the workshop of 28 January 2004.
15. CIS Guidance 18 (Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment - 2009).
16. CIS Guidance 26 (Guidance on Risk Assessment and the Use of Conceptual Models for Groundwater - 2010).
17. CIS WG Groundwater (October 2015) – Technical Report on Groundwater Associated Aquatic Ecosystems, Technical Report No. 9.
18. CIS WG Groundwater – Voluntary Group “Groundwater Watch List GWWL” (April 2018): Groundwater Watch List (GWWL) – Concept and Methodology, Draft 10.8.
19. Cleveland, W. S. (1979): Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots. *J. of the American Statistical Association*, 74.
20. Coetsiers, M., Blaser, P., Martens, K., Walraevens, K. (2009): Natural background levels and threshold values for groundwater in fluvial Pleistocene and Tertiary marine aquifers in Flanders, Belgium, *Environ. Geol.* 57, 1155-1168.
21. Communication from the Commission on the precautionary principle (Priopćenje Komisije o principu predostrožnosti) - COM (2000).
22. Čupić D., Marinović Ruždjak A., Milović S. & Tudić A. (2016): Izvješće o kemijskom stanju podzemnih voda u Republici Hrvatskoj u 2014. godini. Stručni elaborat, Hrvatske vode, Zagreb.
23. D’Agostino R. B., Stephens, M. A. (1986): *Goodness-of-Fit Techniques*. New York: Marcel Dekker.
24. Direktiva o okolišnim standardima kakvoće (2008/105/EZ; 2013/39/EZ).
25. Direktiva o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja kakvoće (Direktiva o podzemnim vodama - DPV 2006/118/EZ; 2014/80/EZ).
26. Direktiva za pitke vode (98/83/3; 1882/2003; 596/2009; 2015/1787).

27. Edmunds, W. M., Shand, P., Hart, P., Ward, R. S. (2003): The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study, *Sci. of the Total Environ.* 310, 25-35.
28. Edmunds, W. M., Shand, P. (2004): Geochemical baseline as a basis for the European Groundwater Directive. *Proc.WRI-11, Warty and Seal II.* Taylor & Francis Group, London, pp. 393-397.
29. Europska komisija (2015): CIS Working Group Groundwater (October 2015) – Technical Report on Groundwater Associated Aquatic Ecosystems, Technical Report No. 9.
30. Gemitzi, A. (2012): Evaluating the anthropogenic impacts on groundwaters: a methodology based on the determination of natural background levels and threshold values. *Environ. Earth Sci.* 67, 2223-2237.
31. Grath J., Scheidleder A., Uhlig S., Weber K., Kralik M., Keimel T., Gruber D. (2001): The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final Report. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management (Ref.: 41.046/01-IV1/00 and GZ 16 2500/2-I/6/00), European Commission (Grant Agreement Ref.: Subv 99/130794), Vienna, Austria.
32. Griffioen, J., Passier, H. F., Klein, J. (2008): Comparison of selection methods to deduce natural background levels for groundwater units. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4863-4869.
33. HAOP (2018): <http://envi-metapodaci.azo.hr/geonetwork/srv/hrv/catalog.search#/home> (
34. Hawkes, H. E., Webb, J. S. (1962): *Geochemistry in Mineral Exploration*, Harper, New York.
35. Helsel, D. R. (1990.): Less than obvious, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (12), 1767-1774.
36. Hinsby, K., Condesso de Melo, M. T., Dahl, M. (2008): European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health, *Sci. of the Total Environ.* 401, 1-20.
37. Hinsby, K., Markager, S., Kronvang, B., Windolf, J., Sonnenborg T. O., Thorling, L. (2012): Threshold values and management options for nutrients in a catchment to a temperate Danish estuary. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16, 2663-2683.
38. Hinsby, K., Markager, S., Kronvang, B., Windolf, J., Sonnenborg T.O., Thorling, L. (2015): An approach to derive groundwater and stream threshold values for total nitrogen and

- ensure good ecological status of associated aquatic ecosystems – example from a coastal catchment to a vulnerable Danish estuary. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 17, EGU2015-6669, EGU General Assembly, 2015.
39. Hinsby, K., Refsgaard, J. C. (2015): Groundwater and stream threshold values for targeted and differentiated output based regulation of nutrient loadings to ecosystems. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 17, EGU2015-6669, EGU General Assembly, 2015.
  40. Hrvatske vode (2015): Plan upravljanja vodnim područjima 2016.-2021. - Nacrt. Dostupno na <http://www.voda.hr/hr/plan-upravljanja-vodnim-podrucjima>.
  41. Jeong, C. H. (2001): Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *Journal of Hydrology*, 253 (1–4), 194–210.
  42. Kim, H. & Park, S. (2016): Hydrogeochemical Characteristics of Groundwater Highly Polluted with Nitrate in an Agricultural Area of Hongseong, Korea. *Water*, 8, (345).
  43. Kovač, Z. (2017): Podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkoga aluvijalnoga vodonosnika. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
  44. Kovač Z., Nakić Z. & Pavlić K. (2017): Influence of groundwater quality indicators on nitrate concentrations in the Zagreb aquifer system. *Geologia Croatica* 70 (2), 93-103. Doi: 10.4154/gc.2017.08.
  45. Kyoung-Ho, K., Seong-Taek, Y., Hyun-Koo, K., Ji-Wook, K. (2015): Determinations of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approach, *J. of Geochem. Explor.* vol. 148, 196-205.
  46. Lepeltier, C. (1969): A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.*, 64, 538-550.
  47. Lopez, B., Gourcy, L. (February 2016): Trend assessment: Raw compilation of the methods used by some Member States, Draft report, CIS WG Groundwater.
  48. Marković T., Brkić Ž. & Larva O. (2013): Using hydrochemical data and modelling to enhance the knowledge of groundwater flow and quality in an alluvial aquifer of Zagreb, Croatia. *Science of the Total Environment* 458–460, 508–516. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.013.

49. Marković T., Larva O., Brkić Ž., Dolić, M., Kuhta, M: (2015) Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. Stručni elaborate. Hrvatski geološki institut. Zagreb.
50. Miletić, P., Bačani, A., Šparica, M. (2000): Geologija zagrebačkog vodonosnog sustava. Fond dokumentacije Hrvatskih voda.
51. Marsland, T., Roy, S. (2015): Threshold values – Initial Analysis of 2015 Questionnaire responses. EC CIS Working Group Groundwater draft report.
52. Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. (2000): Geochemical background - Can we calculate it? *Environ. Geol.* 39, 990-1000.
53. Molinari, A., Guadagnini, L., Marcaccio, M., Guadagnini, A. (2012): Natural background levels and threshold values of chemical species in three large scale groundwater bodies in Northern Italy, *Sci. of the Total Environ.* 425, 9-19.
54. Molinari, A., Chidichimo, F., Straface, S., Guadagnini, A. (2014): Assessment of natural background levels in potentially contaminated coastal aquifers, *Sci. of the Total Environ.* 476-477, 38-48.
55. Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Wendland, F. (2005): BRIDGE project (No. 006538), D18: Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe.
56. Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Waendland, F. (2006): Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. In: Report to the EU project „BRIDGE“ 2006, Deliverable D18.
57. Nakić Z. & Dadić Ž. (2015): Ocjena stanja sirove vode na crpilištima koja se koriste za javnu vodoopskrbu u Republici Hrvatskoj. Stručni elaborat, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
58. Nakić Z., Posavec K., Bačani A. (2007): A Visual Basic Spreadsheet Macro for Geochemical Background Analysis. *Ground Water* 45, 642–647.
59. Nakić Z., Posavec K. & Parlov J. (2010): Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. *AQUA Mundi* 1, 65-72.
60. Nakić Z., Ružičić S., Posavec K., Mileusnić M., Parlov J., Bačani A. & Durn G. (2013): Conceptual model for groundwater status and risk assessment - case study of the Zagreb aquifer system. *Geologia Croatica*, Vol. 66, No 1.

61. Nakić, Z., Bačani, A., Parlov, J., Duić, Ž., Perković, D., Kovač, Z., Tumara, D., Mijatović, I., Špoljarić, D., Ugrina, I., Stanek, D., Slavinić, P. (2016.): Definiranje trendova i ocjena stanja podzemnih voda na području panonskog dijela Hrvatske, Studija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
62. Narany, T. S., Ramli, M. F., Aris, A. Z., Sulaiman, W. N. A, Juahir, H. & Fakharian, K. (2014): Identification of the Hydrogeochemical Processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. The Scientific World Journal, 15 p.
63. Okvirna direktiva o vodama – ODV (2000/60/EZ).
64. Panno S. V., Kelly W. R., Martinsek A. T., Hackley K. C. (2006): Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. Ground Water 44, 697–709.
65. Paolisso, M., Trombley, J., Hood, R. R., Sellner, K. G. (2015): Environmental Models and Public Stakeholders in the Cheasepeak Bay Watershed. Estuaries and Coasts 38, S97-S113.
66. Pauše, Ž. (1993): Uvod u matematičku statistiku. Školska knjiga, Zagreb.
67. Pauwels, H. (2006): Impact of hydrogeological conditions on pollutant behaviour in groundwater and related ecosystems, BRGM, (Deliverable D10, BRIDGE project).
68. Posavec K. (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
69. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 141/13, 128/15).
70. Preziosi, E., Giuliano, G., Vivona, R. (2010): Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy, Environ. Earth Sci. 61, 885-897.
71. Preziosi, E., Parrone, D., Del Bon, A., Ghergo, S. (2014): Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method, J. of Geochem. Explor. 143, 43-53.
72. Provedbena odluka Komisije (2015/495 od 20. ožujka 2015.) o utvrđivanju popisa praćenja za tvari za koje je potrebno praćenje diljem Unije u području vodne politike u skladu s Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća.



73. Reimann, C., Filzmoser, P. (2000): Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environ. Geol.*, 39, 1001-1014.
74. Reimann C., Garrett R. G. (2005): Geochemical background - concept and reality. *Sci. of the Total Environ.* 350, 12–27.
75. Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. G. (2005): Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. of the Total Environ.* 346, 1-16.
76. Reimann, C., de Caritat, P. (2017): Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. of The Total Environ.*, 578, 633-648.
77. Reuben, T. N., Sorensen, D. L. (2014): Applicability of kriging for estimating groundwater flow and nutrient loads surrounding Pineview reservoir, UTAH. *Transaction of the Asabe* 57, 1687-1696.
78. Rodriguez, J. G., Tueros, I., Borja, A., Belzunce, M. J., Franco, J., Solaun, O., Valencia, V., Zuazo, A. (2006): Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive, *Sci. of the Total Environ.*, 370, 278-293.
79. Scheidleder A. (2012): In depth assessment of the differences in groundwater threshold values established by Member States. *Umweltbundesamt Report*, Vienna.
80. Schenk, V. (2001): *Natürliche Grundwasserbeschaffenheit. Stellungnahme des PK „Natürliche Grundwasserbeschaffenheit“ an den DVGW.* Bergheim (in Voigt, H.J., Hannappel, S., Kunkel, R., Waendland, F. (2005): Assessment of natural groundwater concentrations of hydrogeological structures in Germany, *Geologija*, 50, 35-47.).
81. Scott, D. W. (1992): *Multivariate Density Estimation. Theory, Practice and Visualization.* Wiley, New York.
82. Selvakumar, S., Chandrasekar, N. & Kumar, G. (2017): Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources and Industry*, 17, 26-33.
83. Sinclair, A. J. (1974): Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. of Geochem. Explor.* 3, 129-149.

84. Sinclair, A. J. (1991): A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited. *Journal of Geochemical Exploration* 41 (1-2), 1-22. Doi: 10.1016/0375-6742(91)90071-2
85. Slimani, R., Guendouz, A., Trolard, F., Souffi Moulla, A., Hamdi- Aïssa, B. & Bourrié, G. (2017): Identification of dominant hydrogeochemical processes for groundwaters in the Algerian Sahara supported by inverse modeling of chemical and isotopic data. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 21, 1669–1691.
86. Song, S. Q., Regan, E. L. (2006): Characterization of Background Concentrations of Contaminants Using a Mixture of Normal Distributions, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6021-6025.
87. Song, C. & Herong, G. (2017): Hydrogeochemical characteristics of groundwater in the coal-bearing aquifer of the Wugou coal mine, northern Anhui Province, China. *Appl. Water. Sci.*, 7, 1903–1910.
88. Swedish EPA (2000): Environmental Quality Criteria for Groundwater. Swedish Environmental Protection Agency, Report 5051, Stockholm.
89. Tukey, J.W. (1977): *Exploratory Data Analysis*, Addison-Wesley Publishing Company, pp. 688.
90. Turekian, K., Wedepohl, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* no. 72: 175-192.
91. United States Environmental Protection Agency (2006): *Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners*, EPA/240/B-06/003.
92. Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/13, 151/14, 78/15, 61/16, 80/18).
93. Urumović K., Hlevnjak B., Prelogović E. & Mayer D. (1990.): Hidrogeološki uvjeti varaždinskog vodonosnika. *Geološki Vjesnik*, 43, 149 – 158, Zagreb.
94. Velić J. (1996): Litološko-stratigrafske značajke. Sedimentološke značajke. U: *Smetlište Jakuševac. Sinteza geoloških istražnih radova – podloga za odabir konačne varijante rješenja smetlišta Jakuševac*. Stručni elaborat ZGOS, Zagreb.
95. Velić J. & Saftić B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik* 44, 69–82.
96. Velić J. & Durn G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. *Geologia Croatica* 46 (1), 71–90.

97. Velić J., Saftić B. & Malvić T. (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the "Jakuševac" Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). *Geologia Croatica* 52 (2), 119–130.
98. Voigt, H. J., Hannappel, S., Kunkel, R., Waendland, F. (2005): Assessment of natural groundwater concentrations of hydrogeological structures in Germany, *Geologija*, 50, 35-47.
99. Waendland, F., Hannappel, S., Kunkel, R., Schenk, R., Voigt, H. J., Wolter, R. (2003): A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany, *Diffuse Pollution Conference*, Dublin.
100. Waendland, F., Hannappel, S., Kunkel, R., Schenk, R., Voigt, H. J., Wolter, R. (2005): A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Sci. Technol.* 51 (3-4), 249-257.
101. Waendland, F., Blum, A., Coetsiers, M., Gorova, R., Griffioen, J., Grima, J., Hinsby, K., Kunkel, R., Marandi, A., Melo, T., Panagopoulos, A., Pauwels, H., Ruisi, M., Traversa, P., Vermooten, J. S. A., Walraevens, K. (2008): European aquifer typology: a practical framework for an overview of major groundwater composition at European scale, *Environ. Geol.* 55(1):77-85.
102. Welham, S., Cullis, B., Gogel, B., Gilmour, A., Thompson, R. (2004): Prediction in Linear Mixed Models, *Australian and New Zealand J. of Statistics*, 46, 325–347.
103. Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18).